



Synthèse colloïdale de structures hybrides or/quantum dots

Alexandra Bogicevic

► To cite this version:

Alexandra Bogicevic. Synthèse colloïdale de structures hybrides or/quantum dots. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. ⟨NNT : 2021UPSLS092⟩. ⟨tel-03927101⟩

HAL Id: tel-03927101

<https://pastel.hal.science/tel-03927101v1>

Submitted on 6 Jan 2023

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

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



HAL Authorization



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie
Industrielles de la ville de Paris

**Synthèse colloïdale de structures hybrides
or/quantum dots**

Soutenue par

Alexandra BOGICEVIC

Le 29 novembre 2021

Ecole doctorale n° 397

**Physique et Chimie des
Matériaux**

Spécialité

Chimie des matériaux

Composition du jury :

Bruno PALPANT Professeur, CentraleSupélec Saclay	<i>Président du jury</i>
Valérie MARCHI Directeur de Recherche, ISCR Rennes	<i>Rapporteur</i>
Benjamin ABECASSIS Directeur de Recherche, ENS Lyon	<i>Rapporteur</i>
Corinne SOULIE Maître de Conférences, ESPCI	<i>Examineur</i>
Nicolas LEQUEUX Professeur, ESPCI	<i>Directeur de thèse</i>
Thomas PONS Chargé de Recherche	<i>Co-directeur de thèse</i>

INTRODUCTION GENERALE.....	6
CHAPITRE 1 : EMETTEURS FLUORESCENTS COUPLES A DES NANOSTRUCTURES PLASMONIQUES	9
I. INTRODUCTION AUX PLASMONS.....	9
1.1. PROPRIETES DE L'OR.....	10
a. Propriétés électroniques de l'or massif	10
b. Propriétés optiques de l'or massif.....	10
1.2. LES PLASMONS.....	11
a. Les plasmons de surface propagatifs	11
b. Les plasmons de surface localisés.....	13
1.3. PROPRIETES OPTIQUES DU PLASMON DE SURFACE LOCALISE.....	14
1.4. CAS DES NANOCOQUES D'OR	15
II. COUPLAGE OR - EMETTEURS FLUORESCENTS.....	17
1.1. PROPRIETES OPTIQUES D'UN EMETTEUR FLUORESCENT	17
1.2. CARACTERISTIQUES DES EMETTEURS FLUORESCENTS.....	18
1.3. INTERACTIONS PLASMON-EMETTEUR FLUORESCENT.....	19
a. Le couplage fort.....	19
b. Le couplage faible.....	20
1.4. LES DIFFERENTS PHENOMENES LIES AU COUPLAGE FAIBLE EXCITON-PLASMON	20
III. MOTIVATION DU TRAVAIL DE THESE	23
CHAPITRE 2 : DES NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS 3D AUX AGREGATS.....	25
I. INTRODUCTION GENERALE DES QUANTUM DOTS	25
1. DESCRIPTION DES NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS COLLOÏDAUX.....	25
1.1. Propriétés électroniques des QDs	25
1.2. Confinement quantique	26
1.3. Différents régimes de confinement quantique	27
1.4. Structure cristalline des QDs	28
2. PROPRIETES OPTIQUES DES QUANTUM DOTS	28
2.1. Absorption	28
2.2. Fluorescence	29
II. FORMATION ET PROTOCOLES DE SYNTHES	30
1. MECANISME DE FORMATION DES NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX 3D	30
2. HISTORIQUE DE SYNTHESE	31
3. LE ROLE DES LIGANDS.....	32
4. SYNTHESE DES COQUES.....	32
III. PARTIE EXPERIMENTALE, LES SYNTHES MISES EN ŒUVRE.....	34
1. PREPARATION DES PRECURSEURS	34
2. SYNTHES DES CŒURS DE CdSe : SANS INJECTION DE PRECURSEURS « ONE-POT ⁸⁸ »	35
2.1. Protocole de synthèse des cœurs de CdSe	36
2.2. Caractérisation structurale	37
3. SYNTHES DES COQUES.....	38
3.1. La synthèse SILAR.....	38

3.2.	La synthèse coque par coque	39
3.3.	La synthèse avec injection continue des précurseurs avec octanethiol	41
IV.	LES AGREGATS DE QUANTUM DOTS	42
1.	INTRODUCTION	42
2.	PARTIE EXPERIMENTALE	44
2.1.	Les différents surfactants utilisés	44
2.2.	Formation des agrégats	46
2.3.	L'importance de l'émulsion	49
2.4.	L'influence du volume de chloroforme	50
2.5.	L'influence du lot de QDs	50
2.6.	L'influence du nombre de moles de QDs	52
2.7.	L'influence de la concentration en DTAB	53
V.	PROPRIETES OPTIQUES DES AGREGATS	55
1.	DIMINUTION DU SCINTILLEMENT	55
2.	TRANSFERT D'ENERGIE DE TYPE FÖRSTER (FRET) ENTRE QDS VOISINS	56
2.1.	Mesures de déclins de fluorescence des agrégats	56
2.2.	Transfert d'énergie de type Förster	57
2.3.	Analyse théorique	60
2.4.	Décalage vers le rouge de l'émission.....	62
	CONCLUSION	63
	CHAPITRE 3 : ENCAPSULATION DES AGREGATS DANS LA SILICE PUIS DANS L'OR	65
I.	ENCAPSULATION DES AGREGATS DANS LA SILICE	65
1.	LE PROCEDE SOL-GEL.....	65
a.	L'influence du volume d'eau	66
b.	L'influence du solvant	66
c.	L'influence du pH.....	67
2.	LA METHODE STÖBER	68
3.	SYNTHESE DES BILLES DE SILICE.....	69
II.	ENCAPSULATION DES AGREGATS DANS LA SILICE	69
1.	PARTIE EXPERIMENTALE : SYNTHSE DE LA COQUE DE SILICE SUR LES AGREGATS DE QDS.....	70
1.1.	Protocole de la méthode « goutte-à-goutte »	70
1.2.	Protocole par ajout direct des précurseurs	71
a.	L'influence de la longueur de chaîne du PVP.....	71
b.	Les ultrasons	73
c.	Influence du TEOS sur l'épaisseur de la silice	76
2.	PROPRIETES OPTIQUES DES AGREGATS ENCAPSULES DANS LA SILICE.....	77
3.	CONCLUSION PARTIE EXPERIMENTALE.....	79
III.	LES COQUES D'OR.....	79
1.	LES GERMES.....	79
2.	FONCTIONNALISATION DE LA SILICE	82
2.1.	Le PVIS	82
2.2.	APTES	85

2.3.	Stabilité dans le temps	87
3.	COQUES D'OR	89
3.1.	Formation de coques d'or sur les billes de silice	90
3.2.	L'influence du volume de la solution de croissance (GPS) sur les coques d'or	92
3.3.	Formation de coques d'or sur les agrégats/silice	93
3.4.	Effet du PVP sur la croissance des coques d'or	94
a.	Influence du PVP sur la morphologie de la coque d'or	94
b.	L'influence du PVP sur la cinétique de réduction de l'or	97
4.	PROPRIETES OPTIQUES DES COQUES D'OR	100
4.1.	Spectres d'extinction et d'émission	100
4.3.	Mesure de photoblanchiment	102
4.4.	Attaques chimiques.....	103
5.	MESURES SUR PARTICULE UNIQUE	104
	CONCLUSION	105
	CHAPITRE 4 : LES NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS 2D	107
I.	INTRODUCTION GENERALE DES NANOPLAQUETTES	107
1.	DESCRIPTION DES NANOPLAQUETTES	107
2.	PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPLAQUETTES	108
2.1.	Absorption	108
2.2.	Emission	109
2.3.	Temps de vie de fluorescence	110
3.	FORMATION ET PROTOCOLE DE SYNTHESES	110
3.1.	Historique de synthèse	110
3.2.	Mécanisme de formation des nanocristaux colloïdaux 2D	111
a.	La croissance continue de germes.....	111
b.	Croissance par attachement orienté.....	112
c.	Approche énergétique : la formation d'îlots	114
d.	Le mûrissement des NPLs	114
3.3.	Synthèses des coques	115
a.	La croissance à température ambiante	115
b.	Croissance à chaud	117
II.	PARTIE EXPERIMENTALE, LES SYNTHESES MISES EN ŒUVRE.....	118
1.	SYNTHESE DES NPLs 4MCs DE CdSe	118
1.1.	Les 4MCs de CdSe « classiques » : rectangulaires	118
1.2.	Les 4MLs de CdSe carrées	119
1.3.	Extension latérales	123
a.	Inspiré du protocole « cœur/couronne »	123
b.	Réinjection à chaud d'un mélange acétate de cadmium et Se-ODE ¹⁴	125
i.	Influence de la vitesse d'injection des précurseurs	126
ii.	Influence de la quantité des précurseurs	127
2.	LA SYNTHESE DES COQUES	129
2.1.	Echange de ligands	131
2.2.	La c-ALD.....	133
3.	ORIENTATION DES NPLs DEPOSEES SUR LAMELLE DE VERRE	135
4.	LA SILICE	136

4.1.	La méthode de la microémulsion inverse	136
4.2.	Encapsulation des NPLs dans la silice	137
4.3.	La dilution de l'ammoniaque	138
CONCLUSION		141
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		143
BIBLIOGRAPHIE.....		146

Introduction générale

Les Quantum Dots (QDs) sont des nanocristaux de semi-conducteurs fluorescents 3D, de taille nanométrique (~1 à 10 nm) qui possèdent des propriétés d'absorption et d'émission originales. En effet, il a été démontré que les propriétés optiques des QDs dépendaient de leur taille. Cette observation est rendue possible grâce à des effets de confinement quantique¹ qui surviennent aux échelles nanométriques.

Les QDs sont apparus pour la première fois au début des années 1980² au sein d'une matrice vitreuse. Une décennie plus tard, le groupe de Bawendi³ et de Guyot-Sionnet⁴ ont mis au point les premières synthèses colloïdales des QDs de chalcogénures de cadmium (CdSe, CdS, CdTe). Grâce à cette nouvelle voie de synthèse, il est maintenant possible d'accéder aux nanocristaux en solution et de synthétiser une coque semi-conductrice autour de ces QDs. Depuis, les synthèses se sont largement développées et il est possible d'obtenir une large gamme de composition, de taille mais également de contrôler la morphologie des nanocristaux⁵. En 2008, au sein de notre laboratoire a été développée la première synthèse colloïdale de nanocristaux anisotropes bidimensionnels de CdSe⁶, appelées nanoplaquettes (NPLs). Elles présentent de larges dimensions latérales (jusqu'à une centaine de nanomètres) et une épaisseur qui peut être contrôlée à la monocouche atomique près. Le confinement quantique dépend de la forme des nanocristaux, pour les QDs il s'effectue dans les trois dimensions et dans le cas des NPLs il s'effectue selon une seule direction : l'épaisseur.

Les QDs et les NPLs possèdent de larges sections efficaces d'absorption et des rendements quantiques élevés (50-90 %) ce qui les rend très intéressants pour de nombreuses applications comme la photo-détection⁷ ou la fabrication de laser⁸. Les QDs sont actuellement commercialisés en tant que convertisseurs de couleur dans les écrans de télévisions (QLED TV). Cependant, au niveau de la particule unique, les nanocristaux possèdent quelques limitations optiques comme le clignotement (basculement d'un état émissif à un non-émissif) ou le photoblanchiment (perte de l'émission de fluorescence sous une excitation prolongée). De nombreux efforts de recherche ont montré qu'il était possible d'améliorer les propriétés optiques des nanocristaux en les couplant avec un résonateur plasmonique^{9,10}. Ce couplage permet de réduire les pertes de fluorescence en accélérant les processus radiatifs des émetteurs fluorescents (effet Purcell¹¹). Peu d'études ont envisagé l'encapsulation de nanoparticules dans des résonateurs plasmoniques mais récemment, notre laboratoire a rapporté la première synthèse d'une nanostructure hybride de QDs encapsulés dans une coquille de silice elle-même recouverte d'une nanocoque d'or¹² qui a permis l'observation du couplage plasmon-exciton. Grâce à la présence de l'or, les QDs présentent une émission stable dans le temps, les phénomènes de clignotement et de photoblanchiment ont été drastiquement réduits et le taux d'émission spontanée des émetteurs fluorescent a été accéléré (facteur de Purcell égal à 6).

Cette thèse, réalisée dans le cadre d'un projet collaboratif (ANR GYN, Gold-semiconductor hYbrid nanoparticles as Novel light sources), a pour but d'améliorer la compréhension des propriétés optiques des structures hybrides et d'observer un couplage entre des nanocristaux de semi-conducteurs (QDs sous forme d'assemblage ou NPLs individuelles) avec un résonateur plasmonique.

Le premier objectif est de mettre au point la synthèse de nanostructures hybrides contenant plusieurs milliers de QDs assemblés sous forme de « superparticules »¹³ (agrégats) au sein d'une nanocoque d'or. Nous avons exploré plusieurs protocoles de synthèses pour parvenir à la formation de coques d'or homogènes et individuelles. Nous allons voir que la forte proximité des QDs contenus au sein

d'un agrégat entraîne des interactions entre QDs voisins et que la coque d'or améliore ici aussi la résistance des QDs face au photoblanchiment.

Le second objectif est de transposer cette synthèse sur des NPLs uniques qui présentent des propriétés particulières de polarisation d'émission grâce à leur anisotropie de forme. Nous avons veillé à conserver cette anisotropie tout au long du processus de synthèse de la coque d'or et pour cela nous avons dû étendre latéralement ces NPLs¹⁴.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

- **Le chapitre I** introduit la notion des plasmons de surface, décrit les propriétés optiques des émetteurs fluorescents et les différents phénomènes issus des interactions entre les plasmons et les excitons des émetteurs fluorescents.
- **Le chapitre II** est consacré à la présentation générale des QDs ainsi qu'à leurs propriétés optiques. Nous exposerons les synthèses réalisées pour former des QDs de structures cœur/multicoques de CdSe/CdS/ZnS. Puis nous détaillerons les paramètres de synthèse qui mènent à leur auto-assemblage sous forme d'agrégats de QDs compacts. Nous verrons qu'un transfert d'énergie s'établit entre les QDs au sein d'un même agrégat et que leurs propriétés optiques sont modifiées.
- **Le chapitre III** détaillera toutes les étapes de synthèses pour obtenir des coques d'or individuelles sur les agrégats de QDs. Dans un premier temps les agrégats sont encapsulés dans la silice par la méthode Stöber pour éviter d'une part l'extinction de fluorescence des QDs et d'autre part, faciliter la déposition de germes d'or à leur surface. Ces germes vont agir comme site de nucléation pour la formation de la coque d'or. Nous verrons que les propriétés d'absorbance des QDs sont modifiées au cours de la formation de la coque d'or et qu'un polymère (le polyvinylpyrrolidone) a une influence particulière sur la croissance de la coque d'or. Finalement nous exposerons les propriétés optiques de ces nouvelles nanostructures hybrides en solution et sur particules uniques.
- **Le chapitre IV** est consacré à la transposition du protocole de synthèse des coques d'or sur les NPLs. La première partie sera consacrée à leur description générale ainsi qu'à leurs propriétés optiques. Nous présenterons les protocoles utilisés pour la synthèse de NPLs de CdSe/CdS/ZnS et la méthodologie utilisée pour réaliser leurs extensions latérales. Nous verrons que la croissance des facettes dépend des précurseurs utilisés. Nous verrons ensuite comment il est possible de conserver l'anisotropie des NPLs pendant la formation de la coque de silice.

Chapitre 1 : EMETTEURS FLUORESCENTS COUPLES A DES NANOSTRUCTURES PLASMONIQUES

I. Introduction aux plasmons

Un nanomatériau est un objet qui possède au moins une dimension à l'échelle nanométrique (compris entre un et plusieurs centaines de nanomètres). Plus le matériau devient petit, plus le rapport surface/volume augmente, ce qui rend progressivement la contribution des atomes de surface d'une importance cruciale. A cette échelle, les matériaux présentent de nouvelles propriétés optiques, chimiques, magnétiques et électriques, souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'état massif. L'étude de ces nouvelles propriétés mène à l'innovation dans de nombreux secteurs d'activités tels que l'automobile (revêtements composites pour pare-chocs), l'électronique, la santé...

Alors que les nanosciences semblent être un nouveau domaine de recherche depuis ces dernières décennies, l'utilisation de nanoparticules est en fait bien plus ancienne¹⁵. L'exemple le plus célèbre de l'utilisation de nanoparticules métalliques (or, argent, cuivre) est une verrerie romaine, la Coupe de Lycurgue (Figure 1), datant du IV^{ème} siècle et exposée au British Museum à Londres. L'aspect le plus remarquable de cette coupe réside dans son dichroïsme. Lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur, elle est de couleur verte et opaque et, lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur, elle nous apparaît rouge et translucide.



Figure 1-1 : Coupe de Lycurgue a. éclairée de l'extérieur, (observation de la lumière rétrodiffusée = diffusion par les particules), b. éclairée de l'intérieur (observation de la lumière transmise = absorption par les particules). © British Museum

Les nanoparticules métalliques qui la compose possèdent un diamètre compris entre 50 et 100 nm, les coefficients d'absorption et de diffusion sont du même ordre de grandeur à ces dimensions, c'est pourquoi la diffusion de la lumière n'est plus négligeable devant son absorption et qu'un changement de couleur est perçu en fonction de l'éclairage.

A travers les époques, de nombreux objets d'art ont été admirés pour leur couleur « rouge rubis » grâce à l'utilisation de nanoparticules d'or comme colorant. En 1685, la préparation du « pourpre de Cassius »¹⁶ par Andreas Cassius rend populaire l'or colloïdal qui était majoritairement utilisé comme pigment dans l'émail. En 1857, Michael Faraday a décrit la première synthèse d'or colloïdal en solution obtenu par la réduction de sels d'or par du phosphore blanc¹⁷ et relia la couleur obtenue à la

taille des particules métalliques. En 1908, Gustave Mie développa le fondement théorique de l'interaction entre la lumière et des particules sphériques isotropes par une solution analytique des équations de Maxwell (équations de propagation des ondes électromagnétiques)¹⁸. Cette application de la théorie électromagnétique classique permet la modélisation complète de la diffusion d'une onde plane par une sphère homogène, de taille et de composition arbitraires, immergée dans un milieu homogène. Cette théorie a permis la compréhension des couleurs spécifiques des solutions colloïdales métalliques. Le changement de couleur découle des propriétés optiques particulières qu'acquiert un objet métallique de taille très inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Le phénomène physique responsable de ce changement est appelé phénomène de résonance de plasmon de surface.

En 1951, Aden et Kerker ont étendu la théorie de Mie pour la décrire le cas d'une particule sphérique possédant une géométrie de type « cœur/coque »¹⁹.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés optoélectroniques de l'or, définir les plasmons de surface en fonction de la forme des nanoparticules puis nous allons nous intéresser aux interactions entre les émetteurs fluorescents et les plasmons de l'or.

1.1. Propriétés de l'or

a. Propriétés électroniques de l'or massif

La configuration électronique de l'or est $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$. Dans le cas du métal massif, parmi les 79 électrons, tous sont liés sauf l'électron de la couche 6s qui est considéré comme libre. Les électrons de la couche 6s sont situés dans la bande de conduction du métal occupée jusqu'au niveau de Fermi et vont se comporter comme un plasma (gaz d'électrons).

Soumis à un champ électromagnétique, ces électrons vont se déplacer de leur position d'équilibre et lorsque l'excitation extérieure se termine, ils vont revenir à cette position d'équilibre. Ceci peut être décrit par le modèle de l'électron élastiquement lié ou gaz d'électrons libres des métaux.

b. Propriétés optiques de l'or massif

Les métaux nobles tels que l'or, possèdent des transitions interbandes du fait de leur configuration électronique, où un électron de la bande de valence peut passer dans la bande de conduction. Il existe également des transitions intrabandes, où un électron qui se trouve dans la bande de conduction peut passer vers un niveau électronique supérieur de cette même bande. Le modèle de Drude²⁰ permet de déterminer la constante diélectrique intrabande $\varepsilon_{\text{intra}}(\omega)$ en émettant l'hypothèse que les électrons de conduction sont délocalisés dans le métal et sont considérés comme quasi-libres. Ils gouvernent ainsi le déplacement total des charges et la réponse optique. Ces électrons subissent des collisions aléatoires, de type « électron/électron », « électrons/phonons » et « électrons/impuretés ou défauts du réseau cristallin ». La constante diélectrique intrabande peut s'écrire dans le modèle des électrons libres, de masses effectives m_{eff} , par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{\text{intra}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

Où $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_{\text{eff}}\varepsilon_0}}$ est la pulsation de plasmon de volume ou pulsation de Drude du solide massif (avec n la densité volumique d'électron, e la charge élémentaire d'un électron, m_{eff} la masse effective des électrons et ε_0 la permittivité du vide) et γ la constante d'amortissement qui est liée à la vitesse de tous les processus de diffusion présents dans le matériau massif (diffusion électron-électron, électron-

phonon et électron-défaut). En prenant en compte les deux transitions (intra et interbande) la constante diélectrique du métal s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{inter}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

De plus, la constante d'amortissement de l'oscillation dépend du rayon de la particule (r) :

$$\gamma(r) = \gamma_0 + \frac{Av_F}{r}$$

Où γ_0 est la constante d'amortissement du matériau massif, A un facteur proche de l'unité et v_F la vitesse de Fermi des électrons. Cet amortissement est donc très important pour les très petites particules, ce qui explique que la résonance plasmon ne soit bien définie que pour les particules plus grandes que 2 à 2,5 nm de rayon.

Dans le cas des nanoparticules de diamètre supérieur à 25 nm, il faut prendre en compte les effets de retard dus aux variations spatiales de la phase de l'onde ressentie par la nanoparticule. La bande plasmon s'élargit alors avec l'augmentation de la taille de la nanoparticule lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente devient comparable à cette dernière. Cela conduit à une polarisation inhomogène de la nanoparticule par le champ électromagnétique.

Le phénomène plasmon est à l'origine d'une nouvelle discipline, la plasmonique, dont les applications peuvent aller du photovoltaïque²¹ au biomédical²² par exemple. Il existe deux catégories de résonance plasmon. La première, appelée plasmon de surface propagatif et la deuxième appelée plasmon de surface localisé. Dans ce manuscrit, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux plasmons de surface localisés.

1.2. Les plasmons

a. Les plasmons de surface propagatifs

Un plasmon de surface peut être défini comme le couplage entre une onde électromagnétique et une oscillation collective des électrons libres à l'interface entre un métal et un diélectrique. La pulsation d'oscillation de cette onde (ω) est donnée par sa relation de dispersion pour un vecteur d'onde k donné. Cette relation de dispersion des plasmons de surface apporte un certain nombre d'informations sur leurs conditions d'existence et notamment sur la manière de les exciter. Le vecteur d'onde du plasmon entre un milieu diélectrique (ε_d) et un métal (ε_m) à une certaine énergie $E = \hbar \omega$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}$$

Où c est la célérité de la lumière dans le vide et k_0 le vecteur d'onde de la lumière dans le vide ($k_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$). La Figure 2 compare la relation de dispersion d'un plasmon à l'interface métal/air et dans un prisme.

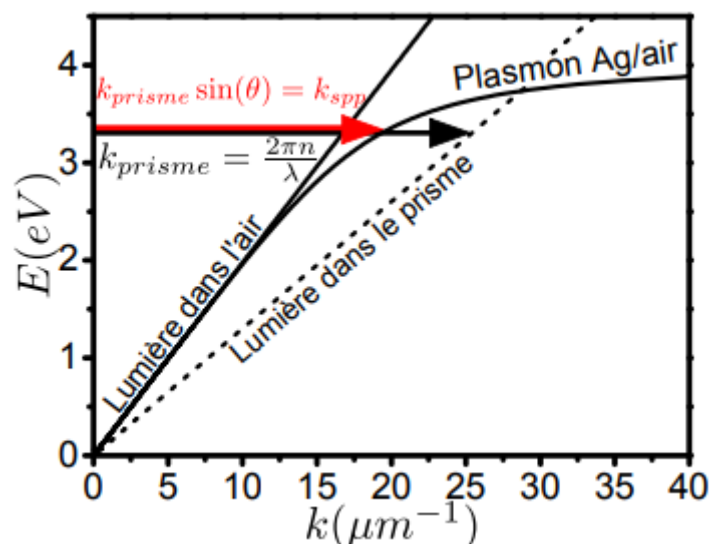


Figure 1-2 : Relation de dispersion des photons propagatifs dans l'air, d'un plasmon de surface à l'interface air/métal (l'argent) et des photons dans un prisme²³.

Le cône de lumière est toujours situé au-dessus de la relation de dispersion du plasmon de surface donc ce dernier ne peut pas être excité. Il existe cependant des géométries spécifiques qui permettent leur observation. L'approche la plus couramment utilisée pour exciter les plasmons de surface est celle du couplage de la lumière dans un prisme, ce qui augmentera son vecteur d'onde, en exploitant la méthode de réflexion interne totale (ATR pour Attenuated Total Reflection). Le plasmon de surface pourra alors être excité. Il existe deux configurations, celle dite de Kretschmann²⁴ et la seconde dite d'Otto²⁵ (Figure 3). L'utilisation d'un prisme en verre possédant un indice de réfraction plus élevé que celui du métal est utilisé pour générer ce type de plasmon.

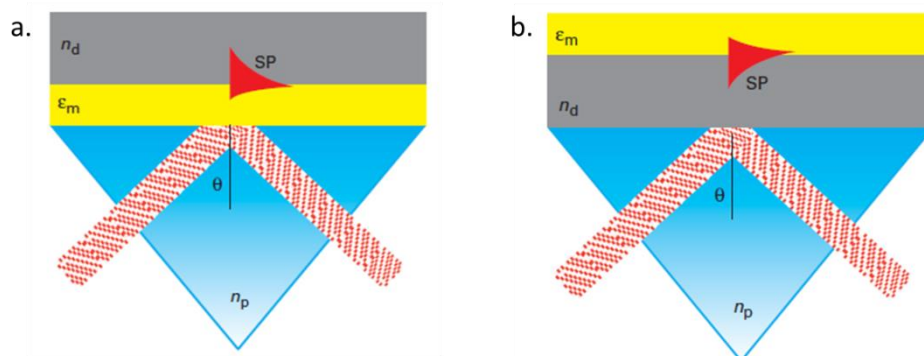


Figure 1-3 : Principe de fonctionnement des plasmons de surface propagatifs²⁶, a. Prisme de Kretschmann, b. Prisme d'Otto.

La configuration la plus utilisée est celle de Kretschmann (Figure 3a), qui est constituée d'un prisme de verre qui possède une face recouverte par une fine couche d'or (jaune), elle-même recouverte par une couche de diélectrique (gris). Lorsque l'onde électromagnétique arrive à la surface du métal avec un angle d'incidence θ supérieur à l'angle critique, la lumière est alors totalement réfléchi à l'interface. La réflexion interne totale de la lumière engendre une onde évanescente dont l'amplitude décroît de manière exponentielle dans les directions perpendiculaires à l'interface métal/diélectrique. Lorsque l'angle θ permet un accord des relations de dispersion photon/plasmon, cette onde évanescente excite les plasmons de surface en leur transférant une partie de sa puissance.

Ce type de résonance peut être utilisé dans le cas des biocapteurs^{27,28,29} car ils sont sensibles à la variation d'indice de réfraction induite à la surface du capteur dans une profondeur définie par la distance de pénétration d'une onde évanescente. L'utilisation d'une couche moléculaire couplée au métal modifiera l'indice de réfraction environnant et donc les conditions de couplage aux plasmons. Cette technique peut être utilisée pour la détection de liaison biomoléculaire³⁰ ou de changement de conformation des macromolécules³¹.

La configuration d'Otto est constituée d'un prisme de verre qui possède une face recouverte d'une première couche diélectrique puis d'une fine couche métallique. Une onde évanescente est produite à l'interface entre le prisme et le milieu diélectrique lorsque la lumière incidente arrive sur la face du prisme avec un angle supérieur à l'angle critique. Cette onde évanescente peut se coupler avec un plasmon de surface à l'interface diélectrique-couche métallique si sa constante de propagation est identique à celle du plasmon.

b. Les plasmons de surface localisés

Le mode d'oscillation des électrons de surface d'une particule est propre à sa géométrie et la fréquence d'oscillation est liée à la densité électronique. La résonance de plasmon de surface dépend de la géométrie, de la taille et du milieu environnant de la nanoparticule³².

Rappelons qu'une onde lumineuse est une onde électromagnétique, constituée d'un champ électrique et d'un champ magnétique oscillants se propageant de concert. Lorsque la longueur d'onde de la lumière incidente est bien supérieure à la taille des nanoparticules métalliques, on peut considérer que tous les électrons libres de ces nanoparticules subissent à chaque instant le champ électrique avec la même phase. Ces électrons de conduction se mettent donc à osciller collectivement et en phase avec le champ électrique de l'onde lumineuse (Figure 4). Un dipôle géant est alors formé (théorie de Mie) car le barycentre des charges positives et des charges négatives sont séparés. Il se crée une interaction de Coulomb entre ces deux charges opposées.

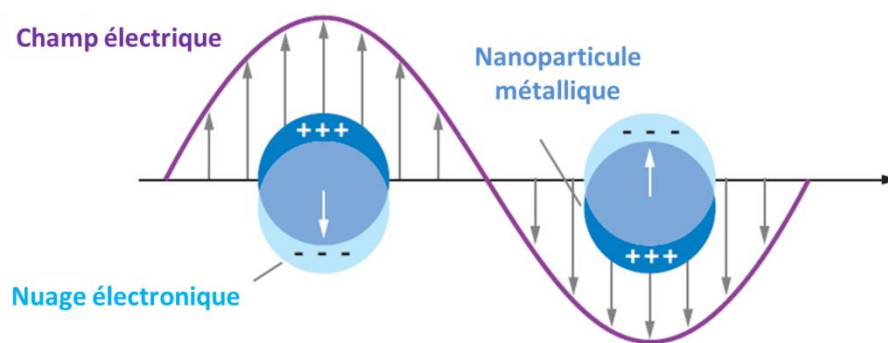


Figure 1-4 : Schéma d'un plasmon de surface excité d'une nanoparticule métallique³³.

Comme tout système oscillant, cet ensemble d'électrons possède une fréquence de résonance : la fréquence dite de résonance plasmon. Les électrons sont limités dans leur mouvement par les bords de la nanoparticule.

D'après la théorie de Mie, le coefficient d'extinction total des petites particules métalliques est considéré comme la somme de toutes les oscillations multipolaires électriques et magnétiques contribuant à l'absorption et à la diffusion du champ électromagnétique en interaction.

Dans le cas des nanoparticules dont la taille est très nettement inférieure à la longueur d'onde de la lumière absorbée, le terme dipolaire domine l'absorption (approximation dipolaire). Dans le régime quasi statique, la section efficace d'absorption (σ_{abs}) est donnée par :

$$\sigma_{abs} = \frac{18\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon''}{[\varepsilon' + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon''^2}$$

avec V le volume de la nanoparticule, λ la longueur d'onde dans le vide du rayonnement électromagnétique incident, ε_m la constante diélectrique du milieu environnant, ε' et ε'' respectivement la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du matériau où $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ avec ω la fréquence angulaire de la lumière. L'extinction sera maximale lorsque $\varepsilon' + 2\varepsilon_m = 0$, ce qui donnera naissance à une résonance plasmon de surface.

A partir de cette section efficace, il est possible de calculer le coefficient d'extinction molaire, ε_{abs} , comme $\varepsilon_{abs} \text{ (L.mole}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 2303 N_A \sigma_{abs} \text{ (cm}^2\text{)}$. L'absorbance A d'une solution colloïdale de concentration $c \text{ (mol.L}^{-1})$ située dans une cellule optique de chemin optique $L \text{ (cm)}$ est alors :

$$A = \varepsilon_{abs} c L$$

La constante diélectrique dépend du milieu environnant de la nanoparticule, par exemple, modifier le solvant aura un effet sur la fréquence d'oscillation. Une modification de la résonance plasmon plus prononcée car plus locale peut être obtenue en greffant des molécules directement à la surface des nanoparticules³⁴.

1.3. Propriétés optiques du plasmon de surface localisé

Dans le cas des particules isotropes d'or (sphères), quelle que soit leur orientation et la polarisation du champ, le déplacement des électrons se fait toujours de la même manière. Il existe un mode unique d'oscillation dont l'absorbance est située autour de 520 nm (pour des nanosphères allant jusqu'à 60nm de diamètre dans l'eau).

Il existe une multitude de formes anisotropes. Une des plus connues est le nanobâtonnet d'or, qui présente deux modes de résonance, donc deux bandes d'absorption (Figure 5). Une composante transversale liée à l'oscillation des électrons dans la direction perpendiculaire au grand axe du bâtonnet (selon le diamètre) qui est située aux alentours de 520 nm et une composante longitudinale liée à l'oscillation des électrons dans la direction parallèle au grand axe dont la longueur d'onde de résonance varie en fonction du rapport de forme (longueur/largeur).

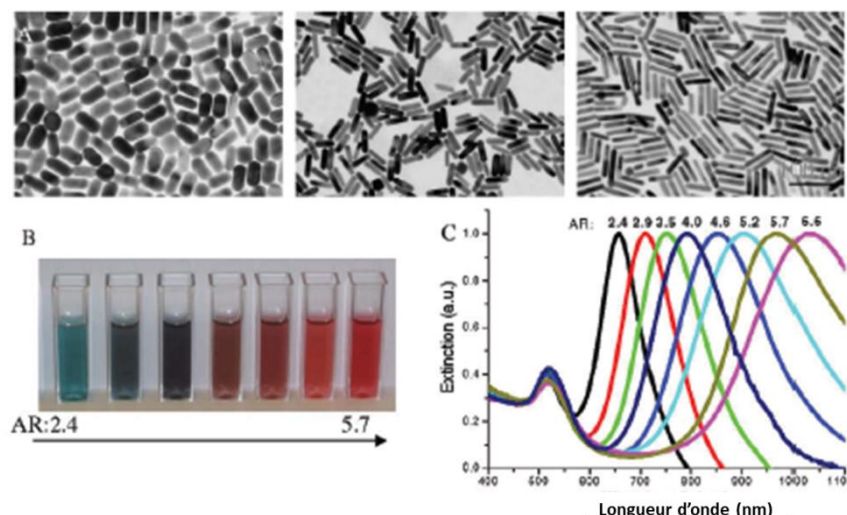


Figure 1-5: a. Images MET de nanobâtonnets d'or de différentes tailles. b. La couleur de la solution change en fonction du rapport d'aspect. c. Spectres d'extinction des solutions de nanobâtonnets d'or avec différents rapport d'aspect³⁵.

La largeur de la bande plasmon longitudinale est un bon indicateur de la dispersion en taille des nanobâtonnets. Plus la largeur à mi-hauteur de cette bande est étroite, plus les nanobâtonnets seront monodisperses.

Les nanoparticules d'or absorbant dans l'infrarouge peuvent être par exemple utilisées comme agents de contraste pour l'imagerie photoacoustique de tumeurs. Elles possèdent une forte absorption dans le proche infrarouge qui permet une conversion efficace de l'énergie lumineuse en chaleur (thérapie photothermique)^{22,36}.

1.4. Cas des nanocoques d'or

Il existe également des nanostructures métalliques de formes plus complexes comme les nanofils³⁷ nanoétoiles³⁸, ou les nanocoques³⁹. Chaque nanostructure possède sa propre signature spectrale. La synthèse de nouvelles géométries permet de mieux comprendre les nombreux rôles de ces structures plasmoniques.

Dans ce manuscrit nous allons nous intéresser plus particulièrement aux nanocoques d'or qui sont des structures sphériques composées d'un diélectrique (souvent la silice) recouvert d'une coque d'or d'épaisseur variée (5 à 50 nm). Les premières furent synthétisées sur du sulfure d'or par Zhou et al.⁴⁰ en 1994 en mélangeant du sulfure de sodium et de l'acide chloraurique. Ils découvrirent une caractéristique inattendue des spectres d'absorption lors de la formation de la coque d'or, à savoir, un décalage initialement dirigé vers les plus grandes longueurs d'onde (redshift) qui est attribué à la diminution du confinement quantique des électrons dans la fine couche métallique, puis un décalage vers les plus basses longueurs d'onde (blueshift) lorsque l'épaisseur de la coque continue d'augmenter. Il est alors possible de balayer tout le spectre du visible en contrôlant l'épaisseur de la coque métallique.

En 1998, Halas et al.⁴¹ ont synthétisé des coques d'or sur des billes de silice (Figure 6). Dans un premier temps ils fonctionnalisent la silice pour que de petites nanoparticules d'or (1-2 nm) appelés « germes » puissent s'y adsorber. La seconde étape consiste en la réduction de l' Au^{3+} en Au^0 grâce à une solution de croissance et d'un réducteur qui permettent la croissance de la coque d'or. Ils mirent en lumière que ces structures « cœur-coque » possèdent une forte réponse optique dépendante du diamètre du cœur et de l'épaisseur de la coque.

En effet, lorsque les germes commencent à fusionner à la surface des billes de silice, un épaulement apparaît sur le spectre d'absorption qui se décale progressivement vers le rouge. Ce redshift initial indique la formation de la coque qui n'est pas encore continue à ce stade. L'épaulement se transforme progressivement en un pic mieux défini lorsque la croissance de la coque d'or est complète (donc continue) et le spectre d'absorption se décale vers le bleu lorsque son épaisseur augmente. Les coques d'or déposées sur des billes de silice possèdent deux résonances plasmons^{42,43}, une quadripolaire située aux faibles longueurs d'onde et une dipolaire située aux plus grandes longueurs d'onde.

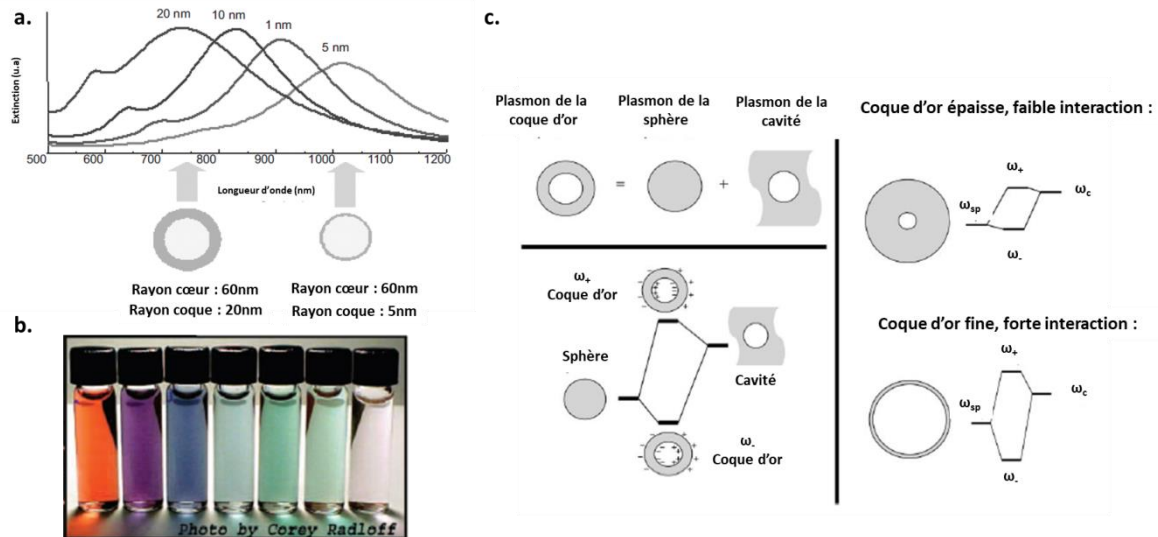


Figure 1-6: a. Spectres d'extinction de différentes épaisseurs de coques d'or. b. Solution de coques d'or avec différentes résonances plasmon. c. Hybridation du plasmon qui résulte de l'interaction entre une sphère et une cavité, cette interaction dépend de l'épaisseur de la coque d'or^{42,43}.

Depuis, plusieurs synthèses de coques métalliques sur différents matériaux diélectriques^{39,44} ont été réalisées ce qui a permis de mieux comprendre les propriétés optiques de cette nouvelle génération de nanoparticules. La coque d'or hybride les modes plasmons, c'est-à-dire que les résonances observées peuvent être décrites comme une interaction entre deux résonances plasmons : celui d'une sphère (diamètre externe = diamètre de la coque) et celui d'une cavité (diamètre interne = diamètre du cœur). Tout comme les orbitales atomiques, les résonances plasmons de la sphère et de la cavité se mélangent et s'hybrident donnant lieu à deux nouvelles résonances : une liante (dipolaire) et une anti-liante (quadripolaire) qui dépendent de l'épaisseur de la coque. La fréquence de ces deux modes peut être décrite de la manière suivante :

$$\omega_{n\pm}^2 = \frac{\omega_B^2}{2} \left[1 \pm \frac{1}{2n+1} \sqrt{1 + 4n(n+1) \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^{2n+1}} \right]$$

Avec r_1 le rayon interne de la coque, r_2 le rayon externe de la coque, n l'ordre des harmoniques sphériques, ω_B la fréquence plasmon du matériau massif, ω_{n+} la fréquence du plasmon antisymétrique et ω_n celui du symétrique.

Le modèle d'hybridation des plasmons suggère que la réduction de l'épaisseur de la coque d'or entraîne une interaction accrue entre les deux résonances plasmons. Ce couplage dipôle-dipôle est

alors responsable du redshift de la bande plasmon. Ce modèle est en totale adéquation avec la théorie de Mie.

En revanche, si les interfaces entre les deux matériaux sont séparées par une coque d'or épaisse, le couplage dipôle-dipôle sera totalement supprimé et la résonance plasmon sera quasiment au même endroit que la particule métallique sphérique individuelle.

II. Couplage or - émetteurs fluorescents

1.1. Propriétés optiques d'un émetteur fluorescent

L'émetteur fluorescent est dans un état excité, d'énergie électronique plus élevée (S_1 ou S_2) après avoir absorbé un rayonnement lumineux (excitation) avant de retourner à son état fondamental (S_0) par émission d'un photon. Le processus de désexcitation radiative est divisé en deux catégories en fonction des niveaux électroniques impliqués (S_1 ou T_1) lors de l'émission à savoir, la fluorescence et la phosphorescence. Ces phénomènes sont illustrés par le diagramme de Jablonski (Figure 7).

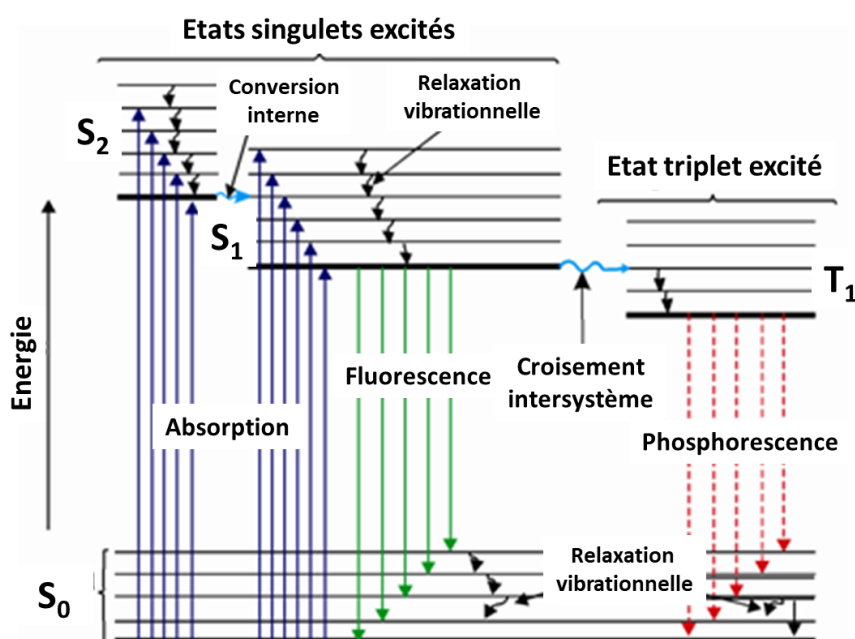


Figure 1-7 : Diagramme de Jablonski illustrant les différents processus d'absorption et d'émission de fluorescence⁴⁵.

Les différents processus illustrés sur le diagramme de Jablonski s'effectuent avec des temps caractéristiques distincts. Le processus d'absorption (passage d'un électron de S_0 vers un niveau d'énergie plus élevé S_1 ou S_2) est le phénomène le plus rapide, de l'ordre de 10^{-15} seconde. Une fois l'émetteur fluorescent excité, l'électron peut passer de S_2 à S_1 par conversion interne, ce qui correspond à une transition non-radiative entre deux états électroniques de même spin (de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-9} seconde) et peut également se désexciter de manière non-radiative à l'intérieur d'un même état électronique vers le niveau le plus bas de l'état excité par relaxation vibrationnelle (de l'ordre de 10^{-12} seconde). Par la suite, la fluorescence a lieu lors du passage de S_1 à l'état fondamental S_0 (processus radiatif), de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-7} seconde. Il est également possible, mais moins probable car le processus est plus lent, que l'émetteur passe de S_1 à T_1 , deux états électroniques de spins différents, par croisement intersystème (processus non-radiatif, de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-8} seconde) entraînant alors le processus de phosphorescence, de l'ordre de 10^{-6} à 1 seconde. L'énergie peut aussi

être dissipée par différents processus non-radiatifs, plus ou moins efficaces en fonction des émetteurs et de l'environnement.

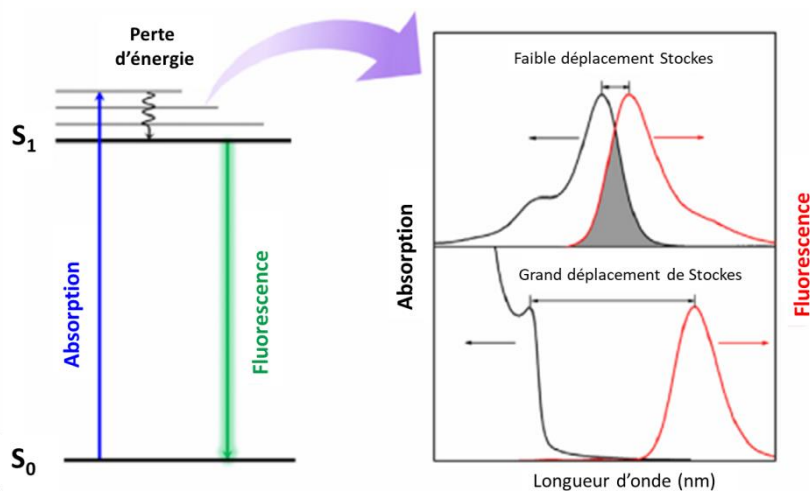


Figure 1-8 : Mécanisme du déplacement de Stokes, spectres d'absorption et d'émission de deux émetteurs fluorescents⁴⁶.

Il y a eu des pertes d'énergies à cause des différents processus non-radiatifs mis en jeu lors de la relaxation, donc l'énergie libérée lors de l'émission est généralement plus faible que l'énergie liée à l'excitation. De ce fait, le spectre de fluorescence est décalé vers les plus hautes longueurs d'onde par rapport au spectre d'absorption. Ce décalage est attribué au déplacement de Stokes (Figure 8), qui varie en fonction de la nature de l'émetteur fluorescent⁴⁶.

1.2. Caractéristiques des émetteurs fluorescents

Les émetteurs fluorescents possèdent différentes caractéristiques qui leur sont propres. Pour une longueur d'onde donnée, leur coefficient d'extinction molaire (ϵ exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), relie la quantité de lumière absorbée (A) à leur concentration (c , en $mol \cdot L^{-1}$), il caractérise la capacité d'une solution à absorber la lumière, donné par la formule suivante : $A = \epsilon cl$, avec l le chemin optique traversé par la lumière (en cm).

Le temps de vie et le rendement quantique de fluorescence sont deux paramètres importants pour décrire un émetteur fluorescent. D'un côté, le temps de vie de fluorescence nous indique le temps nécessaire que met l'émetteur fluorescent pour quitter l'état excité. Il prend en compte les processus radiatifs et non-radiatifs que nous avons vu précédemment qui se produisent lors de la fluorescence. Le temps de vie est donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{(k_R + \sum k_{NR})}$$

Avec k_R et k_{NR} les taux d'émission radiatif et non-radiatif respectivement. Le temps de vie de fluorescence est obtenu en mesurant le temps d'arrivée des photons après un pulse d'excitation sur l'émetteur fluorescent.

Mais chaque émetteur fluorescent possède un nombre de cycles d'excitation et d'émission limité. L'émetteur, sous illumination, peut également voir son intensité de fluorescence diminuer fortement au cours du temps. Dans ce cas, aucun photon n'est émis lors du retour à l'état fondamental. Ce processus influe sur la stabilité de l'émetteur dans le temps et se nomme le photoblanchiment⁴⁷.

Le rendement quantique de fluorescence (QY) permet de quantifier les poids relatifs des processus radiatifs et non-radiatifs. On mesure le ratio entre le nombre de photons émis ($N_{ém}$) et le nombre de photons absorbés (N_{abs}) :

$$QY = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}} = \frac{N_{ém}}{N_{abs}}$$

Plus les processus radiatifs sont importants par rapport aux non-radiatifs, plus le rendement quantique s'approche de 1 et plus la fluorescence sera intense.

La compréhension des processus radiatifs et non radiatifs est la clé pour les aspects fondamentaux et pratiques de l'exaltation de la fluorescence.

1.3. Interactions plasmon-émetteur fluorescent

La proximité d'une nanoparticule plasmonique et d'un émetteur fluorescent, semi-conducteur ou organique, conduit au couplage entre le plasmon et l'exciton (quasi-particule paire « électron/trou » formée lors du passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction). De ce couplage naît une variété de phénomènes intéressants.

D'une part, le taux d'excitation de l'émetteur peut augmenter significativement car les plasmons excités par le champ électromagnétique incident créent un champ proche à la même pulsation dans une zone de quelques dizaines de nanomètres de la surface de la particule métallique. Un émetteur placé dans ce champ proche subit donc un champ électromagnétique exalté, qui conduit à un taux d'excitation plus important. D'autre part, l'exciton peut à son tour se coupler au plasmon, ce qui ouvre un nouveau canal de désexcitation. L'énergie transmise au plasmon peut ensuite être utilisée pour émettre un photon en champ lointain (partie radiative) ou être dissipée en chaleur (partie non-radiative). La force du couplage (g) entre deux constituants est hautement dépendante de l'assemblage de la structure hybride et s'écrit de la manière suivante :

$$g = \frac{\vec{\mu}_{eg} \cdot \vec{E}}{\hbar} = \frac{\vec{\mu}_{eg}}{\hbar} \cdot \sqrt{\frac{\hbar \omega_c}{2\epsilon_0 \epsilon_r V_{eff}}}$$

Avec \hbar la constante de Planck, E le champ électromagnétique produit par le plasmon à l'endroit de l'émetteur, ω_c la fréquence de résonance du résonateur plasmonique, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative et V_{eff} le volume de mode effectif du champ électromagnétique du plasmon qui permet de chiffrer l'étendue spatiale de la densité d'états locales (LDOS). Cette densité devient élevée lorsque les volumes de mode sont de plus en plus petits, ce qui conduit à des forces de couplage plasmon-exciton plus fortes. Lorsque N émetteurs sont introduits dans un résonateur plasmonique, la force de couplage devient \sqrt{N} plus forte⁴⁸.

On peut distinguer deux types de régimes de couplages entre les excitons et les plasmons de surface, à savoir le couplage faible et le couplage fort⁴⁹ qui sont rendus possibles lorsque le spectre d'absorption et/ou d'émission de l'émetteur chevauchent la bande plasmon^{9,50}.

a. Le couplage fort

Dans le régime de couplage fort⁵¹, les interactions entre l'exciton et les plasmons de surface sont en résonance et en forte interaction avec $g > \frac{1}{4}(\Gamma_{plasmon} + \Gamma_{exciton})$. Le couplage est plus efficace que la dissipation énergétique dans la structure plasmonique et dans l'émetteur, ce qui modifie la fonction d'onde de l'exciton et les modes de résonances plasmon. L'énergie d'excitation est partagée et oscille

entre les systèmes plasmoniques et excitoniques, ce qui donne naissance à un état hybride, dont les niveaux d'énergies peuvent être très différents de ceux de l'émetteur fluorescent et du champ électrique séparés. Ce sont les oscillations de Rabi⁵² (Ω_R) qui se traduisent par le scindement en deux des spectres de diffusion et d'émission définies par les équations suivantes :

$$\omega_{\pm} = \frac{1}{2}(\omega_{plasmon} + \omega_{exciton}) \pm \Omega_R$$

$$\text{et } \Omega_R = \frac{1}{2}\sqrt{4g^2 + \delta\omega^2}$$

Dans ce cas, l'émission spontanée habituellement irréversible se transforme en un échange réversible d'énergie avant relaxation entre l'émetteur et le mode de plasmon. Le couplage fort peut être observé en spectroscopie de fluorescence par la levée de dégénérescence des niveaux énergétiques du système exciton-plasmon.

b. Le couplage faible

Dans le régime de couplage faible, les fonctions d'ondes des excitons et des plasmons sont considérées comme non perturbées mais l'exaltation de la section efficace d'absorption, la modulation du spectre d'émission et de sa polarisation, le transfert d'énergie et l'augmentation de la vitesse radiative peuvent naître de ce couplage. Un des effets les plus étudiés du couplage faible est la modification du taux d'émission spontanée de l'émetteur fluorescent (effet Purcell)¹¹. Lorsqu'un émetteur est placé à proximité ou à l'intérieur d'un résonateur plasmonique, les vitesses d'excitation et d'émission sont modifiées. Dans la suite de ces études, nous nous situerons dans le cadre du couplage faible.

1.4. Les différents phénomènes liés au couplage faible exciton-plasmon

L'étude fondamentale de l'interaction lumière-matière offre de nouvelles opportunités pour le contrôle quantique de la lumière (traitement de l'information quantique, transistors⁵³, sources de photons uniques⁵⁴). D'une part, l'excitation de plasmons dans la nanoparticule peut augmenter significativement le champ électromagnétique dans son immédiate proximité. Un émetteur placé dans le champ proche de la particule sera ainsi soumis à une plus forte excitation que dans le vide. Cet effet conduit à un taux d'excitation plus important des émetteurs fluorescents. D'autre part, le couplage faible peut fortement influencer les processus de relaxation des émetteurs fluorescents une fois dans leur état excité. Dans les années 1940, Purcell a découvert qu'il était possible de modifier le taux d'émission spontanée des atomes lorsqu'ils étaient couplés de manière résonante dans une cavité électromagnétique¹¹, phénomène connu sous le nom d'effet Purcell. Le facteur de Purcell est défini comme le rapport du taux d'émission spontanée de l'émetteur placé au sein du résonateur plasmonique sur le taux d'émission spontanée de l'émetteur libre dans l'espace:

$$F = \frac{\Gamma^{rad}}{\Gamma_0^{rad}}$$

La modification de la durée de vie dépend fortement de l'orientation du dipôle source utilisé⁹ et du taux de déclin radiatif due à l'émission d'un photon et du taux de déclin non-radiatif due à la dissipation de l'énergie dans l'environnement. En fait, la fluorescence est le produit de deux processus. D'une part, l'excitation par le champ incident qui est influencée par l'environnement local et d'autre part, l'émission de rayonnement qui est influencée par la balance entre les déclins radiatifs et non-radiatifs de la molécule. Deux phénomènes peuvent entrer en jeu lorsqu'une molécule

fluorescente est placée à proximité d'une nanostructure métallique, à savoir l'exaltation et le quenching de fluorescence⁵⁵.

R. Carminati et al.⁵⁶ ont étudié les processus radiatifs et non-radiatifs d'un émetteur seul proche d'une nanoparticule métallique d'argent. Grâce à une approche analytique valable dans le cas du couplage dipôle-dipôle, ils ont réussi à déduire une dépendance en R (distance entre l'émetteur et le centre de la nanoparticule métallique) de ces deux voies de recombinaison.

La décroissance du taux radiatif présente à la fois une dépendance en R^{-3} qui domine lorsqu'on est éloigné de la résonance de plasmon de surface (dû à un terme d'interférence entre le champ irradié par l'émetteur et le champ irradié par le dipôle induit par l'émetteur dans la nanoparticule) et une dépendance en R^{-6} qui devient significative lorsqu'on est situé à cette résonance. Cette dernière est due à l'amortissement radiatif au niveau de la nanoparticule métallique.

La décroissance du taux non radiatif suit une dépendance de R^{-6} à courte distance comme dans le transfert d'énergie de type Förster (que nous détaillerons dans la suite de ce manuscrit).

Le comportement différent des taux radiatifs et non-radiatifs nous explique pourquoi le rendement quantique apparent disparaît toujours à courte distance d'une structure métallique et tend vers zéro à courte distance, en raison des couplages non-radiatifs. En effet, la présence d'un objet métallique proche de l'émetteur crée de nouveaux canaux non-radiatifs du fait de l'absorption de la lumière à l'intérieur du métal. Ceci a été observé expérimentalement par Novotny et al.⁵⁷ en recouvrant de molécules fluorescentes une lame de verre par spin-coating (Figure 9).

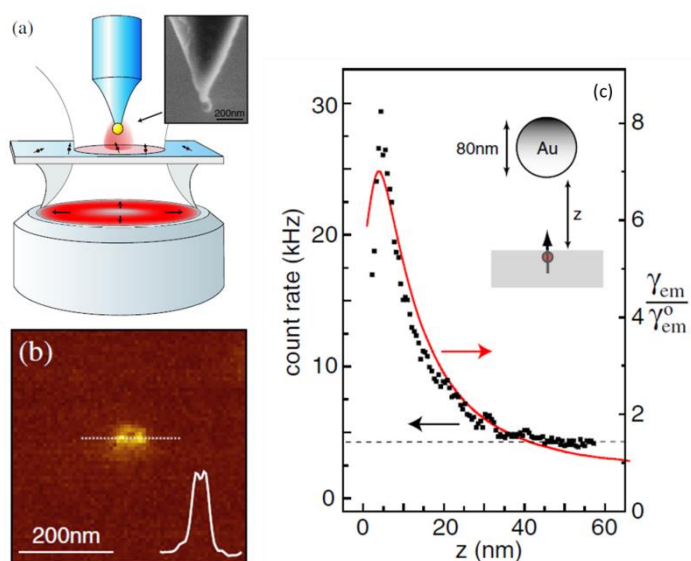


Figure 1-9: (a) Représentation schématique du dispositif expérimental, l'image MEB montre la particule d'or attachée sur la pointe de la fibre optique. (b) Image de fluorescence d'une particule unique lorsque $z=2$ nm. (c) Taux de fluorescence en fonction de la distance or-molécule fluorescente pour une molécule orientée verticalement. En rouge : théorie, en noir : les résultats expérimentaux⁵⁷.

Le comportement de la fluorescence est étudié en fonction de la distance entre la particule sphérique d'or de 80 nm de diamètre attachée sur la pointe de la fibre optique et d'une molécule fluorescente orientée verticalement (Figure 9a) car si le dipôle est orienté perpendiculairement à l'axe z , il ne sera pas excité et il n'y aura pas d'amélioration du taux de décroissance radiatif. Plus la sphère d'or se rapproche de la molécule fluorescente, plus la fluorescence devient intense jusqu'à atteindre un maximum lorsque $z = 5$ nm (Figure 9c). L'exaltation de fluorescence et le rendement quantique sont donc maximaux à cette distance car il y a une accélération plus importante de la recombinaison

radiative que celle des processus non-radiatifs. Mais si cette distance diminue encore, le taux de décroissance non-radiative augmentera rapidement ce qui entraînera le quenching de la fluorescence. Pour supprimer cet effet, il est possible d'utiliser une couche intermédiaire entre l'or et les molécules fluorescentes comme la silice par exemple¹².

Pour optimiser l'émission de fluorescence, l'émetteur doit être placé assez proche de la structure métallique pour se coupler aux modes plasmon mais assez éloigné pour ne pas subir d'extinction de fluorescence. Des facteurs de Purcell allant de 10 à 2300 peuvent être obtenus grâce à différentes structures hybrides.^{58,10,59}

M. Thomas et al.⁶⁰ ont étudié l'influence de la résonance plasmon sur les taux de décroissance radiatifs et non-radiatifs. A la résonance plasmon, k_{NR} est beaucoup plus important que k_R ce qui est un sérieux inconvénient en terme de rendement quantique. Il faut se placer à des longueurs d'ondes supérieures à la résonance de plasmon de surface pour obtenir un rendement quantique maximal et donc une exaltation maximale de la fluorescence. Le rendement quantique ne dépend plus seulement de la distance qui sépare l'émetteur de la structure métallique, mais également de la position énergétique relative de la résonance plasmon de surface et de la transition de l'émetteur.

Au-delà de la modification de l'intensité de fluorescence de l'émetteur, le couplage exciton-plasmon peut également moduler le spectre d'émission grâce à la variation du taux d'émission spontanée. Par exemple, si on place des particules fluorescentes à la surface de deux nanoparticules d'or qui forment un dimère, il est possible de moduler le spectre d'émission en modifiant la distance du dimère⁶¹. Plus la distance diminue entre les deux nanoparticules métalliques et plus l'interaction entre leur plasmons devient forte, ce qui entraîne un décalage vers les plus hautes longueurs d'onde du mode de résonance longitudinal. Une molécule à l'état excité est plus susceptible de se relaxer vers un sous niveau électronique de l'état fondamental si la transition vers ce niveau est en résonance avec le résonateur plasmonique. On observe alors que ces molécules fluorescentes sont forcées d'émettre à la fréquence de résonance du dimère (Figure 10) affichant ainsi une modulation du spectre d'émission.

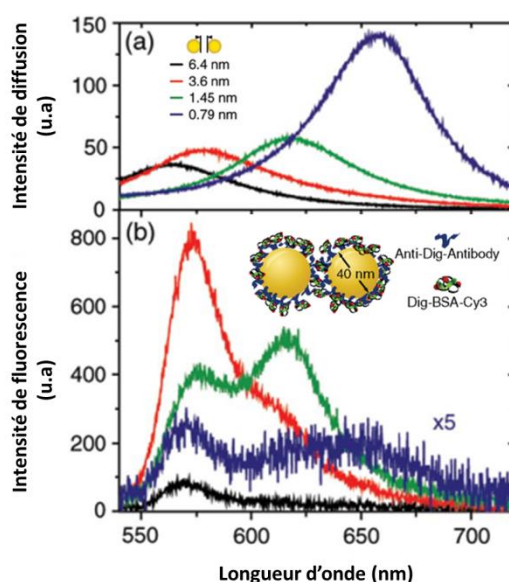


Figure 1-10 : Spectres obtenus expérimentalement a. de diffusion b. de fluorescence d'un dimère entouré de molécules Cy3 en fonction de la distance. Les spectres de même couleur ont été mesurés sur le même dimère.⁶¹

III. Motivation du travail de thèse

Cette thèse réalisée dans le cadre d'un projet collaboratif (ANR GYN, **Gold-semiconductor hYbrid nanoparticles as Novel light sources**) est centrée sur le couplage entre un ensemble de nanocristaux de semi-conducteurs et un résonateur plasmonique. De ce couplage pourrait naître une nouvelle génération d'émetteurs lumineux possédant des temps de vie d'émission accélérés.

Les nanocristaux de semi-conducteurs, également appelés quantum dots (QDs), sont des nanoparticules fluorescentes qui possèdent des propriétés optiques exceptionnelles. En effet, ils possèdent une section efficace d'absorption importante et un rendement quantique élevé, de plus leur émission est ajustable en changeant leur taille, leur forme ou leur composition. Récemment, notre groupe a réussi le couplage entre un résonateur plasmonique et un QD unique¹² (recouvert d'une coque de silice puis d'une coque d'or). Ces émetteurs hybrides possèdent une photostabilité améliorée ainsi qu'une réduction du clignotement (alternance entre un état allumé et quasiment éteint) et un facteur de Purcell de 6 a été atteint.

Mon travail de thèse consiste à développer la synthèse puis à explorer les propriétés optiques d'objets hybrides similaires contenant pas un mais plusieurs milliers de QDs à l'intérieur des coques de silice et d'or (Figure 11).

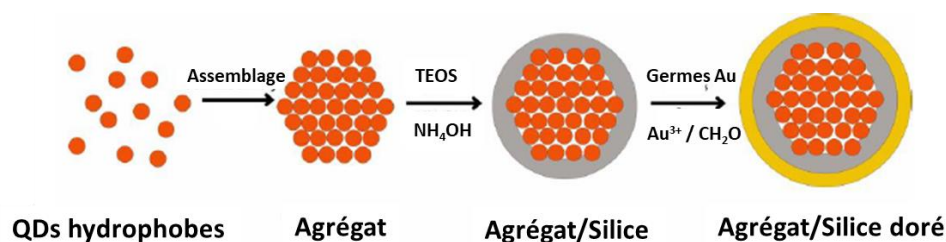


Figure 1-11 : Schéma des différentes étapes de synthèse. Après avoir synthétisé les QDs, on les assemble sous forme d'agrégats grâce à une méthode de microémulsion. Ces agrégats sont recouverts d'une couche de silice grâce au processus de Stöber puis recouverts d'une coque d'or par une méthode développée par Halas.

Malgré les nombreuses étapes de synthèse, sera-t-il possible de contrôler la taille de ces nanoparticules hybrides tout en évitant leur agrégation ? Comment seront modifiées les propriétés optiques des nanocristaux ? Réussirons-nous à observer un couplage entre l'ensemble des QDs et la coque d'or ?

Dans un premier temps, j'ai synthétisé des QDs multicoques de CdSe/CdS/ZnS que j'ai assemblé sous forme d'agrégats de tailles contrôlées. Ces agrégats sont par la suite recouverts d'une coque de silice (pouvant varier de 10 à 30 nm d'épaisseur) fonctionnalisée permettant l'accroche des germes d'or. La coalescence de ces germes pour former une coque d'or continue est initiée grâce à une solution de croissance contenant un sel d'or et un réducteur.

Les propriétés optiques de ces assemblages de QDs ont été étudiées avec et sans les coques d'or. Toutes les étapes de synthèses ont été optimisées pour éviter l'agrégation des particules et ainsi obtenir des coques d'or individuelles et homogènes. Grâce à des mesures d'intensité de fluorescence sous illumination continue, j'ai pu observer que l'ajout de la coque d'or permet de réduire drastiquement le phénomène de photoblanchiment des QDs.

Le dernier volet de ma thèse consiste à réaliser les mêmes structures hybrides en remplaçant les QDs (particules confinées dans les trois dimensions de l'espace) par des nanoplaquettes (particules anisotropes fluorescentes confinées dans une dimension) de type cœur-coques de CdSe/CdS/ZnS.

L'enjeu de ce travail réside dans l'optimisation de toutes les étapes de synthèse pour obtenir des particules hybrides individuelles et de taille contrôlée.

Chapitre 2 : DES NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS 3D AUX AGREGATS

I. Introduction générale des Quantum Dots

1. Description des nanocristaux de semi-conducteurs colloïdaux

Les Quantum Dots (QDs) sont des nanocristaux de semi-conducteurs fluorescents de taille nanométrique. Ils sont constitués d'un cœur cristallin (de quelques centaines à plusieurs milliers d'atomes) et peuvent être recouverts d'une ou de plusieurs coquilles d'autres matériaux semi-conducteurs et de ligands à leur surface (Figure 1a). Les propriétés physiques et chimiques des QDs sont modulées par la taille et le ratio surface sur volume qui augmente lorsque la taille diminue. Les QDs possèdent également des propriétés de photoluminescence très intéressantes car ils peuvent émettre de la lumière sur une large gamme d'énergie allant du visible à l'infrarouge en fonction de leur taille et de leur composition (Figure 1b).

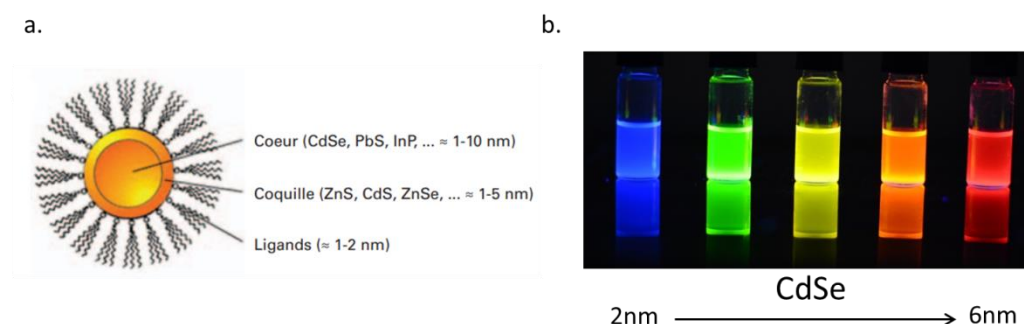


Figure 2-1: a. Structure schématique d'un nanocristal de semi-conducteur fluorescent colloïdal coeur/coquille⁶². b. Variation de l'émission des QDs de CdSe en solutions colloïdales en fonction de leur taille.

1.1. Propriétés électroniques des QDs

Les propriétés électroniques des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs sont décrites par la théorie des bandes. Ils possèdent une bande de valence remplie d'électrons et une bande de conduction, toutes deux séparées par une énergie de bande interdite (E_g).

Dans le cas des conducteurs, les électrons peuvent circuler librement dans tout le solide car la bande de conduction est partiellement remplie. Si l'énergie de bande interdite est grande (typiquement, supérieure à 2,5 eV), le matériau est dit isolant car aucun électron ne peut accéder à la bande de conduction. En revanche, si cette énergie est inférieure, le matériau est dit semi-conducteur et possède alors des propriétés électroniques originales. En l'absence d'excitation ou d'apport d'énergie, le semi-conducteur pur (non-dopé) se comporte comme un isolant. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la bande interdite peut déplacer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cela va créer un niveau énergétique vacant dans la bande de valence, le trou d'électron est considéré comme une particule chargée positivement. L'interaction coulombienne entre les porteurs de charges opposées crée une paire électron-trou. Cette quasi-particule neutre issue de cet appariement est appelée exciton. Lorsqu'il se recombine de manière radiative, un photon d'énergie correspondante à celle de l'exciton est émis.

La miniaturisation de ces matériaux à l'échelle nanométrique crée des niveaux d'énergies discrets (Figure 2) qui sont liés à l'apparition du phénomène de confinement quantique car on force les fonctions d'onde des porteurs de charge à s'annuler à la surface du nanocristal. Cela ouvre la voie à de nouvelles propriétés optiques et électroniques^{1,63}. La modification de la valeur de la bande interdite est directement liée à la taille du nanocristal et peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_g = E_{massif} + E_{confinement} + E_{Coulomb}$$

Avec E_{massif} la valeur du gap du matériau massif, $E_{confinement}$ l'énergie due au confinement quantique et $E_{Coulomb}$ l'énergie liée à l'interaction Coulombienne de l'exciton.

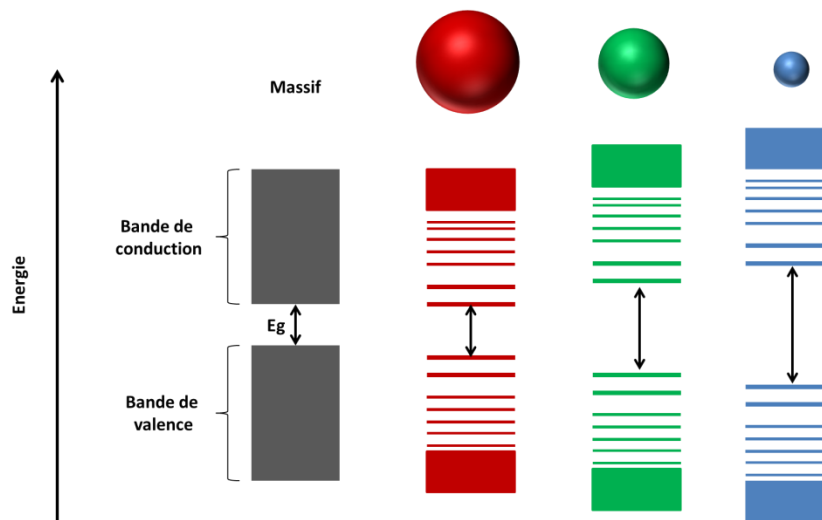


Figure 2-2: Schéma du confinement quantique. Représentation des niveaux d'énergies pour un même matériau dans le cas d'un semi-conducteur massif et des QDs de tailles différentes.

1.2. Confinement quantique

Les effets de confinement quantique dépendent de la taille et de la composition du matériau⁶⁴. La distance moyenne entre les porteurs de charges (l'électron et le trou) au sein de l'exciton dans le matériau massif est appelée rayon excitonique. Il est analogue au rayon de Bohr de l'hydrogène, c'est pourquoi on parle de rayon de Bohr excitonique (a_0) qui est donné par l'équation suivante :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

Où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide, ϵ_r la constante diélectrique du matériau considéré, \hbar la constante de Planck réduite, e la charge élémentaire, m_e^* et m_h^* les masses effectives de l'électron et du trou respectivement. Ces effets de confinement quantique surviennent lorsqu'au moins une des dimensions d'un nanocristal de semi-conducteur est inférieure à $2a_0$. Le tableau suivant indique les rayons de Bohr des nanocristaux de semi-conducteurs utilisés durant ma thèse :

Matériau	CdSe	CdS	ZnS
Rayon de Bohr (nm)	5,6	2,8	2,5

Tableau 1 : Rayons de Bohr des nanocristaux de semi-conducteurs utilisés^{65,66}.

Une fois que cette taille caractéristique est obtenue, trois différents types de confinement peuvent être observés si l'on considère la taille du nanocristal (a) par rapport aux rayons de Bohr de l'électron (a_e), du trou (a_h) et de l'exciton (a_{exc}).

- *Confinement faible* : $a_e, a_h < a < a_{exc}$

Dans ce cas, l'exciton est confiné et les porteurs de charges ne le sont pas. L'énergie de liaison de l'exciton est plus grande que l'énergie du confinement des porteurs de charges.

- *Confinement fort* : $a < a_e, a_h, a_{exc}$

La taille du nanocristal est plus petite que les rayons de Bohr de l'exciton et des porteurs de charge. L'électron et le trou sont confinés dans le nanocristal. Les transitions optiques se produisent entre les niveaux d'énergies quantifiés des électrons et des trous.

- *Confinement intermédiaire* : $a_h < a < a_e, a_{exc}$ ou $a_e < a < a_h, a_{exc}$

Seulement un des porteurs de charges est confiné et pas l'autre.

Les nanocristaux de CdSe que nous synthétisons sont en régime de confinement fort. Il est possible d'observer ces différents régimes selon une ou plusieurs directions de l'espace. La conséquence principale de ces confinements est la modulation de la valeur de l'énergie interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. En effet, lorsque la taille des cristaux est réduite à une certaine valeur, les niveaux d'énergies électroniques deviennent discontinus (Figure 2). De ce fait, plus la taille du nanocristal diminue, plus la valeur de la bande interdite augmente.

1.3. Différents régimes de confinement quantique

Il est possible de synthétiser trois catégories de nanocristaux de semi-conducteurs de tailles et de formes différentes :

- Les QDs⁶⁷, qui sont des particules sphériques, assimilables à des points quantiques (confinement dans les trois dimensions)
- Les nano-batônnets⁶⁸ assimilable à des fils quantiques (confinement dans deux dimensions)
- Les nanoplaquettes⁶ (NPLs) assimilables à des puits quantiques (confinement dans une seule dimension)

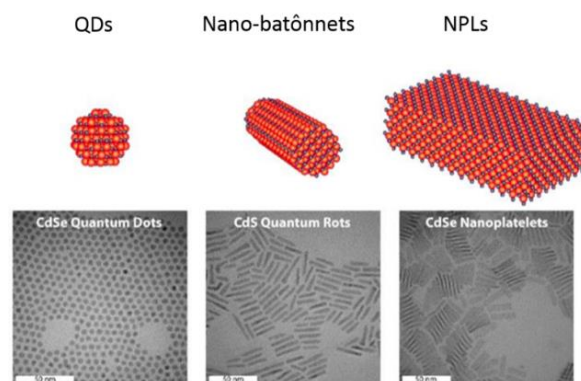


Figure 2-3: Représentation des trois types de confinement des porteurs de charges dans les nanocristaux de semi-conducteurs colloïdaux.

Ces différents régimes de confinements ont une forte influence sur les propriétés optiques et électroniques des nanocristaux. Dans ce manuscrit nous allons étudier des structures cœur-multicoques appartenant au groupe II-VI de QDs et de NPLs (que nous détaillerons dans le chapitre IV).

1.4. Structure cristalline des QDs

Deux structures principales sont observées pour les QDs de CdSe, à savoir la structure zinc-blende et la wurtzite (Figure 4a).

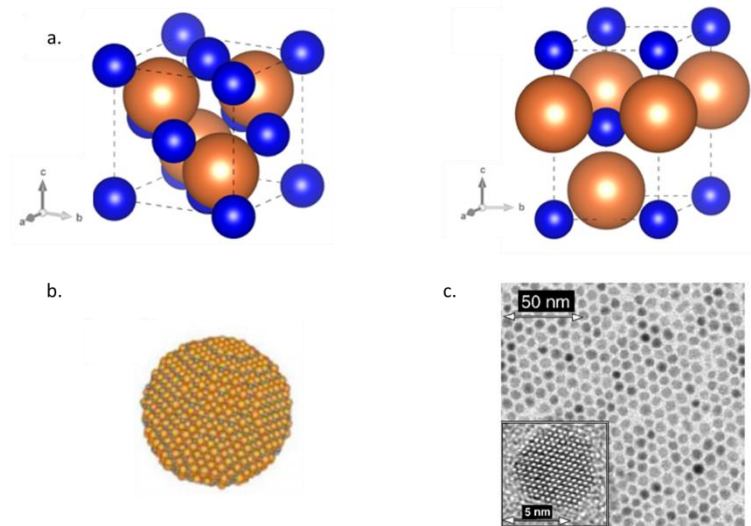


Figure 2-4 : a. Représentation des structures cristallines zinc-blende et wurtzite dans le cas de CdSe avec en bleu les Se²⁻ et en orange les Cd²⁺. b. Modélisation d'un QD. c. Image MET de QDs CdSe, dans l'encart : image MET en haute résolution d'un seul QD de CdSe qui montre la structure cristalline⁶⁹.

La cristallisation en zinc-blende correspond à une structure cubique faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par les Cd²⁺. L'empilement est caractérisé par une alternance de plans de type A, B, C, A, B, C... La cristallisation en wurtzite correspond à une structure hexagonale compacte qui est caractérisée par une alternance de plans de type A, B, A, B... Ces deux types de cristallinité modifient la valeur de la bande interdite et de ce fait, influencent les propriétés optoélectroniques des nanocristaux de semi-conducteur pour une même composition⁷⁰. A température ambiante, l'énergie du gap du CdSe⁷¹ wurtzite est de 1,74 eV et pour la structure zinc blende elle est de 1,66 eV.

2. Propriétés optiques des Quantum Dots

2.1. Absorption

Les spectres d'absorption des QDs présentent plusieurs pics excitoniques qui correspondent aux transitions de différentes énergies entre la bande de valence et la bande de conduction et qui témoignent de la discrétisation des niveaux d'énergie (Figure 5). Le premier pic excitonique est celui situé à la plus grande longueur d'onde et correspond à l'énergie de la bande interdite (E_g). Au fur et à mesure que le diamètre des QDs augmente, le confinement quantique est de moins en moins important, donc E_g diminue et par conséquent la longueur d'onde du premier pic excitonique augmente³.

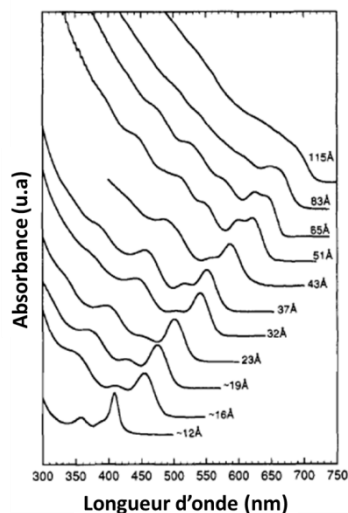


Figure 2-5: Spectres d'absorption de QDs de CdSe en fonction de la taille (allant de 12 Å à 115 Å)³.

La largeur des pics augmente d'autant plus que la population de particules est dispersée en taille. Le rapprochement des niveaux d'énergie loin des bords de bandes dans les QDs engendre un continuum énergétique aux basses longueurs d'onde. Les QDs peuvent alors être excités par une large gamme de rayonnements de faibles longueurs d'onde, c'est-à-dire d'énergies supérieures à l'énergie du premier pic excitonique.

Le spectre d'absorption permet d'évaluer la taille moyenne, la polydispersité et la concentration des QDs synthétisés. Pour obtenir le diamètre moyen (d en nm) des QDs de CdSe, Yu et al.⁷² proposent la formule suivante :

$$d = (1,6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2,6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1,6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0,4277)\lambda + (41,57)$$

Avec λ (nm) la longueur d'onde du premier pic excitonique. Grâce à Leatherdale et al.⁷³ on peut relier le coefficient d'absorption molaire à 350 nm (ϵ_{350} en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) au diamètre des QDs exprimé en cm :

$$\epsilon_{350} = 1,438 \cdot 10^{26} \times (d/2)^3$$

Avec la loi de Beer-Lambert, il est possible de remonter à la concentration C ($mol \cdot L^{-1}$) des QDs en solution à partir de la mesure de l'absorbance à 350 nm de la solution :

$$C = A_{350} / \epsilon \cdot l$$

Où l (en cm) est le trajet optique. Tous les spectres d'absorption UV-Visible de cette thèse ont été obtenus avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-1100.

2.2. Fluorescence

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, une fois l'excitation terminée, l'exciton peut se recombiner de différentes manières. Il peut soit se recombiner radiativement (avec une vitesse k_R) avec l'émission d'un photon, soit non-radiativement (avec une vitesse k_{NR}) et dans ce cas aucun photon n'est émis. Dans cette dernière, les recombinaisons peuvent impliquer des pièges où les porteurs de charges peuvent être bloqués dans des défauts, des sites de surface ou des liaisons pendantes.

Grâce aux effets de confinements quantiques décrits précédemment, la couleur émise dépend de la taille des QDs⁷⁴. Plus ils sont petits et plus leur émission est décalée vers le bleu ; les plus volumineux émettent progressivement vers le rouge. Les spectres d'émissions présentent un pic unique dont la largeur à mi-hauteur témoigne de la dispersion en taille des QDs synthétisés. On considère que l'échantillon est monodisperse lorsque la largeur à mi-hauteur est comprise entre 25 à 30 nm.

Tous les spectres d'émission de cette thèse ont été obtenus avec un spectrophotomètre Edinburgh Instrument (F900).

II. Formation et protocoles de synthèses

1. Mécanisme de formation des nanocristaux colloïdaux 3D

Pour contrôler au mieux les propriétés optiques des nanocristaux, il est important de synthétiser une population la plus monodisperse possible. Pour cela, l'approche « bottom-up » utilisée peut être décrite par le modèle de LaMer et Dinegar⁷⁵ où les étapes de nucléation et de croissance sont séparées. Ce modèle offre un cadre conceptuel simple qui permet de comprendre le principe de formation des nanocristaux. Il met en relation la taille des nanocristaux et leur nombre via la vitesse de formation des particules. Il s'agit d'une méthode de fabrication des QDs relativement peu coûteuse.

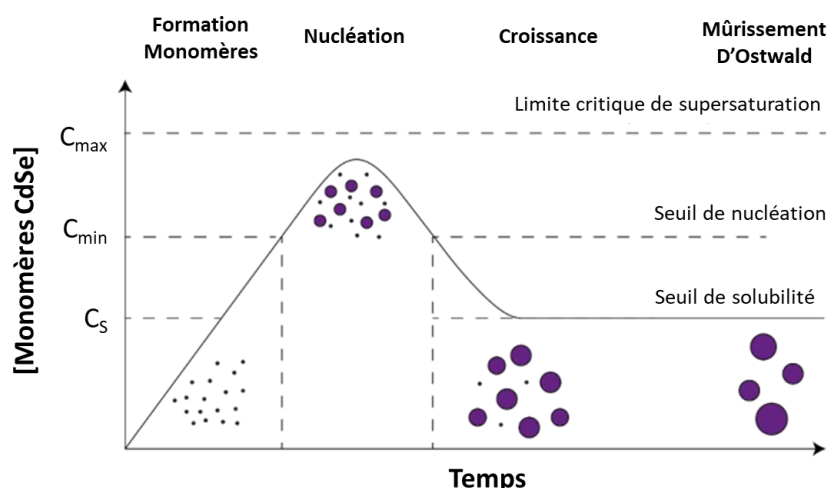


Figure 2-6 : Schéma illustrant les phases de nucléation et de croissance pendant une synthèse colloïdale de nanocristaux⁷⁶.

Dans un premier temps, les précurseurs solubilisés forment des monomères dont la concentration ne cesse d'augmenter jusqu'à une valeur de sursaturation C_{min} . Les monomères en solution réagissent pour former les germes, c'est l'étape de nucléation. A partir de ce seuil, la barrière d'énergie peut être franchie car le degré de sursaturation est important. Cette transition de phase de soluté à solide est décrite par l'enthalpie libre ΔG .

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 G_v + 4\pi r^2 \gamma$$

Avec r le rayon du germe, G_v l'énergie libre par unité de surface, γ la « tension de surface » du germe. Pour qu'un germe reste stable en solution, il est nécessaire que le gain d'énergie dû à la création de volume ($\Delta G_v < 0$) soit supérieur au coût de la création d'une interface entre la phase solide et la phase liquide ($\Delta G_s > 0$). Au fur et à mesure que la concentration en monomère augmente (au-dessus de C_{min}),

les germes formés sont de plus en plus gros. Seuls les germes ayant atteint un rayon critique (r_{crit}) vont survivre et voir leur croissance favorisée thermodynamiquement.

$$r_{crit} = - \frac{2\gamma}{G_v}$$

La barrière d'énergie à franchir pour la nucléation s'écrit :

$$\Delta G_{crit} = \frac{4}{3}\pi r_{crit}^2$$

L'énergie libre de Gibbs pour la formation de germes par voie colloïdale est représentée sur la figure 7.

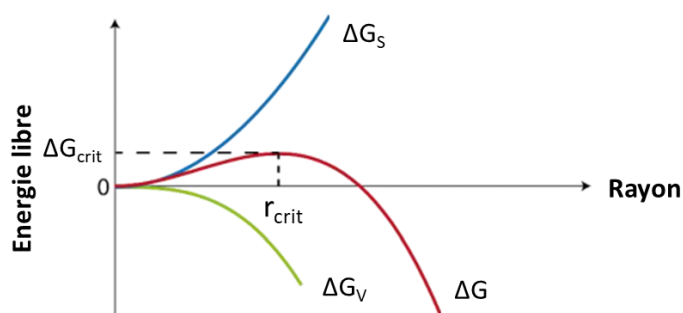


Figure 2-7: Variation de l'énergie libre du système en fonction du rayon du germe

Cette barrière empêche la croissance des particules possédant un rayon inférieur au rayon critique. Durant cette étape de nucléation, la formation de germes stables augmente, ce qui entraîne une diminution du nombre de monomères jusqu'à repasser sous le seuil de concentration critique C_{min} . Si les précurseurs initiaux réagissent « vite », il y aura formation d'un grand nombre de germes de très petites tailles, et inversement. Leur croissance peut s'effectuer soit par addition de monomères, où les unités de précurseurs supplémentaires se déposent sur les germes préformés de la solution, soit par coalescence, où plusieurs nanoparticules s'assemblent et fusionnent. Et finalement, on peut observer le mûrissement d'Ostwald, où les plus petites particules se désagrègent en monomères libres puis se déposent sur des plus gros nanocristaux thermodynamiquement plus favorables. Cette étape entraîne une polydispersité en taille, il est donc primordial de stopper la réaction avant le mûrissement.

Ces étapes ont été modélisées dans le cas des nanocristaux de semi-conducteurs^{77,78}

2. Historique de synthèse

Dès le début des années 1980, trois équipes indépendantes ont réalisé les premières études portant sur les propriétés optiques des nanocristaux de semi-conducteurs. Le groupe d'Ekimov a développé des méthodes de synthèse de verres dopés (principalement par CdS et CdSe).^{2,79} Cette synthèse est basée sur la dissolution du matériau semi-conducteur dans un verre fondu à des températures proches de 1500°C. Le mélange est ensuite rapidement refroidi ce qui provoque l'apparition de nanocristaux dans la matrice. Un traitement thermique est nécessaire pour la croissance et le recuit des particules afin d'améliorer leur cristallinité. Les objets obtenus sont alors cristallins, de taille contrôlable et présentent une faible dispersion. Cependant, avec ce protocole il est impossible de séparer les nanocristaux de la matrice.

A la même période, des nouveaux protocoles permettant l'obtention de colloïdes de CdS et ZnS sont développés par l'équipe de Henglein.⁸⁰ Ils emploient des méthodes de coprécipitation en milieu aqueux de sels de cadmium ($\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ par exemple et de soufre (Na_2S ou H_2S) en présence d'un stabilisateur (surfactants, nanoparticules...). Les objets obtenus sont amorphes et possèdent une dispersion difficilement contrôlable mais l'avantage de cette méthode est l'accessibilité de la surface et donc la possibilité de choisir la nature des molécules fixées.

La première théorie visant à expliquer le comportement des nanocristaux de semi-conducteurs par le confinement des électrons fût publiée par Alexander Efros⁸¹. L'identification de la dépendance des propriétés optiques (absorption et fluorescence) de ces nanocristaux en fonction de la taille est attribuée à Ekimov pour les QDs en matrice de verre^{79,82}, puis à Louis Brus pour les QDs en matrice liquide pour obtenir une solution colloïdale.^{83,84}

En 1993, Murray, Norris et Bawendi ont réalisé la « synthèse clé » qui permet d'obtenir des nanocristaux de semi-conducteurs de type II-VI à base de chalcogénures de cadmium (CdSe, CdS et CdTe) possédant à la fois une taille contrôlée, une faible dispersion, une cristallinité élevée ainsi qu'une passivation efficace de la surface³. La synthèse consiste en l'injection à chaud (300°C) des précurseurs de cadmium, sélénium et de trioctylphosphine (TOP) dans un ballon contenant un solvant coordonnant (qui joue à la fois le rôle de solvant mais également de ligand de surface), l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO). Depuis, les synthèses de nanocristaux en milieux colloïdaux ont évoluées, il est maintenant possible d'utiliser des précurseurs de cadmium moins toxiques tels que l'oxyde de cadmium⁸⁵ ou l'oléate de cadmium et de remplacer la TOP et la TOPO par un solvant non coordonnant comme l'octadécène (ODE) qui permet de mieux maîtriser la réactivité des précurseurs⁸⁶. En 2004, le groupe de Cao^{87,88} a mis au point une synthèse de nanocristaux en une seule étape sans injection de précurseur. La majorité de mes synthèses sont dérivées de cette méthode.

3. Le rôle des ligands

Le cœur inorganique est entouré de ligands organiques qui possèdent en général de longues chaînes carbonées et une extrémité polaire (donneuse d'électrons) qui interagit avec les ions à la surface du nanocristal et peut éventuellement s'accrocher préférentiellement à certaines facettes cristallines⁸⁹. Les ligands sont en équilibre entre leur position accrochée et leur forme libre en solution, ce qui permet le contrôle de la croissance des nanocristaux^{5,3}. Par conséquent, ils ont une influence déterminante sur la taille et la morphologie des nanocristaux. En effet, l'équipe de Wang a montré que la teneur en impuretés dans la TOPO influe sur la forme des nanocristaux de CdSe⁵. En fin de synthèse, la chaîne carbonée qui a une bonne affinité avec les solvants apolaires comme l'hexane ou le toluène par exemple, apporte la stabilité colloïdale aux nanocristaux et permet de limiter leur agrégation⁹⁰. Les liaisons entre les ligands et la surface des nanocristaux se font par des interactions attractives (physisorption). Ces faibles liaisons entraînent un décrochage des ligands lors de lavages excessifs par exemple, ce qui a pour conséquence la perte de la stabilité colloïdale. Mais dans d'autres cas, ces faibles liaisons sont bénéfiques pour modifier plus librement la surface des QDs.

4. Synthèse des coques

Les limitations des propriétés optiques des QDs sont dues à plusieurs phénomènes. Si les cœurs ne sont pas bien passivés, ils ne seront pas protégés contre les conditions extérieures ce qui entraînera leur oxydation. Ils sont susceptibles de participer à des réactions photochimiques à leur surface, ce qui est problématique car leur intensité de fluorescence va être impactée. A haute énergie d'excitation, il peut y avoir un excès de porteurs de charges provenant d'un autre exciton. Si un troisième porteur de

charge est présent, l'exciton peut se recombiner en transférant son énergie à cet excès de porteur de charge sans émettre de photon. Ce transfert d'énergie non radiatif est appelé recombinaison Auger^{91,92}. Il est responsable du phénomène de clignotement (basculement d'un état émissif à non émissif) des QDs qui réduit le rendement quantique.

Les stratégies utilisées pour limiter les processus non radiatifs sont :

- Passiver leur surface avec des ligands (bloque les pièges des porteurs de charges)
- Faire croître une coque semi-conductrice à la surface du nanocristal qui permettra de confiner les porteurs de charges
- Accélérer la recombinaison radiative en couplant l'exciton à des plasmons de surface de l'or.

En 1996, le groupe de Guyot-Sionnest a effectué la première croissance d'une coque de ZnS sur un cœur de CdSe⁴. Il en résulte une forte augmentation du rendement quantique des nanocristaux, on passe de 10% pour CdSe à 50% pour les CdSe/ZnS synthétisés. La stabilité de la fluorescence est également améliorée, elle est nettement moins sensible aux modifications des ligands de surface ainsi qu'à l'oxydation.

Deux voies de synthèses sont utilisées pour faire croître une coque sur un cœur de CdSe : l'injection de précurseur goutte-à-goutte (croissance continue) et la SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) (croissance couche par couche).

La croissance goutte-à-goutte est simple à mettre en œuvre car l'injection lente et continue des précurseurs est contrôlée par un pousse-seringue. Pour éviter la nucléation secondaire et favoriser la croissance isotrope et homogène des coques, les précurseurs sont injectés à faible vitesse et à une température plus basse que celle de la croissance des cœurs.⁹³ Cependant, cette méthode ne permet pas un contrôle parfait de la monodispersité de l'échantillon.

La croissance SILAR consiste à injecter alternativement des monocouches atomiques cationiques et anioniques, qu'on laisse croître plusieurs minutes à quelques heures⁹⁴. Il est possible de synthétiser des nanocristaux sphériques possédant une excellente monodispersité. Pour déterminer la quantité nécessaire de précurseurs à injecter pour chaque monocouche, il faut préalablement déterminer la taille et la concentration des cœurs (cf absorption).

Le choix de la nature de la coque semi-conductrice permet la modulation des propriétés optiques et conduit à différentes configurations de l'alignement des bandes. Il est alors possible de jouer sur la délocalisation des fonctions d'ondes des porteurs de charges au sein du nanocristal. Il existe trois différents types d'hétérostructures (Figure 8).

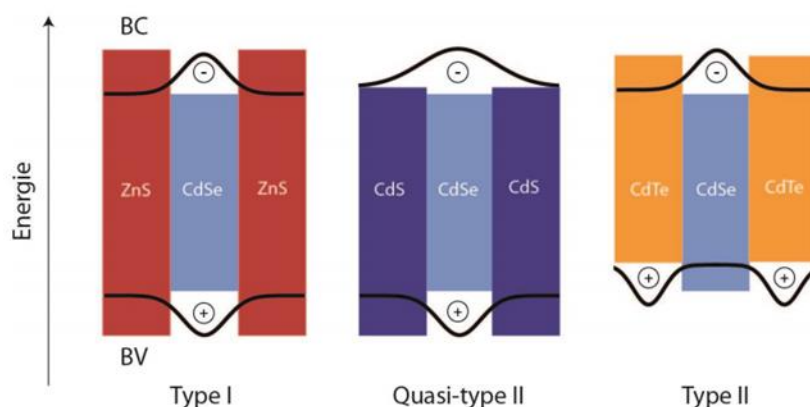


Figure 2-8: Schéma des 3 types d'hétérostructures. Les courbes noires représentent les fonctions d'ondes des porteurs de charges au sein de l'hétérostructure⁹⁵.

Le type I (comme CdSe/ZnS), permet de confiner l'intégralité des porteurs de charges dans le matériau de plus faible bande interdite, généralement le cœur. Cette hétérostructure est utile pour augmenter le rendement quantique car il permet la passivation d'une partie des pièges de surface et préserve les QDs face aux réactions photochimiques⁴.

Pour le type II⁹³ (comme CdSe/CdTe), les porteurs de charges ne sont pas localisés dans le même semi-conducteur. L'avantage de cette hétérostructure est l'ajustement de l'émission par modulation de l'épaisseur de la coque. L'exciton se recombine à l'interface, ce qui entraîne un décalage de l'émission vers le rouge lors de la croissance de la coque. De plus, le temps de vie de fluorescence est plus long en raison du faible recouvrement entre les fonctions d'onde de l'électron et du trou.

Dans le cas du quasi-type II⁹⁶ (comme CdS/CdSe), un des bords de bande du cœur est quasiment aligné à celui de la coque. Ce qui confine un des porteurs de charges dans le cœur et permet à l'autre de se délocaliser dans l'intégralité du nanocristal. Comme le type II, l'émission est ajustable avec l'épaisseur de la coque car la fonction d'onde d'un des porteurs de charges est perturbée.

Un autre facteur déterminant à prendre en compte lors de la synthèse d'une coque à la surface du QD est la cristallisation de celle-ci par rapport au cœur. Il est nécessaire de minimiser les défauts de surface à l'interface cœur-coque qui pourraient impacter la qualité des propriétés optiques du matériau⁹³. Pour cela, la différence de paramètre de maille entre le cœur et la coque doit être minime. Pour pallier à ce problème, il est possible d'adapter le paramètre de maille à l'interface cœur/coque en intercalant un semi-conducteur de paramètre de maille intermédiaire⁹⁷.

L'avantage de ces systèmes réside dans l'amélioration des propriétés optiques des QDs. En effet, on peut observer une réduction du photoblanchiment et un gain au niveau du rendement quantique. Dans ce manuscrit, nous avons synthétisé des QDs de type cœur/ multicoques de CdSe/CdS/ZnS.

III. Partie expérimentale, les synthèses mises en œuvre

1. Préparation des précurseurs

La majorité des précurseurs utilisés sont fabriqués directement au laboratoire.

Cd(myristate)₂ : Il existe deux protocoles différents.

Protocole A : La poudre de cadmium myristate est préparée par dissolution de 3,13 g (12 mmol) de myristate de sodium dans 250 mL de méthanol. A cette solution est ajouté lentement 1,23 g de nitrate de cadmium tétrahydrate (3,66 mmol) dissous préalablement dans 40 mL de méthanol. Un précipité blanc de cadmium myristate est obtenu, puis filtré sous Büchner et rincé au méthanol. Le solide est séché sous vide pendant une nuit, la poudre obtenue est stable plusieurs mois à température ambiante.

Protocole B : Dans un ballon de 50 mL, 2,56 g d'oxyde de cadmium (20 mmol) et 11 g d'acide myristique (50 mmol) sont mélangés et dégazés à 80°C pendant 30 minutes. Sous argon, le mélange est chauffé à 200°C jusqu'à l'obtention d'une solution incolore. Le milieu réactionnel est refroidi et lorsque les 60°C sont atteints, 30 mL de méthanol sont ajoutés pour solubiliser l'excès d'acide myristique. Le myristate de cadmium ainsi formé est lavé 5 fois par ajout de méthanol, agitation et centrifugation puis est séché une nuit sous vide à 70°C.

Nous allons voir par la suite comment ces précurseurs de cadmium myristate ont une influence sur les cœurs de CdSe synthétisés.

Cd(oléate)₂ : Une solution de cadmium oléate à 0,5 M est préparée dans un ballon en chauffant un mélange de 6,42 g d'oxyde de cadmium (50 mmol) avec 100 mL d'acide oléique à 160°C sous argon. La solution devient incolore lorsque tout l'oxyde de cadmium est dissous. Le mélange est refroidi à 80°C et dégazé sous vide pour enlever l'eau produite pendant la réaction. A température ambiante, le précurseur se présente sous la forme d'un solide blanc cireux. Il est nécessaire de le chauffer légèrement afin de le faire fondre avant utilisation.

Zn(oléate)₂ : Une solution de zinc oléate à 0,5 M est préparée dans un ballon en chauffant un mélange de 4,07 g d'oxyde de zinc (50 mmol) avec 100 mL d'acide oléique à 280°C sous argon. Lorsque la solution est incolore, les mêmes étapes que précédemment sont appliquées pour enlever l'eau résiduelle. A température ambiante, le précurseur est également blanc et cireux. Il est nécessaire de le chauffer légèrement afin de le faire fondre avant utilisation.

S-ODE : Une solution de soufre dissous dans de l'ODE (octadécène) à 0,1 M est préparée dans un ballon en chauffant 100 mL d'ODE préalablement dégazé avec 0,32 g de soufre (10 mmol) à 120°C sous argon. Lorsque tout le soufre est dissous, le mélange est refroidi puis stocké dans une bouteille en verre.

Se-ODE : Une solution de sélénium ODE à 0,1 M est préparée dans un ballon contenant 140 mL d'ODE dégazé à 70°C puis chauffé à 170°C sous argon. Une dispersion de 1,185 g de sélénium noire (15 mmol) dans 10 mL d'ODE est préparée par sonication. La température est augmentée progressivement à 205°C et la solution de sélénium est injectée en goutte-à-goutte dans le ballon. Lorsque le sélénium se dissout dans l'ODE, la solution devient progressivement jaune. Il est nécessaire d'ajouter des petites fractions de sélénium, d'attendre la disparition complète de la teinte noire au profit de la couleur jaune afin d'éviter l'accumulation puis l'agrégation de la poudre de sélénium, ce qui provoquerait l'apparition de morceaux de sélénium massifs au fond du ballon. Après l'injection de la totalité du sélénium, la solution est laissée 30 minutes supplémentaires à 205°C pour assurer une dissolution complète. Une fois refroidie, la solution obtenue est limpide et de coloration jaune profonde, puis stockée dans une bouteille en verre.

2. Synthèses des cœurs de CdSe : sans injection de précurseurs « one-pot⁸⁸ »

En 2005 un nouveau type de protocole de synthèse est apparu dans la littérature qui permet de s'affranchir de l'étape d'injection rapide des précurseurs dans un ballon chaud. Ces nouvelles

synthèses possèdent également des étapes de nucléation et de croissance séparées malgré la présence initiale des précurseurs au sein du ballon. La poudre de sélénium est insoluble dans l'ODE à température ambiante et le devient légèrement pour des températures supérieures à 165°C. De ce fait, le sélénium ne réagit pas avec le myristate de cadmium avant d'atteindre les 200°C, puis des petites particules (germes) apparaissent, c'est l'étape de nucléation. Il y a alors une chute de la concentration en précurseurs, puis une croissance des nanocristaux de CdSe jusqu'à la consommation totale des réactifs et l'établissement d'un état d'équilibre.

Avec ce protocole de synthèse, les nanocristaux formés sont de structure zinc-blende.

2.1. Protocole de synthèse des cœurs de CdSe

Dans un ballon tricol de 100 mL, 174 mg (0,3 mmol) de $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ et 12 mg (0,15 mmol) de sélénium en poudre soniqués dans 16 mL d'ODE sont introduits. Le mélange est dégazé sous vide pendant 30 minutes à température ambiante puis est passé sous argon avec une température de consigne fixée à 240°C. Lors de la montée en température, on observe la dissolution du sélénium en poudre vers 170°C. Puis la solution se teinte progressivement en jaune (vers 180°C) puis en rouge (qui devient de plus en plus profond) à partir de 200°C. Le système n'évolue plus après 8 minutes à 240°C car il y a une consommation totale du précurseur en défaut, le sélénium. En fin de synthèse, 2 mL d'acide oléique sont ajoutés afin d'assurer la stabilité colloïdale des nanocristaux formés à température ambiante.

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

Il est possible d'adapter ce protocole de synthèse afin d'obtenir des QDs de CdSe plus gros et émettant plus loin dans le rouge autour de 650nm. Pour ce faire, il suffit d'ajouter une étape, celle de la réinjection des précurseurs à plus haute température après la première étape de croissance.

Le protocole typique est qu'après les 8 minutes de croissance à 240°C, 1,5 mL d'acide oléique sont ajoutés au milieu réactionnel puis la température de consigne est fixée à 300°C. Lorsque la température atteint les 265°C, une seringue contenant 8,25 mL de Se-ODE à 0,1 M et 1,65 mL de $\text{Cd}(\text{oléate})_2$ à 0,5 M est injectée en goutte-à-goutte (0,5 mL/min).

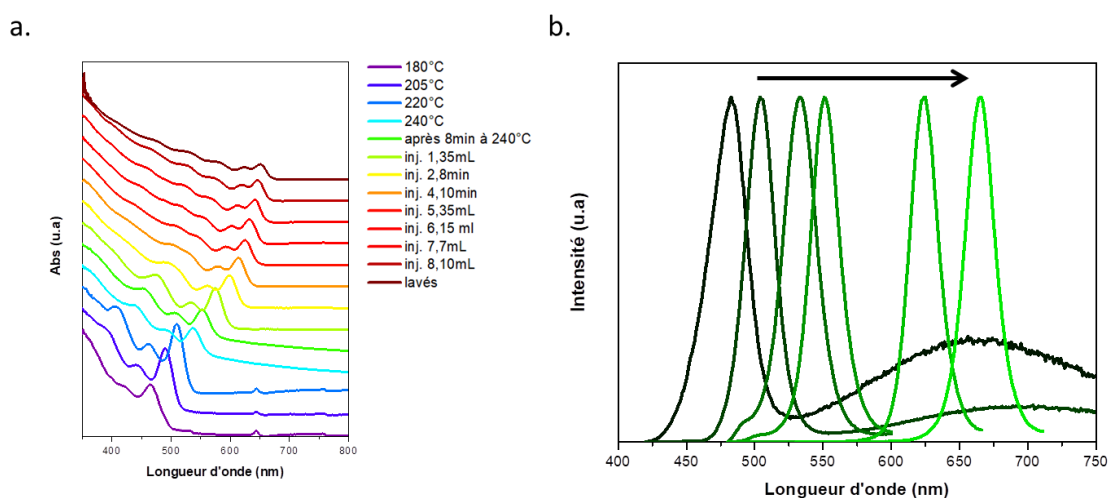


Figure 2-9 : a. Spectres d'absorption des QDs de CdSe b. Quelques spectres d'émission des QDs de CdSe synthétisés avec le protocole ci-dessus.

Ce protocole à l'avantage de contrôler la taille des nanocristaux soit en contrôlant le temps de la réaction, soit en variant la quantité de précurseurs à injecter. Les spectres d'absorbance (Figure 9a) présentent plusieurs pics excitoniques bien définis qui reflètent d'une part, la structure discrète des niveaux d'énergie et d'autre part, qui révèlent la bonne monodispersité des nanocristaux. Une synthèse typique donne des cœurs dont le premier pic excitonique se situe à 550 nm après les 8 minutes à 240°C. Si l'on ajoute l'étape de réinjection des précurseurs, ce premier pic se décale progressivement vers le rouge jusqu'à 650 nm. Grâce à ce protocole de synthèse, nous avons la possibilité d'obtenir des nanocristaux de CdSe dont la fluorescence balaye le spectre du visible. La largeur à mi-hauteur des spectres d'émission est de 25 nm, cette mesure fait partie des plus faibles que l'on puisse obtenir avec les QDs et traduit alors l'obtention d'un échantillon monodisperse (Figure 9b). Plus les nanocristaux sont petits plus le pourcentage d'atomes en surface augmente. De ce fait, on observe que pour les petits nanocristaux de CdSe émettant à 475 nm et 500 nm il y a une fluorescence parasite dite « deep-trap » qui est fortement décalée vers le rouge par rapport au premier exciton. Les cœurs de CdSe synthétisés sont de structure zinc-blende, possèdent un rendement quantique faible et émettent peu car leur surface est mal passivée par les ligands carboxylates.

2.2. Caractérisation structurale

La taille et la monodispersité des cœurs de CdSe peuvent être observées par microscopie électronique à transmission (MET JEOL 2010F) (Figure 10). Les nanocristaux sont sphériques lorsqu'ils mesurent jusqu'à 5 nm de diamètre. Si on augmente encore plus leur taille grâce à la réinjection de précurseurs, on observe l'apparition de facettes et nous obtenons des pyramides à base carrée (Figure 11 en haut à droite).

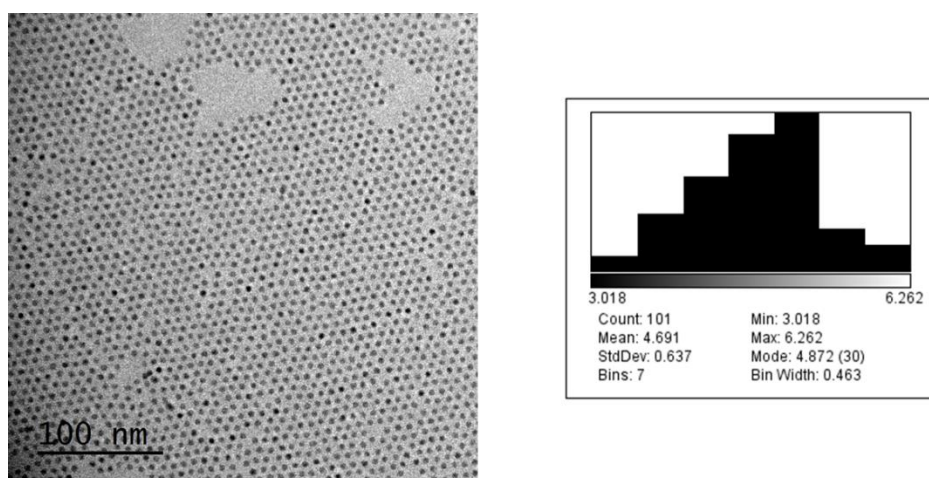


Figure 2-10 : Image MET de QDs de CdSe avec réinjection mesurant 4,7 nm de diamètre.

Nous avons également remarqué que le précurseur de cadmium myristate avait une influence sur la dispersité de l'échantillon. En effet, lorsque l'on utilise le cadmium myristate issu du protocole B, nous obtenons deux populations, des QDs et des nanocristaux rectangulaires (Figure 11). Ceci se traduit par l'apparition d'un deuxième pic en émission.

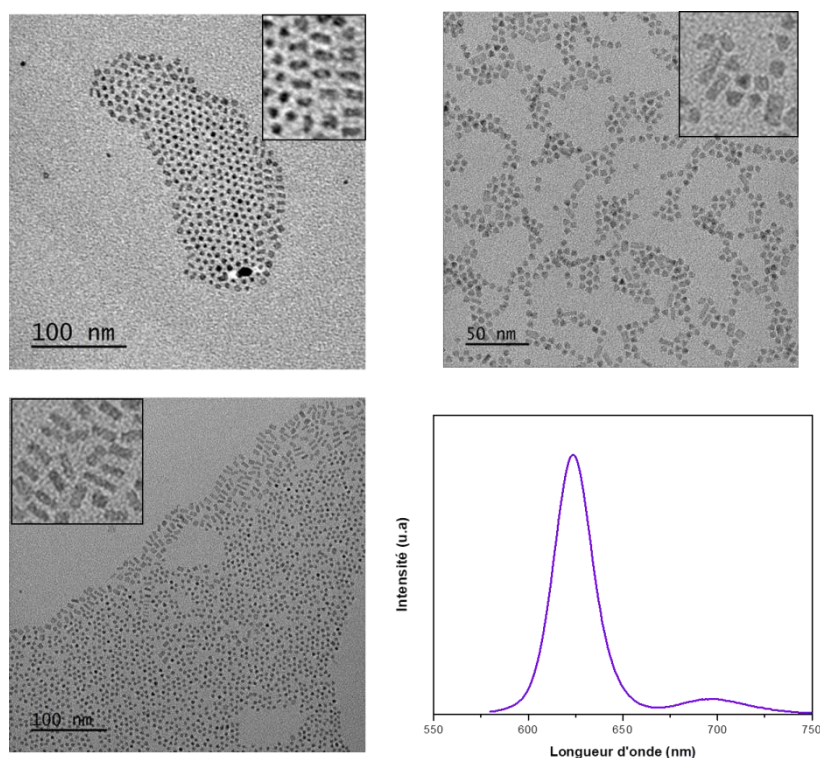


Figure 2-11 : Images TEM de quelques CdSe synthétisé avec le cadmium myristate B, dans l'encart : zoom des nanocristaux rectangulaires.

Malheureusement, il n'est pas possible de séparer ces deux populations par précipitations sélectives. Pour obtenir une population monodisperse, il faut utiliser le protocole A et veiller à la pureté des précurseurs.

3. Synthèses des coques

Pour accroître la robustesse des nanocristaux, il est nécessaire de synthétiser des structures cœur/multicoques. Cela permet d'obtenir une fluorescence stable et une excellente résistance au photoblanchiment.

Nous avons testé 3 protocoles de synthèse différents pour faire croître des coques de CdS et de ZnS sur les cœurs de CdSe. La faible différence de paramètre de maille entre CdSe et CdS (environ 4%) permet une croissance épitaxiée. La pousse des coques induit un décalage vers le rouge des propriétés optiques des nanocristaux (hétérostructure de quasi-type II) dû à la diminution du confinement des électrons. Le suivi de croissance peut s'effectuer par absorbance et par émission.

3.1. La synthèse SILAR

Les précurseurs utilisés sont une solution de S-ODE à 0,1 M, une solution de Cd(oléate)₂ à 0,1 M, un mélange de Cd_{0,5}Zn_{0,5}(oléate)₂ à 0,1 M et une solution de Zn(oléate)₂ à 0,1 M dans l'ODE.

Dans un ballon tricol, 10 mL d'ODE, 2 mL d'oleylamine et 10 mL de cœurs de CdSe (30 μ M) de 3 nm de diamètre (obtenus sans réinjection de précurseurs) sont introduits. Le mélange est dégazé sous vide pendant 1 h à 40°C afin d'éliminer toute trace d'hexane, d'oxygène et d'eau puis est passé sous argon. Le dépôt de la première monocouche de CdS se fait à froid en ajoutant en même temps le Cd(oléate)₂ à 0,1 M dans l'ODE et le S-ODE (0,1 M) pour introduire des précurseurs dans le milieu réactionnel car l'acide oléique et l'oleylamine seuls dissolvent les QDs. La température de consigne

est ensuite fixée à 230°C et les injections de cadmium et de soufre sont espacées de 10 minutes. Après avoir déposé les 5 monocouches de CdS, la température est augmentée à 250°C pour déposer 2 monocouches de CdZnS grâce aux injections de $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{oléate})_2$ à 0,1 M dans l'ODE et S-ODE (0,1 M) (toujours espacées de 10 minutes) puis 1 monocouche de ZnS grâce aux injections de $\text{Zn}(\text{oléate})_2$ à 0,1 M dans l'ODE et S-ODE (0,1 M) et la dernière monocouche de Zn^{2+} par ajout de $\text{Zn}(\text{oléate})_2$ à 0,1 M dans l'ODE. Le milieu réactionnel est laissé 20 minutes supplémentaires à 250°C puis est refroidi. Lorsque les 80°C sont atteints, quelques millilitres d'oleylamine sont ajoutés. Les nanocristaux de types cœurs multicoques sont précipités dans l'éthanol puis redispersés dans 30 mL d'hexane.

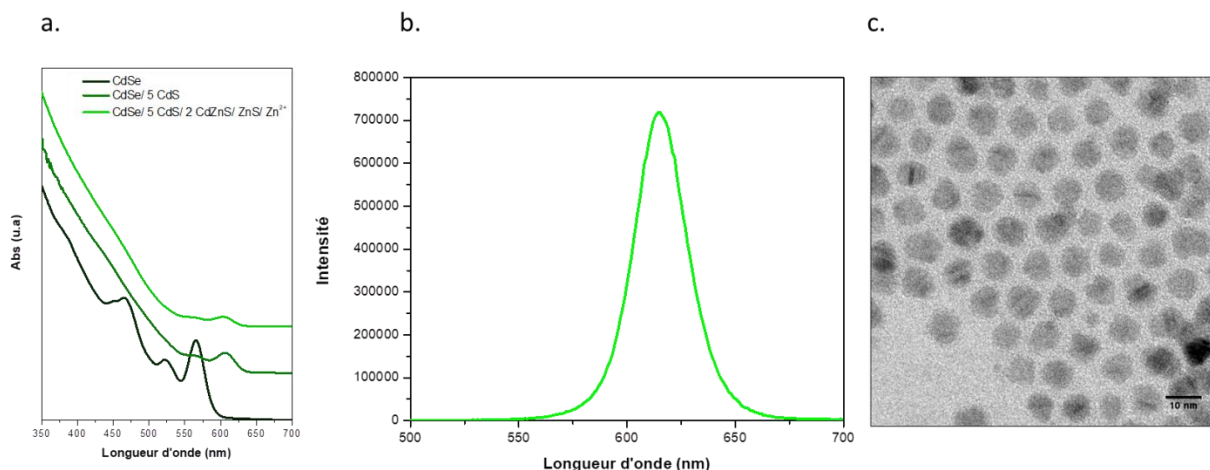


Figure 2-12: a. Spectres d'absorption au cours de la synthèse SILAR. b. Spectre d'émission en fin de synthèse. c. Image MET des QDs multicoques sphériques mesurant 8 nm de diamètre.

Sur la figure 12a, les spectres d'absorption montrent un décalage vers le rouge lors du dépôt des monocouches de CdS et une diminution de la taille des pics excitoniques due au confinement des trous et à la délocalisation partielle de l'électron dans la coque ; le cœur est alors protégé du milieu extérieur. Aux faibles longueurs d'ondes, la montée progressive de l'absorbance vers les plus faibles longueurs d'ondes à partir de 520 nm nous confirme le dépôt de CdS sur les cœurs. La différence de paramètre de maille entre CdS et ZnS est de 7%, c'est pour cela qu'un alliage de CdZnS est utilisé comme couche intermédiaire pour réduire l'apparition de défauts. Le dépôt de ZnS et de Zn^{2+} permet de confiner l'électron et décale faiblement l'absorbance vers le bleu. Ce décalage vers les plus faibles longueurs d'ondes peut être attribué à deux hypothèses possibles. La première se base sur l'augmentation du confinement quantique induit par l'inter-diffusion de ZnS à l'intérieur de CdS. La seconde est basée sur la pression interne du nanocristal induite par la coque⁹⁸. Le spectre de fluorescence présente un maximum à 615 nm et sa largeur à mi-hauteur est de 30 nm. Le rendement quantique mesuré (grâce à une sphère intégratrice) est d'environ 65%.

3.2. La synthèse coque par coque

Les précurseurs utilisés sont une solution de S-ODE à 0,1 M, une solution de $\text{Cd}(\text{oléate})_2$ à 0,5 M dans l'ODE et une solution de $\text{Zn}(\text{oléate})_2$ à 0,5 M dans l'ODE.

Pour former la coque de CdS, dans un ballon tricol sont introduits 10 mL des cœurs de CdSe de 3 nm de diamètre (104 μM), 50 mL d'ODE et 10 mL de $\text{Cd}(\text{oléate})_2$ (à 0,5 M dans l'ODE). Le mélange est dégazé sous vide pendant 30 minutes puis placé sous argon. La température de consigne est fixée à 230°C et, lorsqu'elle est atteinte, 23 mL de S-ODE (0,1 M) à 0,15 mL.min⁻¹ sont injectés. En fin de réaction, les nanocristaux sont précipités dans l'éthanol et redispersés dans 20 mL d'hexane.

Pour former la coque de ZnS, dans un ballon tricol les nanocristaux de CdSe/CdS formés précédemment, 50 mL d'ODE, 10 mL de Zn(oléate)₂ (à 0,5 M dans l'ODE) sont introduits. Le mélange est dégazé sous vide pendant 30 minutes puis placé sous argon. La température de consigne est fixée à 250°C et lorsqu'elle est atteinte, 23 mL de S-ODE à 0,15 mL.min⁻¹ sont injectés. En fin de réaction, les nanocristaux sont précipités dans l'éthanol et redispersés dans 30 mL d'hexane.

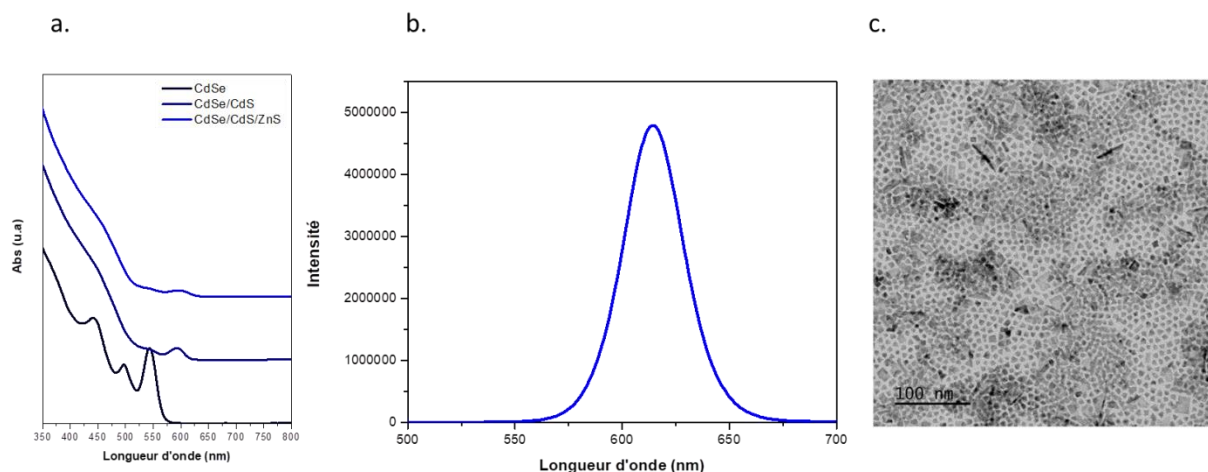


Figure 2-13: a. Spectres d'absorption à chaque étape de synthèse. b. Spectre d'émission des QDs CdSe/CdS/ZnS. c. Image MET des QDs multicoques pyramidaux à base carrée mesurant 7 nm de diamètre. On peut apercevoir la présence de QDs assimilables à des NPLs.

Comme pour la synthèse SILAR, les spectres d'absorption de la figure 13a montrent un décalage vers le rouge et une diminution de la taille des pics excitoniques lors de la formation de la coque de CdS. La coque de ZnS n'a pas d'influence sur la position des pics excitoniques. Le maximum de fluorescence se situe à 614 nm et la largeur à mi-hauteur est de 35 nm, ce qui nous indique une légère polydispersité plus élevée que pour la méthode SILAR et observable au MET par la présence de quelques particules de dimensions plus grandes ressemblant à des NPLs. Le rendement quantique mesuré est d'environ 50%.

Le même protocole a été transposé sur des cœurs synthétisés avec réinjection des précurseurs (15,5 μ M) et mesurant 5,26 nm de diamètre (Figure 14).

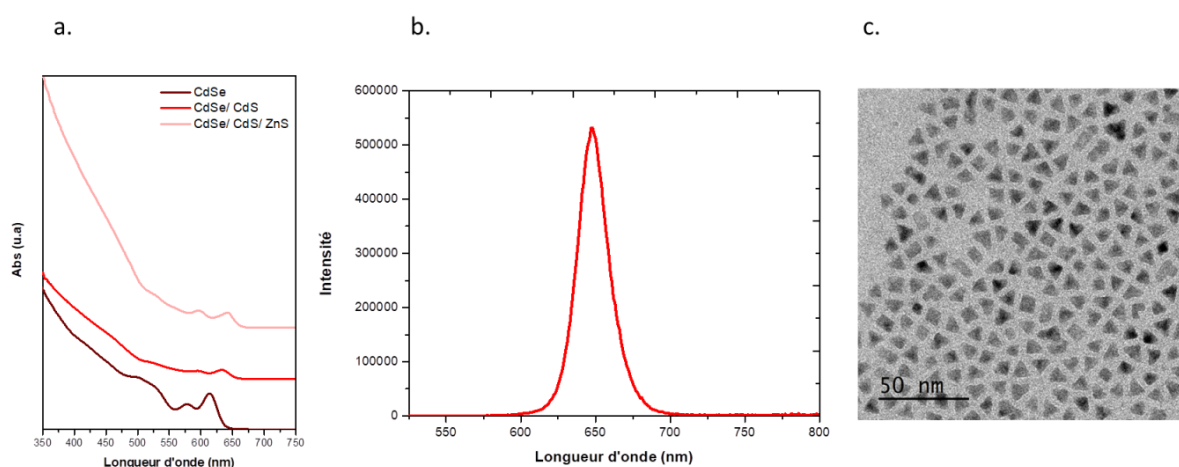


Figure 2-14 : a. Spectres d'absorption à chaque étape de synthèse. b. Spectre d'émission des QDs CdSe/CdS/ZnS. c. Image MET des QDs multicoques pyramidaux à base carrée mesurant 8 nm de diamètre.

Grâce à l'utilisation de cœurs plus gros, il est possible de décaler la longueur d'onde d'émission plus loin dans le rouge (650 nm comparé à 614 nm avec les « cœurs classiques »). De plus, la largeur à mi-hauteur est de 22 nm, ce qui reflète une « bonne » monodispersité de l'échantillon. Le rendement quantique mesuré pour cette synthèse est d'environ 20% ce qui est faible pour une structure cœur/multicoques.

3.3. La synthèse avec injection continue des précurseurs avec octanethiol

Les précurseurs utilisés sont une solution de $\text{Cd}(\text{oléate})_2$ à 0,1 M, une solution de $\text{Zn}(\text{oléate})_2$ à 0,2 M dans 2 mL d'ODE et 1 mL d'oleylamine, et un mélange contenant 336 μL d'octanethiol (utilisé comme précurseur de soufre) dans 16 mL d'ODE.

La synthèse des coques est effectuée sur 6,25 mL (26 μM) de cœurs avec réinjection de précurseur, mesurant 4,5 nm de diamètre et se fait en injection continue grâce à l'utilisation de 3 seringues contenant chacune un précurseur.

Dans un ballon tricol, 10 mL d'ODE sont dégazés pendant 1h à 100°C puis sont passés sous argon. La température de consigne est fixée à 300°C et lorsque la température de 150°C est atteinte, on commence l'injection de 10 mL d'oléate de cadmium à 0,1 M dans l'ODE et 14 mL d'octanethiol à 0,14 M dans l'ODE à 7 mL.h⁻¹. Puis quand 0,2 mL de précurseurs sont injectés, on ajoute les cœurs préalablement redispersés dans de l'ODE. A la fin de l'injection de cadmium, on remplace la seringue par celle contenant le précurseur de zinc (0,1 M dans l'ODE) pour une injection de 4 mL. A la fin des injections, la réaction est laissée 20 minutes supplémentaires à 300°C. En fin de synthèse, 2 mL d'acide oléique sont ajoutés pour assurer la stabilité colloïdale. Les nanocristaux sont précipités à l'éthanol, puis avec un mélange acétone/ oleylamine pour enlever le « gras » résiduel de réaction. Ils sont ensuite redispersés dans 30 mL d'hexane (Figure 15).

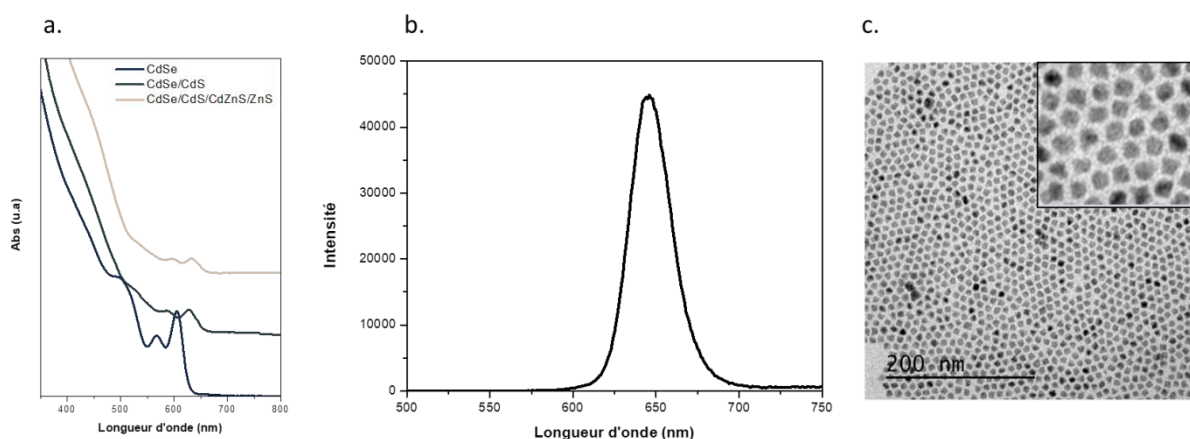


Figure 2-15: a. Spectres d'absorption au cours de la synthèse. b. Spectre d'émission des QDs CdSe/CdS/CdZnS/ZnS. c. Image MET et dans l'encart un zoom des QDs multicoques carrés mesurant 7,7 nm de diamètre.

Grâce à l'ajout des coques, le premier pic excitonique initialement situé à 605 nm (cœurs) se décale à 633 nm en fin de synthèse. Le maximum d'émission se situe à 645 nm et possède une largeur à mi-hauteur de 30 nm. Le rendement quantique mesuré est d'environ 65%.

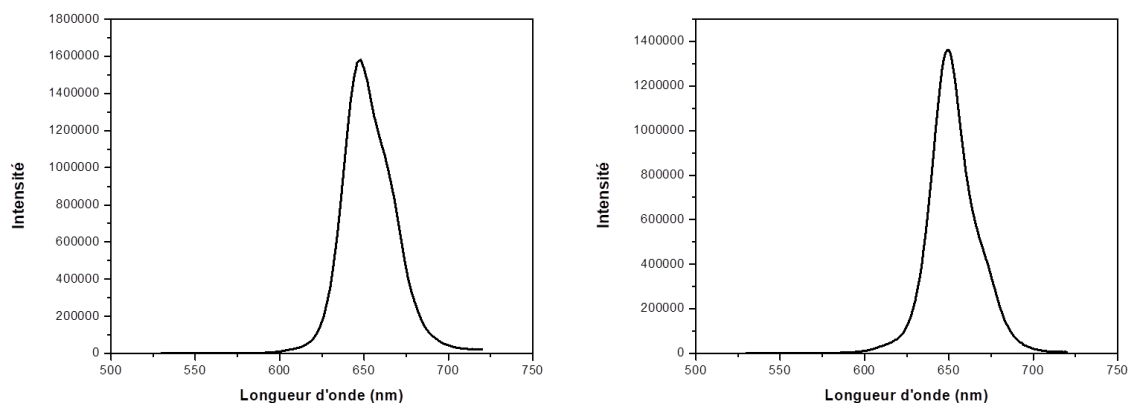


Figure 2-16: Exemples de spectres d'émission présentant un épaulement

Si cette croissance de coques est réalisée sur les cœurs synthétisés avec le cadmium myristate issu du protocole B (Figure 11), on remarque que l'échantillon n'a pas pu devenir monodisperse car les spectres d'émissions des QDs présentent un épaulement aux plus hautes longueurs d'ondes (Figure 16). Le rendement quantique diminue à 16%.

Ces trois protocoles nous ont permis de synthétiser des QDs de type cœur/ multicoques (hétérostructures de quasi-type II). L'ajout de la coque de CdS modifie la structure excitonique et décale les propriétés optiques vers le rouge. La coque de ZnS peut les décaler vers le bleu soit par son inter-diffusion à l'intérieur de CdS, soit à cause de la pression interne des QDs entre le cœur et la coque. Les pics excitoniques des structures cœur/ multicoques sont mieux définis lorsque les « gros cœurs » sont utilisés. De plus, leur utilisation permet une émission située plus loin dans le rouge. Au cours des synthèses de coques, un alliage CdZnS qui devient progressivement plus riche en Zn peut se former à l'interface des QDs grâce à des précurseurs résiduels de cadmium en solution. Cet alliage augmente le rendement quantique car il permet l'adaptation des contraintes entre les coques de CdS et de ZnS et permet également de réduire les défauts cristallins d'interfaces et donc les pièges à porteurs de charges.

IV. Les agrégats de Quantum Dots

1. Introduction

Les nanocristaux peuvent être assemblés sous forme d'agrégats (superparticules compactes contenant des milliers de nanocristaux) par un processus d'auto-assemblage. Les agrégats forment une nouvelle classe de matériaux 3D nanostructurés et possèdent un large éventail d'applications dans les domaines du marquage biologique⁹⁹, de l'administration ciblée de médicaments et de la conversion d'énergie. Les agrégats de QDs suscitent un grand intérêt en raison de leurs propriétés collectives qui diffèrent de celles des nanocristaux qui les composent grâce à leur forte proximité. Cette architecture présente une suppression du clignotement¹⁰⁰ en comparaison avec des QDs en solution et permet une émission modulable en fonction des nanocristaux qui la constitue¹⁰¹ (lumière blanche par exemple).

En 1989, l'équipe de Bentzon¹⁰² a publié des images TEM de petits réseaux ordonnés de nanoparticules d'oxyde de fer. C'est sans doute le premier exemple de super-réseaux de nanocristaux artificiels. Depuis, un éventail de formes, de tailles et de compositions chimiques s'est considérablement développé^{103,104} permettant ainsi la modulation des propriétés optiques issues des interactions entre les nanoparticules contenues dans ces différentes structures. L'assemblage des

nanoparticules est régi par de nombreuses forces¹⁰⁵ comme par exemple des forces de Van der Waals, ou électrostatiques.

Il existe plusieurs voies de synthèse permettant la formation des agrégats comme l'auto-assemblage de nanocristaux formés *in situ*¹⁰⁶ où la structure secondaire (les agrégats) est formée dans le même milieu réactionnel et directement après les étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules. Par exemple, en faisant varier la concentration de ligands introduits dans le milieu réactionnel¹⁰⁷, il existe un juste équilibre entre l'agrégation des nanoparticules et la stabilisation des agrégats formés. Mais cette méthode ne peut être envisagée avec nos QDs car la suppression partielle des ligands de surface entraînerait des pièges de surface qui dégraderaient la fluorescence de nos objets.

Les agrégats peuvent également être synthétisés par un auto-assemblage de nanocristaux préformés. Cette méthode permet la modulation des propriétés des agrégats en fonction des nanocristaux choisis. L'introduction d'un mauvais solvant¹⁰⁸ dans une solution thermodynamiquement stable de nanocristaux hydrophobes permet l'obtention d'agrégats de taille contrôlée allant de 180 nm à 1000 nm. Une méthode développée par Li et al.¹³ que nous avons utilisé dans ce manuscrit, se base sur la méthode de microémulsion-évaporation de type « huile dans l'eau » (Figure 17).

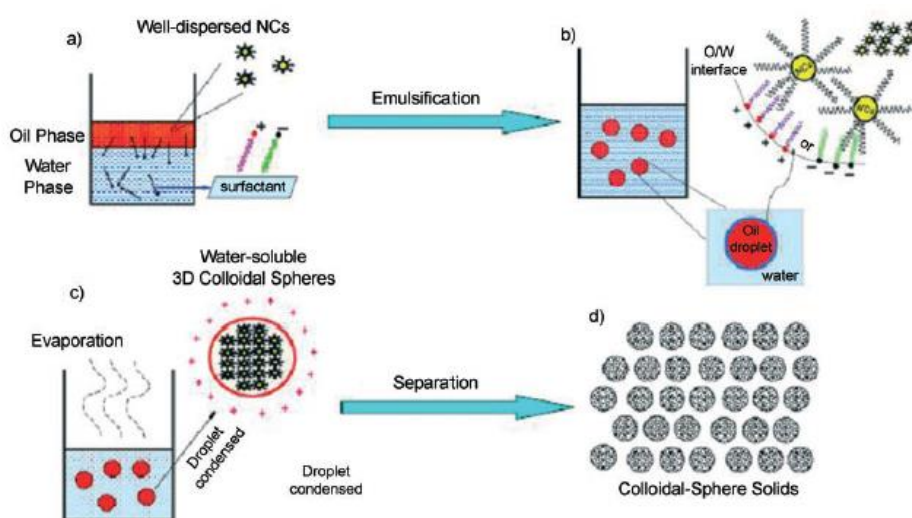


Figure 2-17 : Schéma du processus de microémulsion-évaporation. a. Solution contenant les nanocristaux dans la phase « huileuse » et le surfactant dans la phase aqueuse. b. Formation de la microémulsion, les gouttelettes contenant les nanocristaux sont stabilisées par le surfactant à l'interface huile/eau. c. Evaporation de la phase huileuse à une température spécifique pour débiter le processus d'assemblage des nanocristaux en sphères 3D colloïdales. d. Séparation des agrégats.¹³

Cette méthode nécessite l'utilisation de nanoparticules hydrophobes et repose sur l'émulsion d'un tensioactif aqueux et d'une phase organique, souvent un solvant apolaire, contenant les nanocristaux. Il est également possible de remplacer le surfactant par des polymères^{109,110,111} comportant différents groupes fonctionnels comme par exemple les amines ou les acides carboxyliques. Leur utilisation permet la synthèse de plusieurs géométries différentes^{112,113}. Lors de l'évaporation contrôlée de la phase organique, les nanocristaux se rassemblent et s'assemblent spontanément grâce à l'interaction hydrophobe de Van der Waals des ligands de surface. Les tensioactifs stabilisent les agrégats dans l'eau et la taille des agrégats peut être modulée en ajustant les paramètres de synthèse comme par exemple la méthode d'émulsion, la quantité de nanocristaux ou la concentration du surfactant.

2. Partie expérimentale

2.1. Les différents surfactants utilisés

Dans un premier temps, nous avons testé de synthétiser des agrégats avec l'utilisation d'un polymère bloc zwitterionique constitué de polysulfobetaine poly(3-((2-méthacryloxyéthyl)diméthylammonio)propane-1-sulfonate) (pSPE) et d'un bloc de méthacrylate de méthyle (MMA) (pSPE-*b*-MMA₂₅). Les monomères SPE possèdent à la fois une charge positive et une charge négative séparées par quelques atomes de carbone ce qui le rend globalement neutre et très hydrophile, et le bloc MMA est quant à lui hydrophobe. Ce polymère est très stable en milieu salin car l'effet entre les charges positives et négatives des zwitterions sont écrantées.

Le polymère est préparé par une réaction radicalaire contrôlée (RAFT). Dans un monocol sont ajoutés de 1 g de pSPE (28 µmol), 150 µL de MMA (1,4 mmol) dans 1,5 mL de trifluoroéthanol (TFE) et la réaction est initiée par l'ajout de 4,6 mg d'AIBN (28 µmol). Le mélange est dégazé sous vide puis est placé sous argon pendant un jour sous agitation. Le polymère est lavé trois fois à l'acétone puis est séché sous vide.

Les agrégats ont été préparés en utilisant différentes concentrations de ce polymère (10, 20, 30 et 40 mg/mL) par dissolution dans une solution de NaCl (9 g/L).

Dans un premier temps, 2,5 nmol de QDs sont lavés à l'éthanol puis redispersés dans 300 µL de chloroforme et sont ajoutés dans la solution saline contenant le polymère. L'émulsion est créée via le cisaillement du mélange grâce à une seringue puis est placée sous agitation dans un bain d'huile à 70°C pendant 30 minutes. La solution est centrifugée et lavée trois fois avec la solution de NaCl.

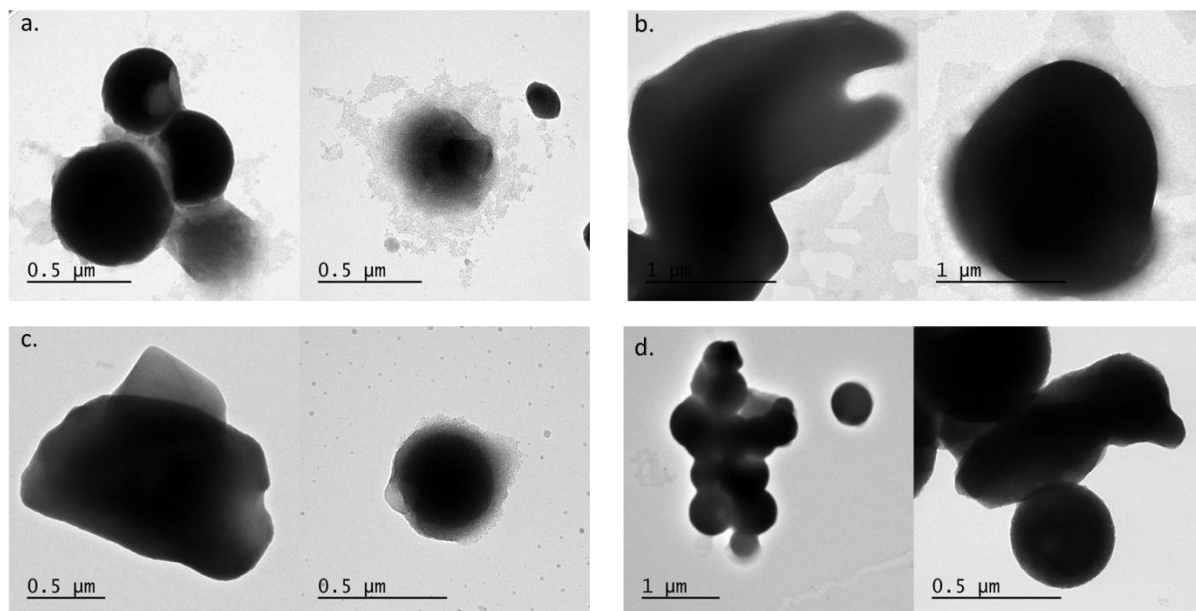


Figure 2-18: Images MET des échantillons préparés avec a. 10 mg/mL de pSPE-*b*-MMA₂₅, b. 20 mg/mL de pSPE-*b*-MMA₂₅, c. 30 mg/mL de pSPE-*b*-MMA₂₅, d. 40 mg/mL de pSPE-*b*-MMA₂₅.

Nous pouvons constater sur les images MET de la Figure 18 que les résultats obtenus par cette méthode ne sont pas concluants car la plupart des essais ont mené à l'obtention de « pseudo-agrégats », ainsi que de gros objets de formes aléatoires. Seul l'échantillon préparé avec la

concentration plus élevée en polymère (40 mg/mL) présente des agrégats sphériques mais également beaucoup de fusion entre eux.

Il est difficile d'obtenir une émulsion homogène et contrôlée avec l'utilisation du pSPE-*b*-MMA₂₅ car sa couverture de surface est moins bien contrôlée, de ce fait les agrégats obtenus sont majoritairement non sphériques et fusionnés.

Nous n'avons pas réussi à obtenir un échantillon qui présente à la fois des agrégats sphériques et une taille contrôlée c'est pourquoi nous avons décidé de remplacer le polymère par un surfactant moléculaire.

Les surfactants moléculaires, appelés également tensioactifs, sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'ils possèdent une tête polaire (qui interagit fortement avec l'eau) et une queue hydrophobe (favorable à la solubilité dans l'huile ou la phase apolaire). Ils permettent de stabiliser l'interface entre deux phases liquides en formant une couche moléculaire orientée plane ou courbe (Figure 19).

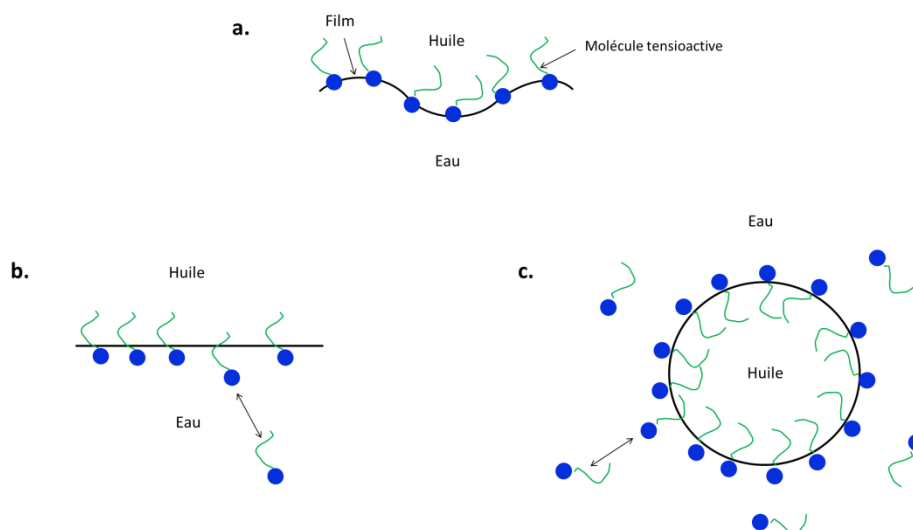


Figure 2-19 : a. Représentation schématique d'un film amorphique à une interface eau/huile. b. Film plan à une interface macroscopique. c. Film courbe à l'interface d'une gouttelette, micelle.

Les tensioactifs sont classés dans quatre catégories selon la nature de leur tête polaire. Il y a :

- Les tensioactifs anioniques : ils s'ionisent sous forme d'ions organiques chargés négativement dans la solution aqueuse. Par exemple : Les carboxylates ($-\text{COO}^-$) ou les sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) qui sont très utilisés en raison de leur faible coût.
- Les tensioactifs cationiques : ils sont chargés positivement en solution aqueuse comme les triméthylalkylammoniums ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)^3\text{X}^+$, avec $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) et les alkylpyridiniums.
- Les tensioactifs non-ioniques : ils ne sont pas chargés, les longueurs des groupes hydrophiles et hydrophobes peuvent être ajustées. Sont généralement utilisés une fonction organique polaire simple ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$) ou un polyéther d'éthylène glycol ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_m\text{H}$).
- Les tensioactifs amphotères : ils peuvent s'ioniser sous l'une des formes précédentes selon les conditions expérimentales comme les phospholipides.

Il est possible de prévoir le comportement du surfactant en comparant les fractions massiques des groupes hydrophiles et hydrophobes. La balance entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe de la molécule (HLB pour Hydrophilic-Lipophilic Balance^{114,115}) définit la propriété tensioactive. Les molécules hydrophobes possèdent des faibles HLB et favorise les micelles inverses (eau dans huile) et les molécules hydrophiles forment les micelles directes (huile dans eau).

Afin de choisir le surfactant adapté pour la formation contrôlée des agrégats de 200 nm de diamètre, nous en avons testé plusieurs appartenant à des familles différentes (Figure 20). Le Tween 20 est un surfactant non-ionique, le laurylsulfate de sodium (SDS) est anionique et le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB) est cationique.

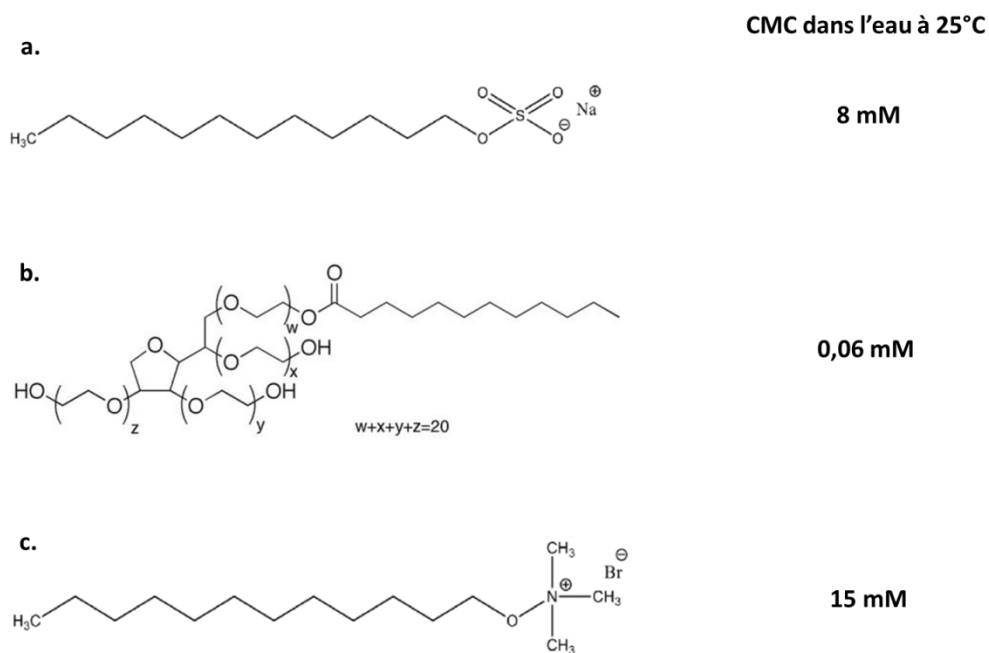


Figure 2-20 : Structure chimique des surfactants utilisés. a. SDS b. Tween 20 c. DTAB

Dans les solutions aqueuses, les propriétés physico-chimiques des surfactants dépendent de leur concentration. En dessous de la concentration micellaire critique (CMC), les surfactants se comportent comme des solutés et il n'y a pas d'organisation. Lorsque la CMC est atteinte, l'interface air/eau est saturée par le film plan de surfactant, il y a alors formation de micelles pour diminuer l'énergie interfaciale de la solution (Figure 19 b et c). Les têtes polaires sont orientées vers l'eau tandis que les queues hydrophobes pointent vers l'intérieur de la micelle. La CMC est considérée comme la concentration de saturation du surfactant non micellisé.

2.2. Formation des agrégats

Le protocole effectué pour former des agrégats avec ces trois surfactants est le suivant :

Dans un premier temps, 6 nmol de QDs sont précipités à l'éthanol puis redispersés dans 1 mL de chloroforme. La solution aqueuse contenant le surfactant (V= 3 mL) est ensuite ajoutée et nous nous sommes assurés d'être bien au-dessus de la CMC de chacun pour favoriser la formation de micelles et donc d'agrégats ($C_{\text{SDS}} = 0,108 \text{ M}$; $C_{\text{Tween20}} = 0,675 \text{ M}$; $C_{\text{DTAB}} = 0,129 \text{ M}$). Le mélange est agité vigoureusement grâce à un vortex pendant 30 secondes, puis est placé sous agitation dans un bain d'huile à 70°C pendant 10 minutes. La solution ainsi obtenue est centrifugée à 6000 g pendant 5 minutes, le culot est lavé deux fois à l'éthanol puis est redispersé dans un mélange éthanol/

polyvinylpyrrolidone (PVP). Le PVP est un polymère non-ionique et amphiphile qui va s'adsorber à la surface des agrégats pour les rendre plus stables colloïdalement grâce à des interactions stériques répulsives¹¹⁶.

La formation des agrégats est un procédé rapide. Dans un premier temps, une microémulsion de type huile dans l'eau est créée lors de l'agitation vigoureuse au vortex. Les QDs sont contenus à l'intérieur des gouttelettes de chloroforme stabilisées par le surfactant. L'évaporation du chloroforme initie le processus d'auto-assemblage. Quelques minutes suffisent pour obtenir les agrégats grâce à l'évaporation complète de la phase organique. Le principal moteur de la formation des agrégats est l'interaction solvophobe¹¹⁷. De ce fait, les agrégats adoptent une configuration pour laquelle l'énergie de surface est minimale, c'est-à-dire une sphère. Les QDs sont toujours recouverts de leurs ligands organiques hydrophobes qui sont interdigités avec les chaînes carbonées du tensioactif à la surface des agrégats. Cependant, le milieu qui sépare deux QDs au sein d'un agrégat est difficile à définir, il peut y avoir des molécules organiques ou de solvants résiduelles.

Nous constatons que l'arrangement des QDs dépend du surfactant utilisé (Figure 21). Les images TEM nous montrent un assemblage partiel des QDs en « pseudo-agrégats » sphériques avec l'utilisation du Tween 20. Le SDS donne de moins bons résultats car les QDs sont rassemblés sous forme d'amas. En revanche, l'utilisation du DTAB crée des agrégats compacts sphériques et de taille contrôlée (80 ± 17 nm) qui ont l'air pseudo-cristallisé. Le nombre de QDs au sein d'un agrégat est estimé à 740 et est calculé de la manière suivante :

$$N_{QDs/agrégats} = \frac{\text{Diamètre agrégat}^3}{\text{Diamètre QD}^3} \times \text{compacité} = \frac{80^3}{8^3} \times 0,74 = 740$$

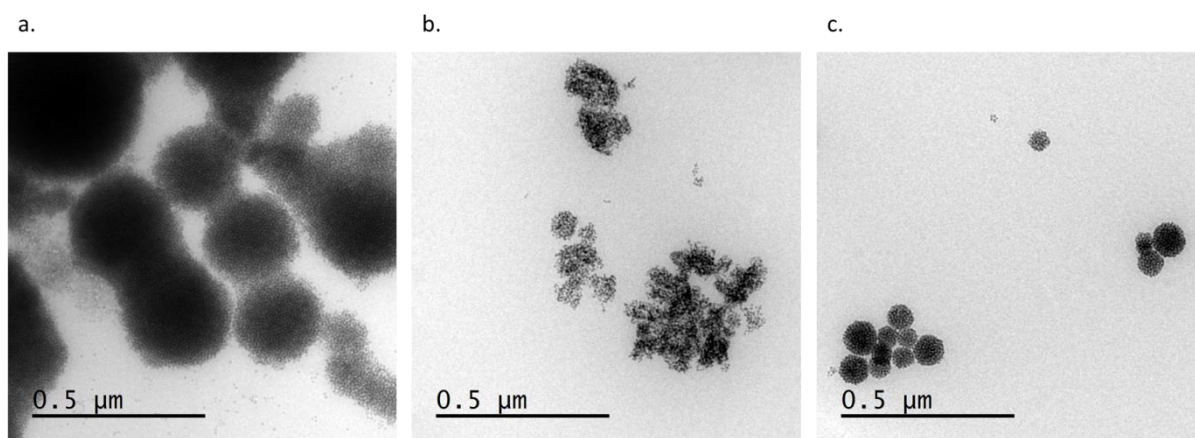


Figure 2-21 : Images MET des échantillons préparés avec le protocole d'émulsion-évaporation en présence de différents surfactants a. Tween 20 b. SDS c. DTAB

Au vue de ces résultats, l'utilisation d'un surfactant cationique, le DTAB, est nécessaire pour la formation d'agrégats de QDs. Pourtant dans la littérature, il est possible de synthétiser des agrégats compacts avec l'utilisation du Tween 20¹¹⁸ et du SDS¹¹⁹. Les paramètres expérimentaux utilisés pour ces deux surfactants ne sont donc pas optimisés. Il faudrait surement jouer sur le rapport surfactant/QDs, sur l'étape de formation des microémulsions (agitation vigoureuse plus longue que 30 secondes) et sur la vitesse d'évaporation du solvant¹²⁰ pour optimiser la formation d'agrégats avec le Tween 20 et le SDS.

Nous avons ensuite décidé de former des agrégats avec un autre surfactant cationique, le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) qui possède une chaîne carbonée plus longue (C_{16} contre C_{12} pour le DTAB). Sa CMC est de 1 mM dans l'eau. Le protocole de synthèse typique est le suivant :

Dans un premier temps, 4 nmol de QDs sont précipités à l'éthanol puis redispersés dans 250 μ L de chloroforme, puis 5 mL de solution aqueuse contenant le CTAB (3 mM) sont ensuite ajoutés. Après 30 secondes d'agitation vigoureuse sous vortex, le mélange est placé dans un bain d'huile à 80°C pendant 20 minutes. Les agrégats obtenus sont centrifugés à 6000 g pendant 5 minutes, le culot est lavé deux fois à l'éthanol puis est redispersé dans l'éthanol

Les agrégats obtenus avec ce surfactant possèdent un diamètre compris entre 200 nm et 600 nm avec les conditions expérimentales choisies. Les images MET de la Figure 22 montrent les résultats obtenus avec deux essais issus du même protocole de synthèse. Nous pouvons constater que l'utilisation de ce surfactant donne des résultats non reproductibles avec les conditions expérimentales sélectionnées. Nous pouvons obtenir soit, des agrégats sphériques et compacts (Figure 22a) avec quelques amas de QDs, soit, des agrégats dont le diamètre est tellement élevé qu'ils sont fissurés et vides à l'intérieur car leur surface n'est pas stable (Figure 22b). Les micelles alors formées contiennent un nombre insuffisant de QDs pour pouvoir remplir cet auto-assemblage. De plus, la polydispersité de ces échantillons est très élevée, ce qui posera problème lors de leur future fonctionnalisation.

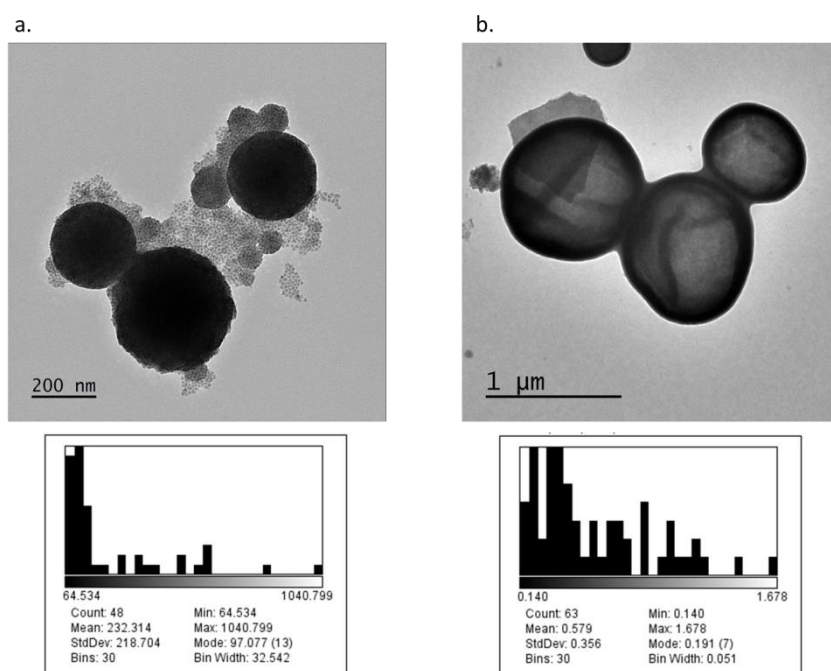


Figure 2-22 : Images MET d'agrégats obtenus avec le CTAB. Unité des histogrammes : a. en nanomètre et b. en micromètre.

Pour les essais avec le DTAB et le CTAB, le premier surnageant est coloré lors des centrifugations. L'observation au MET de ce surnageant nous indique la présence de QDs isolés ou d'agrégats de plus petites tailles (Figure 23). Les surnageants suivants sont incolores, la procédure de purification par centrifugation semble donc efficace.

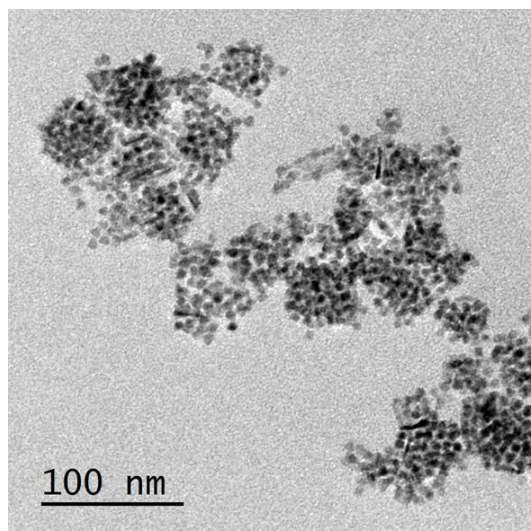


Figure 2-23 : Image MET du premier surnageant

Le spectre UV-visible (non représenté) nous indique que la perte de QDs est inférieure à 1 nmol.

Par la suite nous allons retenir le DTAB comme surfactant pour la formation des agrégats car les résultats obtenus sont plus reproductibles qu'avec le CTAB. Plusieurs paramètres de synthèse ont été modifiés pour comprendre l'ajustement de la taille et la cristallisation des agrégats.

2.3. L'importance de l'émulsion

Dans les mêmes conditions expérimentales décrites précédemment avec le DTAB, nous avons comparés deux méthodes pour créer les microémulsions entre la phase aqueuse et la phase organique : le vortex et les ultrasons.

La formation des agrégats nécessite en premier lieu de créer des micelles stables grâce à l'agitation vigoureuse de la solution. Si cette première étape n'est pas réussie, il est impossible d'obtenir des agrégats compacts. Il se forme alors des « pseudo-agrégats » comme sur la Figure 24b lors de l'utilisation des ultrasons où les QDs sont éloignés les uns des autres.

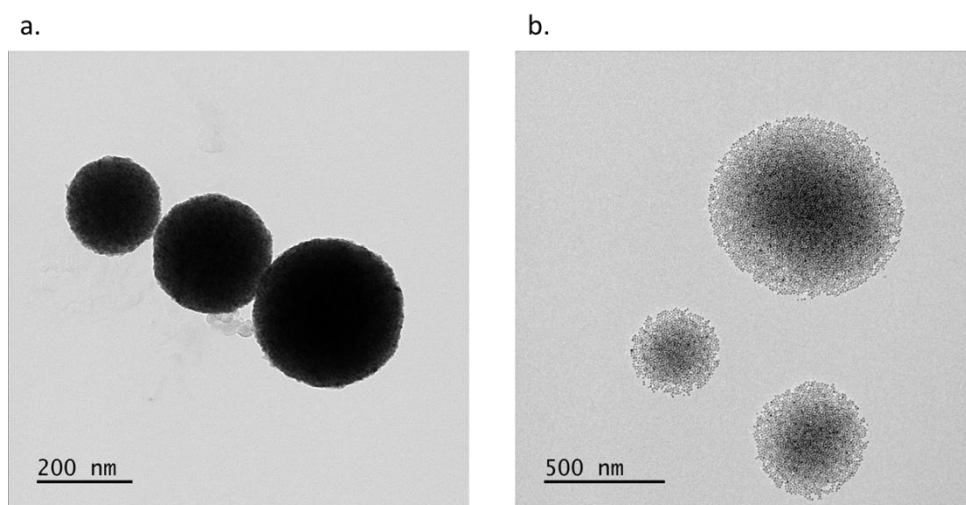


Figure 2-24 : Images MET des agrégats obtenus par émulsion sous a. vortex b. ultrasons

Ce manque de compacité pose problème pour envisager de futures fonctionnalisations de surface mais surtout vis-à-vis des propriétés optiques (interaction collective, brillance des QDs). Par la suite, nous avons seulement utilisé le vortex pendant 30 secondes comme voie de mélange.

2.4. L'influence du volume de chloroforme

Nous avons fait varier le ratio huile/eau en gardant constant le volume de la phase aqueuse et en faisant varier le volume de chloroforme.

Nous pouvons observer sur les images MET de la Figure 25, que les agrégats sont de moins en moins compacts plus le volume de chloroforme augmente. La quantité de QDs reste inchangée mais les gouttelettes formées lors du processus d'émulsion sont plus volumineuses car la taille des gouttelettes dépend du ratio huile/eau. Les QDs sont dans un premier temps éloignés les uns des autres avec 2 mL de chloroforme. Puis, les contours des agrégats sont moins bien définis avec 3 mL et 4 mL de chloroforme. Nous proposons deux hypothèses pour expliquer cette perte de compacité.

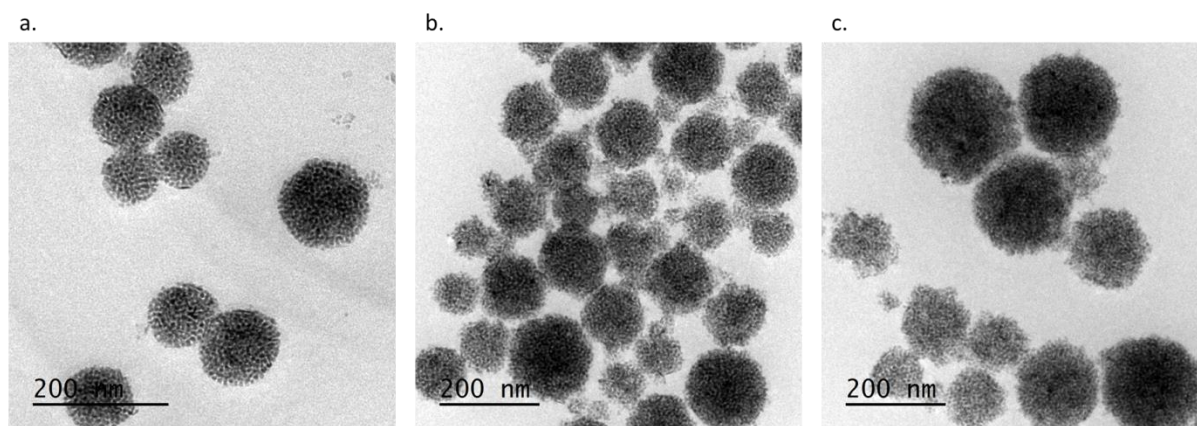


Figure 2-25 : Images MET d'agrégats synthétisés avec a. 2mL b. 3mL c. 4mL de chloroforme

Il se peut que l'évaporation du chloroforme n'ait pas été complète et dans ce cas les agrégats n'ont pas pu se cristalliser. Ou alors, que l'émulsion créée ne soit pas stable et de ce fait que le surfactant s'incorpore progressivement via ses parties hydrophobes à l'intérieur des agrégats.

2.5. L'influence du lot de QDs

Nous avons regardé l'influence du lot de QDs pour des conditions expérimentales identiques. Nous avons comparé les agrégats formés à partir des QDs issus des synthèses décrites précédemment, à savoir la synthèse SILAR, la croissance coque par coque et l'injection continue des précurseurs.

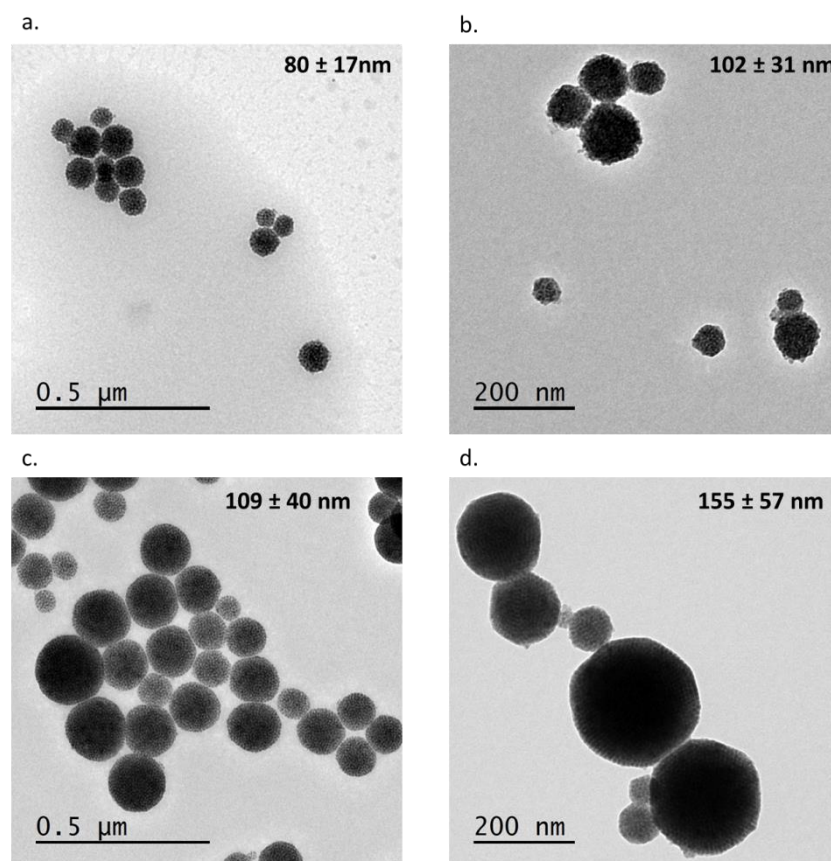


Figure 2-26 : Images MET des agrégats formés avec les mêmes conditions expérimentales pour les QDs issus de la synthèse a. SILAR b. Coque par coque c. Coque par coque sur les « gros » cœurs de CdSe d. Injection continue des précurseurs.

Nous pouvons observer d'après les images MET de la Figure 26 que la taille des agrégats dépend du lot de QDs utilisé. Les QDs issus de la synthèse SILAR donnent les plus petits agrégats (80 ± 17 nm). La taille des QDs est pourtant quasiment similaire pour chacune de ces synthèses (7 à 8 nm de diamètre). Cependant, la chimie de surface des QDs est propre à chaque synthèse utilisée. Nous pouvons constater que pour trois lots de QDs, tous les agrégats formés sont organisés (Figure 26a et c), voir cristallisés (Figure 26d). Un protocole optimisé pour un lot de QDs ne l'est pas forcément pour un autre. Pour chaque synthèse de QDs, il faut alors toujours effectuer plusieurs tests en amont (concentration en QDs et en surfactant) pour trouver les bons paramètres de synthèse menant à la formation d'agrégats compacts et organisés.

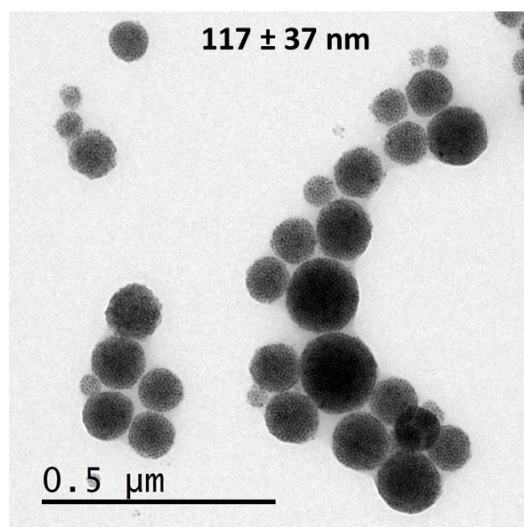


Figure 2-27 : Image MET des agrégats formés avec 12 nmol de QDs issus du protocole de synthèse coque par coque.

Par exemple, lorsque le nombre de mole des QDs issus de la synthèse coque par coque est doublé (12 nmol), des agrégats plus compacts et mieux organisés sont obtenus (Figure 27) comparé à l'image MET de la Figure 26b.

Nous pouvons constater que la cristallisation des agrégats dépend du lot de QDs et de l'ajustement des paramètres de synthèse.

2.6. L'influence du nombre de moles de QDs

Tous les paramètres de synthèse sont gardés inchangés sauf la quantité de QDs (6, 12 et 18 nmol). On peut observer que le nombre de QDs influe sur la taille finale des agrégats (Figure 28). En effet, plus le nombre de moles est important, plus le diamètre des agrégats augmente (109 nm pour 6 nmol de QDs contre 172 nm pour 18 nmol). Ceci peut s'expliquer par le fait que le volume des gouttelettes de chloroforme reste constant mais que la quantité de QDs augmente au sein de ces gouttelettes. En revanche, l'écart type en est impacté, il passe de 40 nm à 71 nm lorsque l'on triple la quantité des QDs.

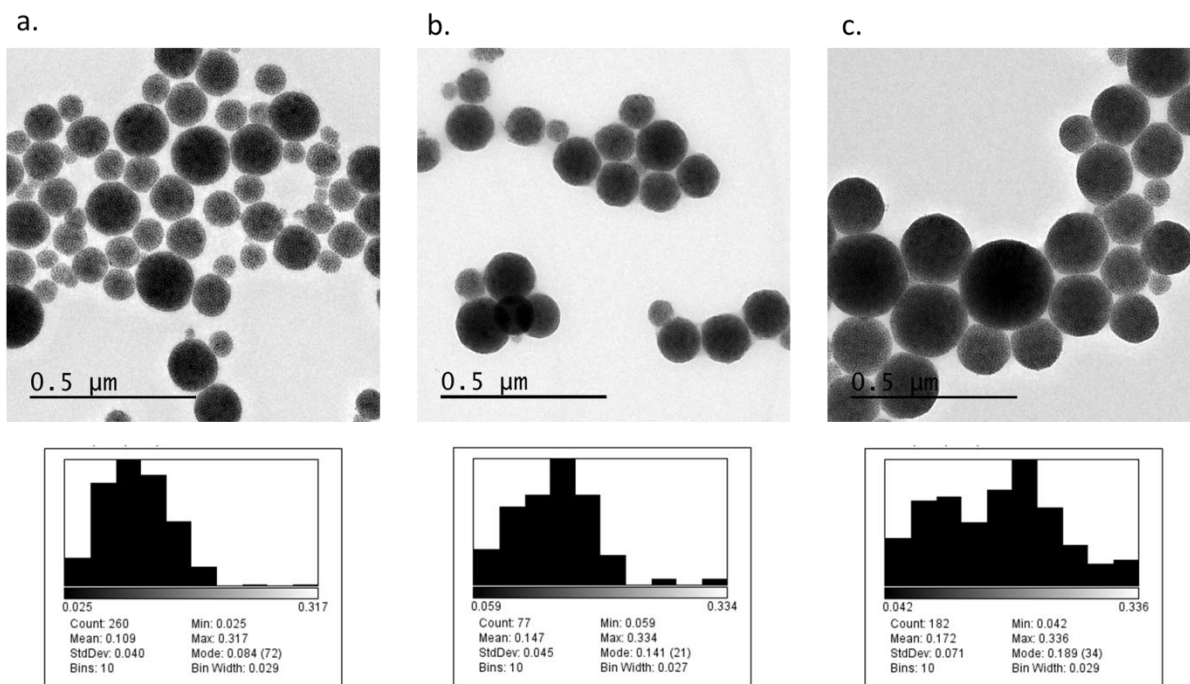


Figure 2-28 : Images MET des agrégats préparés avec a. 6nmol b. 12nmol c. 18nmol de QDs. Unité des histogrammes en micromètre

Il existe sur cette gamme une relation à peu près linéaire entre le nombre de moles des QDs et le volume des agrégats pour une même concentration en surfactant (Figure 29).

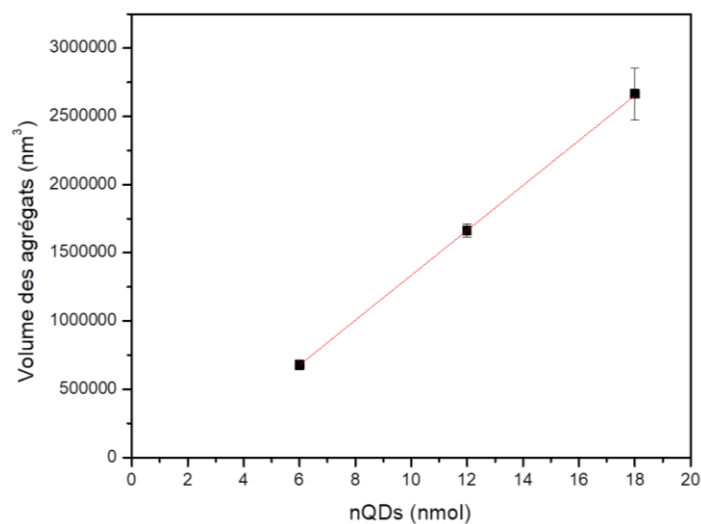


Figure 2-29 : Relation linéaire entre le volume des agrégats et le nombre de mole de QDs.

2.7. L'influence de la concentration en DTAB

Nous avons gardé les paramètres de synthèse identiques (6 nmol de QDs, 1 mL de chloroforme) et nous avons fait varier la concentration du surfactant contenu dans 1 mL de solution aqueuse.

Nous pouvons observer sur les images MET de la Figure 30 que plus la quantité de surfactant augmente et plus le diamètre des agrégats diminue. Les gouttelettes formées sont alors de plus en plus

petites (115 ± 25 nm pour DTAB 40 mg). Ceci peut s'expliquer par le fait que les petits agrégats exposent plus de surface à la phase aqueuse, ce qui nécessite une quantité plus importante en surfactant. Il est alors aisément possible de contrôler la taille des agrégats grâce à la quantité de surfactant. En diminuant cette quantité, des gouttelettes de taille plus importante, mais moins nombreuses sont obtenues (412 ± 193 nm pour DTAB 12 mg). En revanche, il devient de plus en plus difficile de contrôler la dispersité de l'échantillon. Notre cahier des charges imposait la synthèse d'agrégats de 200 nm de diamètre pour obtenir des effets collectifs plus importants, c'est pourquoi nous avons choisi par la suite de n'utiliser qu'une solution aqueuse de 1 mL DTAB à 20 mg.mL^{-1} (238 ± 65 nm).

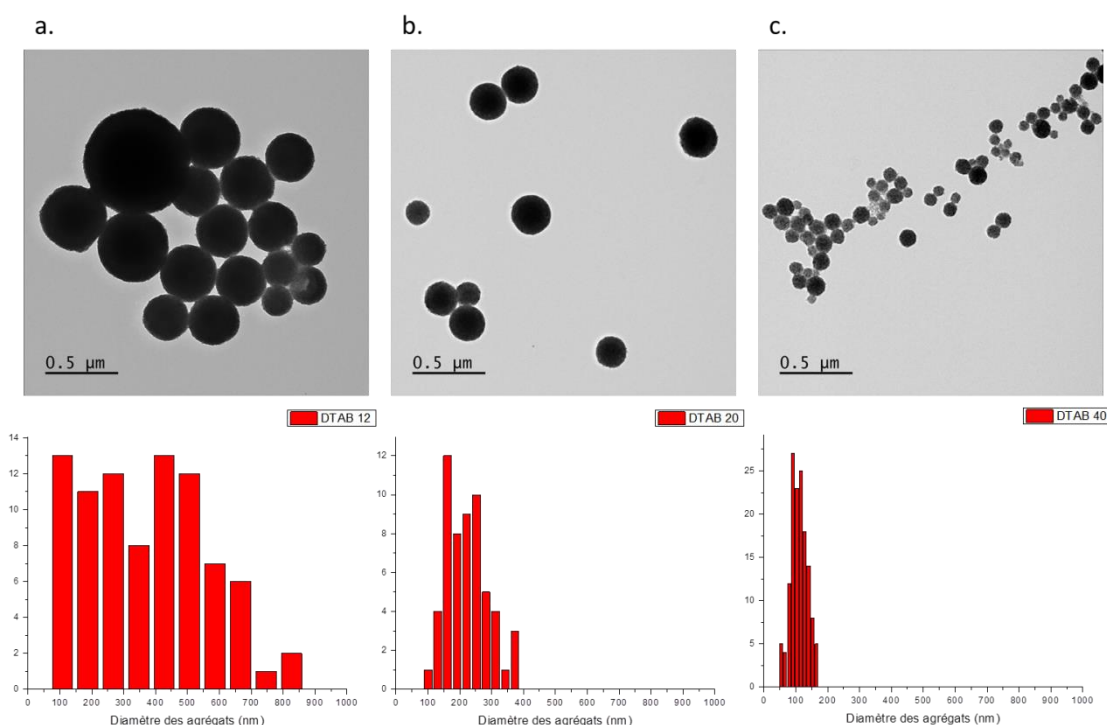


Figure 2-30 : Images MET des échantillons préparés avec différentes concentration en DTAB a. 12 mg.mL^{-1} b. 20 mg.mL^{-1} c. 40 mg.mL^{-1}

Il existe une relation globalement linéaire entre le diamètre des agrégats (rapport surface/volume) et l'inverse de la concentration du surfactant (Figure 31) car le volume total des gouttelettes de chloroforme est constant et que la surface totale des gouttelettes stabilisées correspond à la quantité de surfactant utilisée.

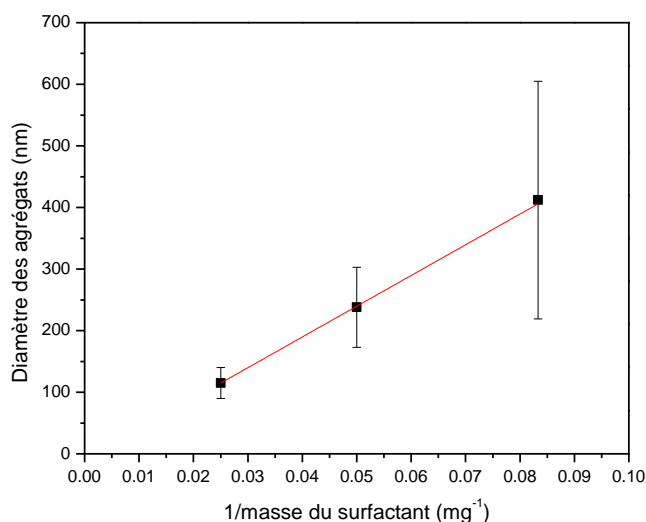


Figure 2-31 : Relation linéaire entre la quantité de surfactant et le diamètre des agrégats.

Grâce à un travail d'investigation, nous avons réussi à synthétiser des agrégats de QDs de taille relativement contrôlée par la méthode de la microémulsion-évaporation de type « huile dans l'eau »¹³. Nous avons vu que la compacité des agrégats dépend de la manière dont l'émulsion est réalisée, du ratio huile/eau, du nombre de moles de QDs. Cette étude a permis d'optimiser l'auto-assemblage des QDs sous forme compact et ordonné ce qui va permettre l'étude de leurs propriétés optiques.

V. Propriétés optiques des agrégats

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés optiques des agrégats obtenus. Quelle est la dynamique d'émission de ces nouveaux objets ? Existe-t-il des interactions entre les QDs voisins au sein d'un même agrégat ?

Il est nécessaire de caractériser optiquement ces objets pour comprendre par la suite l'influence du plasmon (engendré par la coque d'or) sur les propriétés d'émission des QDs.

1. Diminution du scintillement

La fluorescence des QDs fluctue entre un état brillant et un état gris-noir, c'est ce que l'on appelle le scintillement¹²¹. Les mesures de suivi d'intensité de fluorescence dans le temps sur des agrégats individuels ont été effectuées par nos partenaires de l'ANR GYN, l'équipe du GeMac (Versailles).

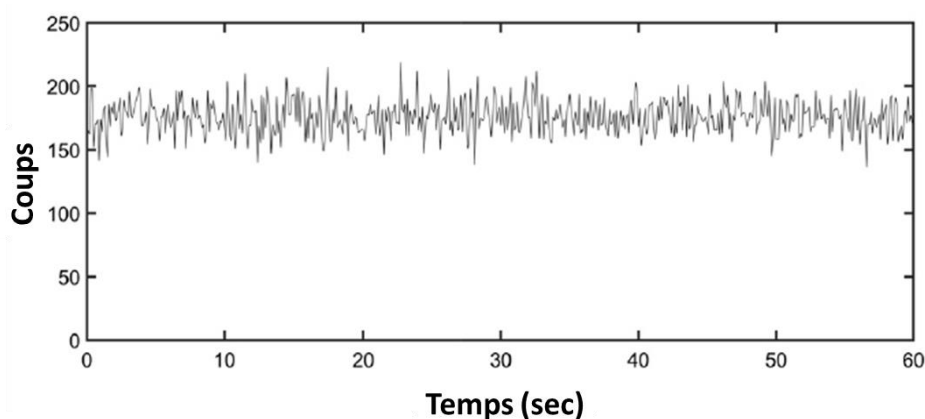


Figure 2-32 : Trace d'intensité d'un agrégat unique sur une lame de verre à température ambiante¹⁰⁰.

Nous constatons d'après la Figure 32 que lorsque ces QDs sont assemblés sous forme d'agrégats compacts, il n'y a plus ce phénomène de scintillement et l'émission est stable au cours du temps¹⁰⁰. En effet, l'émission est moyennée sur plusieurs centaines ou milliers de QDs ce qui diminue fortement l'amplitude de ces fluctuations.

2. Transfert d'énergie de type Förster (FRET) entre QDs voisins

2.1. Mesures de déclin de fluorescence des agrégats

Le temps de vie de fluorescence nous indique le temps nécessaire que met le QD pour quitter l'état excité. Afin de comprendre les propriétés optiques des agrégats de QDs, nous avons donc comparé les déclin des QDs et des agrégats en solution. Les mesures en solution sont filtrées en longueur d'onde (au maximum d'émission des QDs) et effectuées avec un spectrophotomètre Edinburgh (F900) puis sur particule unique grâce à nos collaborateurs du GeMac.

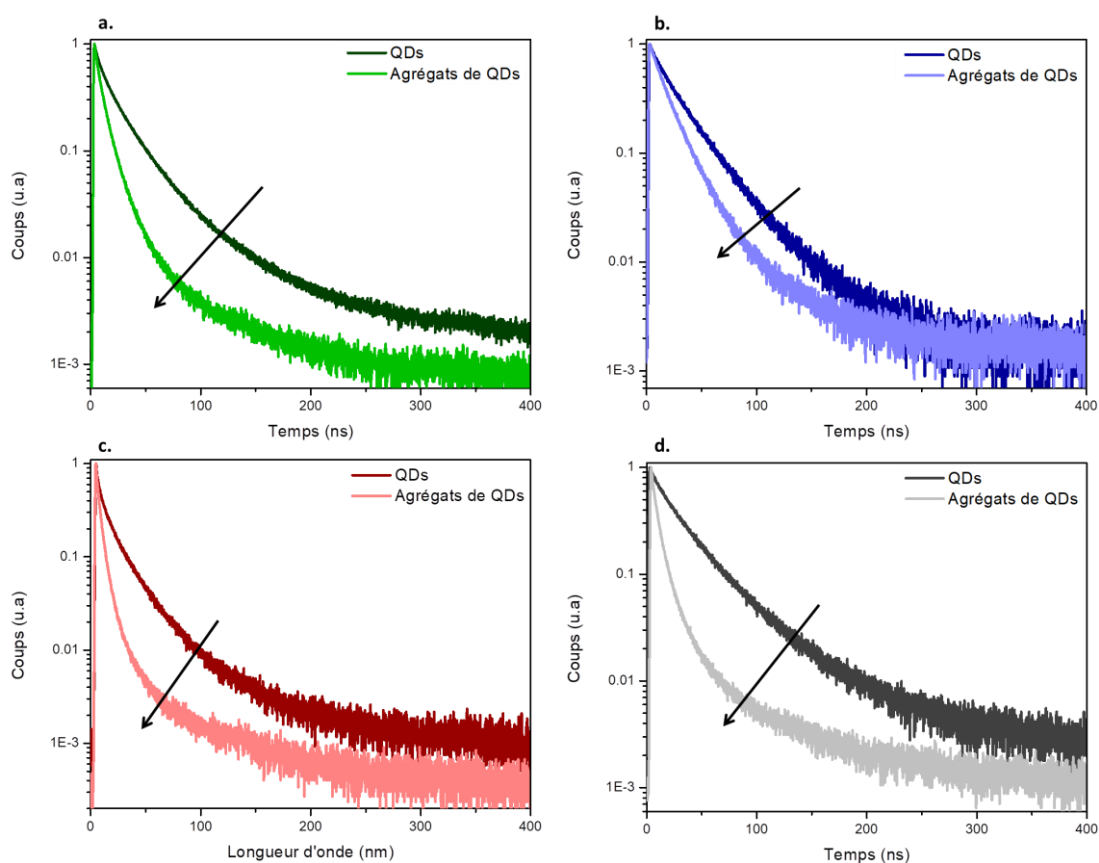


Figure 2-33 : Comparaison des déclin de fluorescence entre les QDs et les agrégats en solution issus de la synthèse a. SILAR b. Coque par coque c. Coque par coque sur les "gros" cœurs de CdSe d. Injection continue des précurseurs.

La Figure 33 représente les mesures de déclin de fluorescence (effectuées en solution) de chaque lot de QDs ainsi que de leurs agrégats. Nous pouvons observer que dans chaque cas il y a une forte accélération du déclin des agrégats par rapport à celui des QDs. Les déclin de fluorescence mesurés pour les QDs et les agrégats correspondants sont présentés dans le Tableau 2.

	A	B	C	D
QDs	20 ns	26 ns	12 ns	30 ns
agrégats	10 ns	19 ns	4 ns	9 ns

Tableau 2 : Comparaison des mesures des déclin entre les QDs et les agrégats, les QDs utilisés sont issus de la synthèse A. SILAR B. Coque par coque C. Coque par coque sur « gros » cœur de CdSe D. Injection continue de précurseurs.

Nous observons notamment que les QDs multicoques de l'échantillon C possèdent un déclin de fluorescence anormalement accéléré. Plusieurs mécanismes peuvent être évoqués pour expliquer cette accélération du déclin de population de l'état excité. D'une part, de nouveaux canaux non radiatifs peuvent être introduits lors de la formation des agrégats, à cause par exemple des contraintes apportées sur les ligands de surface, ou à l'infiltration d'eau dans les agrégats, qui conduisent à une moins bonne passivation de surface. D'autre part, l'environnement diélectrique des QDs est modifié, notamment par le changement de constante diélectrique de l'environnement (typiquement 3.4 dans l'hexane et 6.3 dans le CdS). Ceci devrait conduire à une accélération du déclin radiatif. On s'attend à ce que les deux effets varient en fonction de la compacité des assemblages. Ceci expliquerait que pour certains agrégats, la formation des agrégats conduise à une diminution importante du rendement quantique de fluorescence (20% au final). Dans d'autres cas, le rendement est quasiment inchangé (50% au final) alors que le déclin est accéléré, ce qui suggère plutôt un effet radiatif.

2.2. Transfert d'énergie de type Förster

Pour expliquer en partie cette accélération du déclin lorsque les QDs sont assemblés sous forme d'agrégats, il est primordial de tenir compte des interactions à très courte portée entre les QDs. Lorsque deux émetteurs sont distants de seulement quelques nanomètres, les interactions dipôle-dipôle ne sont plus négligeables. Il se produit un transfert d'énergie non-radiatif entre un donneur et un accepteur, appelé transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET). Ce processus est extrêmement sensible à la distance qui sépare deux QDs voisins et est rendu possible par le chevauchement du spectre d'absorption du donneur avec le spectre d'émission de l'accepteur. Nous avons alors tracé les spectres d'absorption et d'émission des différents lots de QDs synthétisés (Figure 34) et nous observons qu'ils se chevauchent tous. Ceci remplit donc la première condition du FRET.

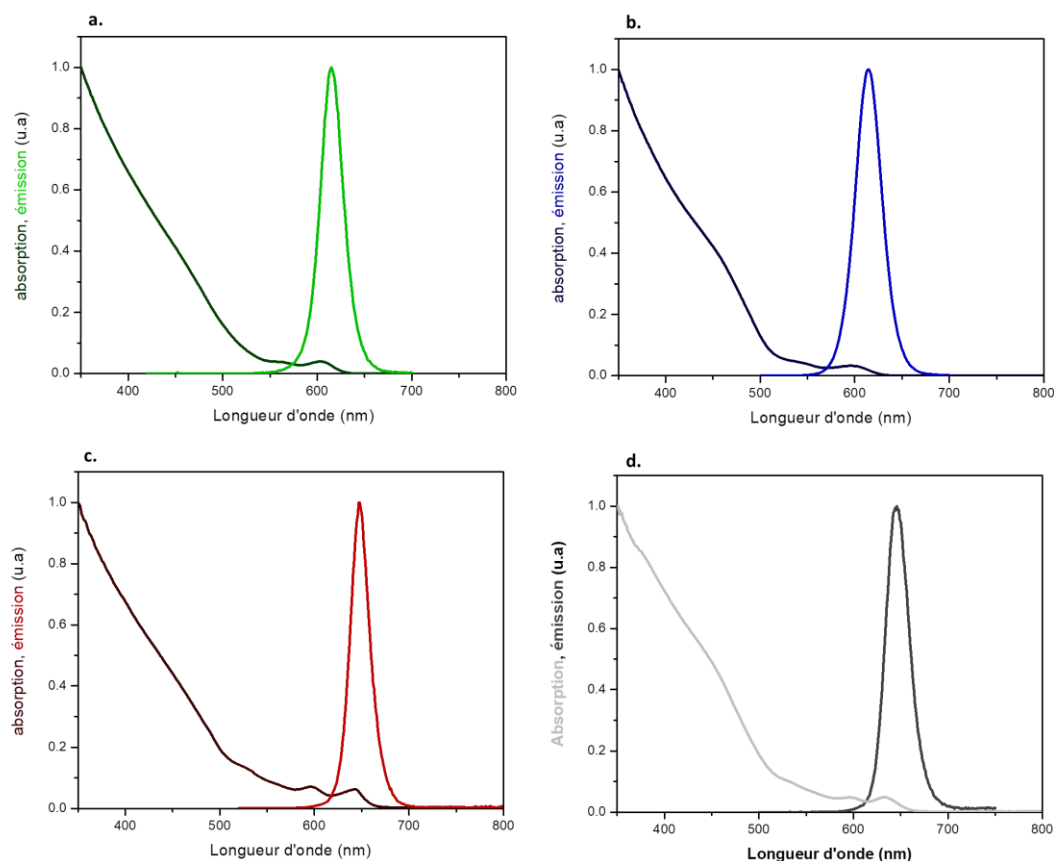


Figure 2-34 : Recouvrement des spectres d'absorption et d'émission des QDs a. SILAR b. Coque par coque c. Coque par coque sur les "gros" cœurs de CdSe d. Injection continue des précurseurs

Le QD donneur possède un état d'excitation de plus haute énergie que le QD accepteur. De ce fait, les QDs qui émettent plus dans le bleu (petits QDs) vont transférer leur excitation aux plus proches voisins de QDs qui émettent plus dans le rouge (gros QDs). Ce transfert d'énergie est non-radiatif du point de vue du donneur car il peut transférer son énergie à l'accepteur sans émettre de photon. Le FRET entre alors en compétition avec les autres canaux de désexcitation. Cependant, au niveau de l'échantillon, les agrégats sont constitués de plusieurs milliers de QDs, ce qui implique plusieurs milliers de donneurs et d'accepteurs. En sachant que le FRET ne s'effectue qu'entre les plus proches voisins, il ne correspond plus à des pertes non-radiatives mais plutôt à une « redistribution » d'énergie via les émetteurs excités qui vont transférer leur énergie aux autres QDs voisins. La contribution des QDs accepteurs dans l'émission lumineuse collectée augmente.

Afin de mieux évaluer théoriquement l'efficacité du FRET entre les QDs dans les agrégats, nous avons besoin de connaître la distance entre les QDs voisins. Nous avons donc effectué des mesures de diffusion de rayon X aux petits angles (SAXS) au CEA (Saclay) grâce à Olivier Taché (CEA) (Figure 35), sur deux échantillons d'agrégats issus des lots de QDs « coque par coque » et « injections continues de précurseurs ». Cette mesure étudie les propriétés structurales des nanomatériaux sur une échelle allant de 1 nm à 100 nm. Les photons interagissent avec les électrons et renseignent sur les fluctuations des densités électroniques dans la matière. Le montage expérimental est constitué d'un faisceau monochromatique (17 keV, détecteurs 2D). Ces mesures nous renseignent sur la distance entre chaque QDs voisins au sein du même agrégat grâce à la relation suivante : $d = 2\pi/q$. Nous considérons que chaque QD est entouré par 12 voisins car nous supposons un assemblage compact au sein des agrégats.

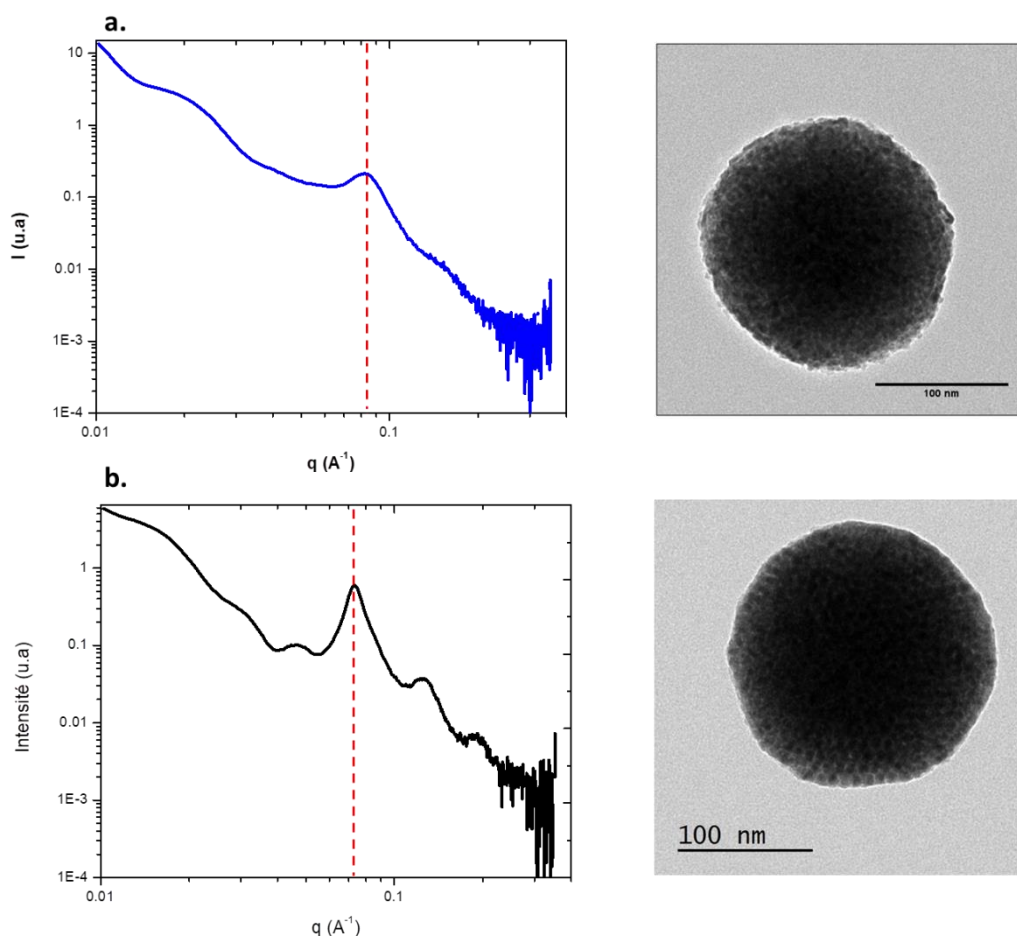


Figure 2-35 : Mesures SAXS effectuées sur les agrégats ainsi que l'image MET correspondantes issus du lot a. des QDs coque par coque b. des QDs par injection continue des précurseurs.

Pour les agrégats arrangés aléatoirement nous pouvons observer un pic du facteur de structure à $q = 0,08 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure 35a). Ceci correspond à une distance centre-à-centre de $d = 7,6 \text{ nm}$. En tenant compte du diamètre des QDs, la distance entre les bords des QDs au sein des agrégats de $0,6 \text{ nm}$. Cette très faible distance est en accord avec l'interdigitation des ligands organiques des QDs voisins entre eux et confirme la compacité des structures obtenues malgré un arrangement aléatoire.

Le diffractogramme du second échantillon présente plusieurs pics très bien définies du facteur de structure, dont le principal se trouve à $q = 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure 35b). La distance entre les bords des QDs voisins est de $0,9 \text{ nm}$ ($d = 8,6 \text{ nm}$), ce qui est également très faible. Cette forte proximité des QDs au sein des agrégats nous confirme la possibilité d'un transfert d'énergie de type FRET.

Pour mettre en évidence l'effet de l'agrégation des QDs, nos collaborateurs du GeMac ont comparé les mesures de déclin de fluorescence filtrés en longueurs d'onde entre les QDs en solution et des agrégats uniques déposés sur lame de verre (Figure 36). Ces mesures ont été effectuées sur le lot de QDs coque par coque.

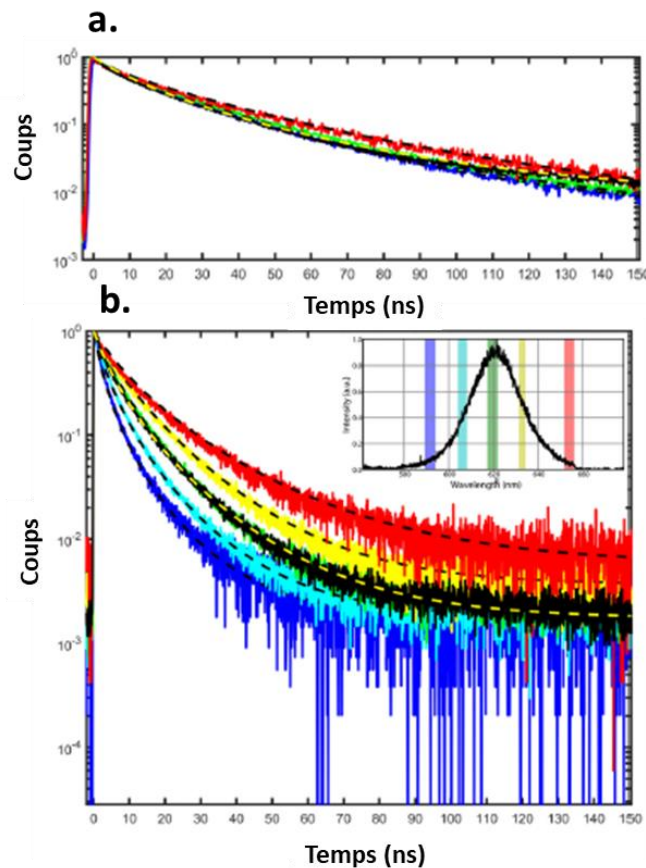


Figure 2-36 : Déclins de fluorescence filtrés en longueurs d'ondes a. Des QDs en solution (bleu : 605nm, vert : 620 nm, rouge : 637nm, noir : toute la solution) b. D'agrégat unique (bleu : 590nm, cyan : 605nm, vert : 619nm, jaune : 633nm, rouge : 647nm)¹⁰⁰

La solution de QDs est très diluée, de ce fait ils sont considérés comme indépendants et aucun transfert de type FRET n'est rendu possible. Les déclins de fluorescence obtenus sont très similaires. En revanche, la sélection de la longueur d'onde modifie sensiblement la forme du déclin dans le cas des agrégats. Si l'on prend les deux longueurs d'ondes correspondantes aux extrémités du spectre d'émission (590 nm et 647 nm), nous pouvons remarquer que le déclin de fluorescence est d'autant plus accéléré que la longueur d'onde est courte. Les QDs bleus émettent plus rapidement que les QDs rouges. Le FRET contribue fortement à la modification du taux de déclin de fluorescence. L'émission provenant des QDs bleus se désexcitent efficacement par l'intermédiaire de ce transfert au profit des QDs rouges voisins. Cependant, même les QDs rouges sont accélérés. Comme discuté plus haut, ceci peut être dû à une moins bonne passivation de surface (effets non-radiatifs) ou à une modification de l'environnement diélectrique (effets radiatifs).

2.3. Analyse théorique

Le temps de vie de fluorescence est donné par la relation suivante : $\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{(k_R + \sum k_{NR})}$ avec k_R et k_{NR} les taux d'émission radiative et non-radiative de l'émetteur fluorescent. Grâce aux courbes de déclins (Figure 36) on peut calculer le taux moyen du déclin de fluorescence $\langle \tau \rangle$:

$$\langle \tau \rangle = \int \frac{I(t)}{I_0} dt$$

Lorsque les QDs sont assemblés sous forme d'agrégats il faut prendre en compte le FRET dans les taux d'émission.

Nous avons vu précédemment que pour les QDs en solution, il n'y a pas de variations du déclin de fluorescence en fonction de la sélection en longueur d'onde. Les taux d'émission radiative et non-radiative des QDs sont indépendants de la solution et sont assimilés à une constante, de ce fait la variation du taux d'émission des QDs en fonction de la longueur d'onde au sein des agrégats est égale à celle du FRET.

$$k(\lambda) = k_{FRET}(\lambda) + k_R + k_{NR}$$

La mesure expérimentale du FRET correspond à la détermination de l'efficacité du transfert qui se définit comme le rendement quantique du phénomène de transfert d'énergie. Elle correspond au nombre de QDs qui se désexcitent par transfert d'énergie sur le nombre total de QDs excités. Les QDs les plus bleus (par exemple à 605 nm) transfèrent leur énergie aux QDs rouges voisins (par exemple à 640 nm) mais ces derniers n'ont pas d'accepteurs plus rouges, donc on peut considérer en première approximation que leur efficacité de transfert d'énergie est nulle. L'efficacité du FRET (E_{FRET}) des QDs à 605 nm est alors donnée par les relations suivantes :

$$k_{FRET}^{605\text{ nm}} = k^{605\text{ nm}} - k^{640\text{ nm}} \text{ (avec } k^{640\text{ nm}} = k_R + k_{NR})$$

$$\text{et : } E_{FRET}^{605\text{ nm}} = \frac{k_{FRET}^{605\text{ nm}}}{k^{605\text{ nm}}}$$

Pour comparer nos mesures expérimentales avec une prédiction théorique, nous avons calculé l'efficacité de FRET pour un QD donneur émettant à une longueur d'onde particulière et entouré d'un seul ou de 12 voisins accepteurs (Figure 37).

Pour cela, nous avons considéré le spectre d'absorption des QDs voisins comme étant une moyenne égale à celui des QDs en solution et nous avons modélisé le spectre d'émission des donneurs individuels comme une gaussienne avec une largeur à mi-hauteur de 25 nm. L'indice effectif (n) vu par les QDs au sein des agrégats est de 1,4 et le rendement quantique (QY) des QDs est de 50%. Le rayon de Förster R_0 correspond à la distance centre à centre entre deux QDs (un donneur et un accepteur) pour laquelle l'efficacité de transfert est de 50% :

$$R_0 = 0,0211 \times \left[J(\lambda) \times QY_{QDs} \times \frac{2}{3} \times n^4 \right]^{\frac{1}{6}}$$

Avec $J(\lambda)$ l'intégrale de recouvrement entre les spectres d'émission du donneur et d'absorption des accepteurs qui permet la quantification du FRET d'un QD. La valeur de R_0 dépend donc de la longueur d'onde d'émission centrale de chaque QD individuel. L'efficacité de transfert théorique est alors $E_{FRET} = \frac{1}{1+(r/R_0)^6}$, où r est la distance QD-QD centre à centre, obtenue par les mesures SAXS.

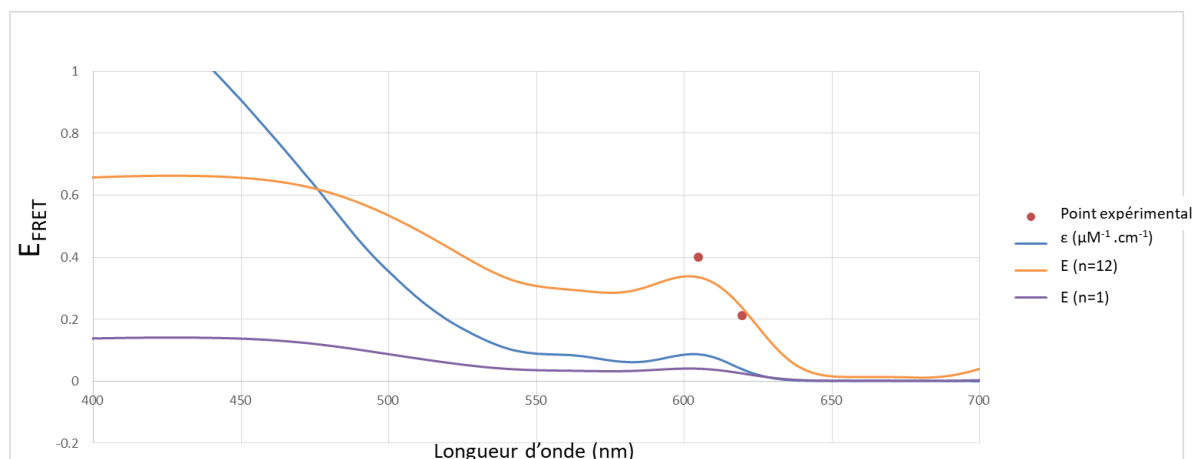


Figure 2-37 : Graphique représentant le spectre d'absorption des QDs (courbe bleue), l'efficacité FRET pour un QD donneur possédant un seul voisin (courbe violette) et un QD donneur possédant 12 proches voisins (courbe orange). Les points rouges représentent les mesures expérimentales de l'efficacité FRET à 605 nm et 620 nm.

Nous pouvons constater que les valeurs d'efficacités du transfert d'énergie mesurées à 605 nm et 620 nm (points rouge) sont comparables à la courbe de l'efficacité théorique du transfert d'énergie pour 12 voisins accepteurs (courbe orange). La valeur de FRET mesurée correspond alors au transfert d'énergie entre un QD donneur et 12 voisins (les plus proches) accepteurs.

2.4. Décalage vers le rouge de l'émission

Lorsque l'on compare les spectres d'émission des QDs avec les spectres des agrégats formés (Figure 38), on peut observer que pour chaque lot de QDs il y a un décalage vers le rouge des propriétés optiques lorsqu'ils sont sous forme d'agrégats¹²² (on passe de 615 nm à 620 nm pour les QDs SILAR). Il est de 5 nm pour les lots de QDs constitués de cœurs « classiques » de CdSe. En revanche pour les lots possédant les « gros » cœurs de CdSe, il est faiblement perceptible, seulement 1 à 2 nm.

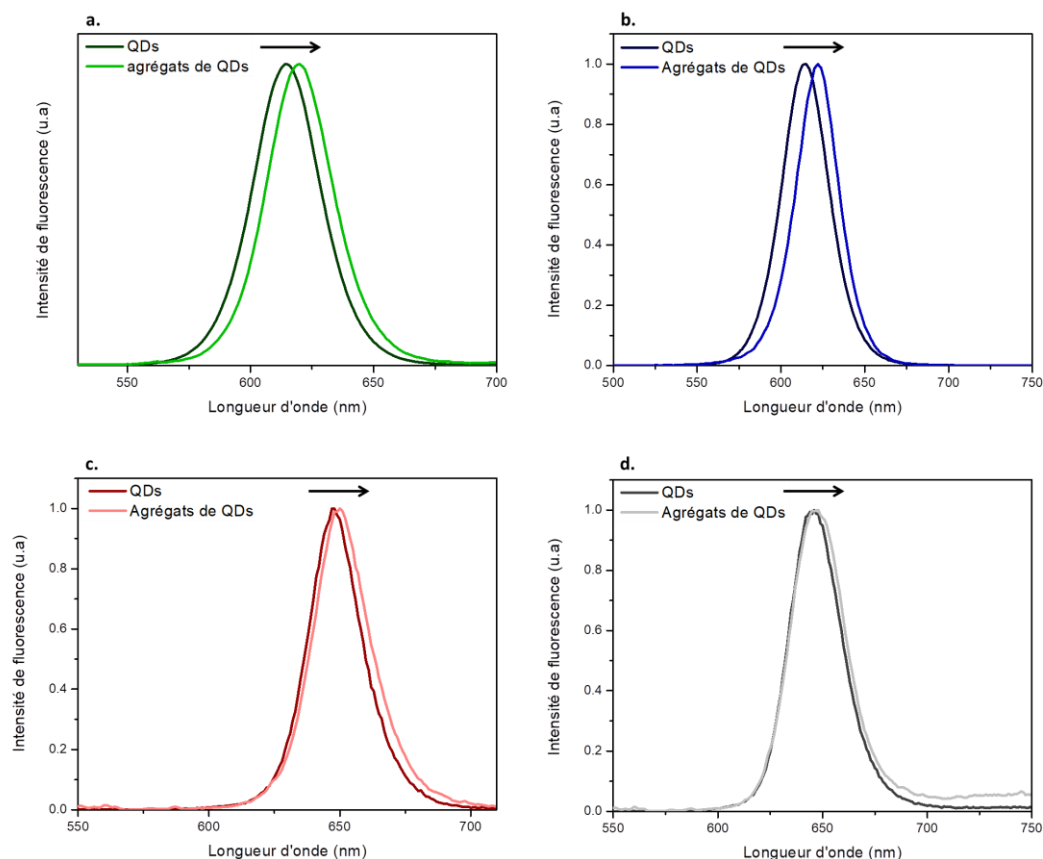


Figure 2-38 : Spectres d'émission des QDs et des agrégats issus de la synthèse a. SILAR b. Coque par coque c. Coque par coque sur les "gros" cœurs de CdSe d. Injection continue des précurseurs.

Ce décalage vers le rouge est attribué au fait qu'il y ait un transfert d'énergie des petits QDs bleus vers les gros QDs rouge. La population de QDs (bleue) initialement excitée se redistribue vers les QDs de plus hautes longueurs d'onde et de ce fait induit un décalage de la fluorescence vers le rouge. Ceci constitue la seconde preuve de mise en évidence du FRET.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons décrit les nanocristaux de semi-conducteurs colloïdaux. Le protocole des cœurs de CdSe peut contrôler la taille des nanocristaux soit en contrôlant le temps de la réaction, soit en variant la quantité de précurseurs à injecter. Les cœurs synthétisés sont de structure zinc-blende. Grâce à l'utilisation de « gros » cœurs de CdSe, nous avons vu qu'il était possible de décaler les propriétés optiques vers le rouge. Pour accroître la robustesse des nanocristaux, nous avons synthétisé des structures cœur/ multicoques de CdSe/CdS/ZnS (quasi-type II). Cela permet d'obtenir une fluorescence stable et une excellente résistance au photoblanchiment. Nous avons étudié trois synthèses de nanocristaux multicoques à savoir, la SILAR, la coque par coque et l'injection continue de précurseurs. Ces trois synthèses donnent des QDs dont le diamètre est compris entre 7 à 8 nm. L'ajout de la coque de CdS modifie la structure excitonique et décale les propriétés optiques vers le rouge. La coque de ZnS peut dans certains cas les décaler vers le bleu soit par son inter-diffusion à l'intérieur de CdS, soit à cause de la pression interne des QDs. Le fait d'utiliser un alliage de

cadmium et de zinc (CdZnS) augmente le rendement quantique, car il permet l'adaptation des contraintes entre les coques de CdS et de ZnS et peut réduire les défauts cristallins d'interfaces et donc les pièges à porteurs de charges.

Nous avons ensuite assemblé ces QDs sous forme d'agrégats sphériques grâce à la méthode d'émulsion-évaporation. Nous avons vu que la compacité des agrégats dépend du surfactant, de la manière dont l'émulsion est réalisée, du ratio solvant hydrophobe/eau et du nombre de moles ainsi que du lot de QDs. Il est possible de moduler la taille des agrégats en faisant varier soit le nombre de moles de QDs, soit la concentration en surfactant. Plus la concentration du surfactant est élevée et plus les agrégats formés sont petits, en revanche plus le nombre de moles de QDs est important, plus les agrégats formés sont grands.

Nous avons ensuite étudié les propriétés optiques de ces structures. Nous avons observé que l'émission des agrégats de QDs ne présente pas de fluctuation d'intensité dans le temps, grâce au moyennage de l'intensité des nombreux QDs les composant. Nous avons mis en évidence le transfert d'énergie de type Förster entre QDs voisins permis d'une part, par le recouvrement des spectres d'absorption et d'émission des donneurs et des accepteurs et d'autre part, par la forte proximité des QDs au sein d'un agrégat (vérifiée par les mesures SAXS). L'intensité du donneur est réduite et la fluorescence de l'accepteur augmente en raison du taux d'excitation plus élevé induit par le FRET. Le décalage vers le rouge du spectre d'émission résulte du transfert d'énergie des QDs bleus vers les rouges. Enfin, l'attribution des phénomènes observés est confirmée par une analyse théorique quantitative de l'efficacité du transfert d'énergie à l'intérieur des agrégats en fonction de la longueur d'onde des QDs donneurs.

Chapitre 3 : ENCAPSULATION DES AGREGATS DANS LA SILICE PUIS DANS L'OR

Nous avons vu précédemment qu'il était possible de synthétiser des agrégats de QDs de taille contrôlée. Ce chapitre a pour but de montrer toutes les étapes de synthèses mises en jeu pour obtenir des coques d'or individuelles, lisses et homogène sur nos agrégats.

Nous avons vu dans le chapitre introductif que la distance entre l'or et un émetteur fluorescent avait une grande influence sur les propriétés optiques de ce dernier⁵⁷. En effet, la proximité de l'or avec un émetteur fluorescent modifie les processus radiatifs et non-radiatifs de fluorescence de l'émetteur. Il existe une distance minimale (5 nm) à partir de laquelle le taux non-radiatif sera prépondérant et entraînera alors le quenching de fluorescence de l'émetteur. Il est possible de supprimer cet effet en utilisant une couche intermédiaire entre l'or et les émetteurs fluorescents¹². De plus, dans la littérature les coques d'or sont très souvent synthétisées sur des matériaux diélectriques comme la silice⁴¹. Il nous est alors paru indispensable de recouvrir dans un premier temps nos agrégats de silice pour pouvoir ensuite y déposer l'or.

I. Encapsulation des agrégats dans la silice

1. Le procédé sol-gel

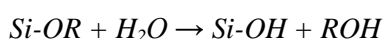
La silice est un matériau peu onéreux et les voies de synthèse sont globalement connues et maîtrisées. Ce matériau est très utilisé car il possède plusieurs avantages comme par exemple :

- Sa transparence sur une large gamme de longueur d'onde (de l'ultraviolet à l'infrarouge)
- Sa biocompatibilité car il est non-toxique
- Sa surface est facilement fonctionnalisable
- Il assure une grande stabilité colloïdale

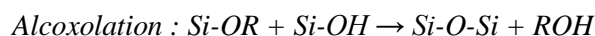
Le procédé sol-gel est décrit pour la première fois par le chimiste français J.J. Ebelmen¹²³ en 1845. Il est initié à température ambiante et permet le passage d'une solution liquide (sol) à un réseau tridimensionnel d'oxydes gonflé par le solvant (gel). Ce procédé permet l'élaboration de la silice colloïdale (en poudre ou en solution) ainsi qu'une grande variété d'oxydes de différentes configurations tels que les monolithes, les films minces ou les poudres.

Ce procédé se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, les alcoxydes de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$. L'atome de silicium tétraédrique est entouré de quatre groupements OR où R est un groupement alkyle simple (CH_3 ou C_2H_5). Les alcoxydes de silicium les plus connus sont les tétraméthoxy- et tétraéthoxysilanes (TMOS et TEOS respectivement). La polymérisation se déroule en deux étapes : en premier l'hydrolyse qui est l'étape d'initiation puis la condensation qui est l'étape de propagation.

- L'hydrolyse des fonctions alcoxydes en groupement hydroxyles permet la formation du complexe $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ de charge nulle en solution :



- La condensation par oxolation ou alcoxolation fait apparaître des liaisons siloxanes et à terme un réseau tridimensionnel de silice. De l'eau et de l'alcool sont libérés à cette étape :



Ces deux réactions de polymérisation entraînent la formation d'espèces de plus en plus condensées. En premier lieu, il y a la formation de particules de silice colloïdale, les « sols » puis, avec le temps la viscosité de la solution augmente car ces particules se lient avec les espèces de silice condensées pour former un réseau tridimensionnel, les gels. Ils évoluent au cours du temps, c'est « le vieillissement ». Les caractéristiques physiques du gel dépendent fortement de la taille des particules et du degré de réticulation avant la gélification¹²⁴.

Les étapes d'hydrolyse et de condensation sont interdépendantes car sans l'hydrolyse il ne peut y avoir de condensation et elles sont également réversibles. Pour l'hydrolyse, la réaction inverse est la réestérification, tandis que pour la condensation c'est la dépolymérisation. Les vitesses relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation déterminent la structure finale du matériau obtenu. Il est possible d'influencer l'équilibre entre l'hydrolyse et la condensation grâce à plusieurs facteurs comme le pH ou le volume de solvant.

a. L'influence du volume d'eau

Dans certains cas, il est possible que l'eau présente dans l'atmosphère suffise à initier, voir achever la réaction d'hydrolyse pour certains alkoxysilanes. Le tableau 1 représente le pourcentage massique de quelques alkoxysilanes stockés à l'air libre pendant 120 jours à 20°C. Ce pourcentage est défini comme le rapport de la masse de gel formée sur la masse de liquide originelle. Ces valeurs peuvent tout de même varier en fonction de la température, de l'humidité ambiante et de la quantité de liquide.

Methyltrimethoxysilane (MTMOS)	13 %
Ethyltrimethoxysilane (ETMOS)	40 %
<i>n</i> -propyltrimethoxysilane (<i>n</i> -PTMOS)	0 %
<i>i</i> -butyltrimethoxysilane (<i>i</i> -BTMOS)	20 %
Tetramethoxysilane (TMOS)	<1 %
Tetraethoxysilane (TEOS)	0 %
<i>n</i> -octyltriethoxysilane (<i>n</i> -OTEOS)	98 %

Source: Data were generated in contract research for the Getty Conservation Institute.

Tableau 1 : Pourcentage de masse résiduelle en alkoxysilanes après 120 jours d'exposition à l'air libre à 20°C¹²⁵.

Nous pouvons constater que l'ETMOS est extrêmement sensible à l'humidité ambiante, il doit donc être impérativement stocké sous atmosphère neutre. En revanche, *n*-PTMOS et le TEOS ne peuvent être hydrolysés qu'en solution aqueuse¹²⁵.

b. L'influence du solvant

Les alkoxysilanes sont généralement insolubles dans l'eau c'est pourquoi un co-solvant comme l'éthanol est ajouté pour solubiliser le TEOS dans l'eau et ainsi homogénéiser le milieu

réactionnel^{126,127}. Le TEOS en contact avec le mélange aqueux devient alors de moins en moins hydrophobe à mesure que l'hydrolyse se déroule grâce à la formation d'espèces hydrosolubles. La quantité d'éthanol est ajustée en fonction de la composition de l'alcoxyde de silicium choisi¹²⁵.

c. L'influence du pH

Le pH influence la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation ainsi que le produit final obtenu (Figure 1). Il est possible de rendre la réaction d'hydrolyse plus rapide et complète avec l'utilisation d'un catalyseur¹²⁸ soit acide comme l'acide chlorhydrique (HCl), soit basique comme l'ammoniaque (NH₄OH).

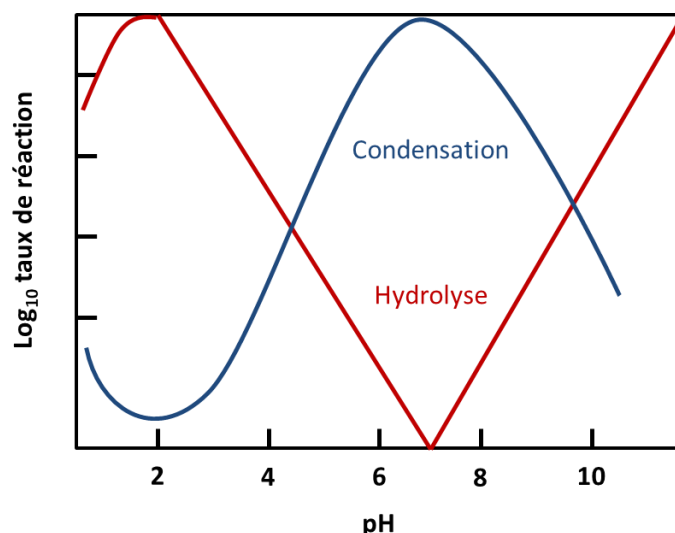


Figure 3-1 : Représentation schématique des cinétiques d'hydrolyse et de condensation des alkoxysilanes en fonction du pH. Adapté de la référence 128.

Les taux de réaction dépendent de la concentration en catalyseur¹²⁹. Nous pouvons remarquer que la cinétique de la réaction d'hydrolyse est faible pour un pH proche de 7. En revanche, elle augmente pour la catalyse basique grâce à la présence d'ions hydroxydes (OH⁻) et pour la catalyse acide grâce aux ions hydroniums (H₃O⁺). Dans ces deux cas, l'hydrolyse est initiée par une substitution nucléophile de type SN2.

A pH acide, un groupement alcoxyde est facilement protoné, ce qui facilite l'attaque d'une molécule d'eau car le silicium devient plus électrophile. Au contact du silicium, cette molécule d'eau va prendre une charge partielle positive diminuant ainsi la charge portée par l'alcoxyde protoné. Le groupement alcoxyde devient alors un meilleur groupe partant et un hydroxo-alcoxyde de silicium est obtenu (Figure 2).

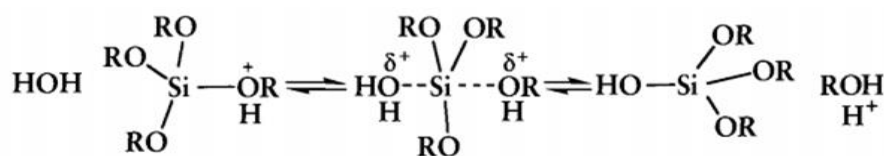


Figure 3-2 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide d'un alcoxyde de silicium¹²⁵.

A pH basique, l'ion hydroxyle OH⁻ effectue l'attaque nucléophile sur le silicium car il est plus réactif que l'eau, ce qui provoque le départ d'un groupement alcoxyde (Figure 3).

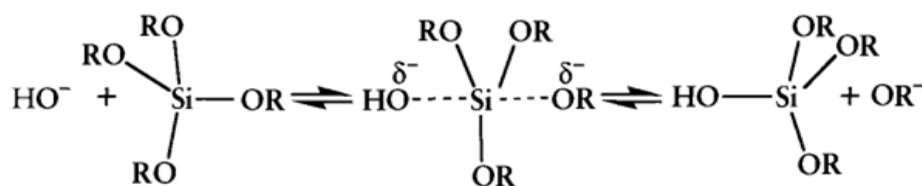


Figure 3-3 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique d'un alcoxyde de silicium¹²⁵.

Nous avons présenté les réactions d'hydrolyse et de condensation de manière séparée, mais en réalité elles ont lieu simultanément¹³⁰. Un taux élevé d'hydrolyse (pH acide) favorise la croissance du réseau tridimensionnel et conduit à une solution polymérique. En revanche, un faible taux d'hydrolyse (pH basique) favorise la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale stabilisée par des répulsions électrostatiques¹³¹.

2. La méthode Stöber

Le protocole développé par Stöber¹³² en 1968 est un exemple de procédé sol-gel simple qui permet d'obtenir des particules de silice sphériques et monodisperses par condensation du TEOS (précurseur de silice) dans un mélange eau/éthanol en présence d'ammoniaque (catalyseur basique). En modifiant la concentration en précurseurs il est possible d'obtenir des billes de silice monodisperses de taille comprise entre 10 nm et 2 μm ¹³³.

Afin de s'assurer une miscibilité maximale entre le TEOS et le mélange eau/éthanol, il est d'usage de consulter leur diagramme ternaire de miscibilité (Figure 4). Grâce à ce dernier, il est possible d'observer le comportement des différentes proportions TEOS/eau/éthanol en solution.

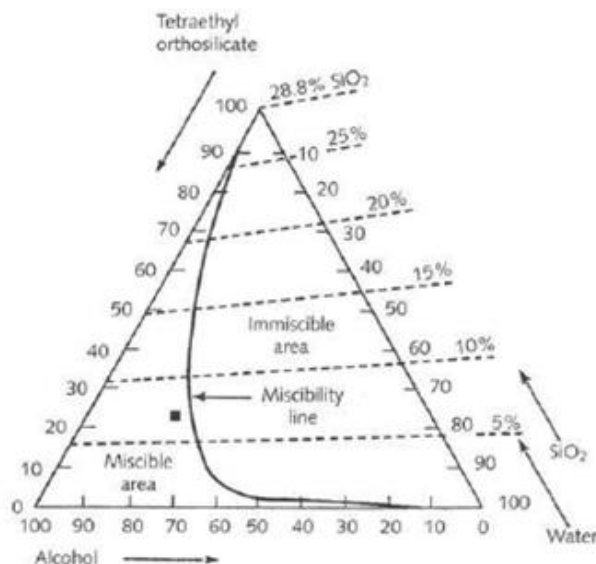


Figure 3-4 : Diagramme ternaire de miscibilité du TEOS, de l'alcool et de l'eau¹²⁵.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des billes de silice par la méthode Stöber pour les utiliser comme « plateformes tests ». En effet, la synthèse des nanocoques d'or requiert une première étape de fonctionnalisation de surface afin que des très petits germes d'or (2-3 nm) puissent s'y adsorber. Ces billes de silice seront utilisées comme modèle de référence pour l'application d'un

protocole optimisé et transposé sur nos agrégats, mais également par rapport aux propriétés optiques des futurs nanocoques d'or synthétisés.

3. Synthèse des billes de silice

Dans un premier temps 250 mL d'éthanol et 3 mL d'eau milliQ sont mélangés. Puis sont ajoutés, 17 mL d'ammoniaque à 28% (NH_4OH) et 10 mL de TEOS. Ce mélange est ensuite agité pendant 16 heures puis est centrifugé à 8000 rpm pendant 5 minutes. Le culot est lavé deux fois à l'éthanol puis est redispersé dans 20 mL d'éthanol. Les billes de silice obtenues (Figure 5) sont monodisperses et mesurent 167 ± 17 nm de diamètre, ce qui est du même ordre de grandeur que nos agrégats (environ 200 nm de diamètre).

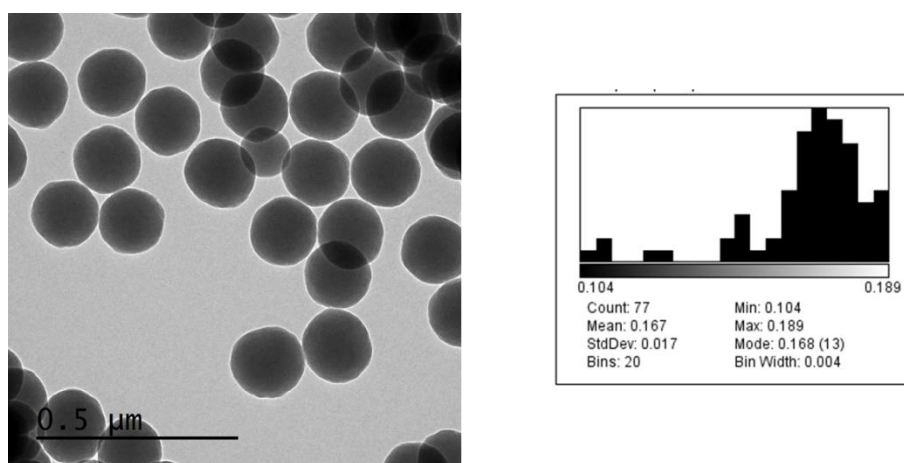


Figure 3-5 : Image MET des billes de silice synthétisées par la méthode Stöber mesurant 167 ± 17 nm de diamètre (l'unité de l'histogramme est en micromètre).

II. Encapsulation des agrégats dans la silice

La silice est souvent choisie pour encapsuler un vaste panel de nanomatériaux comme par exemple les semi-conducteurs, les métaux ou les particules magnétiques. En plus d'être optiquement transparente, la silice facilite la répulsion électrostatique à pH neutre entre les nanoparticules ce qui facilite leur stabilité colloïdale.

En 1996, L. Liz-Marzan et al. ont effectué des travaux pionniers sur l'encapsulation de la silice sur des nanoparticules d'or¹³⁴ grâce à une version modifiée du processus de Stöber. Ils proposent une synthèse en trois étapes :

- 1- Les nanoparticules d'or sont recouvertes par le (3-aminopropyl)triméthoxysilane (APTMS) pour initier le dépôt de la silice.
- 2- Le transfert des nanoparticules encapsulées par une fine couche de silice dans l'éthanol.
- 3- La croissance de la silice par la méthode Stöber.

Quelques années plus tard, S. Liu et M. Han ont modifié ce protocole et développé avec succès une technique d'enrobage direct¹³⁵ de la silice sur des nanoparticules uniques d'or. Ils se sont affranchis de la première étape de fonctionnalisation à l'APTMS, en améliorant la stabilité des nanoparticules d'or dans l'éthanol grâce au citrate. Une méthode similaire à celle-ci mais applicable à tout type de colloïdes (nanoparticules d'or, nanobâtonnets de bohémite...) a été développée par Graf et al.¹³⁶ en

utilisant un polymère amphiphile, non-ionique et optiquement transparent, le poly(vinylpyrrolidone) (PVP). Ce polymère va s'adsorber à la surface des nanoparticules ce qui aura pour effet de les stabiliser lors de leur transfert dans l'éthanol. Les nanoparticules uniques sont alors enrobées dans des coques de silice individuelles, lisses et homogènes d'épaisseur modulables en fonction de la quantité de TEOS. L'utilisation du PVP a été également réalisée sur des agrégats de nanoparticule d'or¹³⁷ pour y déposer une coque de polypyrrole. Les agrégats de nanoparticules d'or mesurent 200 nm de diamètre comme nos agrégats de QDs. Ce protocole est applicable à divers agrégats de nanoparticules, c'est ce qui nous a encouragés à l'utiliser et à l'adapter pour la synthèse des coques de silice individuelles sur nos agrégats de QDs.

Au sein de notre laboratoire, un protocole qui permet d'encapsuler des agrégats de QDs dans une coque de silice¹³⁸ a été mis au point. Après avoir synthétisé les agrégats par la méthode d'émulsion-évaporation¹³, on effectue un échange de surfactant entre le CTAB présent à la surface des agrégats avec l'Igepal CO-520 qui est un surfactant non-ionique. Cette étape permet de réduire l'aggrégation des particules lors du processus Stöber. Les agrégats obtenus sont encapsulés dans des coques de silice individuelles dont l'épaisseur mesurée est de 25 nm. Il a été constaté que la fluorescence des agrégats de QDs n'est pas affectée par la présence de silice. Il se peut que la fluorescence des QDs situés à l'interface agrégat/silice soit endommagée au cours du dépôt mais à l'échelle de l'agrégat (~17000 QDs dans un agrégat de 200 nm de diamètre) cette perte de fluorescence est minime.

Dans cette partie, nous avons pour but d'encapsuler individuellement chaque agrégat par une coque de silice sans chercher à contrôler l'épaisseur. Des simulations effectuées par nos collaborateurs du GeMac (Versailles) montrent en effet que l'épaisseur de la silice n'a que peu d'influence sur les résonances plasmoniques des structures agrégats/silice/or.

1. Partie expérimentale : synthèse de la coque de silice sur les agrégats de QDs

1.1. Protocole de la méthode « goutte-à-goutte »

Pour cette synthèse, 3 nmol (1 mL à 3 μ M) de QDs sous forme d'agrégats sont centrifugés à 6000 g pendant 5 minutes puis sont redispersés dans un pilulier avec 3mL d'un mélange de PVP/éthanol (7 mg/mL). 160 μ L d'ammoniaque à 28% (NH_4OH) sont ajoutés et la solution est mise sous agitation avec un barreau aimanté. Après 10 minutes, 20 μ L de TEOS dans 1 mL d'éthanol sont injectés en goutte-à-goutte pendant 1 heure sous agitation. Le mélange obtenu est agité pendant 12 heures supplémentaires puis est centrifugé à 6000 g pendant 5 minutes avant d'être redispersé dans 1mL d'éthanol.

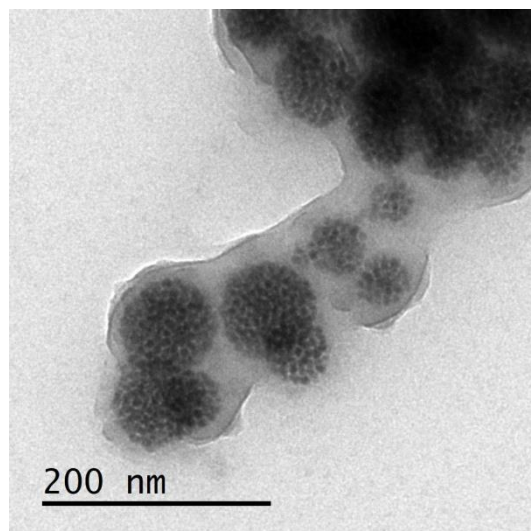


Figure 3-6 : Image MET des agrégats encapsulés par la silice par la méthode "goutte-à-goutte".

Nous constatons sur l'image MET que les agrégats sont enrobés dans des amas de silice, ce qui nous est défavorable étant donné que nous voulons travailler sur des particules individuelles. Ce protocole pourrait être optimisé en ajustant les quantités de précurseurs de TEOS et d'ammoniaque à 28 %.

Nous avons utilisé un nouveau protocole où l'ajout de l'ammoniaque et du TEOS s'effectue simultanément dans le milieu réactionnel. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs tests sur des agrégats recouverts préalablement ou non par du PVP.

1.2. Protocole par ajout direct des précurseurs

Les agrégats précédemment synthétisés (1,5 nmol de QDs sous forme d'agrégats) sont centrifugés à 8000 rpm pendant 5 minutes avant d'être redispersés dans une solution de 3 mL contenant un mélange PVP/éthanol (7 mg/mL). La solution est mélangée pendant une dizaine de minutes avant d'être lavée deux fois à l'éthanol puis est redispersée dans 10 mL d'éthanol. Sont ensuite ajoutés directement 1,5 mL d'eau, 400 μ L de NH_4OH (28%) et 10 μ L de TEOS. Le mélange est placé sous agitation douce pendant 20 minutes puis est lavé deux fois à l'éthanol avant d'être redispersé dans 1 mL d'éthanol. On estime que 50% du TEOS a été consommé durant la synthèse.

Nous avons fait varier certains paramètres de ce protocole afin de trouver la « synthèse clé » qui nous permettra d'obtenir une encapsulation d'agrégat individuel dans la silice.

a. L'influence de la longueur de chaîne du PVP

Nous avons voulu comprendre l'effet du PVP sur la synthèse de la silice. De ce fait, pour un même protocole, nous avons réalisé trois fonctionnalisations de surface des agrégats avec des poids moléculaires de PVP différents, à savoir le PVP K-12 (M_w : 3000-7000 g/mol), le PVP K-55 (M_w : 55 000 g/mol) et le PVP K-90 (M_w : 1 000 000-1 500 000 g/mol).

Mais avant cela, nous avons tout d'abord réalisé un échantillon de référence sur lequel aucune fonctionnalisation des agrégats au PVP n'a été effectuée auparavant (Figure 7). Les quatre essais suivants sont issus du même lot d'agrégats de QDs.

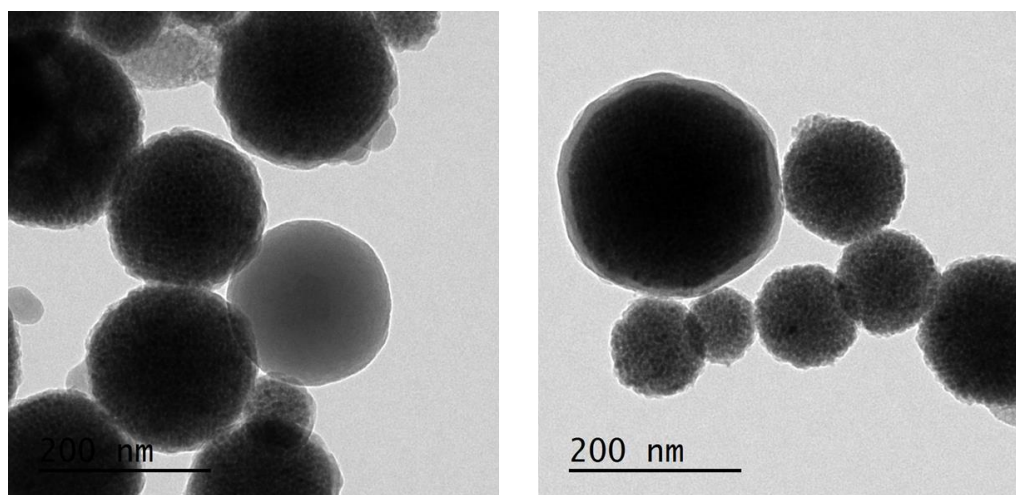


Figure 3-7 : Images MET de l'encapsulation à la silice des agrégats sans fonctionnalisation au PVP.

Nous pouvons observer que le dépôt de la silice n'est pas contrôlé. En effet, au sein du même échantillon, il peut y avoir dans le meilleur des cas des agrégats encapsulés au sein d'une fine coque de silice lisse et homogène (en très faible quantité), mais également des agrégats où le dépôt de la silice est partiel ainsi que des agrégats « nus ». Nous observons également la présence de billes de silice de taille extrêmement similaire à celle de nos agrégats. Ceci nous posera problème lors de nos futures mesures optiques car elles seront indiscernables de nos agrégats et fausseront ainsi nos mesures expérimentales.

Nous allons maintenant étudier le dépôt de la silice sur nos agrégats fonctionnalisés au PVP.

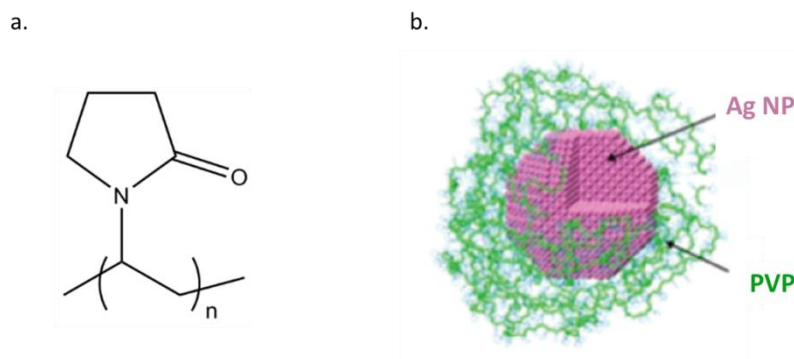


Figure 3-8 : a. Structure moléculaire du PVP b. Représentation schématique du PVP adsorbé à la surface d'une nanoparticule d'argent¹³⁹.

Le PVP est un polymère amphiphile car il possède un groupe alkyle très hydrophobe et un cycle pyrrolidone très hydrophile, c'est pour cette raison qu'il est soluble dans la plupart des solvants. Le mécanisme d'adsorption du PVP à la surface des nanoparticules est mal compris à ce jour mais il est un excellent stabilisant car il empêche l'agrégation des nanoparticules grâce à des forces de répulsion dites stériques (Figure 8b). Il a également été démontré une forte interaction hydrophobe entre le squelette du PVP et les alcanes du DTAB¹³⁷, de ce fait il pourra s'adsorber à la surface de nos agrégats.

Le PVP a la faculté de s'adsorber à la surface des nanoparticules, leur conférant ainsi une stabilité accrue lors de leur transfert dans un mélange NH₄OH/éthanol. Les images MET de la Figure 9 représentent les trois essais que nous avons réalisés.

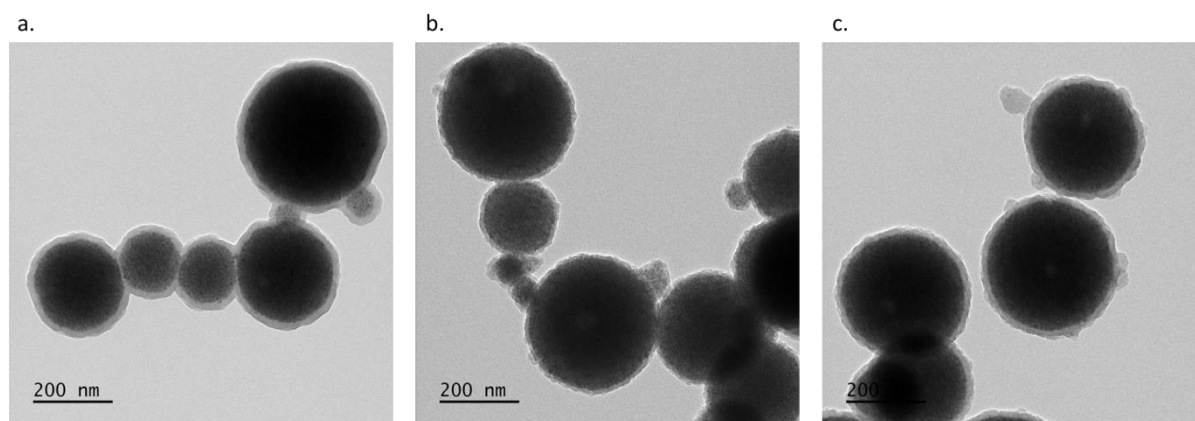


Figure 3-9 : Images MET des coques de silice synthétisées sur les agrégats fonctionnalisés au a. PVP K-12 b. PVP K-55 c. PVP K-90.

Nous pouvons observer que pour chacun de ces trois essais, une coque de silice continue a été formée contrairement à l'essai sans fonctionnalisation au PVP, mais dans certains cas nous avons remarqué un problème d'aggrégation. L'essai avec le PVP K-12 (Figure 9a) présente plusieurs coques de silice connectées. Nous avons constaté que cette tendance s'amenuise lorsque le poids moléculaire du PVP augmentait (Figure 9b et c). En effet, pour l'essai avec le PVP K-55, nous pouvons apercevoir quelques agrégats de QDs isolés. Nous avons cependant obtenu les meilleurs résultats avec le PVP K-90 car la fusion des coques de silice a été drastiquement réduite. Plus la chaîne est longue et plus il y a d'effet stérique donc l'agglomération des particules s'en retrouve réduite.

En revanche, nous pouvons observer que la morphologie de la coque de silice est impactée, les coques lisses et homogènes sont obtenues avec le PVP K-12. Nous proposons une hypothèse pour expliquer ces différences de morphologies. La surface des agrégats est dotée d'une charge positive grâce au DTAB et lors de la croissance de la silice (qui est chargée négativement) il y aura une forte attraction entre les particules et la silice pour pousser entre deux agrégats. En effet, on peut imaginer que, avant que la silice recouvre entièrement les agrégats, une partie de surface recouverte de silice, négative, pourrait être attirée par une partie de surface non recouverte d'un autre agrégat, positive à cause du DTAB. Cette hypothèse est renforcée par l'observation systématique d'une fine couche de silice entre les deux agrégats fusionnés. L'ajout du PVP permet de limiter ces interactions grâce à l'encombrement stérique qui augmente avec le poids moléculaire. Nous supposons que les gros polymères s'adsorbent mieux à la surface des nanoparticules que les plus petits. Mais au-delà d'un certain poids moléculaire, l'adsorption du PVP ne sera plus homogène en surface ce qui entraînera de la rugosité sur la coque de silice synthétisée (comme avec le PVP K-90).

b. Les ultrasons

En 2007, M. Ammar et al.¹⁴⁰ ont proposé une méthode alternative pour encapsuler des nanoparticules dans la silice via le processus Stöber. Un système original d'agitation sous ultrasons a permis l'encapsulation de nanoparticule individuelle dans la silice sans avoir recours au PVP. Dans un premier temps, les nanoparticules sont directement transférées dans l'éthanol puis placées sous ultrasons afin de disperser tout agglomérat. Différents volumes de TEOS et de NH_4OH sont ensuite ajoutés et le mélange est remplacé sous ultrasons pour amorcer la croissance de la silice. Nous avons adapté ce protocole sur nos agrégats de QDs (Figure 10).

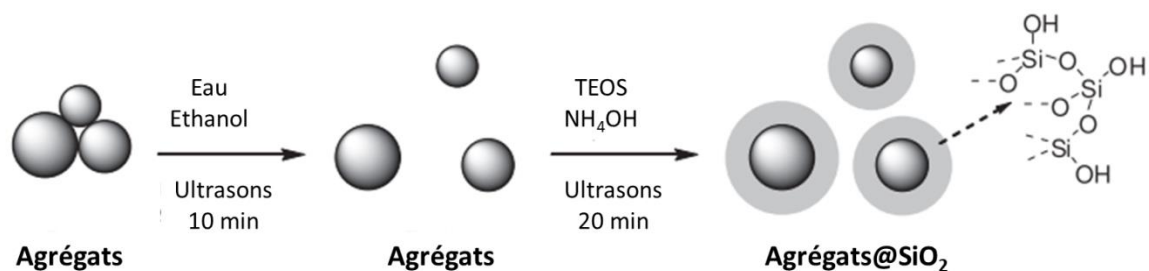


Figure 3-10 : Schéma de l'encapsulation des agrégats à la silice sous ultrasons, adapté de la référence 140.

Dans un premier temps, les agrégats de QDs fonctionnalisés au PVP K-55 sont dispersés dans une solution contenant 10 mL d'éthanol et 1,5 mL d'eau. Le mélange est placé sous ultrasons pendant une dizaine de minutes, puis sont ajoutés successivement 400 μL de NH_4OH et 10 μL de TEOS. Le mélange est placé sous ultrasons pendant 20 minutes avant d'être lavé deux fois à l'éthanol (8000 rpm 5 minutes) puis redispersé dans 1 mL d'éthanol. Nous pouvons observer sur les images MET de la Figure 11 que les ultrasons ont effectivement permis la suppression de la fusion des coques de silice comparé à la méthode d'agitation douce car les agrégats de QDs sont bien individualisés.

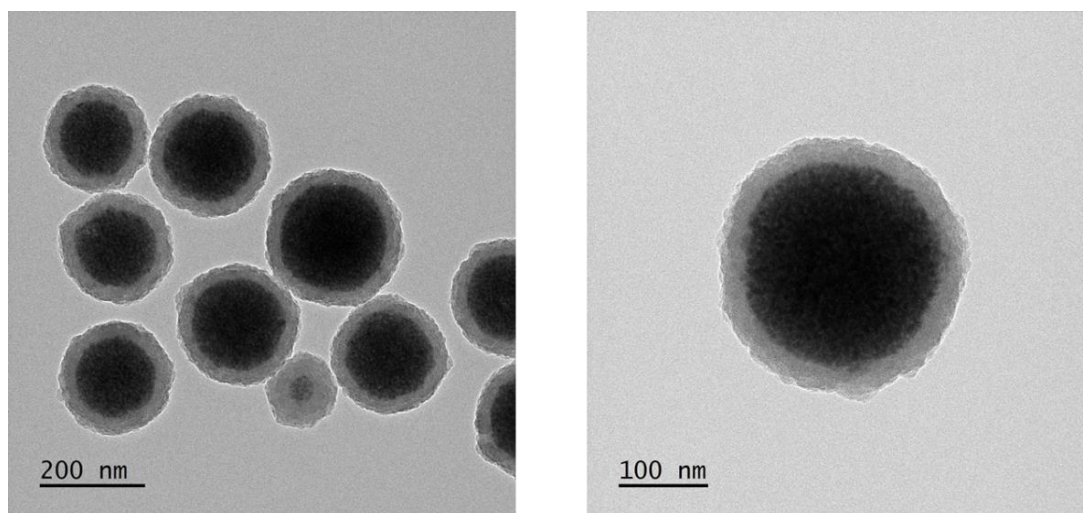


Figure 3-11 : Images MET des agrégats fonctionnalisés au PVP K-55 et encapsulés dans une coque de silice individuelle grâce aux ultrasons.

En revanche, les ultrasons ont amplifié les irrégularités de la coque de silice déposée. Pour améliorer cela, il faudrait sûrement utiliser un PVP de plus faible poids moléculaire, comme le PVP K-12 par exemple.

Nous avons ensuite réalisé ce même protocole sur des agrégats dépourvus de PVP (Figure 12). Nous pouvons observer que l'encapsulation de la silice a fonctionné sur ces agrégats et que les coques synthétisées sont lisses et individuelles contrairement au cas précédent sous agitation douce.

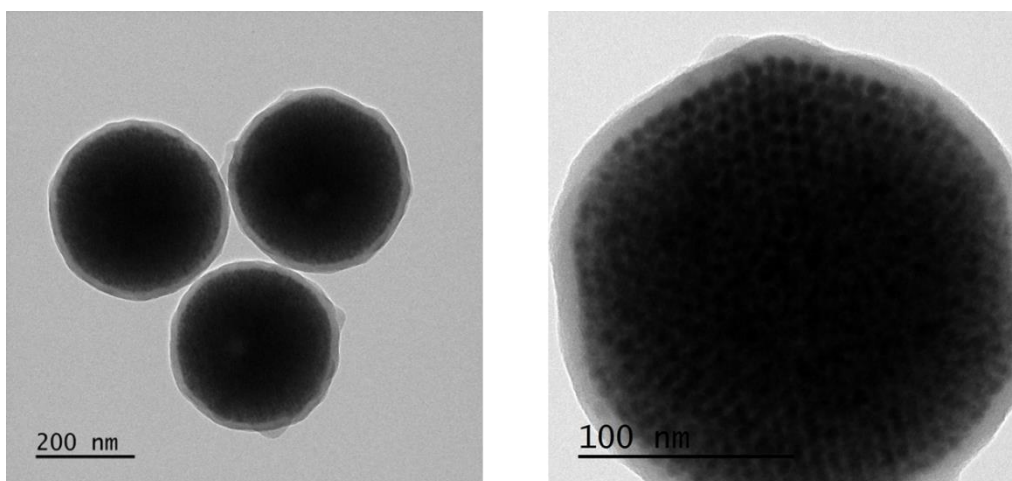


Figure 3-12 : Images MET des agrégats non fonctionnalisés et encapsulés dans la silice.

Les effets des ultrasons proviennent principalement de la cavitation acoustique¹⁴¹. Elle est définie comme l'apparition d'une population de bulles de gaz sous l'influence d'une onde acoustique. L'implosion des bulles dans le liquide entraîne une concentration en énergie très élevée en leur sein, provenant de la conversion de l'énergie cinétique du mouvement du liquide en chaleur. Les températures et pressions locales sont élevées mais le refroidissement est extraordinairement rapide, ce qui offre un moyen unique pour déclencher des réactions chimiques dans des conditions extrêmes. De ce fait, nous émettons l'hypothèse que les ultrasons ont amélioré la réactivité chimique de la surface des agrégats de QDs grâce aux hautes températures générées favorisant ainsi l'hydrolyse et la condensation du TEOS. Le recours au PVP n'est alors plus nécessaire. La silice formée est poreuse¹⁴² (pores de quelques nm de diamètre), comme la plupart des silices réalisées par croissance Stöber.

Rappelons que le but final est d'obtenir des coques d'or lisses sur nos agrégats, il est donc préférable que le dépôt de la silice soit le plus homogène possible. De ce fait, notre « synthèse clé » est celle qui se déroule sans PVP et sous ultrasons car elle limite au maximum la fusion entre les coques de silice. En observant nos échantillons au MET, nous avons également constaté la présence de quelques défauts minimes (Figure 13).

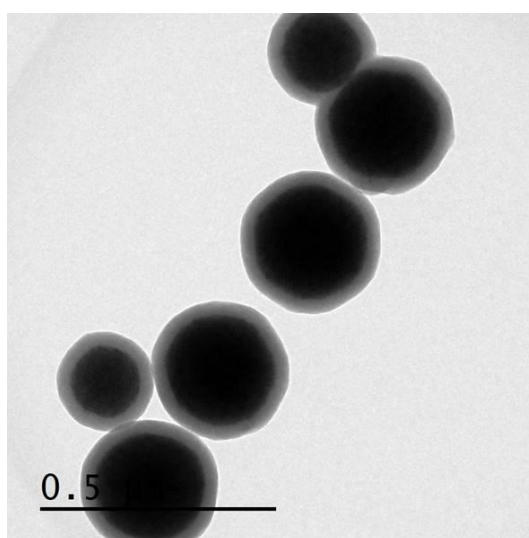


Figure 3-13 : Image MET des agrégats recouverts d'une coque de silice sous ultrasons avec la présence de deux agrégats connectés.

Le dépôt de la silice se fait de manière individuelle à 97% pour chaque échantillon, mais il existe cependant quelques défauts de synthèse comme des agrégats encapsulés dans la même coque de silice ou alors des billes de silice vides possédant un diamètre similaire à ceux de nos agrégats. Ces désavantages ne sont pas un frein pour des observations à l'échelle individuelle car ils sont très peu représentés (3%) dans les échantillons synthétisés et peuvent être facilement distingués.

c. Influence du TEOS sur l'épaisseur de la silice

Nous avons gardé les paramètres de synthèses identiques (1,5 nmol de QDs en agrégats, 10 mL éthanol, 400 μ L NH_4OH) et nous avons fait varier le volume du précurseur de silice, le TEOS. Nous pouvons observer sur les images MET de la Figure 14 que plus la quantité de TEOS est élevée et plus l'épaisseur de la coque de silice est importante.

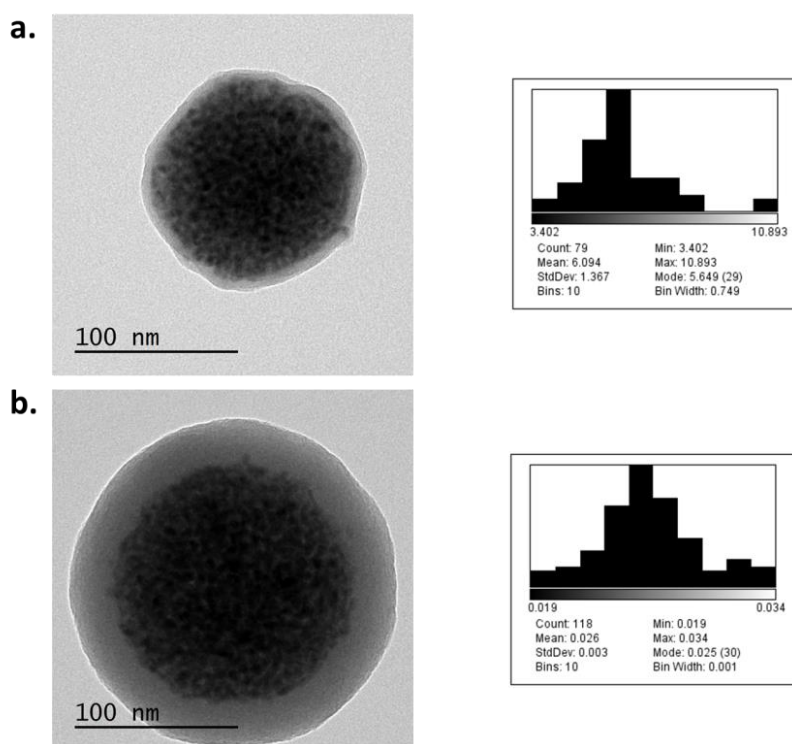


Figure 3-14 : Images MET de différentes épaisseurs de coque de silice avec a. 4,16 μ L TEOS b. 12,5 μ L de TEOS (les unités des histogrammes sont respectivement en nm et en μ m)

En effet, elle passe de 6 ± 1 nm pour 4,16 μ L de TEOS à 26 ± 3 nm lorsque l'on triple son volume. Il est alors aisément possible de contrôler l'épaisseur de la silice déposée grâce à la quantité de TEOS introduite. Il existe une relation approximativement linéaire entre ces deux paramètres dans cette gamme d'épaisseur fine de silice (Figure 15).

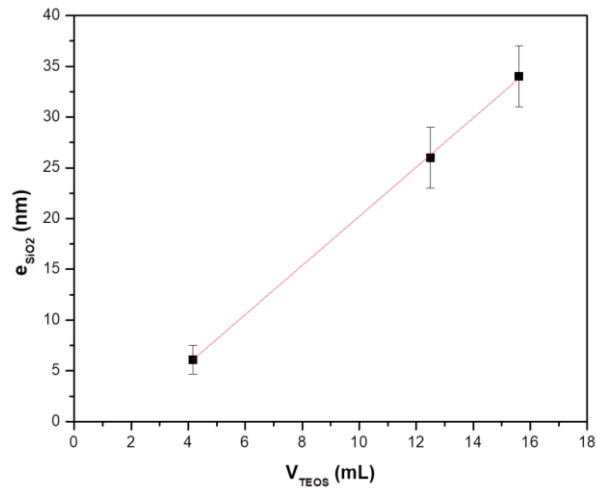


Figure 3-15 : Relation linéaire entre le volume de TEOS et l'épaisseur de la coque de silice obtenue.

2. Propriétés optiques des agrégats encapsulés dans la silice

Le spectre d'extinction des billes de silice obtenues par la méthode Stöber est représenté sur la Figure 16.

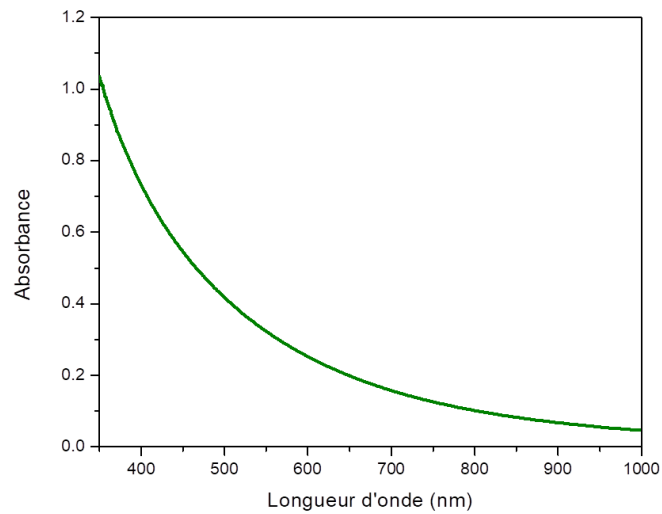


Figure 3-16 : Spectre d'absorption des billes de silice obtenues par la méthode Stöber.

Nous avons effectué des mesures d'absorption et d'émission sur les agrégats recouverts par une coque de silice et nous les avons comparés avec les agrégats « nus » (Figure 17).

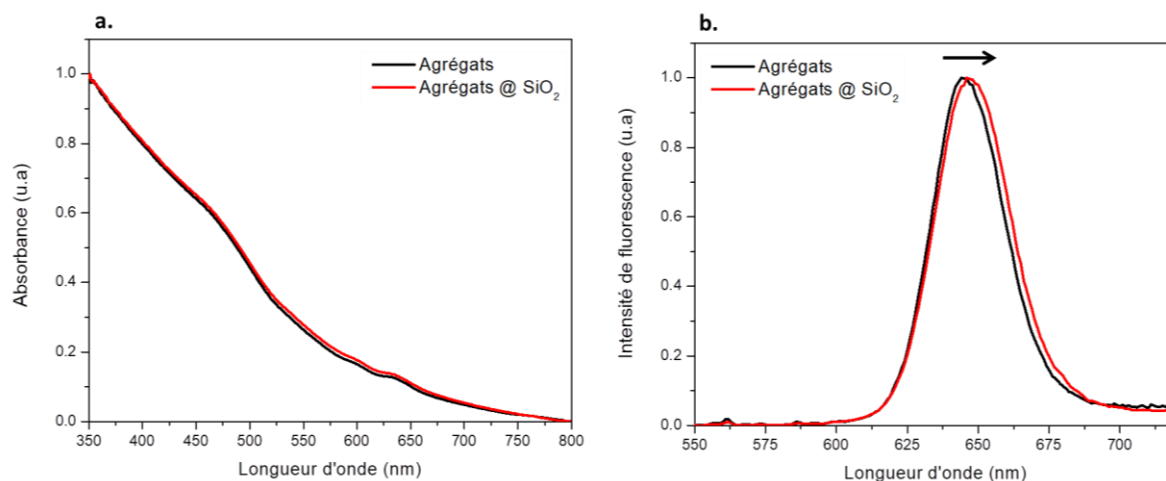


Figure 3-17 : Comparaison des spectres a. d'absorption b. d'émission entre les agrégats (en noir) et ceux recouvert d'une coque de silice (en rouge).

Les spectres d'absorption sont superposables (Figure 17a), nous observons la contribution du spectre excitonique des QDs et de la diffusion due au diamètre élevé des agrégats (environ 200 nm). Les spectres d'émissions sont quant à eux très similaires, la silice n'a pas affecté l'allure générale mais a entraîné un léger décalage vers le rouge (Figure 17b). Le maximum d'émission passe de 645 nm pour les agrégats à 647 nm lorsqu'ils sont recouverts de silice.

Nous avons également comparé les déclin de fluorescence (Figure 18).

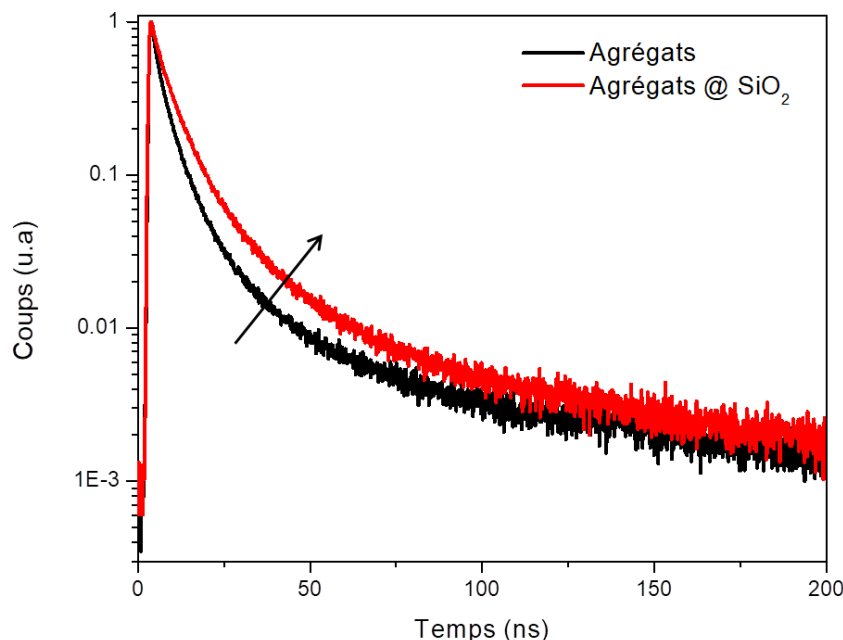


Figure 3-18 : Comparaison des déclin de fluorescence entre les agrégats (en noir) et les agrégats silice (en rouge).

Nous pouvons constater que l'ajout de la coque de silice ralentit légèrement le déclin de fluorescence des QDs (8 ns contre 6 ns pour les agrégats). Cela pourrait être expliqué par une meilleure passivation de surface des QDs en surface des agrégats.

3. Conclusion partie expérimentale

Dans cette partie, nous avons étudié le processus sol-gel qui se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur de silice. Nous avons réussi à synthétiser des billes de silice monodisperses grâce à la méthode Stöber. La modification de ce processus, nous a permis d'encapsuler nos agrégats de QDs à l'intérieur d'une coque de silice. Nous avons montré que le PVP a une influence sur la stabilité des agrégats mais également sur la morphologie des coques déposées. En effet, plus le poids moléculaire est élevé et plus il y a d'effet de répulsion stérique donc l'agglomération des particules est fortement réduite. En revanche, les coques de silice lisses et homogènes ont été obtenues avec le PVP de plus faible poids moléculaire. Une méthode alternative en utilisant les ultrasons comme voie de mélange nous a permis d'obtenir des coques de silice lisses, homogènes et surtout individuelles sans avoir eu recours au PVP. La silice est bien optiquement transparente car les propriétés optiques sont quasiment similaires à celles des agrégats « nus » malgré le faible décalage (2 nm) observé sur les spectres d'émission.

III. LES COQUES D'OR

Les premières coques d'or sont apparues en 1994 grâce à Zhou et al.⁴⁰, puis Halas et al.⁴¹ ont beaucoup contribué à synthétiser des coques d'or sur des nanosphères diélectriques. Il est possible de moduler les plasmons de la coque d'or en variant : soit la taille des nanoparticules à recouvrir, soit l'épaisseur de la coque déposée ou soit en maintenant le rapport de taille « cœur-coque » constant mais en augmentant la taille totale des nanoparticules.

Dans cette partie, nous allons décrire toutes les étapes de synthèse réalisées pour obtenir des coques d'or individuelles sur nos agrégats précédemment encapsulés dans la silice (agrégats/SiO₂) (Figure 19). Nous allons ensuite étudier les propriétés optiques de ces nouvelles structures hybrides.

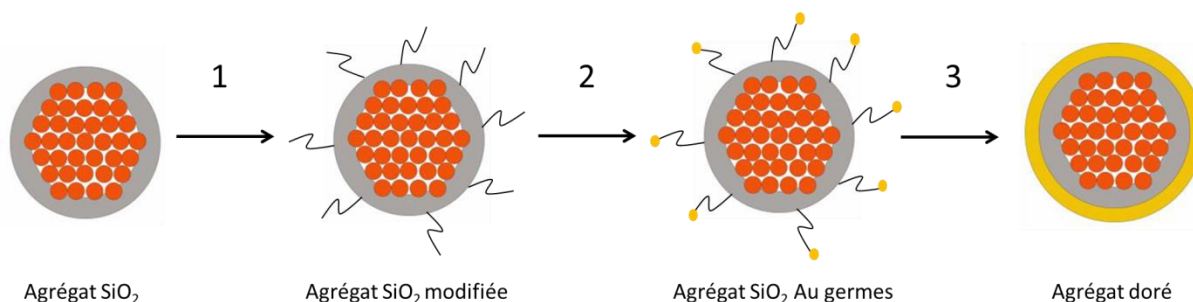


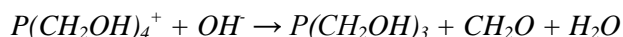
Figure 3-19 : Schéma des différentes étapes de synthèse pour obtenir des agrégats recouverts d'une coque d'or.

Une première étape cruciale de fonctionnalisation de surface de la coque de silice doit être réalisée pour que par la suite les germes d'or (2-3 nm) puissent s'y adsorber. Ces germes vont agir comme des sites de nucléation pour la formation de la coque d'or (méthode de dépôt-précipitation⁴¹). La dernière étape consiste en leur croissance et coalescence pour que la coque d'or formée soit continue. Le défi consiste à obtenir des particules individuelles à chaque étape de synthèse puis de les recouvrir d'une coque d'or homogène et continue tout en conservant leurs propriétés de fluorescence.

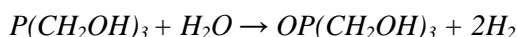
1. Les germes

Les germes sont de très petites nanoparticules d'or, typiquement de l'ordre de 2-3 nm obtenues par la réduction aqueuse du tétrachloroaurate d'hydrogène (III) avec du chlorure de

tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium alcalin (THPC). Cette méthode mise au point par Duff et al.^{143,144} permet de réduire l'or (III) (Au^{3+}) grâce à un agent réducteur, le THPC, qui va se fixer à la surface des germes d'or pour assurer leur stabilité colloïdale. Le THPC est un composé organophosphoré de formule $[\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}$. Le mécanisme de la réduction des ions Au^{3+} n'est pas encore entièrement compris, mais la chimie connue du THPC^{145,146} suggère que la première étape conduit à la génération d'un agent réducteur actif, la phosphine $\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, par l'élimination alcaline d'une molécule de formaldéhyde (CH_2O) :



Dans les conditions alcalines, la phosphine générée est un agent réducteur suffisamment puissant pour réduire l'eau en hydrogène selon la réaction d'hydrolyse suivante :



La réduction de l' Au^{3+} est probablement assistée par un autre agent réducteur doux¹⁴⁷, le formaldéhyde libéré par l'oxydation du THPC, qui est connu pour réduire l' Au^{3+} en présence d' Au^0 ¹⁴³. La phosphine s'adsorbe sur les germes et agit comme un ligand, mais au cours du temps cette liaison à la surface des germes devient moins forte car la phosphine s'oxyde.

La synthèse que nous avons utilisée pour obtenir les germes d'or est la suivante :

Dans une bouteille sont mélangés pendant 5 minutes, 91 mL d'eau, 3 mL d'hydroxyde de sodium (NaOH , 0,2 M) et 24 μL de THPC à 80%, puis sont ajouté en goutte-à-goutte 6 mL du sel d'or (HAuCl_4 20 mM) ce qui colore progressivement la solution en jaune puis en marron qui est la couleur caractéristique des germes d'or. Le mélange est placé sous agitation 20 minutes supplémentaires puis est stocké à 4°C.

La phosphine étroitement liée à la surface des germes d'or crée une couche protectrice, de ce fait les germes ne pourront se lier sur la surface modifiée de la silice (généralement sur les groupements amine). Ces faibles liaisons entraîneront la désorption des germes pendant la réduction de l'or. Cependant, la phosphine s'oxyde au cours du temps, l'oxyde de phosphine sera alors moins lié, ce qui permettra une interaction directe entre la surface modifiée de la silice et l'or. Dans ce cas, les germes resteront adsorbés à la surface de la silice lors de la synthèse de la coque d'or. C'est pourquoi il faut attendre deux semaines avant d'utiliser la solution de germes d'or.

La Figure 20 montre les images MET des germes d'or mesurant $2,7 \pm 0,9$ nm de diamètre obtenus après avoir été stockés pendant deux semaines à 4°C.

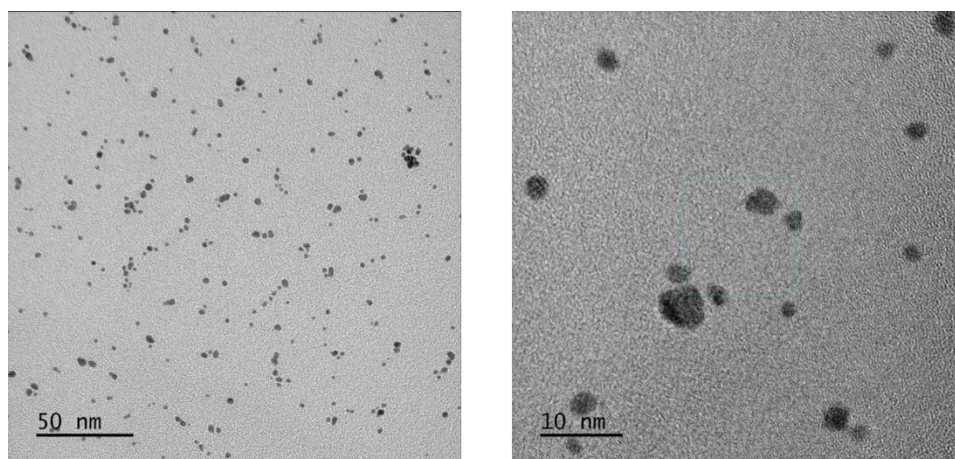


Figure 3-20 : Images MET des germes d'or mesurant $2,7 \pm 0,9$ nm de diamètre, à droite en haute résolution.

Le vieillissement des germes

Nous avons constaté qu'après quelques mois, la solution de germes initialement de couleur marron virait progressivement vers le rouge. Nous avons alors comparé les spectres d'absorption (qui est sensible aux changements de tailles des nanoparticules) des germes « frais » avec des germes plus anciens (1 an).

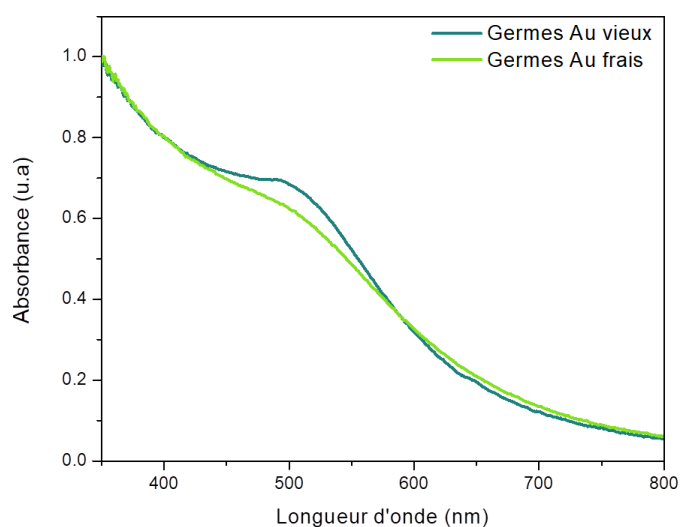


Figure 3-21 : Comparaison des spectres d'absorption des germes en fonction du temps.

Les spectres d'absorption des germes possèdent un épaulement situé à environ 500 nm. Dans le cas des germes d'or « frais », il ne peut y avoir de bande plasmon bien définie car leurs dimensions sont très petites¹⁴⁸ (2-3 nm) et le plasmon est rapidement amorti par des interactions à la surface des particules. En revanche, avec le mûrissement d'Ostwald, la taille des germes augmente car la phosphine ne passive plus efficacement leur surface ce qui entraîne leur agrégation en solution et l'épaulement à 500 nm devient de plus en plus marqué.

Nous pouvons observer sur les images MET de la Figure 22 qu'après plusieurs mois (8 mois), les germes sont très agrégés, voir fusionnés et dans certain cas nous pouvons observer la formation de sphère d'or de diamètre largement supérieur (~ 6 nm)

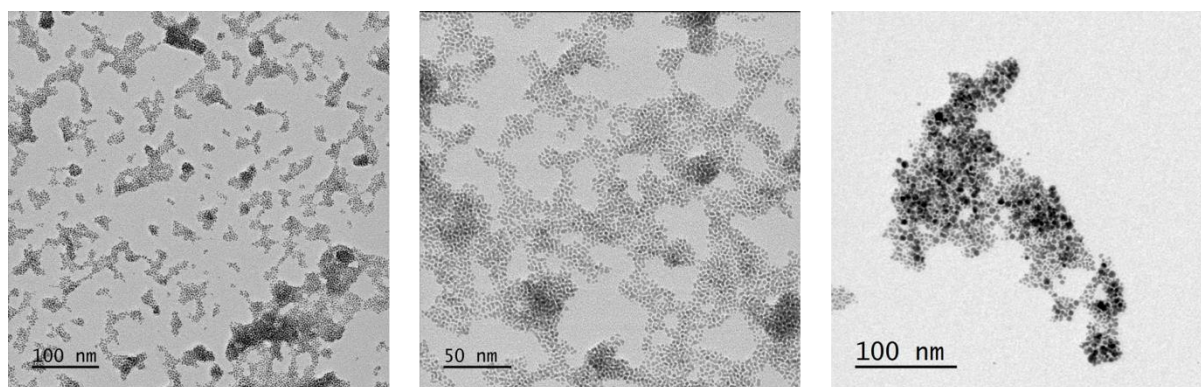


Figure 3-22 : Images MET du vieillissement des germes d'or.

Ces observations nous indiquent que la solution des germes évolue au fil du temps¹⁴⁹, il faut donc veiller à son vieillissement pour éviter d'obtenir des morphologies de coques d'or différentes de celles obtenues avec des solutions de germes « fraîchement » préparées. Pour nos synthèses, nous avons alors utilisé des solutions de germes d'or avec un temps de vieillissement compris entre 2 semaines et 5 mois. Pour cette plage de temps, aucune différence spectrale n'a été observée.

2. Fonctionnalisation de la silice

La fonctionnalisation de surface de la silice est une étape très importante car la morphologie de la coque d'or en dépend. En effet, pour obtenir une coque d'or continue, il est nécessaire que les germes recouvrent entièrement la surface de la silice et qu'ils soient très proches les uns des autres. Les aminosilanes⁴¹ tel que le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) sont très utilisés en tant qu'agent fonctionnalisant de la silice. Ces molécules se lient à la surface de la silice à travers une liaison siloxane covalente et leur groupement amine pointent vers l'extérieur en tant que nouvelle terminaison de la surface des nanoparticules. Ce groupement d'amine terminal va permettre aux germes d'or de se coller à la surface de la silice¹⁵⁰.

Au sein de notre laboratoire a été développé un polymère (Figure 23), le poly(1-vinylimidazole-co-vinyltriméthoxysilane) (PVIS)¹² qui permet de maximiser la densité de recouvrement des germes d'or à la surface de la silice. Avec le PVIS, la phosphine se lie par liaison hydrogène sur le groupement imidazole.

Nous avons fonctionnalisé dans un premier temps la surface des billes de silice obtenues par la méthode Stöber puis la surface des agrégats/silice avec le PVIS et l'APTES.

2.1. Le PVIS

Le protocole de synthèse du PVIS est le suivant :

Dans un monocol sont introduit 4,38 g de 1-vinylimidazole (46,5 mmol) et 0,519 g (3,5 mmol) de vinyltriméthoxysilane (ratio 93 :7) dissous dans 10 mL d'éthanol. Le mélange est mis à dégazer sous argon pendant 30 minutes et chauffé à 75°C. Une solution contenant 25 mg d'AIBN dans 5 mL d'éthanol est injectée puis le mélange est placé sous agitation pendant 24 heures. Le polymère est ensuite précipité trois fois dans du diéthyléther (6000 g, 5 minutes) avant d'être séché sous vide. Le PVIS va se lier à la silice de manière covalente grâce à des ponts siloxanes (Si-O-Si).

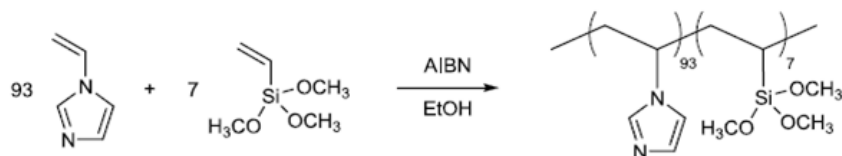


Figure 3-23 : Synthèse et structure du PVIS.

Le protocole typique de la fonctionnalisation de surface de la silice au PVIS est le suivant :

Une solution contenant 2 mL de billes de silice (0,2 M en Si) diluée dans 10 mL d'éthanol est placée 4 heures à l'étuve (60°C). 2 mL de cette solution sont lavés quatre fois au méthanol, le culot est ensuite redispersé dans 4 mL de méthanol puis 44 mg de PVIS sont ajoutés. Le mélange est placé à l'étuve pendant 1h30 puis est lavé quatre fois au méthanol avant d'être redispersé dans 2 mL de méthanol. Une fois que les billes de silice sont fonctionnalisées par le PVIS, les germes d'or peuvent être adsorbés à leur surface grâce au groupement imidazole du PVIS.

Les billes de silice fonctionnalisées au PVIS (100 μ L à 0,02 M en Si) sont alors dispersées dans 3 mL de la solution de germes d'or, puis le mélange est mis sous agitation douce pendant une heure. Il est nécessaire de laver la solution plusieurs fois avec de l'eau afin d'éliminer tous les germes libres résiduels. Le surnageant devient progressivement incolore, la procédure de purification par centrifugation semble donc efficace.

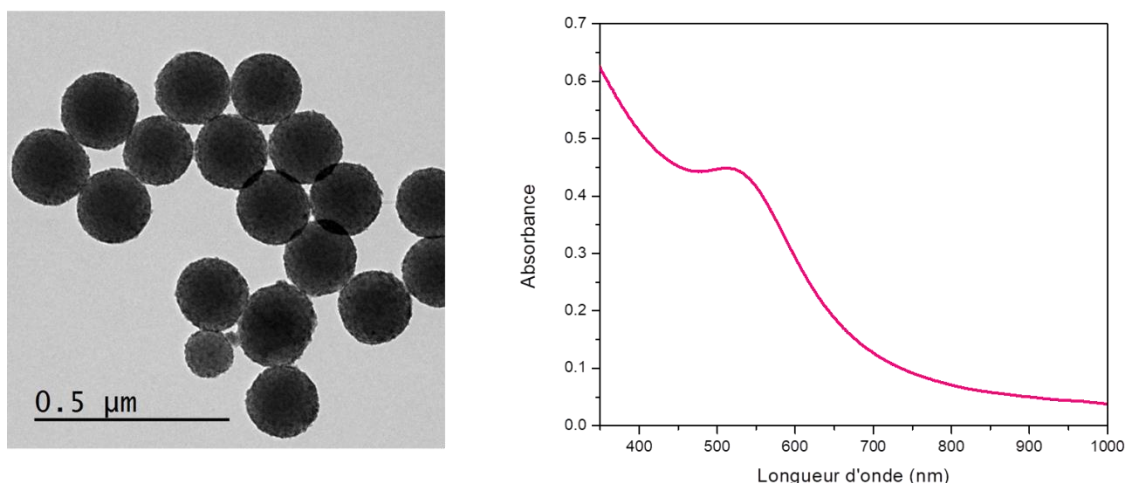


Figure 3-24 : Image MET et spectre d'absorption des billes de silice fonctionnalisées au PVIS recouvertes de germes d'or.

Nous observons sur la Figure 24 que le recouvrement des germes d'or a été réalisé avec succès car il est dense (sûrement sous forme de multicouches), les germes sont très proches les uns des autres c'est pourquoi nous observons une bande plasmon situé à 520 nm.

Nous avons également effectué ce protocole sur les agrégats encapsulés dans la silice (14 μ M de QDs) dont la surface a été modifiée au PVIS. Lors de cet essai, la synthèse de la silice n'était pas encore mise au point et avait été réalisée avec du PVP K-55, c'est pour cela que nous pouvons voir une majorité de coque de silice fusionnée (Figure 25a). Hormis cela, nous pouvons constater que la surface des coques de silice est densément recouverte par les germes d'or (Figure 25b).

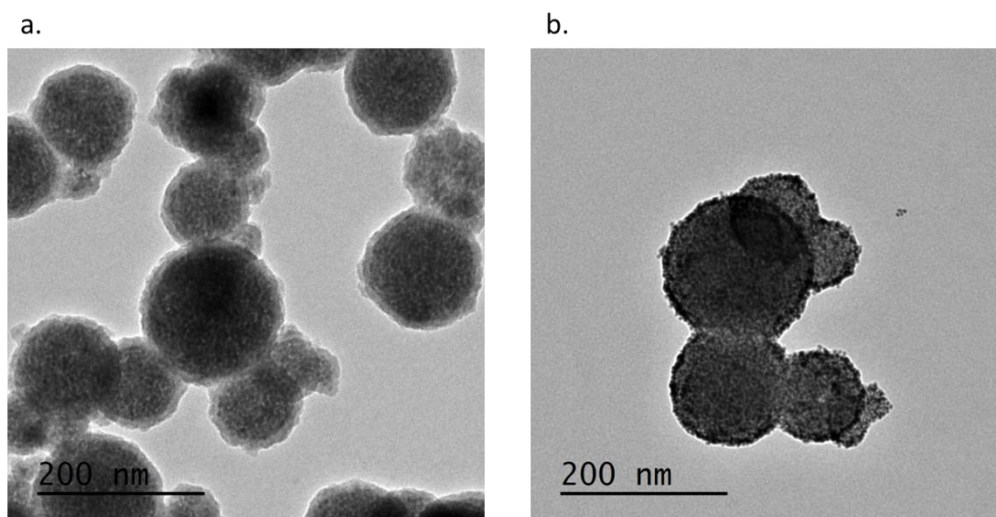


Figure 3-25 : Images MET des agrégats a. encapsulés dans la silice b. recouverts de germes d'or.

Les spectres d'absorption avant et après dépôt de germes d'or sont très semblables (Figure 26). Malgré leur bon recouvrement en germe d'or (similaire aux billes de silice), aucune bande plasmon n'est observable. Pour vérifier la qualité du dépôt de germes, il faudra toujours s'appuyer sur les images MET dans le cas des agrégats.

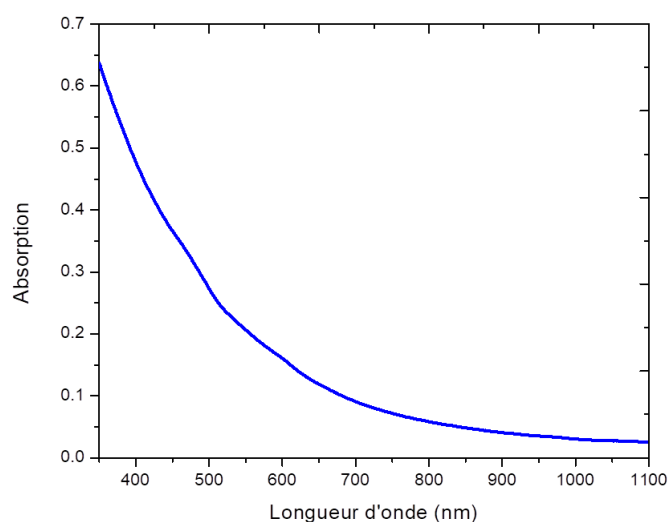


Figure 3-26 : Spectre d'absorption des agrégats fonctionnalisés au PVIS et recouvert de germes d'or.

L'étude précédemment menée au laboratoire a montré que la densité de recouvrement des germes était estimée à 80% avec le PVIS¹⁵¹. Cette bonne affinité de l'or sur la silice est due aux groupements imidazoles présents dans le polymère. Ce recouvrement dense des germes permet d'obtenir *in fine* des coques d'or très fines avant la coalescence complète des particules d'or. Mais nous avons remarqué que le PVIS avait une durée de vie limitée, de ce fait, pour les mêmes conditions de dépôts, nous obtenons un recouvrement partiel sous forme de grappes, voire inexistant des germes d'or (Figure 27) qui se traduit sur le spectre d'absorption par l'atténuation de la bande plasmon (~520 nm).

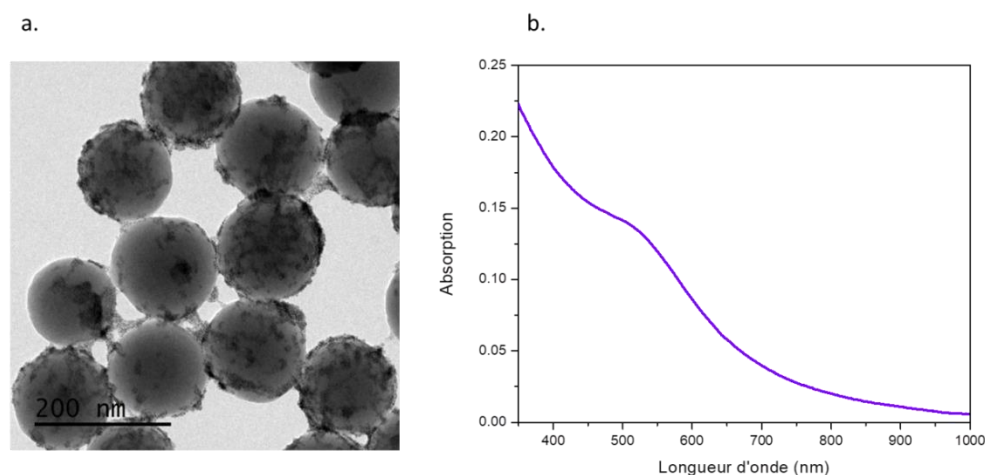


Figure 3-27 : a. Image MET des germes déposés sur du PVIS vieux de 3 mois b. Spectre d'absorption correspondant.

Malgré un stockage en boîte à gants, le silane du PVIS peut s'hydrolyser et se condenser au cours du temps. Les agrégats de polymère ne permettent pas d'obtenir une surface de silice recouverte de façon uniforme. Il s'ensuit un dépôt inhomogène des germes. Le fait que le PVIS ne soit pas stable au cours du temps pose problème pour la reproductibilité des synthèses et compromet également la formation de coques d'or continues. De plus, chaque nouveau lot de PVIS synthétisé ne peut être strictement identique au précédent. C'est pourquoi nous nous sommes tourné vers l'APTES qui est largement utilisé dans la littérature pour agir comme des ponts efficace entre la silice et les germes d'or¹⁵², malgré un taux de recouvrement de germes d'or inférieur à celui obtenu avec le PVIS (~30%)¹⁵³.

2.2. APTES

Dans un pilulier sont ajoutés 500 μL de billes de silices ou d'agrégats/ SiO_2 (respectivement 0,2 M et 0,7 μM), 500 μL d'éthanol, 1mL d'eau et 50 μL d'APTES. Le mélange est placé 2 heures à l'étuve (60°C) puis est lavé plusieurs fois à l'éthanol et à l'eau pour enlever l'APTES en excès. Les particules fonctionnalisées sont alors redispersées dans 1 mL d'eau.

L'APTES doit être utilisé en excès pour assurer un recouvrement total de la surface de la silice. Nous pouvons observer sur les images MET de la Figure 28 que les germes recouvrent entièrement la surface de la silice sous forme de monocouche car le recouvrement nous apparaît moins dense qu'avec l'utilisation du PVIS.

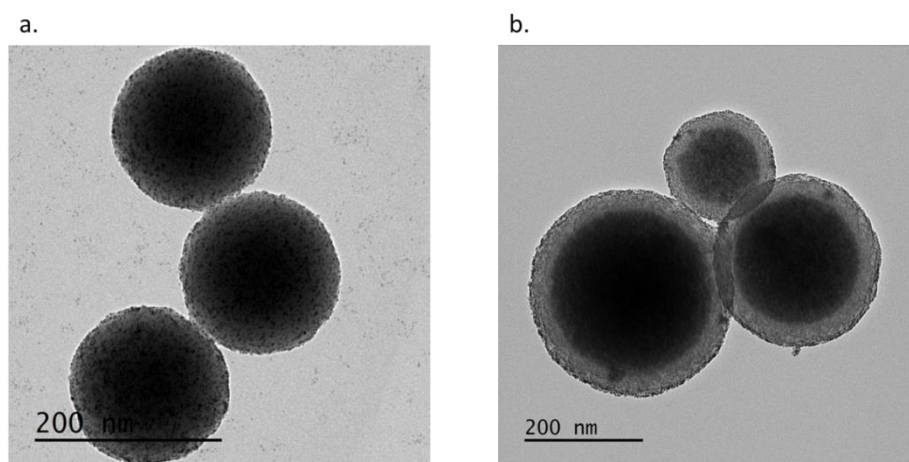


Figure 3-28 : Images MET des germes d'or déposés sur la surface modifiée à l'APTES a. des billes de silice b. des agrégats/silice.

Le spectre d'absorption des agrégats/SiO₂/germes est identique à celui obtenu avec la fonctionnalisation au PVIS et celui des billes de silice voit sa bande plasmon faiblement diminuée en intensité.

Il est possible d'augmenter la densité de recouvrement des germes en ajoutant une solution de chlorure de sodium (NaCl à 1 M) dans la solution de germes¹⁵⁴. Cela aura pour effet d'écranter les charges et les germes pourront être plus proches les uns des autres.

Nous avons réalisé un essai avec les agrégats/silice fonctionnalisés à l'APTES en ajoutant 1 mL de NaCl (1 M) dans les 3 mL de germes. Nous pouvons observer sur les images MET de la Figure 29 que pour la majorité des particules, la surface de silice n'est plus visible, la densité de recouvrement des germes a considérablement augmentée car les germes se sont adsorbés sous forme de multicouches.

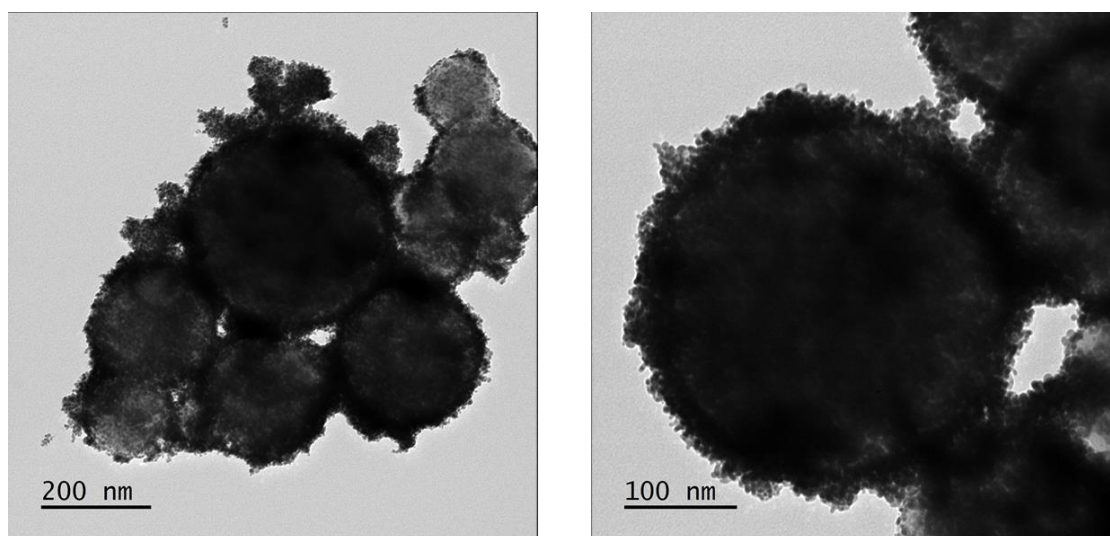


Figure 3-29 : Déposition des germes réalisée avec 1 mL de NaCl à 1 M.

Mais nous constatons que toutes nos particules sont agglomérées dans des paquets de germes à cause de la force ionique trop élevée. Ceci se reflète sur le spectre d'absorbance (Figure 30) par l'apparition d'une bande plasmon autour de 590 nm. Ces longueurs d'ondes sont normalement assimilées à de grosses nanoparticules d'or (diamètre supérieur à 60 nm), mais dans notre cas, avec l'utilisation de NaCl elles sont attribuées à la forte aggrégation des germes sur les particules^{155,156}.

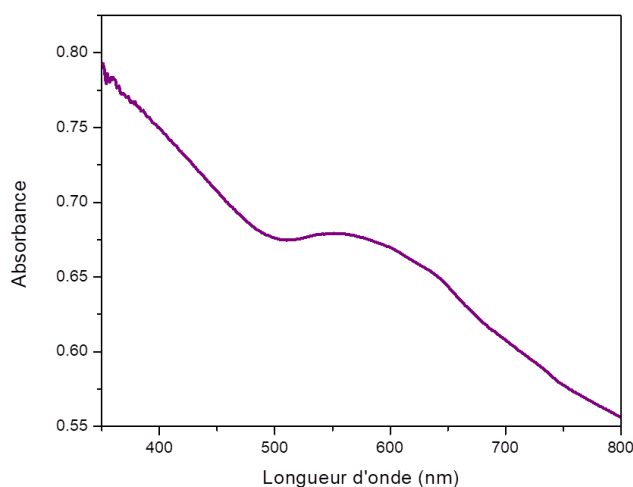


Figure 3-30 : Spectre d'absorption des agrégats/SiO₂/germes NaCl.

Pour optimiser ce protocole, il faudrait réaliser plusieurs essais en diminuant progressivement la quantité de sel afin d'obtenir un bon recouvrement tout en évitant une aggrégation excessive des particules.

2.3. Stabilité dans le temps

La coque de silice confère aux agrégats une stabilité colloïdale de plusieurs mois lorsqu'ils sont dispersés dans l'éthanol. En revanche, lorsqu'ils sont stockés dans l'eau, nous pouvons constater un délitement partiel ou total de la coque de silice en seulement 5 jours (Figure 31). La présence d'eau entraîne alors la dissolution des coques de silice.

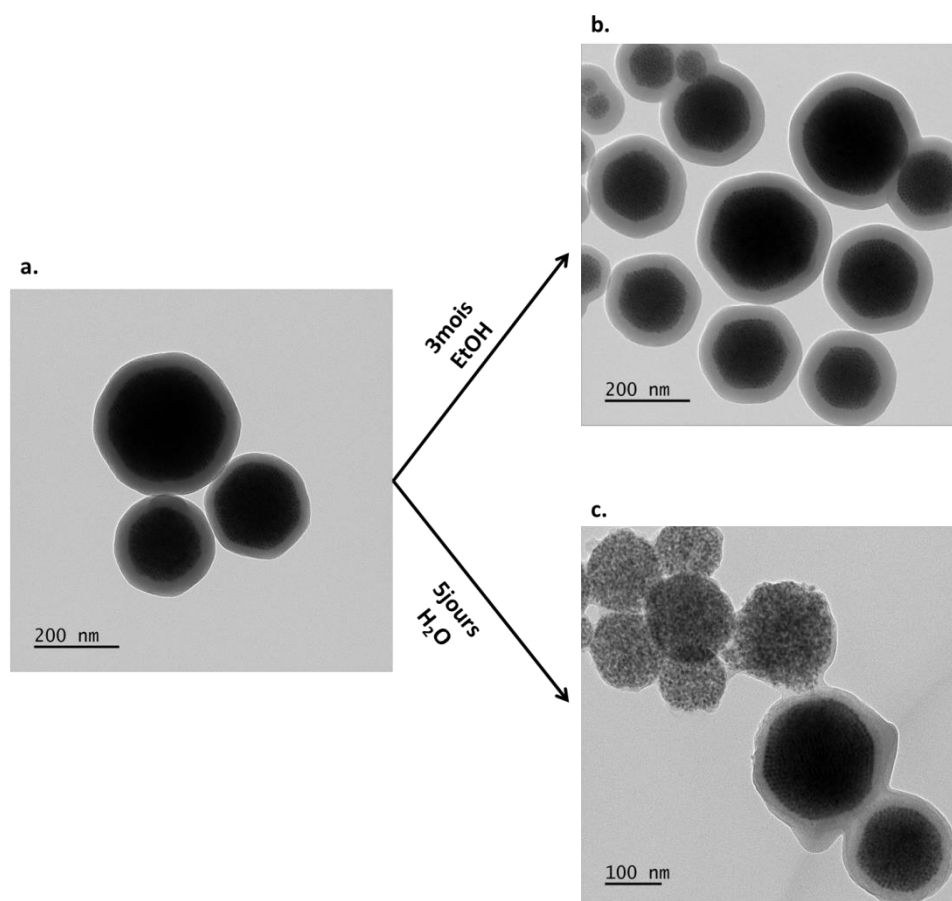


Figure 3-31 : Images MET des agrégat/silice a. De référence b. Après 3 mois dans l'éthanol c. Après 5 jours dans l'eau.

Nous pouvons remarquer que la compacité des agrégats se dégrade au fur et à mesure que la coque de silice disparaît.

Nous avons également constaté qu'une fois recouvertes de germes, les nouvelles particules hybrides n'étaient pas stables au cours du temps (Figure 32) lorsqu'elles sont stockées dans l'eau. Plusieurs cas de figures ont été rencontrés en seulement quelques jours.

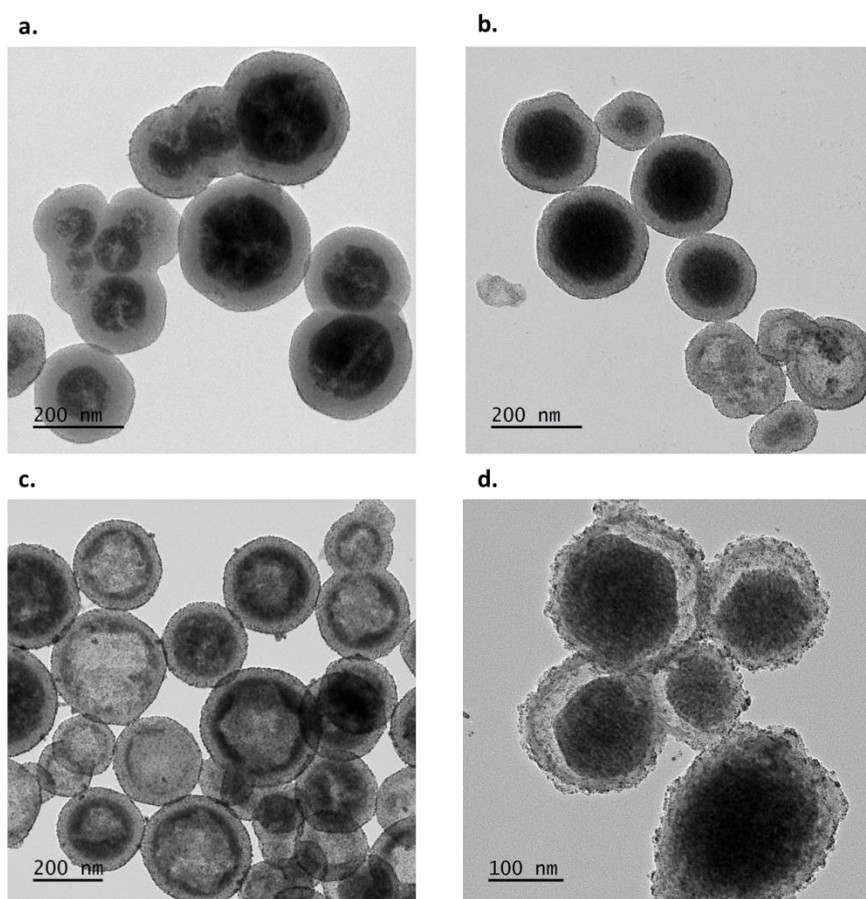


Figure 3-32 : Images MET d'exemples d'agrégats abimés a. agrégats fissurés b. et c. coques de silice vidées de leur QDs d. structure de type « Yolk-shell ».

Dans un premier temps, les agrégats se fissurent à l'intérieur de la coque de silice (Figure 32a). Puis nous observons que les agrégats contenus dans les coques de silice se vident progressivement de leur QDs (Figure 32b et c). Nous avons également remarqué des structures de type « yolk-shell »^{155,157} où un espace interstitiel s'est créé entre l'agrégat et la coque de silice (Figure 32d). Normalement ce type de structure est obtenu par la dissolution de la couche interne de la silice soit en milieu très acide ou basique ou soit par calcination. Dans notre cas, nous travaillons à température ambiante, mais le pH de la solution de germes est acide (pH=3,5). Il se peut que lors de l'ajout des germes, le processus d'hydrolyse des précurseurs de silice soit initié. En effet, les coques de silice synthétisées par la méthode Stöber sont perçues comme étant de nature homogène mais Wong et al. ont montré qu'en réalité elles ne le sont pas¹⁵⁸ compte tenu de l'hydrolyse partielle du TEOS dans l'eau. Les coques de silice sont poreuses et perméables pour permettre au solvant de se diffuser à l'intérieur de la structure hybride et de dissoudre la coque de silice (Figure 33).

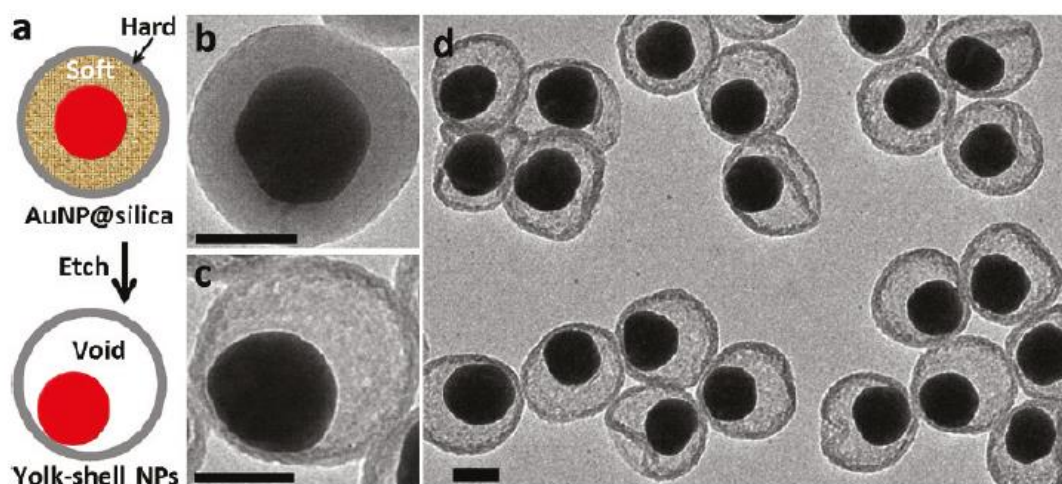


Figure 3-33 : a. Illustration schématique de la formation de la structure yolk-shell b. Image MET d'une nanoparticule d'or enrobée de silice c. et d. Images MET des structures yolk-shell obtenues, issus de la référence 158 (bare d'échelle : 50 nm)

Cette porosité est alors confirmée par les images MET de la Figure 34 qui nous montrent la sortie des QDs à travers la coque de silice. En effet, sur la Figure 34a, nous pouvons observer la sortie progressive des QDs à travers la coque de silice (indiquée par les flèches vertes) et sur la Figure 34b la coque de silice est entièrement vidée et nous pouvons observer l'expulsion des vestiges de l'agrégat de QDs.

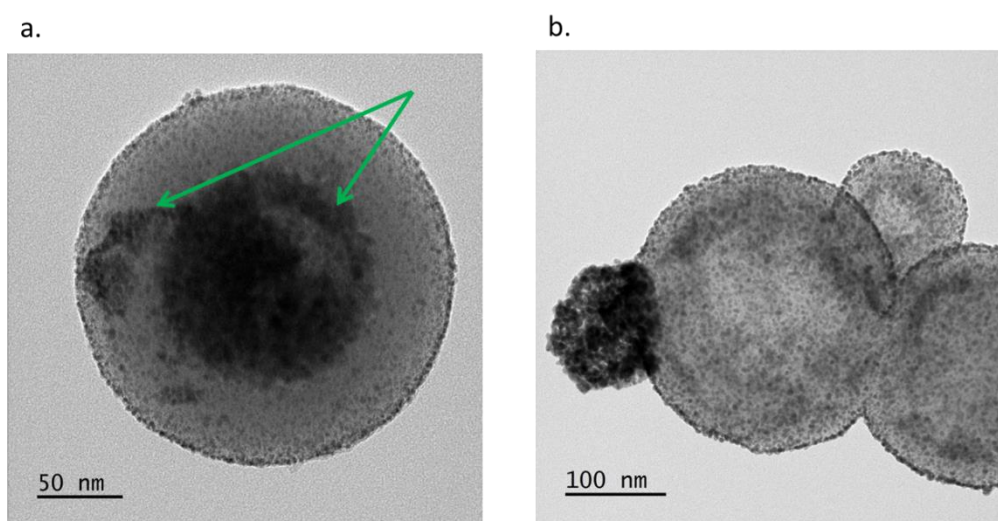


Figure 3-34 : Images MET de la sortie des QDs.

Ces observations nous indiquent qu'il est primordial d'utiliser les solutions d'agrégats/SiO₂/germes fraîchement préparées pour réaliser la synthèse de la coque d'or.

3. Coques d'or

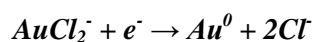
Pour faire croître les germes d'or, il faut préparer dans un premier temps une solution de croissance d'or, la « gold plating solution » (GPS) :

Dans une bouteille 50 mg de carbonate de potassium (K₂CO₃) sont dissous dans 197 mL d'eau, le mélange est agité pendant 15 minutes puis 3,75 mL de sel d'or (HAuCl₄ 20 mM) sont ajoutés en

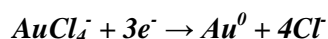
goutte-à-goutte. Le mélange est agité 30 minutes supplémentaires puis est stocké à 4°C. Le pH de cette solution est de 5,5.

La GPS contient alors des ions AuCl_4^- (forme dominante¹⁴⁹) ainsi que des ions libres Cl^- et Au^{3+} hydratés.

La réduction de Au^{3+} en Au^0 est un processus en deux étapes : d'abord Au^{3+} en Au^+ puis Au^+ en Au^0 .

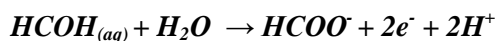


Ces deux processus sont favorables, l'équation suivante peut être considérée :



Lorsque le réducteur est introduit dans la GPS, les électrons sont donnés aux ions d'or. Le processus évolue vers un équilibre entre les différentes espèces de l'or, le réducteur et sa forme oxydée.

La réduction du formaldéhyde dans la GPS est la suivante :



Ces réactions sont thermodynamiquement favorables en particulier au début du processus lorsque la concentration en réactif est élevée et qu'aucun produit ne s'est encore formé. Au fur et à mesure que la réaction progresse, la concentration dans la zone de réaction diminue légèrement, tandis qu'en même temps une forme oxydée de l'acide formique commence à se former et augmente en concentration.

Nous allons étudier comment les conditions expérimentales modifient la morphologie et les propriétés optiques des coques d'or.

3.1. Formation de coques d'or sur les billes de silice

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des coques d'or autour des billes de silice. Pour cela, 100 μL (4 mM en Si) de la solution de billes de silice recouvertes de germes d'or sont introduits dans 10 mL de GPS et 120 μL de PVP K-12. La solution est agitée 2 minutes puis 20 μL de formaldéhyde sont ajoutés. Les coques d'or obtenues sont stabilisées à l'aide de PEG-SH avant d'être lavées puis redispersées dans l'eau. Nous avons réalisé un suivi de la réaction par absorbance jusqu'à 1 jour (avant l'addition du PEG-SH) (Figure 35a).

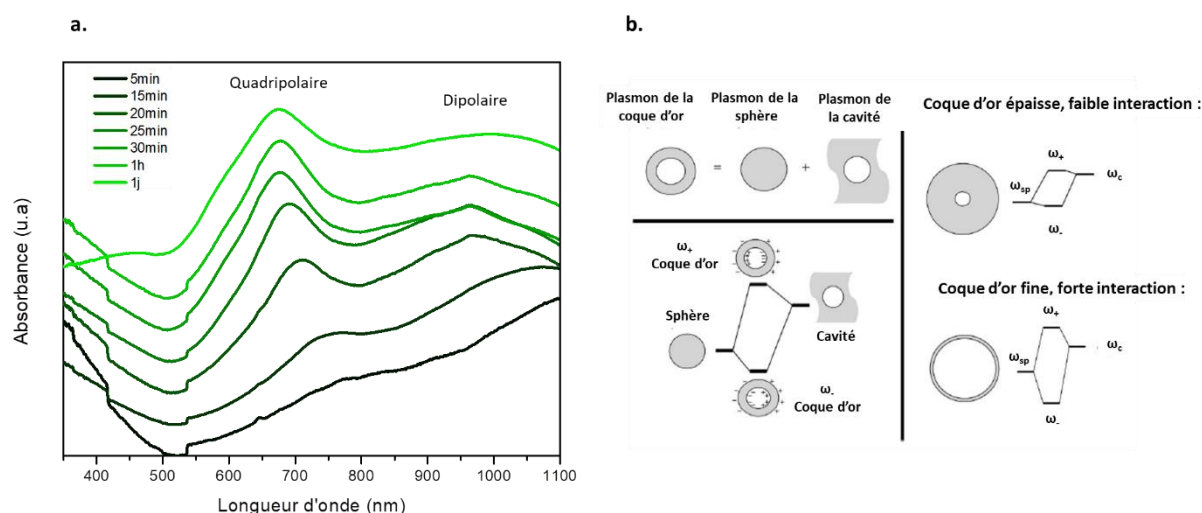


Figure 3-35 : a. Spectres d'absorbance au cours de la formation de la coque d'or b. Hybridation du mode plasmon qui résulte de l'interaction entre une sphère (fréquence de résonance ω_{sp}) et une cavité (fréquence de résonance ω_c) et qui dépend de l'épaisseur de la coque d'or⁴².

Pour rappel, le spectre d'absorption des billes de silice recouvertes de germes possède une bande plasmon autour de 520 nm. Lors de la formation de la coque d'or sur les billes de silice, nous pouvons observer un comportement original de la bande plasmon. En effet, après 5 minutes de réaction, un décalage vers les plus hautes longueurs d'onde (supérieur à 1100 nm) est observé ainsi que l'apparition d'un épaulement situé à ~ 800 nm sur la bande plasmon. Puis le pic d'absorption dans le proche infrarouge se décale progressivement vers 1000 nm. L'épaulement vers 800 nm se transforme en un nouveau pic bien défini vers 700 nm au bout de 20 minutes de réaction. Nous ne constatons pas de variation significative du spectre d'absorption au-delà d'un jour de réaction.

Cette évolution du spectre d'absorption a été expliquée par Zhou et al.⁴⁰ en 1994 puis par Halas et al.^{159,149}. Les germes sont utilisés comme sites de nucléation pour le dépôt de l'or. La première étape de la formation de la coque d'or consiste donc en leur croissance à la surface des billes de silice qui est initiée par l'ajout de la GPS et du formaldéhyde. Les germes commencent alors à grossir, la distance inter-particulaire diminue jusqu'à être nulle lorsqu'ils coalescent. Des îlots d'or sont alors formés à la surface de la silice et la diminution de la distance entre ces îlots entraîne un couplage plasmonique inter-particulaire accru ce qui se traduit optiquement par un décalage du plasmon vers le rouge. Il se poursuit jusqu'à la formation de la coque d'or complète et continue grâce à la fusion totale de tous les îlots d'or. Une fois la coque d'or formée, les ions Au^{3+} restant en solution entraînent l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'or déposée. Plus elle augmente et plus le plasmon se décale vers le bleu. La limite de plus hautes longueurs d'onde correspond donc à l'épaisseur minimale de la coque d'or.

La résonance optique d'une coque d'or est extrêmement sensible aux diamètres interne et externe de la couche d'or déposée. En analogie avec la théorie des orbitales moléculaires, le plasmon peut s'hybrider¹⁶⁰ exactement de la même manière que les fonctions d'onde atomique individuelles dans les molécules simples. Le plasmon de la coque d'or peut être vu comme la résultante de l'interaction entre deux plasmons, celui d'une sphère et celui d'une cavité (Figure 35b). Une interaction accrue entre les plasmons de la sphère et de la cavité entraîne une division accrue entre les deux plasmons hybrides de la coque d'or comme sur la Figure 35a. La coque d'or possède alors un plasmon liant (ω^-) et un plasmon anti-liant (ω^+ , situé aux plus hautes énergies donc aux plus faibles longueurs d'onde) qui correspondent respectivement à une résonance dipolaire et quadrupolaire¹⁶¹.

Le décalage en longueur d'onde du plasmon en fonction de l'épaisseur de la coque d'or s'explique par le fait que seul le plasmon liant ω^- interagit fortement avec un champ optique incident. C'est pourquoi, plus la coque d'or est fine et plus le plasmon se décale vers les hautes longueurs d'onde (donc aux faibles énergies).

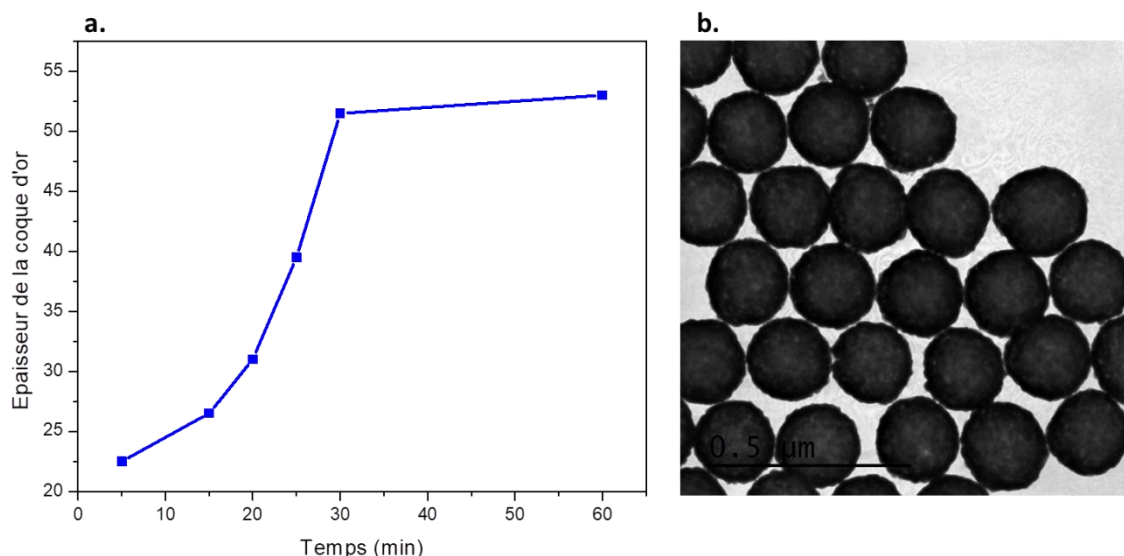


Figure 3-36 : a. Evolution du diamètre des billes de silice lors du dépôt de la coque d'or en fonction du temps b. Image MET des coques d'or obtenues en fin de synthèse.

Nous avons également mesuré l'épaisseur de la coque d'or sur des billes de silice tout au long de la synthèse grâce à des prélèvements effectués régulièrement puis visualisés au MET (Figure 36a). Nous constatons l'augmentation progressive de l'épaisseur de la coque d'or déposée. Après 30 minutes de réaction nous atteignons un plateau, cela suggère que tout l' Au^{3+} a été consommé et de ce fait que la réaction est complète. Les coques d'or ainsi obtenues possèdent une épaisseur de 50 ± 4 nm et nous pouvons constater qu'elles sont homogènes, lisses et non fusionnées (Figure 36b). Il est possible de suivre l'épaisseur de la coque d'or formée grâce à l'absorption.

3.2. L'influence du volume de la solution de croissance (GPS) sur les coques d'or

Tous les paramètres de synthèse sont gardés inchangés sauf la quantité de GPS introduite (2 ; 2,5 ; 3,3 ; 5 et 10 mL). Nous pouvons observer sur les images TEM de la Figure 37, que la coque d'or devient continue avec l'augmentation du volume de la GPS.

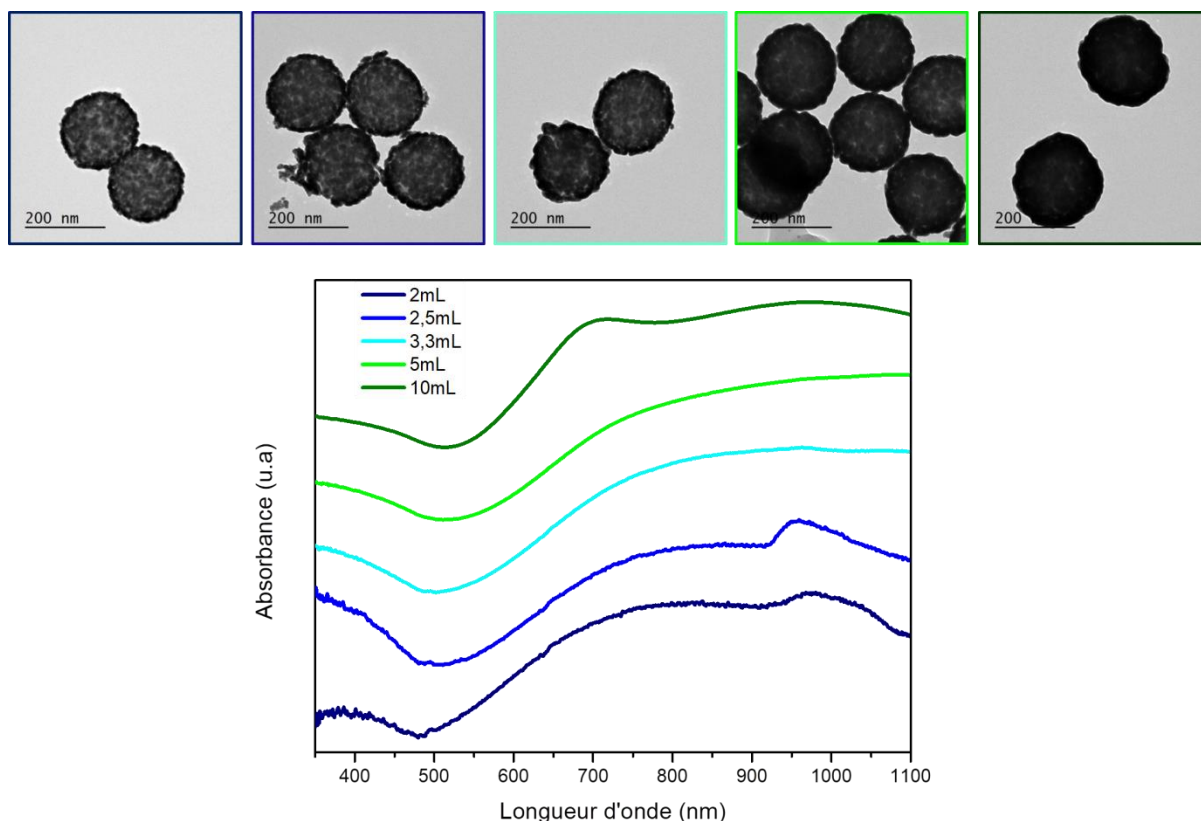


Figure 3-37 : Images MET correspondantes aux bandes plasmon pour différents volumes de GPS.

Un volume de GPS compris entre 2 et 5 mL n'est pas suffisant pour obtenir des coques d'or continues car il n'y a pas assez de précurseurs d'or à réduire. Ceci se traduit en absorbance par le décalage progressif vers les plus hautes longueurs d'ondes de la bande plasmon à mesure que les îlots d'or fusionnent, on passe de ~800 nm pour 2 mL de GPS au proche infrarouge (supérieur à 1100 nm) pour 5 mL. Lorsque 10 mL de GPS sont utilisés, les coques d'or formées sont alors continues et le spectre d'absorption présente deux bandes plasmon à 700 nm et 1000 nm.

Nous pouvons constater que les spectres d'absorption dépendent de la morphologie de la coque.

3.3. Formation de coques d'or sur les agrégats/silice

Nous avons transposé le protocole de la formation des coques d'or sur les agrégats/SiO₂/germes. Pour cela, 100 µL de solution d'agrégats (3 µM en QDs) sont introduits dans 5 mL de GPS avec 60 µL de PVP et 25 µL de formaldéhyde. Un suivi cinétique par absorption a été réalisé (Figure 38a). Il est à préciser que pour cet essai, l'étape d'encapsulation à la silice des agrégats n'était pas encore optimisée, de ce fait l'échantillon présente beaucoup de fusion avant même le dépôt de la coque d'or.

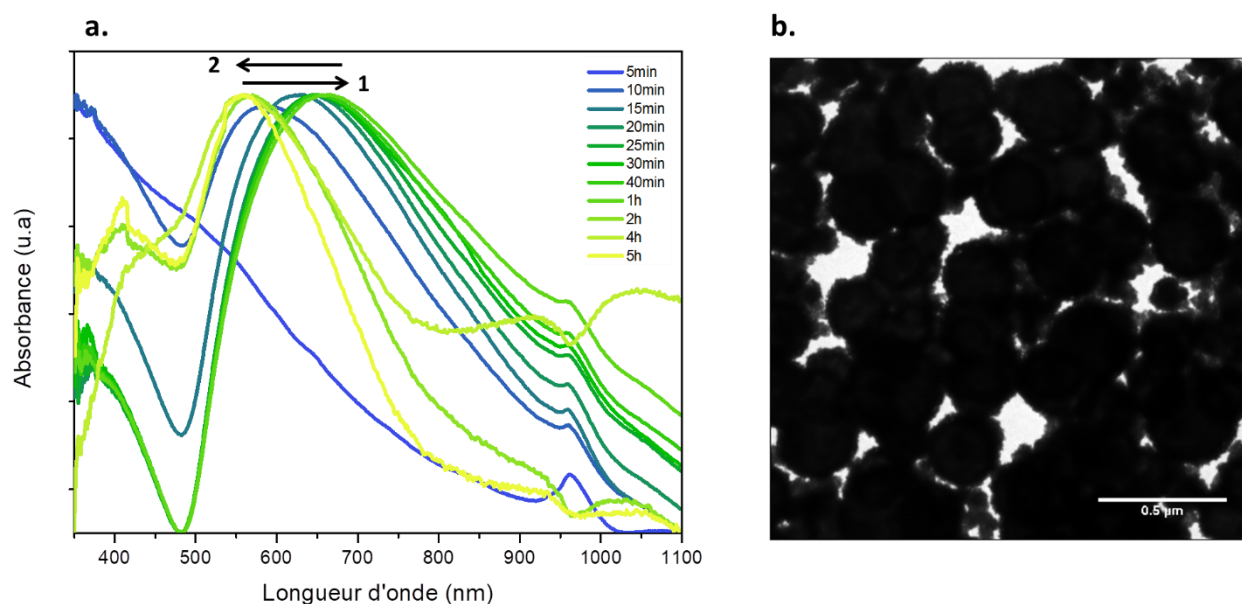


Figure 3-38 : a. Suivi par absorbance de la formation des coques d'or sur les agrégats/SiO₂/germes b. Image MET des coques d'or obtenues.

Nous pouvons observer la naissance d'un épaulement à ~530 nm après 5 minutes de réaction. Ceci nous indique que les germes ont commencé à former des îlots. Puis à 10 minutes, cet épaulement s'est transformé en un pic défini à 587 nm. Comme dans le cas des billes de silice, nous observons dans un premier temps un décalage de la bande plasmon vers les plus hautes longueurs d'onde jusqu'à 653 nm. Nous remarquons qu'entre 25 minutes et 1 heure il n'y a pas de changement significatif de la position du plasmon, c'est à ce moment-là que la coque d'or est la plus fine. Puis nous observons un décalage vers le bleu lorsque l'épaisseur de la coque augmente. L'image MET (Figure 38b) nous montre que la coque d'or a bien été formée sur les agrégats/SiO₂ et qu'il y a beaucoup d'aggrégation due à l'étape d'encapsulation dans la silice. Nous avons également remarqué la présence de nucléation secondaire de nanoparticules d'or.

Dans le cas des coques d'or sur les agrégats/SiO₂ nous observons la présence d'une seule bande plasmon car la réponse optique de la coque d'or dépend également des propriétés diélectriques du matériau de « cœur »¹⁶², ici des QDs multicoques. Cette différence comparée aux billes de silice peut aussi s'expliquer par la polydispersité de l'échantillon initial (l'écart type du diamètre des agrégats est de ± 65 nm) et par la fusion entre les coques d'or qui peut réduire l'interaction entre le mode de cavité et de sphère de l'or. La présence de la nucléation secondaire d'or peut également « fausser » le spectre d'absorption.

3.4. Effet du PVP sur la croissance des coques d'or

Pour contrôler au mieux la formation et la morphologie de la coque d'or, nous avons décidé d'utiliser le PVP. Il peut être utilisé comme stabilisateur de surface, modificateur de croissance et également comme agent réducteur¹³⁹.

a. Influence du PVP sur la morphologie de la coque d'or

Les paramètres de synthèse sont gardés inchangés sauf la concentration des agrégats/SiO₂/germes qui a été divisée par trois (1 μM en QDs). Les deux essais (avec et sans PVP) ont été effectués sur un

même lot dont l'étape d'encapsulation à la silice avait été optimisée par les ultrasons, de ce fait il ne présente quasiment pas d'agrégation.

L'épaisseur des coques d'or déposée est de ~ 70 nm pour les deux essais. Nous pouvons observer sur les images MET de la Figure 39a qu'en diminuant la concentration des nanoparticules, la morphologie de la coque devient épineuse avec l'utilisation du PVP. Son spectre d'absorption présente une large résonance plasmon centrée à ~ 855 nm. Dans le cas où il n'y a pas de PVP, les coques obtenues sont lisses et la résonance plasmon plus fine se situe à 601 nm.

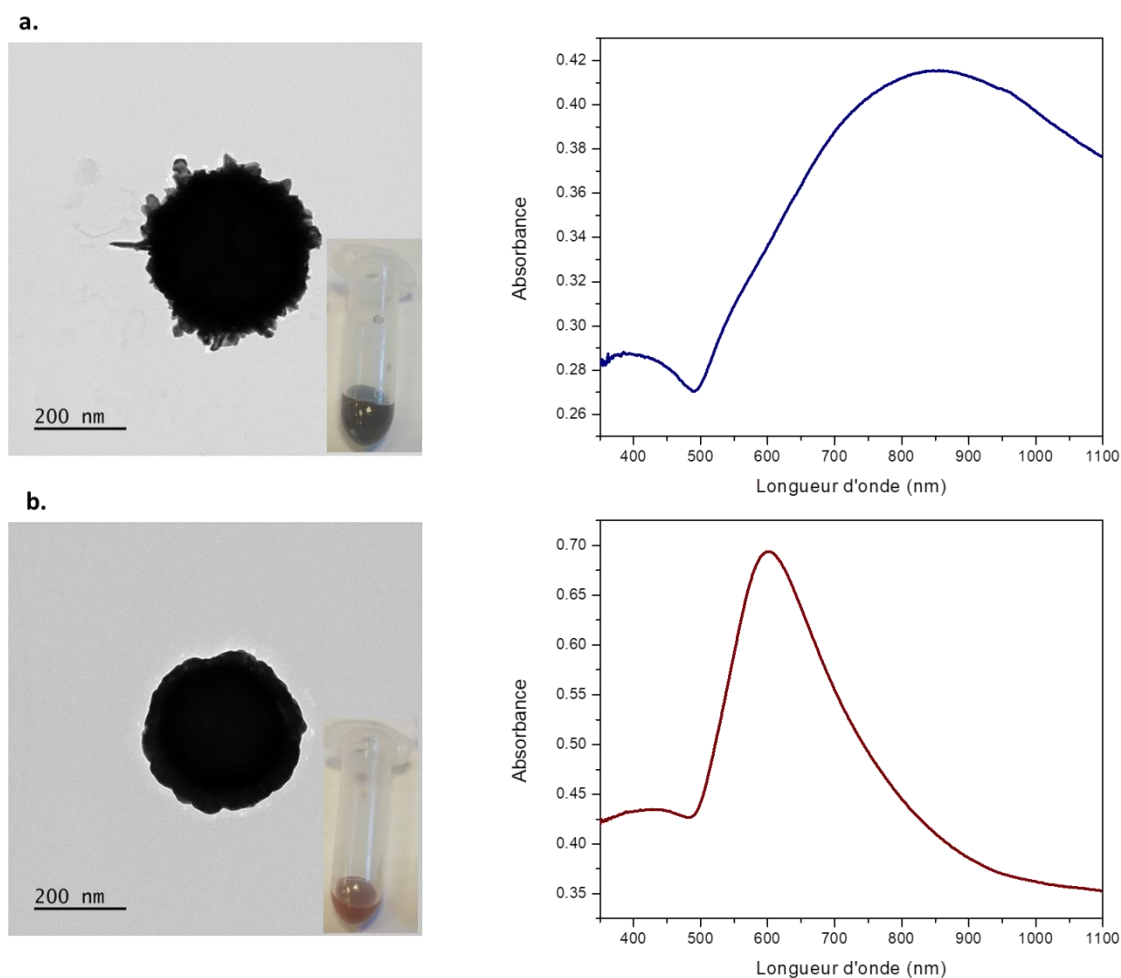


Figure 3-39 : Images MET avec les spectres d'absorption correspondant a. avec 20 μ L de PVP b. sans PVP.

L'essai sans PVP présente une formation excessive de nucléation secondaire d'or (~ 110 nm) qui s'observe dans un premier temps par la coloration rosée de la solution finale obtenue (Figure 39b) et également au MEB (Figure 40). Dans ce cas, la contribution principale du plasmon provient de cette nucléation secondaire, ce qui explique la localisation (vers 600 nm) ainsi que la finesse spectrale de la bande d'absorption.

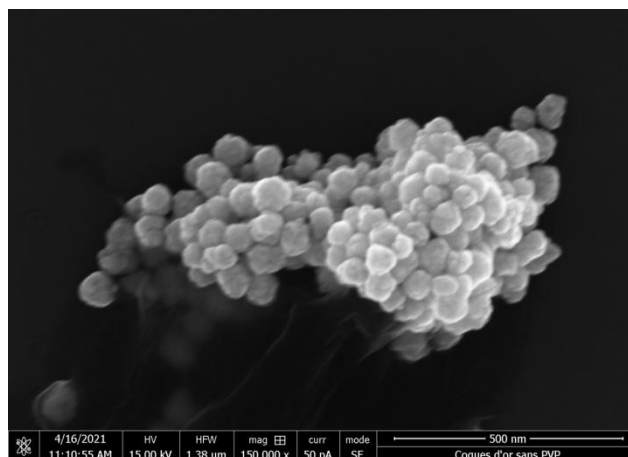


Figure 3-40 : Image MEB de la nucléation secondaire d'or mesurant 110 nm de diamètre.

Cette nucléation secondaire résulte en fait de l'interaction entre la GPS et le formaldéhyde (Figure 41), le spectre d'absorption est quasiment identique à celui des coques d'or obtenues sans ajout de PVP, ce qui confirme la domination de la nucléation secondaire de l'or.

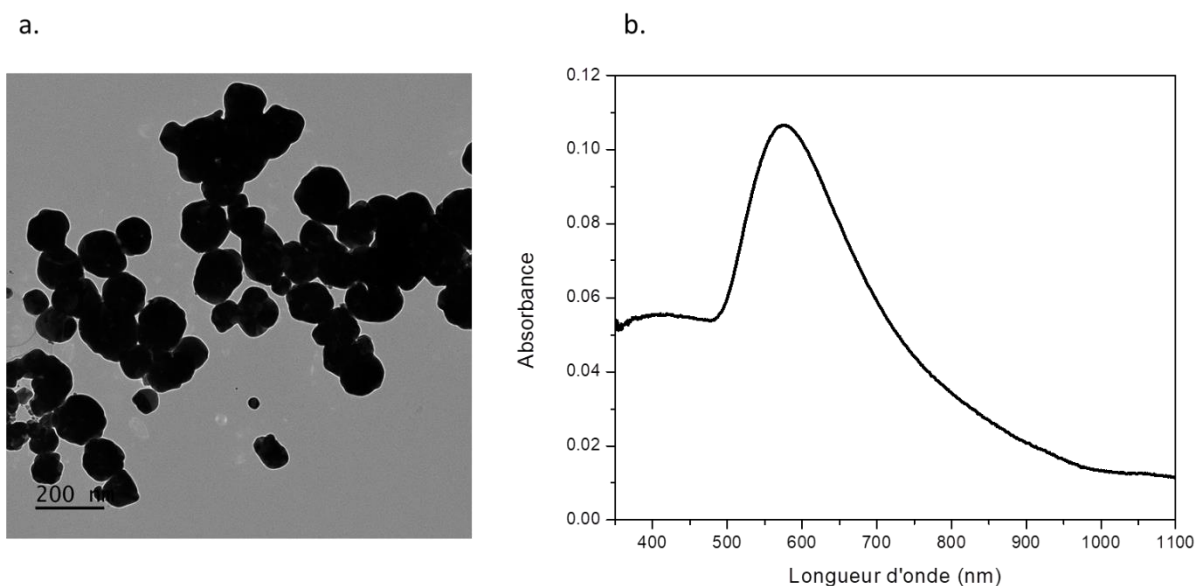


Figure 3-41 : a. Image MET des particules d'or obtenues en mélangeant la GPS avec le formaldéhyde b. Spectre d'absorption correspondant.

En revanche, lorsque le PVP est utilisé dans les mêmes conditions, la nucléation secondaire de l'or a drastiquement diminuée, c'est pourquoi la solution de coques d'or obtenue est de couleur bleu-noire (couleur caractéristique des coques d'or)¹⁶³.

En plus de favoriser la stabilité colloïdale des nanoparticules, le PVP est également un agent de contrôle de forme favorisant la croissance de facettes cristallines spécifiques au détriment des autres¹³⁹. Il a été suggéré que le PVP s'adsorbe préférentiellement sur les plans (111) de l'or¹⁶⁴, ce qui réduit les vitesses de croissance le long des directions $\langle 111 \rangle$ et les augmente le long des directions $\langle 100 \rangle$. C'est pourquoi nous pouvons observer une coque d'or assez lisse lorsqu'il n'y a pas de PVP et une morphologie épineuse pour l'essai contenant le PVP (Figure 42).

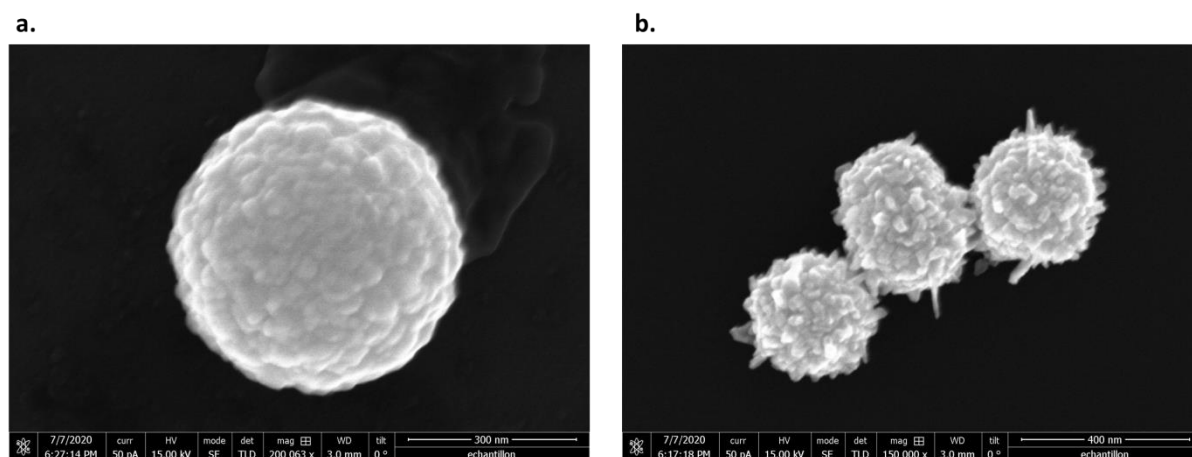


Figure 3-42 : Images MEB de coques d'or a. sans PVP b. avec PVP.

Rappelons que nous voulons obtenir des coques d'or lisses, individuelles et sans nucléation secondaire. Aux vues des résultats obtenus, dans un cas les coques sont lisses mais il y a énormément de nucléation secondaire et dans l'autre cas les coques obtenues sont épineuses mais il n'y a plus de nucléation secondaire. Nous avons donc cherché un juste milieu en modifiant certains paramètres de synthèse.

b. L'influence du PVP sur la cinétique de réduction de l'or

Nous allons nous intéresser à l'influence du PVP sur la cinétique de réduction de l'or. Pour cela, nous avons gardé les paramètres de synthèses identiques et nous avons fait varier la quantité des agrégats/SiO₂/germes (150 nM et 37,5 nM en QDs). Pour chaque essai, un échantillon témoin a été réalisé sans PVP. Nous avons effectué un suivi en absorption au cours de la formation de la coque d'or pour chaque essai.

Pour une concentration en particules de 150 nM, nous pouvons constater que l'ajout de PVP ne modifie légèrement la morphologie de la coque d'or (les germes fusionnés sont plus pointus) mais qu'il a une influence sur les résonances plasmons (Figure 43). L'épaisseur de la coque d'or déposée dans ces deux essais est de 40 nm.

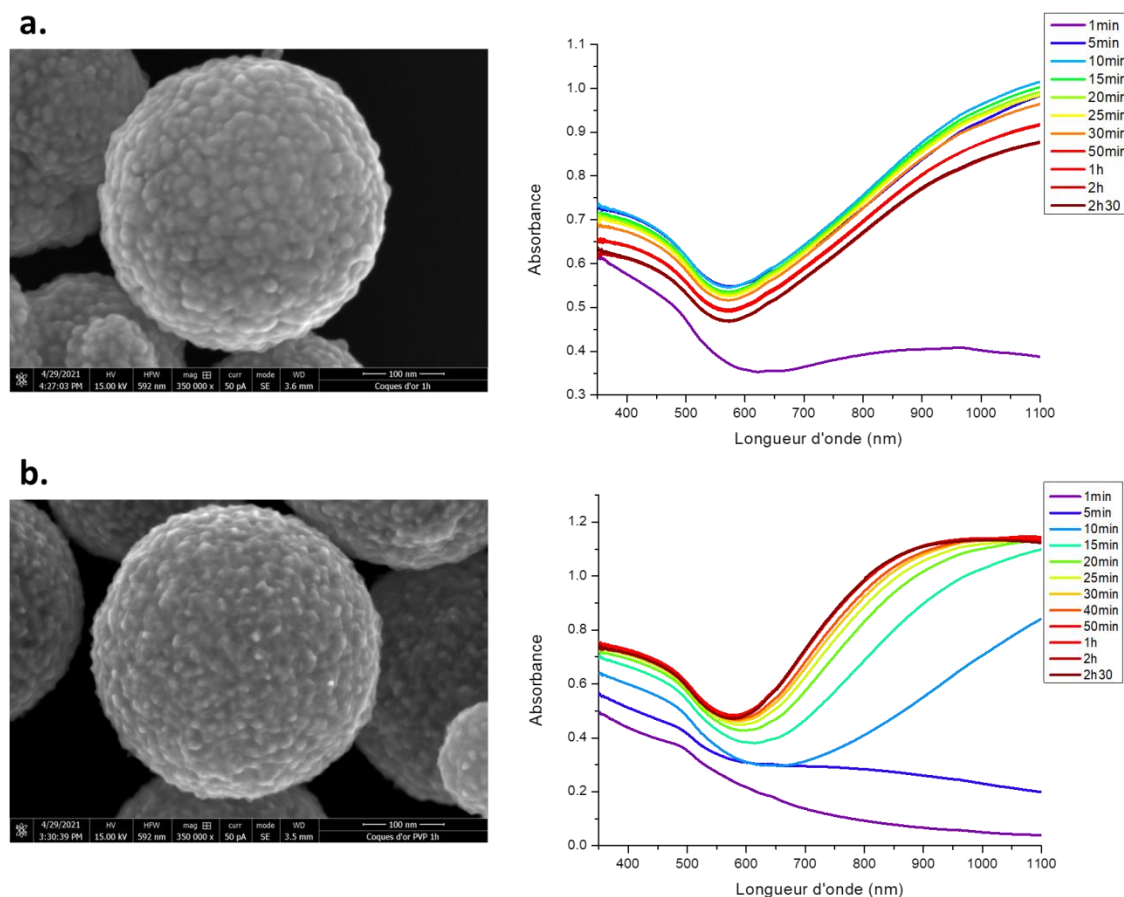


Figure 3-43 : Images MEB ainsi que les spectres d'absorption correspondant à la synthèse a. sans PVP b. avec PVP.

Dans le cas de l'échantillon de référence (sans PVP), la présence d'une large bande plasmon située à 940 nm est visible au bout de seulement 1 minute de réaction. La réduction de l'or est extrêmement rapide, c'est pourquoi la formation des îlots de germes (décalage vers le rouge) et l'augmentation de l'épaisseur de la coque d'or (décalage vers le bleu) ne peuvent être visualisées. Après 5 minutes, il n'y a plus d'évolution de la bande plasmon situé au-delà de 1000 nm, les coques d'or sont alors continues. En revanche, grâce à l'utilisation du PVP nous retrouvons ces décalages en longueurs d'onde en fonction de la formation de la coque d'or. Un épaulement situé à ~850 nm est constaté au bout de 5 minutes de réaction puis le plasmon se décale vers les plus hautes longueurs d'onde (supérieures à 1100 nm) avant de revenir à ~900 nm au bout de 25 minutes jusqu'à la fin de la réaction.

Pour une concentration en particules de 37,5 nM, l'épaisseur de la coque est de 50 nm et nous pouvons observer la même morphologie des coques d'or que pour les essais présentés ci-dessus. En revanche, nous constatons une très forte présence de nucléation secondaire dans notre échantillon sans PVP (Figure 44a). Ceci se traduit en absorbance par l'apparition d'un pic fin et très prononcé à 555 nm au bout de 15 minutes qui va rester à la même position tout au long du suivi cinétique. Après de multiples lavages, une nouvelle résonance plasmon apparaît, celle des coques d'or à 850 nm. Le spectre d'absorption est alors la résultante de la nucléation secondaire et des coques d'or. Il est alors possible de diminuer en partie la nucléation secondaire de l'or par lavages à l'eau.

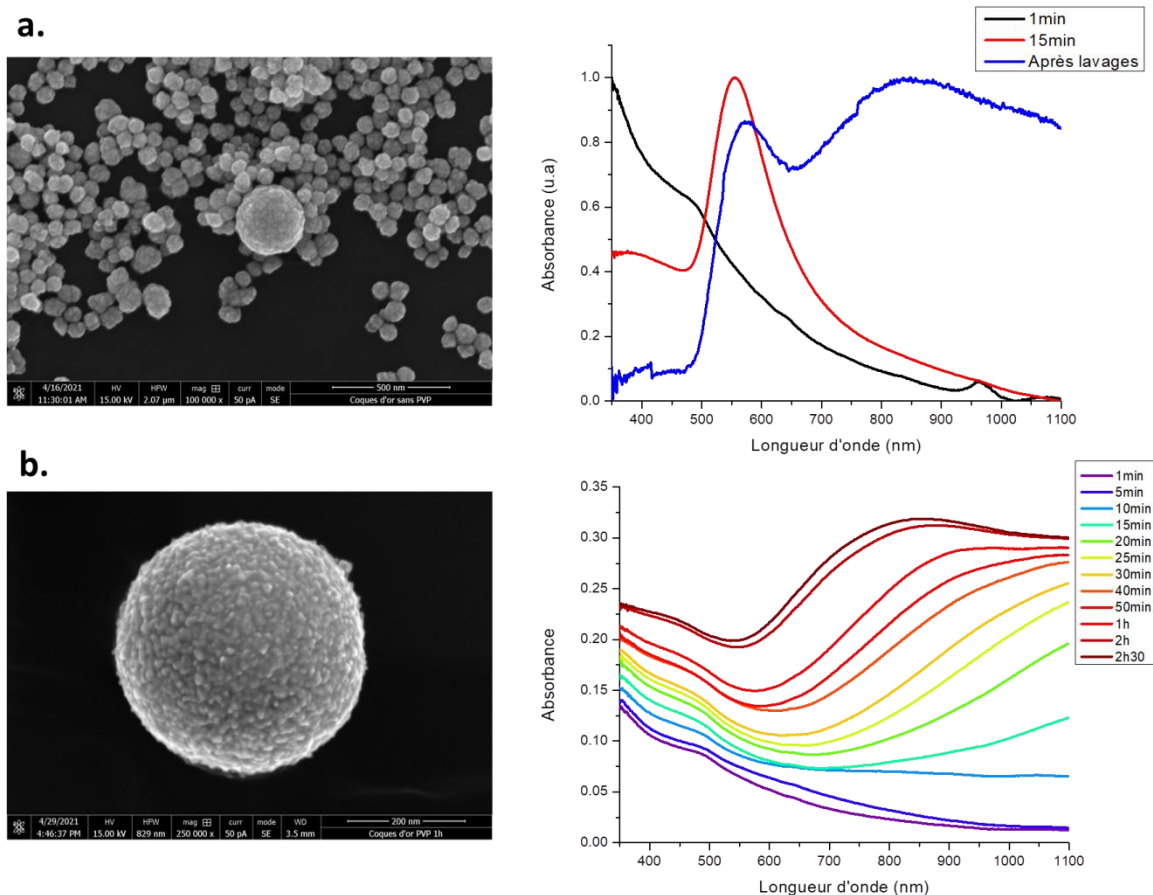


Figure 3-44 : Images MEB et les spectres d'absorption correspondant à la synthèse moins concentrée en nanoparticules a. sans PVP b. avec PVP.

En présence de PVP, nous pouvons constater que la cinétique de réduction de l'or est ralentie comparée à l'essai plus concentré en nanoparticules (Figure 43b et 44b). Le décalage vers les plus hautes longueurs d'onde est initié au bout de 15 minutes puis on observe un décalage progressif vers les plus faibles longueurs d'onde au bout de 40 minutes. Après 2 heures de réaction, la réduction de l'or n'est pas terminée car la bande se déplace encore (de 870 nm à 850 nm).

Pour mieux visualiser les cinétiques de ces quatre réactions, nous avons représenté l'absorbance à 400 nm qui correspond à la concentration d' Au^0 totale dans la solution en fonction du temps (Figure 45). Nous pouvons constater que les essais réalisés sans PVP présentent une cinétique de réduction extrêmement rapide : la coque d'or est formée entre 5 et 15 minutes. L'absorption décroît pour l'échantillon de concentration 150 nM après la formation de la coque d'or. Nous n'avons pas trouvé d'explication rationnelle à cette observation.

En ce qui concerne les synthèses avec du PVP, nous pouvons voir que la cinétique de réduction de l'or est nettement ralentie et qu'elle l'est d'autant plus que la concentration en nanoparticules diminue (passage de 30 minutes à 2h30 pour des concentrations de 150 nM et 37.5 nM, respectivement).

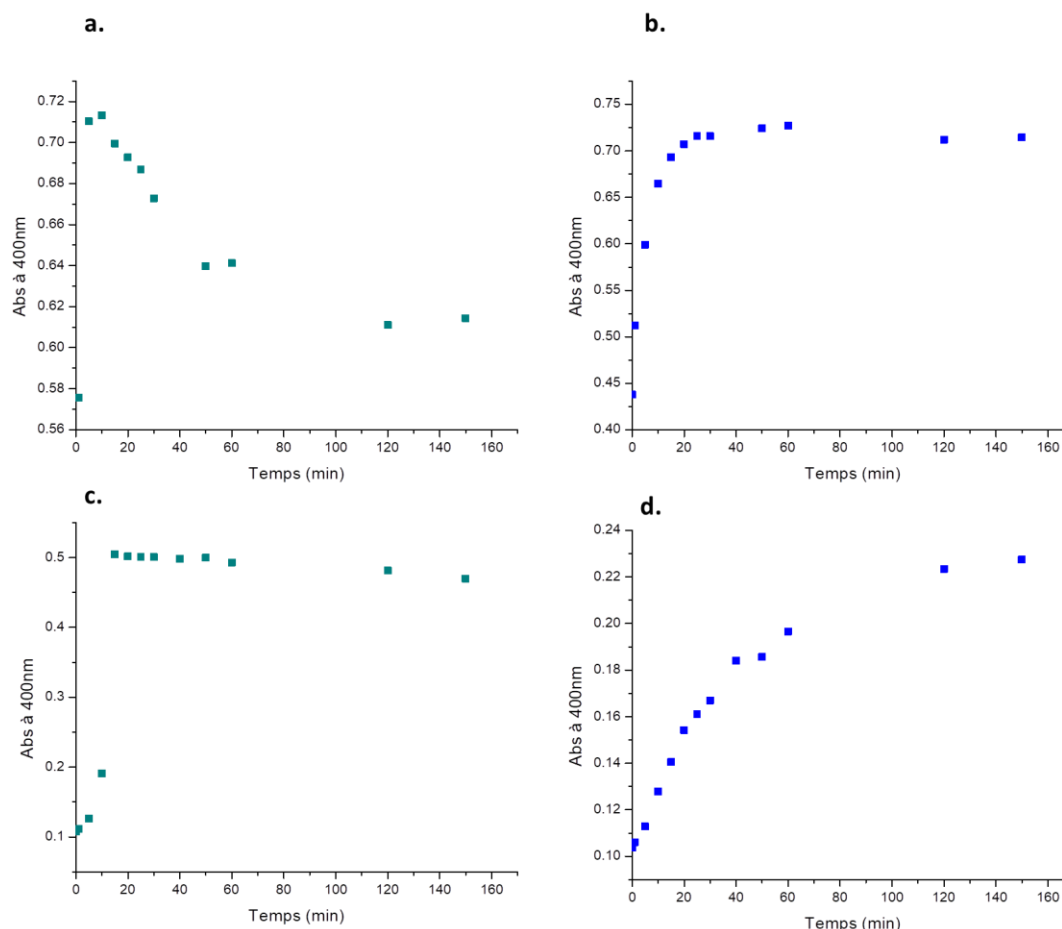


Figure 3-45 : Représentation de l'absorbance à 400 nm en fonction du temps de réaction avec différentes concentration en particules a. C=150 nM sans PVP b. C=150 nM avec PVP c. C=37,5 nM sans PVP d. C=37,5 nM avec PVP.

Nous pouvons conclure que la taille et la forme des coques d'or peuvent être contrôlées en modulant la concentration en sel d'or par rapport au PVP ainsi qu'au nombre de particules.

4. Propriétés optiques des coques d'or

4.1. Spectres d'extinction et d'émission

Nos partenaires de l'ANR GYN (équipe du GeMac à Versailles) ont réalisé des simulations sur les spectres d'extinction des agrégats/coques d'or des quatre essais ci-dessus. Pour cela, ils ont utilisé un système sphérique multicouche pour décrire numériquement la structure hybride or/QDs et ont pris en compte la dispersion en taille des agrégats. Nous avons remarqué sur les images MEB que la surface des coques d'or synthétisées avec et sans PVP est rugueuse, de ce fait ils ont considéré la réponse optique de la coque d'or comme étant la somme d'une couche d'or compacte et d'une couche d'or poreuse (Figure 46). Grâce à cela, nous obtenons une bonne correspondance entre les spectres d'extinction obtenus expérimentalement et ceux simulés.

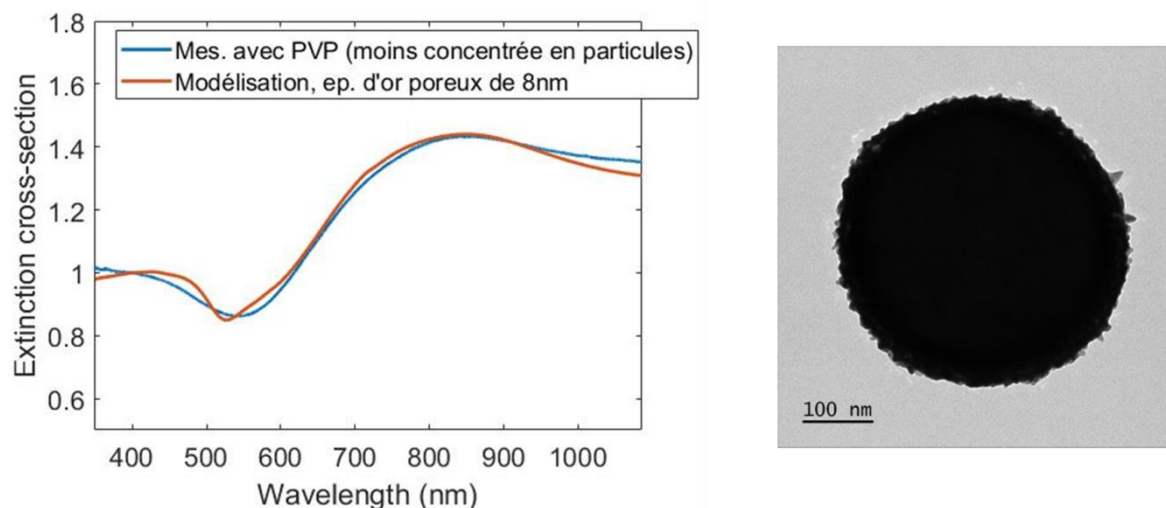


Figure 3-46 : Spectres d'absorption, en bleu : expérimental et en rouge : simulation, l'image MET de l'échantillon correspondant.

Dans le Chapitre 2 nous avons utilisé deux stratégies permettant de limiter les processus non-radiatifs des QDs : la croissance des coques semi-conductrices de CdS et ZnS qui permettent de confiner les porteurs de charges et la passivation de leur surface avec des ligands qui bloquent les pièges des porteurs de charges. Dans ce chapitre, nous avons utilisé une dernière stratégie qui consiste à accélérer la recombinaison radiative des QDs en couplant l'exciton à des plasmons de surface de l'or grâce à la synthèse de nos structures hybrides agrégats de QDs/coque d'or. Nous pouvons observer que le spectre d'émission des QDs reste globalement inchangé après la croissance de la coque d'or (Figure 47) et présente un maximum situé à 646 nm, sa largeur à mi-hauteur est de 34 nm.

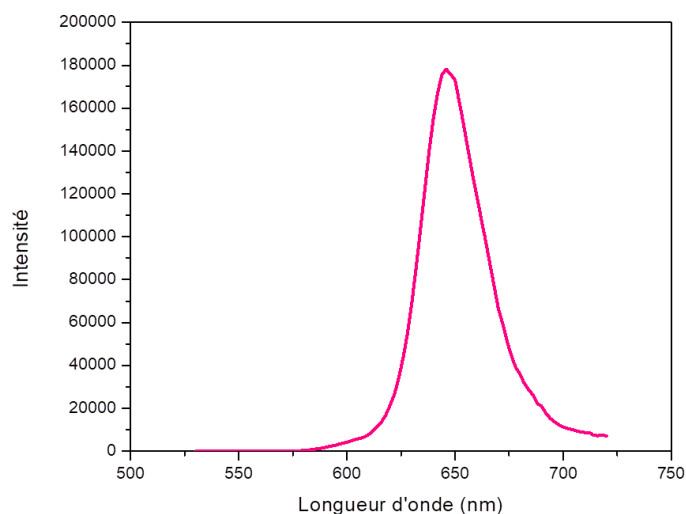


Figure 3-47 : Spectre d'émission des agrégats coques d'or.

Le couplage exciton-plasmon n'a pas modulé le spectre d'émission car il est similaire à celui des agrégats. Ce premier indice nous amène à penser que nous sommes en régime de couplage faible entre les QDs et les plasmons de la coque d'or. Un des effets les plus étudiés du couplage faible est la modification du taux d'émission spontané de l'émetteur fluorescent, l'effet Purcell¹¹.

4.2. Mesure des déclins de fluorescence

Nous avons comparé le temps de vie de fluorescence des QDs à chaque étape de synthèse jusqu'à la formation de la coque d'or (Figure 48). Les mesures sont effectuées en solution et sont filtrées en longueur d'onde par le maximum d'émission des QDs (ici 645 nm). Le Tableau 2 indique les valeurs moyennes des déclins de fluorescence à chaque étape.

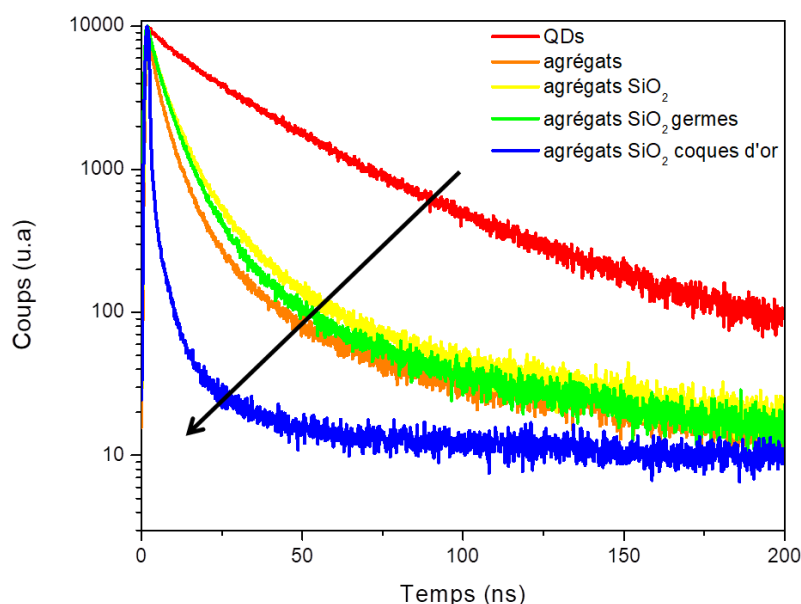


Figure 3-48 : Déclins de fluorescence à chaque étape de synthèses centrés à 645 nm.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'accélération du déclin de fluorescence des agrégats par rapport aux QDs était due à un transfert d'énergie non-radiatif de type FRET¹⁰⁰, à une modification de l'environnement diélectrique des QDs, et potentiellement également à de nouveaux canaux non-radiatifs. L'ajout de la coque de silice et l'adsorption des germes d'or n'ont pas d'influence significative sur le déclin de fluorescence des QDs mais on remarque une forte accélération du déclin après la formation de la coque d'or.

Etapes	QDs	Agrégats	Agrégats/SiO ₂	Agrégats/SiO ₂ /germes	Agrégats/SiO ₂ /Au
Temps (ns)	30	6	8	8	2

Tableau 2 : Temps de vie moyen exprimé en nanoseconde à chaque étape de synthèse.

Deux hypothèses sont possibles pour expliquer cette modification du taux d'émission spontanée des QDs : l'exciton s'est couplé au plasmon ce qui ouvre un nouveau canal de désexcitation (effet Purcell) ou bien, les QDs subissent de nouveaux canaux non-radiatifs pendant la synthèse de la coque d'or. Nous avons dans un premier temps étudié la stabilité de la fluorescence des QDs dans le temps à chaque étape de synthèse sous illumination continue puis nous avons testé différentes attaques chimiques.

4.3. Mesure de photoblanchiment

Les émetteurs fluorescents préalablement déposés et séchés sur une lamelle de verre ont été illuminés continuellement avec une excitation à 450 nm pendant 50 minutes sous un microscope de fluorescence (Figure 49). Grâce à l'acquisition d'images de fluorescence par une caméra CCD nous avons mesuré l'intensité de fluorescence émise par les QDs (exposés à l'air, une image toutes les 30 secondes avec un temps d'exposition de 1 seconde) contenus ou non au sein d'une coque d'or, dans

les mêmes conditions d'illumination. Les intensités moyennes de chaque image ont été obtenues par le logiciel ImageJ en soustrayant le bruit de fond. Nous observons que le signal de fluorescence des agrégat/silice/germes d'or diminue de 68% en 3000 s, et que l'ajout de la coque d'or le rend relativement stable (diminution de 3%). Ceci a également été observé sur QD unique encapsulé au sein d'une couche de silice et recouverte d'une coque d'or¹². Cette augmentation de la photostabilité des QDs pourrait être due à la présence de la coque d'or qui les protège face à la photo-oxydation.

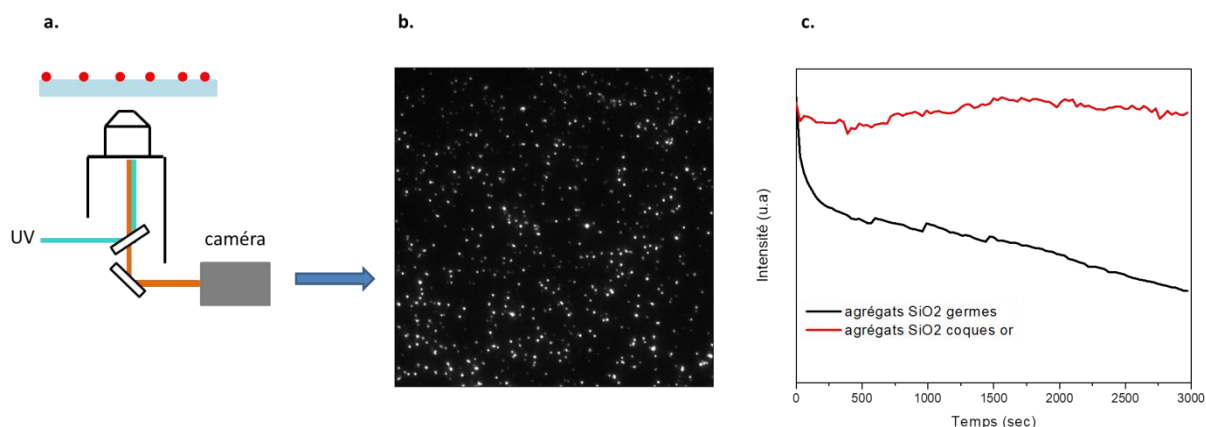


Figure 3-49 : a. Schéma du dispositif utilisé pour mesurer le photoblanchiment des QDs b. Image de la fluorescence des agrégats/silice/coque d'or obtenue par la caméra CCD c. Intensité de fluorescence normalisée des agrégats/silice/germes d'or (en noir) et des agrégats/silice/coque d'or (en rouge) sous illumination continue à 450 nm pendant 50 minutes.

Nous avons voulu tester cette hypothèse pour savoir si la coque d'or était totalement étanche et permettait également de protéger les QDs d'une attaque chimique en solution.

4.4. Attaques chimiques

Nous avons dispersé des agrégats/silice et agrégats/silice/or dans une solution acide (HCl à 1M) et nous avons enregistré les spectres d'émission au cours du temps (Figure 50). Nous observons que dans les deux cas la fluorescence est drastiquement diminuée après 15 minutes (perte de ~90% de l'intensité de fluorescence).

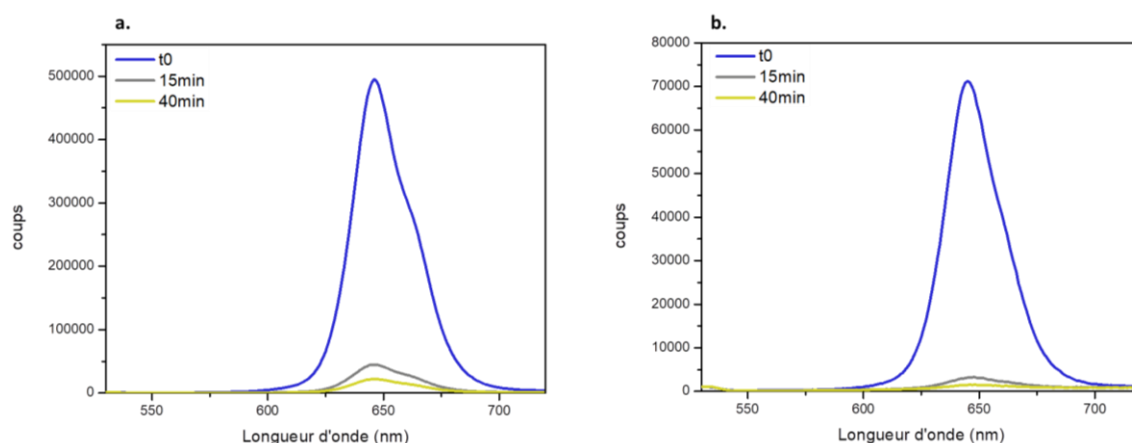


Figure 3-50 : Evolution des spectres d'émission a. des agrégats/silice b. des agrégats/silice/coque d'or dispersés dans une solution acide de HCl à 1M.

La coque d'or n'est pas étanche et il se peut que des protons ou des molécules d'eau se diffusent à travers les pores de la coque d'or et ceux de la silice pour atteindre les QDs et ainsi impacter leur fluorescence.

Au vue de ces résultats, la coque d'or ne protège pas les QDs de l'acide et de l'eau mais a un effet différent avec l'oxygène (mesures de photoblanchiment). Nous suggérons que la réaction de photo-oxydation n'a pas le temps de s'effectuer car le déclin de fluorescence des QDs est accéléré par la présence de la coque d'or.

5. Mesures sur particule unique

Des expériences sont menées au GeMac par l'équipe de Jean-Pierre Hermier à Versailles pour caractériser les déclins de fluorescence sur agrégats QDs/silice/or individuels, afin de mieux comprendre la nature de la forte accélération des temps de vie observée. La Figure 51 représente les premiers résultats obtenus des mesures de déclin de fluorescence effectuées sur particule unique. On remarque que les déclins des agrégats/silice sont similaires malgré la dispersion en taille des agrégats (~60 nm). Au contraire, lorsqu'ils sont recouverts d'une coque d'or, nous observons une forte variation des déclins de fluorescence d'un agrégat à l'autre.

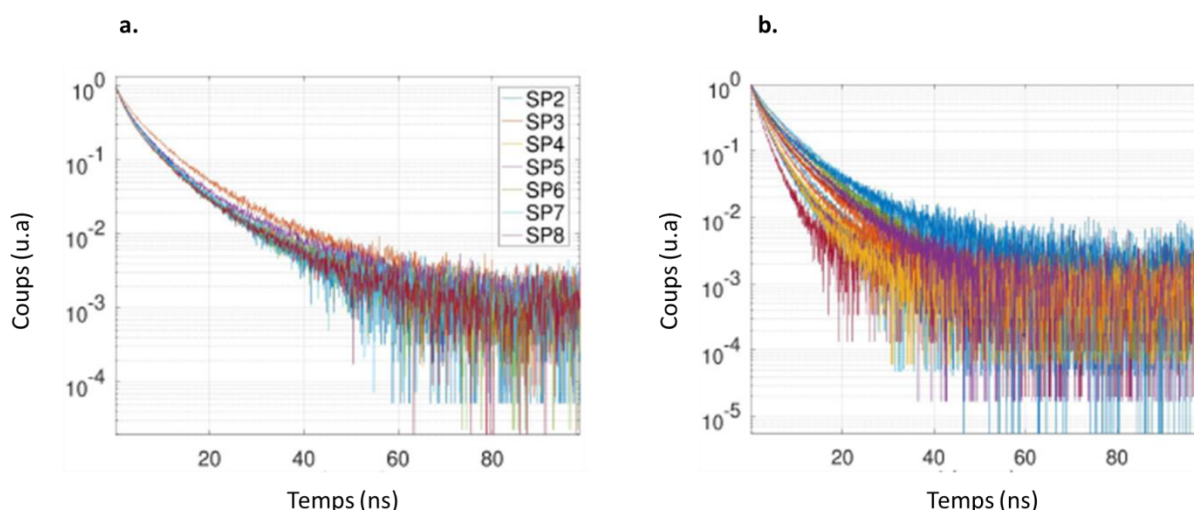


Figure 3-51 : Mesure des déclins de fluorescence de particule unique a. agrégats/silice b. agrégats/silice/coque d'or (résultats Victor Blondot, GeMac).

Des observations par AFM permettent d'estimer la taille de chaque agrégat étudié. Les premiers résultats semblent indiquer une corrélation entre la taille des agrégats et leurs déclins de fluorescence, à température ambiante comme à 4K, avec un déclin accéléré pour les plus petits agrégats (Figure 52). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la position spectrale des modes plasmons de la coque d'or varie en fonction du diamètre de la particule et peuvent alors plus ou moins contribuer à l'accélération du déclin des QDs en fonction du recouvrement spectral entre les modes plasmoniques et le spectre d'émission de fluorescence.

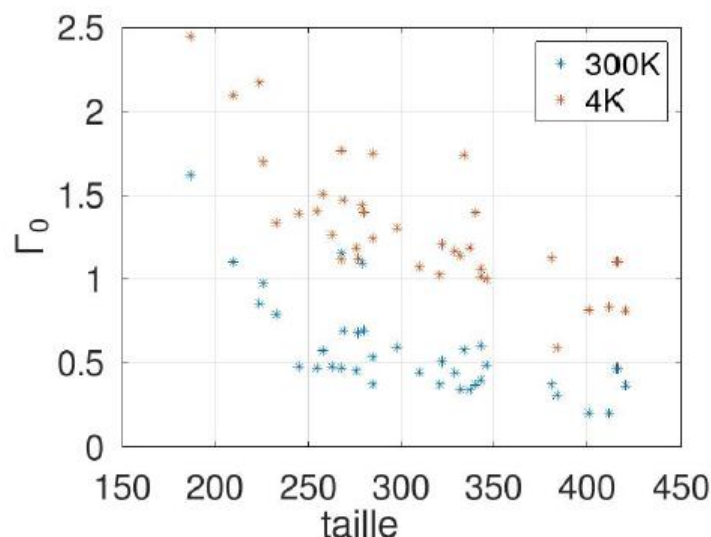


Figure 3-52 : Effet de la taille de l'agrégat sur la vitesse de déclin de fluorescence à température ambiante et à 4K (résultats Victor Blondot, GeMac).

Des études plus poussées sont en cours, d'une part pour obtenir une statistique suffisante et mieux quantifier ces changements, et d'autre part, pour modéliser la dépendance de la résonance plasmon en fonction de la taille de l'agrégat.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons exposé toutes les étapes qui permettent la synthèse d'une coque d'or sur les agrégats de QDs.

Dans un premier temps, les agrégats de QDs ont été recouverts par une coque de silice via la méthode Stöber. Nous avons vu que pour obtenir des coques de silice individuelles il était nécessaire d'utiliser soit un PVP de poids moléculaire élevé (K-90) pour assurer une répulsion stérique optimale entre les agrégats, soit d'avoir recours aux ultrasons et dans ce cas aucune fonctionnalisation de surface au PVP n'est nécessaire. L'épaisseur des coques de silice est modulable en fonction du volume de TEOS ajouté dans le milieu réactionnel.

La silice a ensuite été fonctionnalisée pour permettre aux germes d'or de s'y déposer. Nous avons vu que le PVIS permettait d'augmenter la densité de recouvrement des germes d'or à 80%, mais au vue de sa dégradation dans le temps nous avons préféré nous tourner vers l'APTES dont le taux de recouvrement des germes d'or est plus faible (estimé à ~30 %) par soucis de reproductibilité. Malgré la faible densité de recouvrement qu'il entraîne, il est tout de même possible de former une coque d'or continue autour des agrégats de QDs.

La croissance des germes d'or est initiée par l'ajout d'une solution de croissance, la « GPS » et d'un réducteur doux, le formaldéhyde. Lorsque les germes coalescent jusqu'à la formation d'une coque d'or continue, nous observons un décalage du spectre d'absorption vers les plus hautes longueurs d'ondes. Après la formation de coque d'or continue et lorsque son épaisseur augmente, le spectre d'absorption se décale de nouveau vers le bleu. La formation de la coque d'or peut alors être

visualisée par spectroscopie d'absorbance grâce aux couplages plasmoniques qui s'effectuent entre les germes au cours de leur croissance. En fin de synthèse, nous obtenons des objets qui présentent des résonances plasmoniques dans la gamme du proche infrarouge (~1000 nm).

Il est possible de ralentir la cinétique de réduction de l'or grâce à l'ajout du PVP dans le milieu réactionnel et sa présence réduit drastiquement la formation de la nucléation secondaire de nanoparticules d'or. Le PVP peut également modifier la morphologie de la coque car il s'adsorbe préférentiellement sur les plans (111) de l'or, ce qui réduit la croissance selon les directions $\langle 111 \rangle$ et la favorise le long des directions $\langle 100 \rangle$. Cette interaction entre le PVP et l'or permet aux germes de se développer sous forme d'épines.

Nous avons constaté que la coque d'or ne protégeait pas les QDs du milieu environnant mais qu'elle permettait de limiter les réactions de photo-oxydation. Une explication possible serait que l'accélération du déclin de fluorescence des agrégats de QDs/silice/or limiterait les processus de photo-oxydation. Des mesures réalisées sur agrégats uniques nous indiquent la présence éventuelle d'un couplage entre les plasmons de la coque d'or et les excitons des QDs. En effet, il existe une corrélation entre la taille des agrégats/silice/or et les déclins de fluorescence mesurés. Plus la particule hybride est petite et plus son déclin est accéléré.

Chapitre 4 : LES NANOCRISTAUX DE SEMI-CONDUCTEURS 2D

Nous avons vu dans le Chapitre II qu'il était possible de synthétiser trois catégories de nanocristaux de semi-conducteurs de tailles et de formes différentes : les QDs⁶⁷, les bâtonnets⁶⁸ et les nanoplaquettes⁶. Dans ce chapitre nous allons nous intéresser aux nanoplaquettes (NPLs) dont le confinement quantique s'effectue selon une seule direction. En effet, les NPLs sont fortement anisotropes et présentent des propriétés de polarisation de l'émission particulières. D'autre part, grâce à l'extension latérale de ces objets, il est possible de créer simultanément plusieurs excitons dans la même nanostructure avec une recombinaison Auger limitée. Il serait donc intéressant de comprendre comment ces propriétés optiques particulières pourraient se coupler aux résonances plasmoniques d'une coque d'or entourant ces nanoparticules. Dans un premier temps je présenterai comment ce nouveau régime de confinement quantique influence les propriétés optiques, puis mes travaux sur la synthèse de nanoplaquettes cœurs/multicoques étendues appartenant au groupe II-VI. En particulier, j'ai cherché à optimiser leur rapport d'aspect (étendue latérale/épaisseur) afin que l'anisotropie soit bien conservée même après la croissance de la coque de silice et d'or. Je présenterai ensuite leur incorporation dans la silice pour y déposer les futures coques d'or.

I. Introduction générale des nanoplaquettes

1. Description des nanoplaquettes

Les nanoplaquettes (NPLs) II-VI sont des nanocristaux de semi-conducteurs fluorescents bidimensionnels dont l'extension latérale peut être importante suivant deux dimensions alors que la troisième, l'épaisseur, est maintenue constante. Les NPLs possèdent une épaisseur de quelques monocouches atomiques^{165,6} et des dimensions latérales allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres. Les porteurs de charges sont alors uniquement confinés selon l'épaisseur de la NPL, inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, alors que les dimensions latérales lui sont supérieures. Ces objets cristallisent dans la structure blende, avec l'axe [001] perpendiculaire au plan de la plaquette. Les NPLs sont constituées d'une alternance de plans cationiques (le cadmium Cd^{2+}) et de plans anioniques (le sélénium Se^{2-}) et sont définies en termes de monocouches (MCs) (Figure 1). Une MC est elle-même définie comme un demi-paramètre de maille (distance entre deux plans de cadmium), soit 0,304 nm pour CdSe. L'épaisseur des NPLs peut être contrôlée à la monocouche atomique près. Une NPLs de n MCs possédera n plans de Se^{2-} et $n+1$ plans de Cd^{2+} .

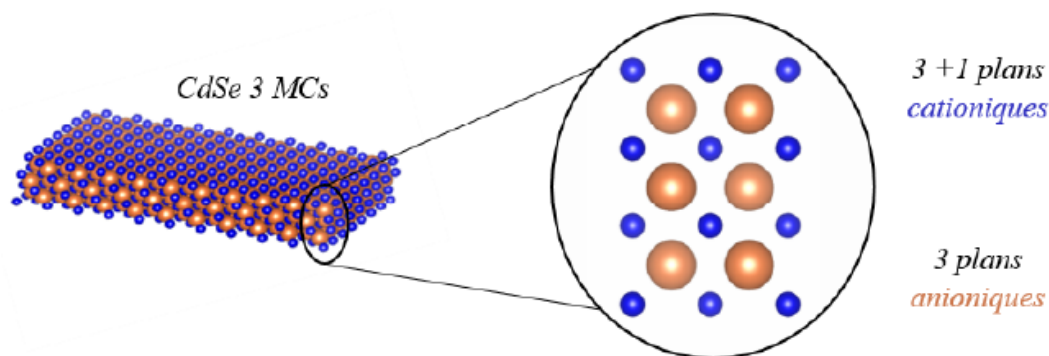


Figure 4-1 : Représentation schématique de l'alternance des plans cationiques et anioniques dans le cas d'une NPL de 3MCs⁶⁶.

Le plan excédentaire de cadmium signifie que les NPLs ne sont pas neutres. Afin d'assurer leur neutralité et stabilité, elles sont passivées par des ligands apolaires chargés négativement comme les carboxylates issus des précurseurs métalliques¹⁶⁶.

D'autres nanostructures similaires peuvent être synthétisées avec une structure würtzite, les « nano-ribbons »¹⁶⁵, mais avec un moins bon contrôle de l'épaisseur.

Il est possible d'obtenir des NPLs allant de 2 MCs jusqu'à 5 MCs par l'ajout de ligands longs et courts et par une simple variation de température pendant la synthèse^{167,168}. La Figure 2 présente schématiquement des NPLs de CdSe comprises entre 2 et 5 MCs ainsi que les images MET associées. Les NPLs de 2 MCs sont très fines (0,6 nm d'épaisseur), de ce fait elles se dégradent rapidement sous le faisceau électronique. Les 3 MCs sont également très fines et sont enroulées car elles sont plus étendues (une centaine de nanomètres). Les synthèses typiques de NPLs de 4 MCs et de 5 MCs fournissent des NPLs rectangulaires qui mesurent une dizaine de nanomètres de côté.

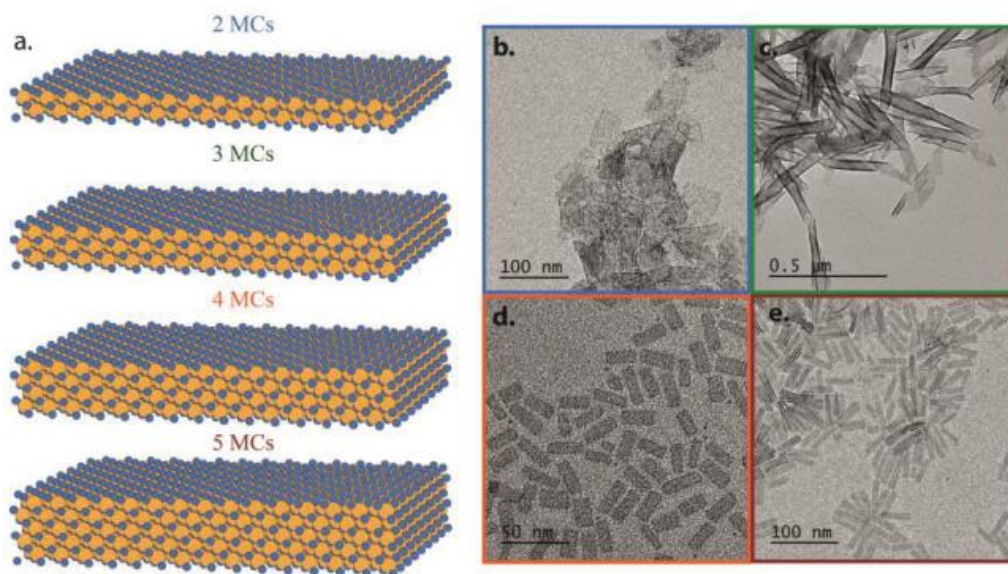


Figure 4-2 : a. Représentations schématiques des NPLs en fonction de leur épaisseur et leur image MET correspondante b. 2 MCs c. 3 MCs d. 4 MCs e. 5 MCs¹⁶⁹.

Le contrôle de l'épaisseur des NPLs au niveau atomique leur confère des propriétés optiques uniques.

2. Propriétés optiques des nanoplaquettes

Les semi-conducteurs II-VI comme le CdSe possèdent des bandes de valence et de conduction de formes paraboliques autour du bandgap et de $k=0$. Elles résultent de l'hybridation des électrons 5s du cadmium et 4p du sélénium respectivement. La bande de valence est divisée en deux bandes lorsque la fonction d'onde (k) est nulle et en trois bandes lorsque $k \neq 0$. Ces trois bandes sont appelées : trou lourd (hh, heavy hole), trou léger (lh, light hole) et spin-orbite (so) (Figure 3 à droite).

2.1. Absorption

Les spectres d'absorption des NPLs présentent principalement trois pics excitoniques qui correspondent aux transitions de différentes énergies entre la bande de valence et la bande de conduction (Figure 3). Le premier pic excitonique situé à la plus grande longueur d'onde correspond à la largeur de la bande interdite qui est associée à la transition d'un électron de la bande de trou lourd vers la bande de conduction. Le deuxième pic excitonique correspond à la transition de la bande de

trou léger vers la bande de conduction puis le troisième pic de la bande spin-orbite vers la bande de conduction. Contrairement aux QDs, les spectres d'absorption des NPLs n'évoluent pas continuellement pendant la synthèse mais varient seulement en fonction du nombre de monocouches déposées et donc de l'épaisseur des NPLs¹⁷⁰. L'épaisseur augmente de deux plans atomiques (un de sélénium et un de cadmium) entre chaque population. Le maximum d'absorption des 3 MCs sera toujours situé à 462 nm, celui des 4 MCs à 513 nm et celui des 5 MCs à 550 nm¹⁷¹, lorsque ces NPLs sont passivées avec des ligands carboxylates.

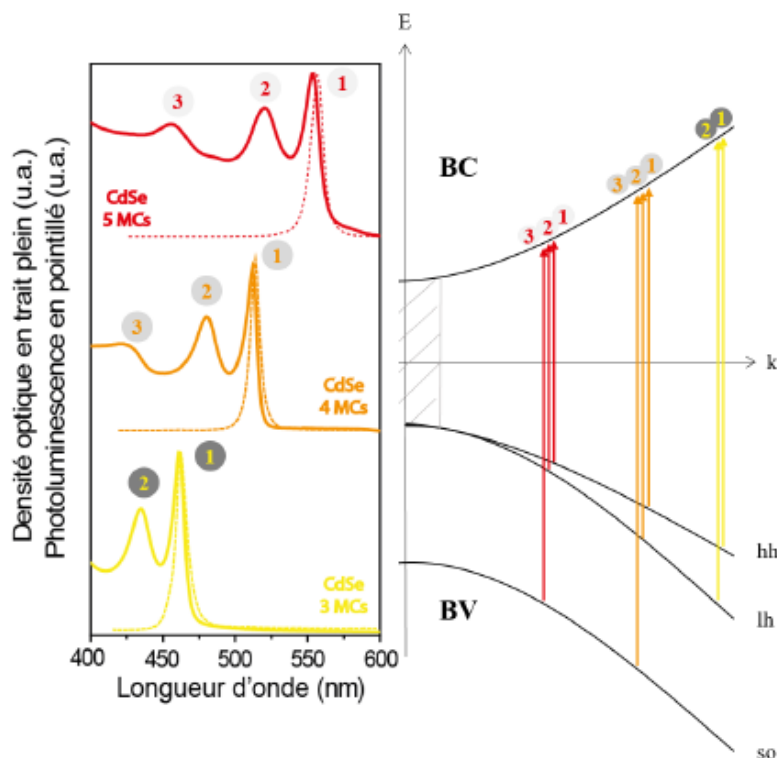


Figure 4-3 : A gauche, les spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (tirets) des NPLs de CdSe de 3 MCs, 4 MCs et 5 MCs. A droite, les différentes transitions électroniques pour les différentes populations de NPLs⁶⁶.

2.2. Emission

Les spectres d'émission correspondent à la recombinaison de l'exciton entre le niveau le plus bas de la bande de conduction vers le niveau le plus haut de la bande de valence (hh). L'épaisseur des NPLs est définie à la monocouche atomique près, ce qui leur confère une finesse spectrale sans précédent^{170,172}. La couleur émise dépend de l'épaisseur des NPLs, donc plus le nombre de monocouches augmente et plus les propriétés optiques sont décalées vers le rouge car l'énergie de la bande interdite diminue. La largeur à mi-hauteur des pics d'absorption et d'émission est plus étroite (7 nm) que celles des QDs (25 nm). En effet, les QDs issus d'un même échantillon peuvent avoir des tailles et des formes différentes ce qui a pour effet d'élargir leur spectres d'émission et d'absorption. De plus, le décalage de Stokes qui dépend de la nature de l'émetteur fluorescent est plus faible dans le cas des NPLs (Figure 4), l'énergie libérée lors de l'émission est alors quasiment égale à celle de l'excitation.

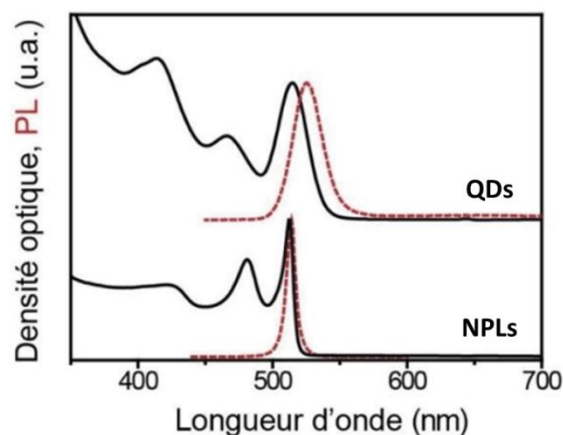


Figure 4-4 : Comparaison des spectres d'absorption et d'émission entre des QDs et des NPLs dans la même gamme de longueur d'onde.

2.3. Temps de vie de fluorescence

L'exciton se désexcite plus rapidement dans le cas des NPLs, ce qui a pour effet de diminuer le temps de vie de fluorescence par rapport à celui des QDs (Figure 5). Cette accélération de la vitesse de recombinaison radiative est une conséquence de la différence d'énergie de liaison de l'exciton entre les NPLs et les QDs^{173,174}. Pour les NPLs, l'énergie de liaison est dix fois supérieure à celle des QDs (250 meV contre 25 meV). Ceci peut s'expliquer par la faible épaisseur des NPLs ainsi que par leur géométrie particulière, provoquant un effet dû aux charges miroirs créées par la différence de permittivité avec l'environnement extérieur. La recombinaison de l'exciton est alors fortement favorisée.

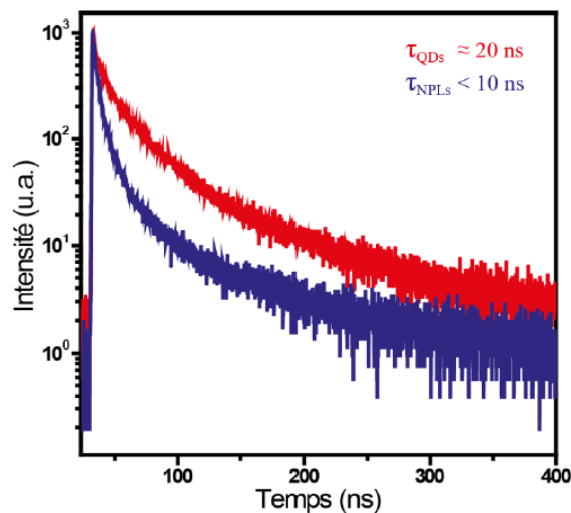


Figure 4-5 : Comparaison des temps de vie, en bleu : les NPLs de CdSe et en rouge : les QDs de CdSe.

Nous venons de voir que les propriétés optiques de ce nouveau régime de confinement sont légèrement différentes de celles des QDs et dépendent uniquement de l'épaisseur des NPLs synthétisées. L'ajout de monocouches entraîne un décalage discret de ces propriétés optiques, ce qui limite la gamme de longueur d'onde accessible comparé aux QDs.

3. Formation et protocole de synthèses

3.1. Historique de synthèse

En 2006, le groupe de Hyeon¹⁶⁵ rapporte la première synthèse de nanocristaux de semi-conducteurs 2D de CdSe grâce à un mécanisme de croissance d'assemblage lamellaire. Ces nanoparticules appelées nanorubans possèdent une structure cristalline de type würtzite et mesurent 1,4 nm d'épaisseur et plusieurs centaines de nanomètres de longueurs. La synthèse est effectuée à basse température (inférieure à 100°C) par conséquent elle requiert l'utilisation de précurseurs très réactifs comme l'octylammonium sélénocarbamate et le précurseur de cadmium utilisé est un complexe de $\text{CdCl}_2(\text{octylamine})_2$ qui permet la croissance 2D. Les faces supérieures et inférieures des nanorubans sont constituées d'un mélange de cations et d'anions¹⁷⁵. Quelques années plus tard, des nanorubans de CdS ¹⁷⁶ et de CdTe ¹⁷⁷ ont été synthétisés grâce à un protocole similaire.

En 2008, au sein de notre laboratoire, Sandrine Ithurria a réalisé la première synthèse de NPLs de CdSe de structures zinc-blende⁶ de différentes épaisseurs contrôlées à l'échelle atomique. Cette fois-ci, la synthèse est basée sur la réaction entre les précurseurs de cadmium myristate (longue chaîne carboxylate) et de sélénium dans l'octadécène (solvant non coordonnant) à 240°C sous atmosphère neutre. L'ajout d'un sel d'acétate (cadmium, zinc ou manganèse)¹⁷⁸ au cours de la montée en température lorsque la solution devient orange vive (vers 195°C) permet d'introduire des ligands courts dans le milieu réactionnel ce qui favorise la croissance 2D. Les faces extérieures des NPLs sont uniquement composées de cations. La température de réaction a un rôle déterminant sur les NPLs obtenues, en effet plus elle est élevée et plus les NPLs sont épaisses. En 2011, cette synthèse a été étendue pour former des NPLs de CdS et de CdTe¹⁶⁷.

3.2. Mécanisme de formation des nanocristaux colloïdaux 2D

Le modèle de LaMer permet d'expliquer de manière simple la formation des QDs mais il n'est pas applicable aux NPLs car leur formation nécessite une brisure de symétrie entre la vitesse de croissance latérale et celle de l'épaisseur. En effet, il serait plus intuitif d'obtenir des nanoparticules isotropes lorsque leur structure cristalline est cubique, mais ce n'est pas le cas des NPLs. A l'heure actuelle, leur formation n'est pas totalement comprise, mais plusieurs équipes ont proposé différentes hypothèses mécanistiques.

a. La croissance continue de germes

Proposé par Ithurria et al.¹⁷⁹ en 2011, ce premier mécanisme suggère que la formation des NPLs de CdSe 3 MCs de structure zinc-blende s'effectue en deux étapes. Il a été observé que la formation des NPLs était initiée par la nucléation de petits nanocristaux (germes) de diamètre inférieure à 2 nm, grâce à un suivi de réaction par absorbance, émission et MET (Figure 6). Au cours de la synthèse, ces germes disparaissent progressivement à mesure que des NPLs de dimensions latérales de plus en plus grande apparaissent.

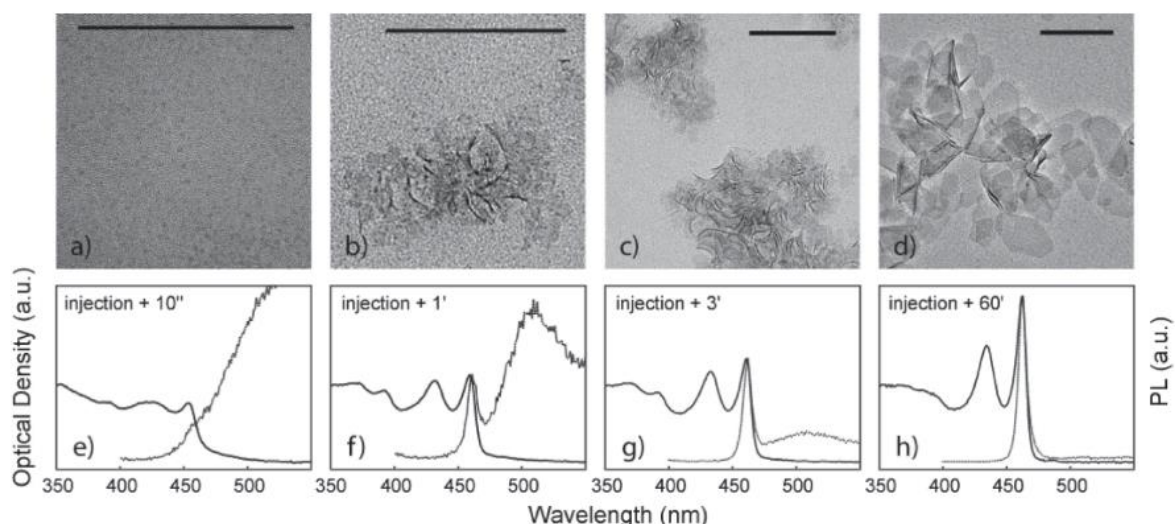


Figure 4-6 : Croissance des NPLs de CdSe¹⁷⁹. En haut : les images MET des nanoparticules à a.10 secondes b. 60 secondes c. 180 secondes et d. 1 h après l'injection du précurseur de sélénium, échelle : 100 nm. En bas : les spectres d'absorption et d'émission correspondant.

Deux hypothèses sont alors proposées :

1. Les monomères de CdSe forment des germes en solution qui vont réagir entre eux pour former les NPLs (attachement orienté).
2. La croissance latérale progressive des germes s'effectue grâce à l'apport de monomères de CdSe au cours de la réaction.

Pour vérifier cela, les précurseurs de cadmium et de sélénium ont été ajoutés sur des NPLs déjà synthétisées. En fin de réaction, la présence de germes résiduels n'a pas été observée et les NPLs se sont étendues latéralement. Cette expérience permet de montrer que l'extension latérale des NPLs est possible sans la formation de nouvelles briques élémentaires. De ce fait, la deuxième hypothèse a été retenue (Figure 7).

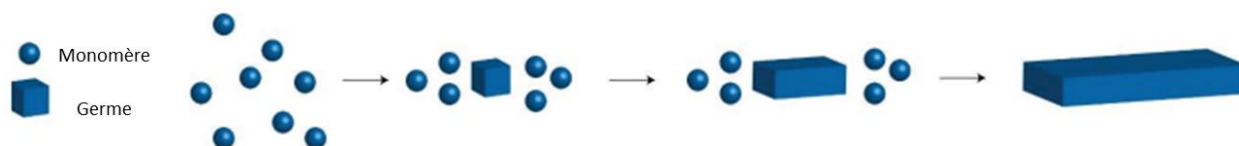


Figure 4-7 : Schéma représentant les étapes de formation des NPLs, inspiré de la référence 172

En revanche, ce mécanisme ne permet pas d'expliquer la brisure de symétrie.

b. Croissance par attachement orienté

En 2017, Chen et al.¹⁸⁰ ont synthétisé des NPLs de CdSe de 5 MCs à partir de germes purifiés et de précurseurs de cadmium en solution. En réalisant un suivi de réaction (absorbance, émission et MET), ils ont observé la même chose que précédemment ; les germes disparaissent au fur et à mesure de la réaction laissant place aux NPLs. Si l'on regarde le suivi en absorption, nous pouvons observer que le spectre des germes est identique à celui de QDs. On voit apparaître des NPLs possédant des pics caractéristiques à 515 nm et 555 nm (Figure 8). Les auteurs de cette étude ont constaté que les NPLs obtenues étaient moins épaisses que les germes initiaux (1,5 nm contre ~2 nm). Par conséquent, l'explication de la croissance continue des germes vue précédemment a été exclue. Ils proposent alors

un modèle basé sur l'accrochage orienté des germes de CdSe ce qui permet l'explication de la brisure de symétrie.

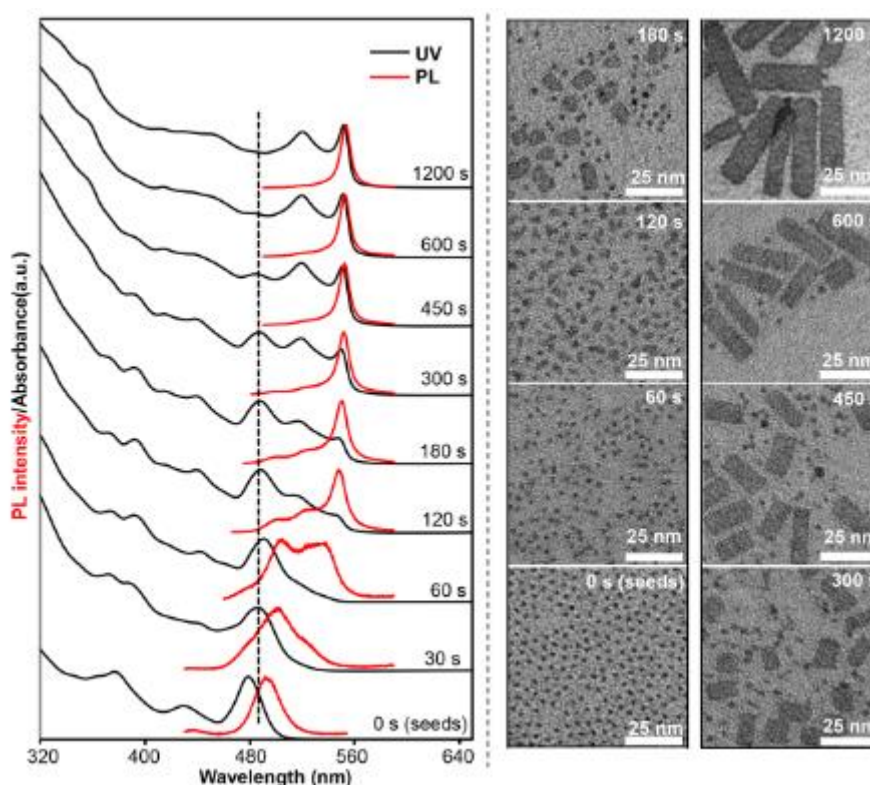


Figure 4-8 : Evolution temporelle des nanocristaux de CdSe. A gauche : suivi cinétique en absorbance (noir) et en émission (rouge) A droite : les images MET correspondantes¹⁸⁰.

La variation d'épaisseur entre les germes et les NPLs sous-entend qu'un mûrissement intraparticulaire a lieu avant la croissance de ces dernières (Figure 9). C'est à ce moment-là qu'apparaît la première brisure de symétrie par la formation de faces extérieures de type (100) non-réactives car elles sont passivées par de longues chaînes carbonées (single-dot intermédiaire). Ces single-dot vont fusionner grâce à leurs faces réactives de type (110) et former des « 2D embryos ». Sur ces faces, les ligands sont plus courts et peuvent donc se désorber plus facilement¹⁸¹. La suite de la croissance s'effectue par l'attachement orienté des « single-dot » intermédiaires sur les « 2D-embryos ». Un second mûrissement intraparticulaire s'effectue sur des côtés réactifs en les transformant en non-réactif de type (001). Ce processus est lent et il ne s'effectue pas au même moment sur les quatre côtés des NPLs ce qui est à l'origine de leur forme rectangulaire.

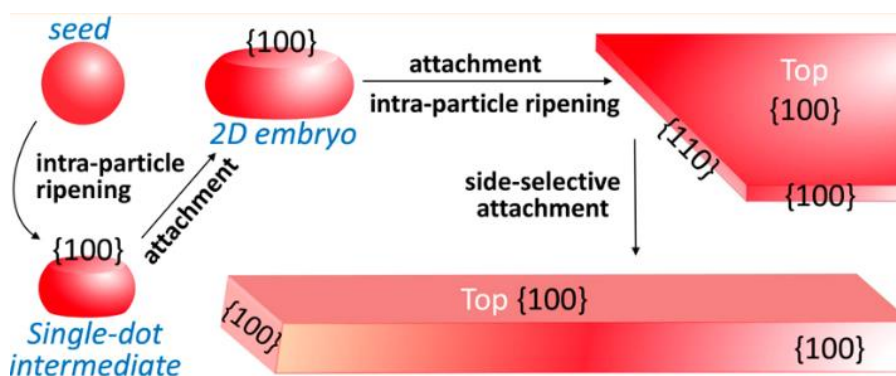


Figure 4-9 : Mécanisme de formation des NPLs par attachement orienté des germes¹⁸⁰.

c. Approche énergétique : la formation d'îlots

En 2017, le groupe de Norris s'est basé sur une approche énergétique pour expliquer la formation des NPLs¹⁸² en comparant l'énergie de formation d'îlots sur les facettes larges et étroites (bords de la NPL) pour créer respectivement soit une nouvelle surépaisseur, soit une extension latérale sur une NPL (Figure 10a).

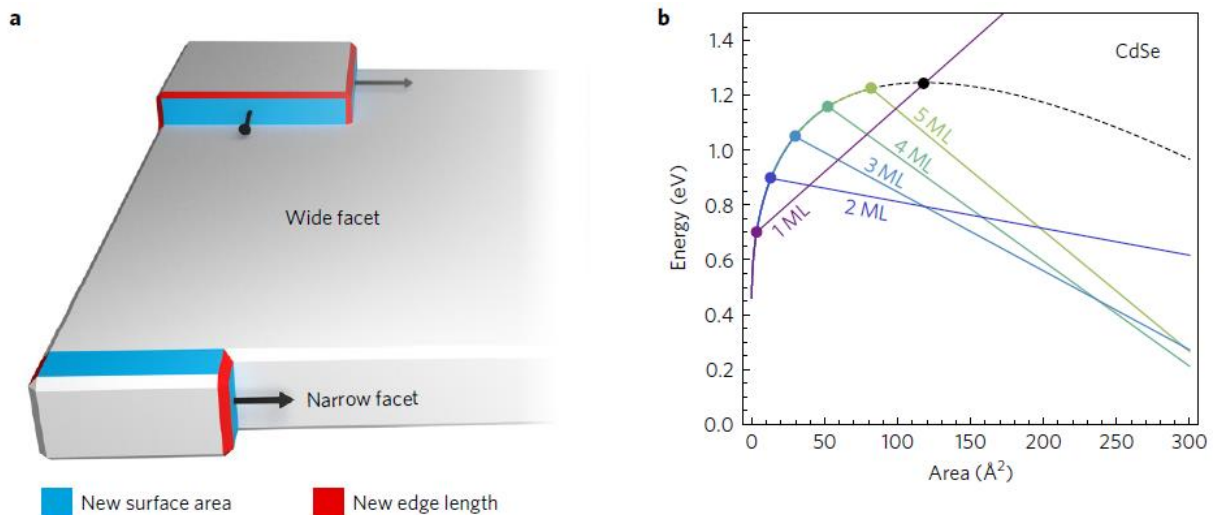


Figure 4-10 : Le modèle des îlots a. Les modes de croissance sur les différentes facettes des NPLs. b. Energie des îlots en fonction de leur aire. La courbe noire en pointillé représente l'énergie de croissance d'un îlot sur les facettes larges et les courbes colorées correspondent à l'énergie de croissance de l'îlot sur les facettes étroites¹⁸².

Dans ce modèle, il considère trois types d'énergies :

1. Une énergie de volume fixée grâce à la limitation de 5MCs pour les NPLs de CdSe
2. Une énergie de surface
3. Une énergie de création de nouvelle arête

La Figure 10b compare ces énergies pour faire croître un îlot dans l'épaisseur (courbe noire pointillée) ainsi que dans les dimensions latérales (courbes colorées) en fonction de l'aire des îlots. Ces îlots sont situés sur les bords des NPLs car l'énergie de liaison des ligands est la plus faible. Par analogie au modèle de LaMer⁷⁵, l'îlot doit atteindre une taille critique avant de pouvoir s'étendre sur toute la surface (large ou étroite) de la NPL. La taille critique des îlots sur les facettes étroites est plus faible que celle sur les facettes larges, de ce fait l'extension latérale est favorisée ce qui permet d'expliquer l'anisotropie des NPLs.

d. Le mûrissement des NPLs

Pour les QDs, le mûrissement entraîne une polydispersité en taille de l'échantillon car les plus petites nanoparticules se désagrègent en monomères libres puis se déposent sur des plus gros nanocristaux. Dans le cas des NPLs il a été montré expérimentalement que la distribution de leur épaisseur ne se défocalise pas pendant le mûrissement mais saute séquentiellement d'une monocouche supplémentaire^{183,184} ce qui amène à la formation de différentes populations de NPLs au cours du temps (Figure 11).

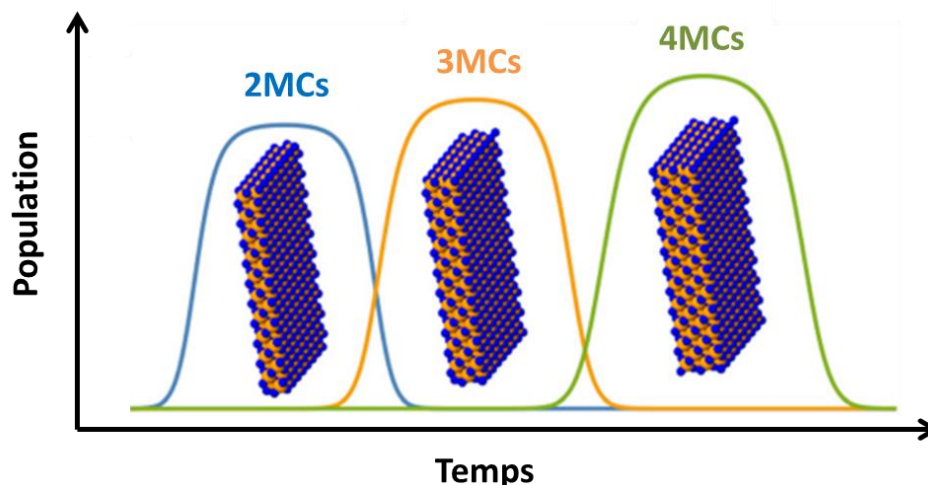


Figure 4-11 : Evolution de la population des NPLs en fonction du temps¹⁸³.

La synthèse des NPLs commence avec la formation de germes de tailles variées en solution. Les plus fins d'entre eux vont s'étendre rapidement grâce aux monomères de CdSe, ce qui conduit à la formation de NPLs plus fines (2MCs). Il s'ensuit une étape de mûrissement qui va dissoudre latéralement ces NPLs fines et va permettre aux germes plus gros de s'étendre pour former des NPLs plus épaisses (3 MCs). Ce mécanisme se poursuit jusqu'à la limite des 5 MCs imposée pour les NPLs de CdSe dans ces conditions de synthèse.

3.3. Synthèses des coques

a. La croissance à température ambiante

En 2012, au sein de notre laboratoire Benoît Malher a effectué la première croissance de coque de CdS et de ZnS sur des NPLs de CdSe¹⁸⁵. Il a mis au point deux protocoles qui s'effectuent à température ambiante, à savoir une croissance couche par couche et une croissance continue.

Dans un premier temps, il a montré qu'il était possible d'effectuer un échange de ligands sur les NPLs de CdSe pour les recouvrir de deux monocouches de soufre. Il a ensuite étendu cette approche pour développer la méthode couche par couche. A température ambiante, le bis(triméthylsilyl)sulfide (TMS_2S) est utilisé pour permettre la croissance de deux monocouches anioniques et l'acétate de cadmium dihydraté est utilisé pour former les monocouches cationiques. Entre chaque dépôt, les NPLs doivent être lavées pour éviter la formation de nucléation secondaire.

La seconde méthode consiste en l'injection successive du précurseur de soufre obtenu par réaction entre le thioacétamide et l'octylamine puis du précurseur de cadmium ($\text{Cd}(\text{oléate})_2$). Cette méthode ne permet pas le dépôt homogène de CdS (Figure 12a). Ce protocole a été adapté pour réaliser le dépôt d'un alliage de CdZnS via l'utilisation de nitrate de cadmium et de nitrate de zinc. Dans ce cas, une croissance épitaxiale de la coque de CdZnS est obtenue sur les NPLs (Figure 12b).

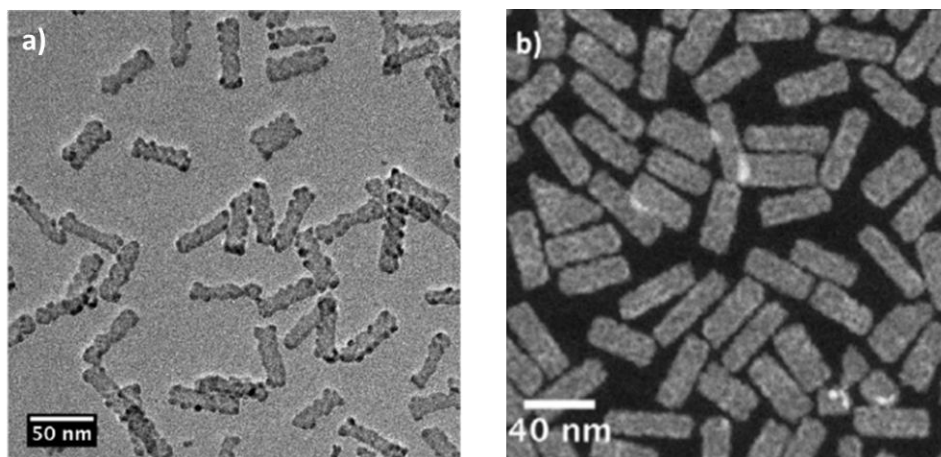


Figure 4-12 : a) Image MET des NPLs CdSe/CdS b) Image annulaire sur fond noir (HAADF) des NPLs CdSe/Cd_{0,7}Zn_{0,3}S¹⁸⁵.

Un décalage vers le rouge des propriétés optiques a été observé lors du dépôt des coques de CdS et de CdZnS. Le rendement quantique mesuré est de 60%, cependant ces deux techniques ne permettent pas le dépôt de coques supérieures à 2 nm.

Simultanément, Sandrine Ithurria a développé une méthode similaire et toujours à température ambiante, nommée « colloidal atomic layer deposition » (c-ALD), qui consiste à déposer alternativement une couche anionique puis une couche cationique pour former une coque de CdS sur les NPLs de CdSe¹⁸⁶. La réaction s'effectue dans un mélange de solvant polaire (le N-méthylformamide, NMF) et apolaire (l'hexane). Différents précurseurs de soufre inorganiques peuvent être utilisés comme NaSH, Na₂S ou (NH₄)₂S¹⁸⁷ pour effectuer un échange de ligands entre les carboxylates présents à la surface des NPLs et S²⁻ introduit en excès. Les NPLs sont transférées de la phase apolaire à la phase polaire une fois l'échange de ligands effectué. Les NPLs sont alors précipitées pour enlever l'excédent de précurseurs de soufre en solution et sont redispersées dans un mélange NMF/hexane puis le précurseur de cadmium (Cd(acétate)₂) est ajouté. Lorsqu'il se fixe à la surface des NPLs, celles-ci se transfèrent alors dans la phase apolaire. Ce processus a permis de déposer une couche de soufre et de cadmium de chaque côté des NPLs. Il est possible de répéter ces deux étapes afin de déposer plusieurs couches de CdS de part et d'autre des NPLs (Figure 13).

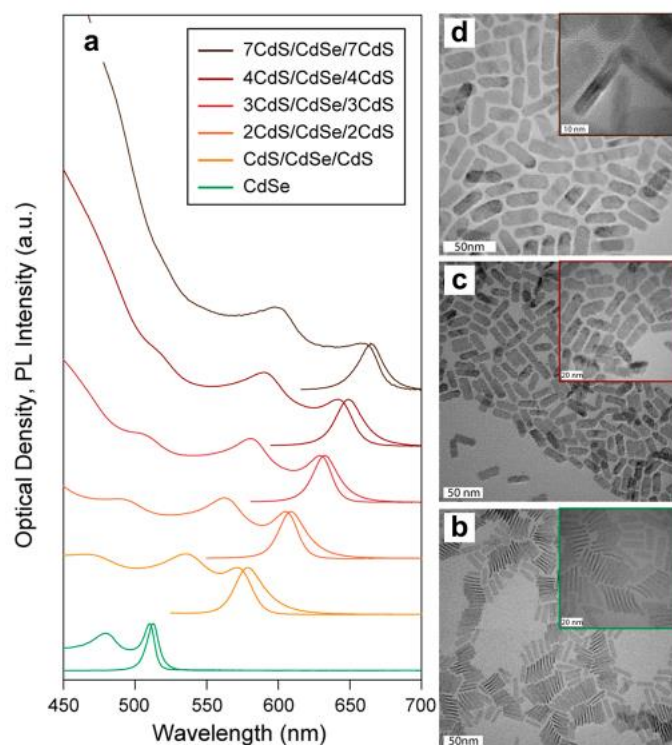


Figure 4-13 : a. Spectres d'absorption et d'émission des NPLs de CdSe ainsi que CdSe/CdS avec différentes épaisseur de coques de CdS. Images MET des NPLs de b. CdSe 4MCs c. CdSe/4CdS d. CdSe/7CdS¹⁸⁶.

Nous pouvons observer un décalage progressif de l'absorption vers les plus hautes longueurs d'onde lors des dépôts successifs de la coque de CdS sur CdSe et les images MET permettent l'observation du changement de taille de NPLs en fonction du nombre de coques de CdS déposées.

Ce protocole permet de faire croître différentes épaisseurs de coques mais des défauts cristallins diminuent le rendement quantique à 20-40%.

b. Croissance à chaud

En 2017, l'équipe de Norris¹⁸⁸ a développé un protocole similaire à celui des QDs où les précurseurs de cadmium (cadmium oléate) et de soufre (octanethiol) sont injectés en goutte-à-goutte grâce à un pousse-seringue, à chaud (300°C) pour permettre la pousse des coques de CdS. Nous pouvons observer un décalage progressif des propriétés optiques des NPLs vers le rouge au cours de la synthèse (Figure 14).

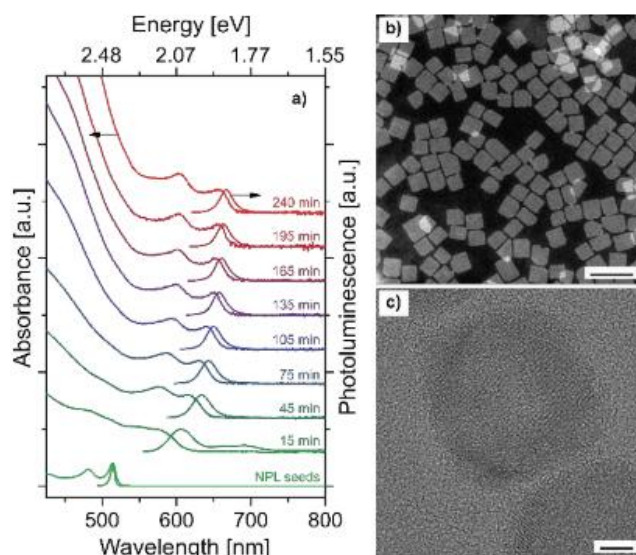


Figure 4-14 : a) Evolution des spectres d'absorption et d'émission des NPLs CdSe/CdS pendant la réaction b) Image STEM des NPLs de CdSe de forme carrée, barre d'échelle : 50 nm c) Image HRTEM des NPLs de CdSe/CdS, barre d'échelle : 5 nm¹⁸⁸.

Ce protocole ne permet plus de contrôler la croissance de la coque à la monocouche atomique près mais permet de synthétiser des NPLs de CdSe/CdS possédant un rendement quantique élevé et ne présentant plus de clignotement.

II. Partie expérimentale, les synthèses mises en œuvre

Nous avons pour but de synthétiser des coques d'or sur des NPLs 4MCs de type cœur/multicoques de CdSe/CdS/ZnS comme sur les QDs vu au chapitre II.

1. Synthèse des NPLs 4MCs de CdSe

1.1. Les 4MCs de CdSe « classiques » : rectangulaires

Le protocole utilisé est dérivé de la synthèse des QDs zinc blende dite « Cao »⁸⁷ :

Dans un ballon tricol de 50 mL sont introduits, 340 mg (0,6 mmol) de Cd(myristate)₂ et 24 mg (0,3 mmol) de sélénium en poudre dispersé sous ultrasons dans 25 mL d'octadécène (ODE). Le mélange est dégazé sous vide pendant 30 minutes à température ambiante puis est passé sous argon avec une température de consigne fixée à 240°C. Lors de la montée en température, on observe la dissolution du sélénium et la solution se teinte progressivement en jaune vers 180°C, puis en orange vif vers 213°C. C'est à ce moment précis que 110 mg (0,4 mmol) d'acétate de cadmium en poudre sont ajoutés à la solution. Le milieu réactionnel est laissé 10 minutes à 240°C puis 500 µL d'acide oléique sont ajoutés pour stabiliser colloïdalement les NPLs avant de redescendre à température ambiante. Les nanocristaux sont précipités dans un mélange hexane/éthanol (pour pouvoir séparer les QDs des NPLs) puis centrifugés à 6000 rpm pendant 5 minutes. Les NPLs sont dans le culot et le surnageant contient les QDs. Les NPLs sont ensuite resuspendues dans 10mL d'hexane.

Si l'acétate de cadmium n'a pas été injecté au bon moment, l'échantillon peut présenter deux populations de NPLs, les 4 MCs et les 3 MCs. En effet, les 3 MCs peuvent se former directement en solution en présence de tous les précurseurs et lors des lavages par précipitation sélective elles se retrouveront dans le surnageant.

La croissance de germes suffisamment gros est induite par le myristate de cadmium qui possède une longue chaîne carboxylate, puis la formation des NPLs est rendue possible grâce à l'ajout de l'acétate de cadmium qui possède une chaîne courte et une bonne réactivité pour bloquer les facettes (100). Les NPLs se différencient donc des QDs grâce à cette chaîne courte. Cependant, cette synthèse produit également énormément de QDs dont la quantité peut varier d'une synthèse à une autre. C'est pourquoi, nous estimons que 50% du sélénium a réagi pour former les NPLs lors de la synthèse. Il faut également faire attention aux précipitations sélectives répétées car l'éthanol peut arracher les ligands de surface des NPLs et amener à une agrégation des nanocristaux.

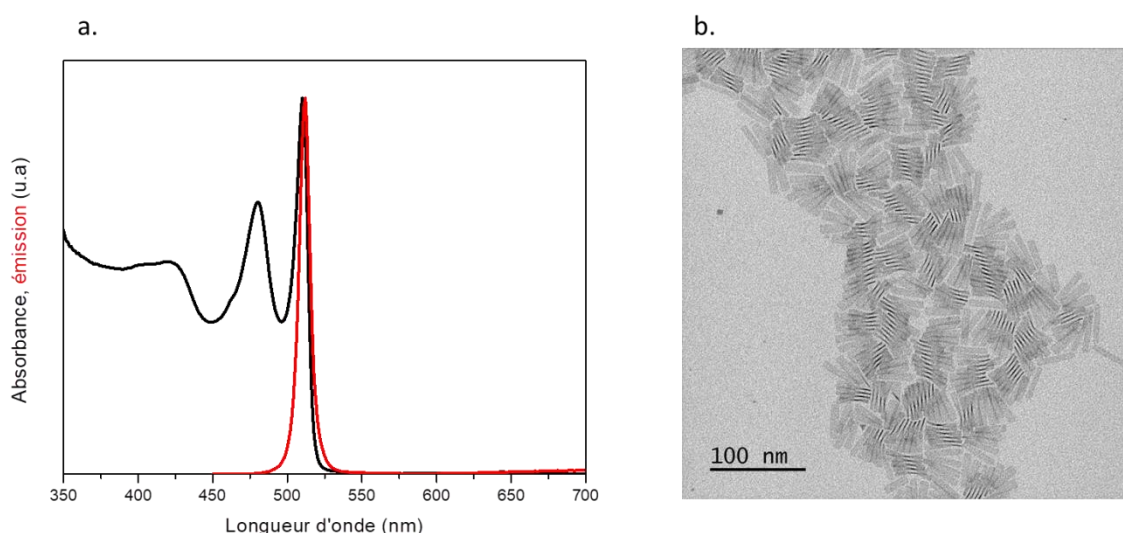


Figure 4-15 : Spectres d'émission et d'absorption et b. Image MET des NPLs 4MCs de 34x6,4x1,2 nm³.

Le spectre d'absorption des NPLs ainsi synthétisées (Figure 15a) nous indique que le premier pic excitonique se situe à 511 nm, typique des 4 MCs. Le maximum d'émission est situé à 512 nm et la largeur à mi-hauteur est de 9 nm ce qui est bien inférieur aux QDs (25 nm). Grâce aux images MET (Figure 15b), nous constatons que les NPLs ont une forme rectangulaire de 34x6,4 nm². Le temps de vie de fluorescence mesuré est de 8 ns.

1.2. Les 4MLs de CdSe carrées

Les NPLs obtenues ci-dessus sont rectangulaires, or nous cherchons à contrôler la forme globale des NPLs pour obtenir des dimensions latérales dans les deux directions bien plus grandes que l'épaisseur, ceci pour s'assurer que nous conserverons l'anisotropie après la croissance des coques de silice et d'or. D'autre part, cela permettra leur dépôt sur substrat avec une orientation contrôlée, à plat, pour faciliter l'étude de leurs propriétés optiques, ce qui est moins garanti pour des NPLs rectangulaires.

En 2021, Yoon et al.¹⁸⁹ ont mis en lumière que le rapport molaire entre l'acétate de cadmium (sec) et le sélénium joue un rôle clé dans la modification de la cinétique de croissance latérale des NPLs (Figure 16). En effet, lorsque le sélénium est en défaut la cinétique est ralentie selon $\langle 100 \rangle$ et la direction de croissance change progressivement vers $\langle 110 \rangle$. Ce processus entraîne une croissance lente et isotrope qui permet la formation de NPLs carrées. En revanche, pour des rapports molaires Cd/Se de 1:1 ou 0,5:1 aucune variation de cinétique de croissance latérale n'est observée et des NPLs rectangulaires sont obtenues.

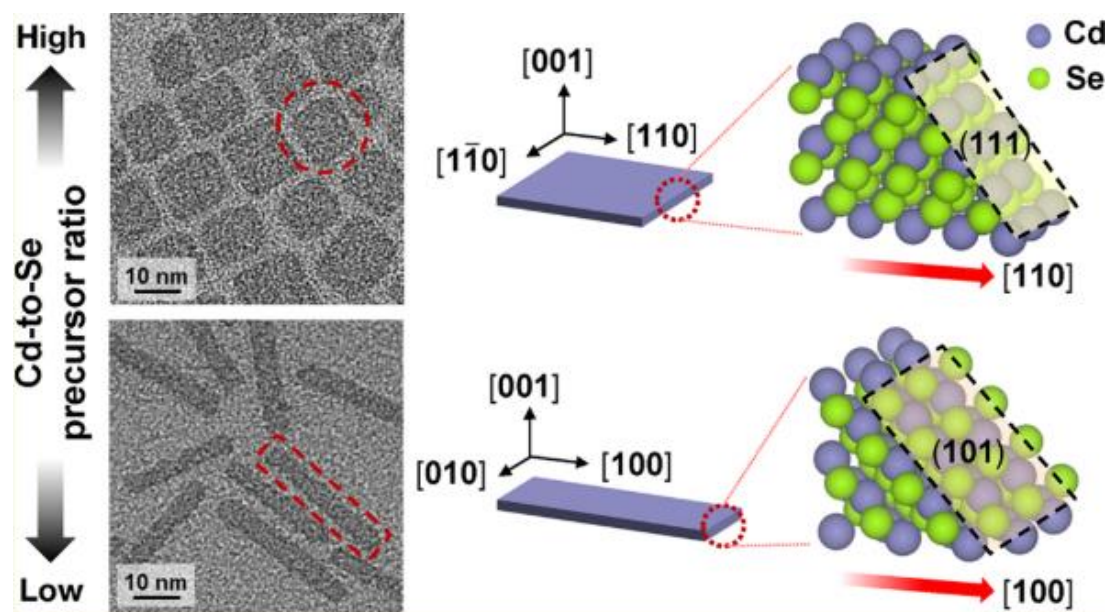


Figure 4-16 : Influence du rapport molaire entre le cadmium et le sélénium sur la direction de croissances des NPLs de formes carrées et rectangulaire. La direction de croissance des NPLs rectangulaires est $\langle 100 \rangle$ et pour les NPLs carrées $\langle 110 \rangle$.¹⁸⁹

Le groupe de Moreels a montré que la présence d'eau et plus particulièrement la présence d'anions hydroxydes joue un rôle important dans le contrôle du rapport d'aspect des NPLs de CdSe¹⁹⁰. L'acétate de cadmium dihydraté permet la formation d'anions hydroxydes qui sont connus pour se lier et passiver certaines facettes spécifiques des QDs de PbS et InP^{191,192}. Ces anions peuvent modifier l'énergie de surface des NPLs et donc le taux de croissance des facettes spécifiques (cf modèle énergétique : croissance d'îlots) ce qui peut conduire à des formes différentes.

Nous avons regardé l'influence du précurseur de cadmium ajouté lors de la montée en température de la réaction pour des conditions expérimentales identiques : 150 mg (0,26 mmol) de myristate de cadmium, 24 mg (0,3 mmol) de sélénium et nous avons fixé la quantité de cadmium à introduire au cours de la synthèse à 0,35 mmol. La réaction est laissée 10 minutes à 240°C.

Pour cela, nous avons utilisé trois précurseurs qui permettent la formation d'anions hydroxydes en solution à savoir, l'acétate de cadmium dihydraté ($\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'hydroxyde de cadmium ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) et de l'eau distillée.

Le protocole est identique à celui des 4 MCs « classiques » rectangulaires sauf qu'une certaine quantité d'acétate de cadmium introduit dans le mélange réactionnel est remplacé par $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Les synthèses sont effectuées avec les rapports molaires suivant¹⁹⁰ :

- $\text{Cd}(\text{acétate})_2$ / $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**30:70** % mol)
- $\text{Cd}(\text{acétate})_2$ / $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (**92:7** % mol)

Dans le premier cas, le précurseur d'anion hydroxyde est en excès par rapport à l'acétate de cadmium et dans l'autre cas c'est l'inverse. Nous pouvons observer que ces essais n'ont pas eu d'influence sur la morphologie des NPLs car elles sont similaires aux 4MLs « classiques » et que très peu de NPLs sont de forme carrée (Figure 17a et b). De plus, on note la présence d'impuretés difficiles à supprimer malgré les lavages sélectifs.

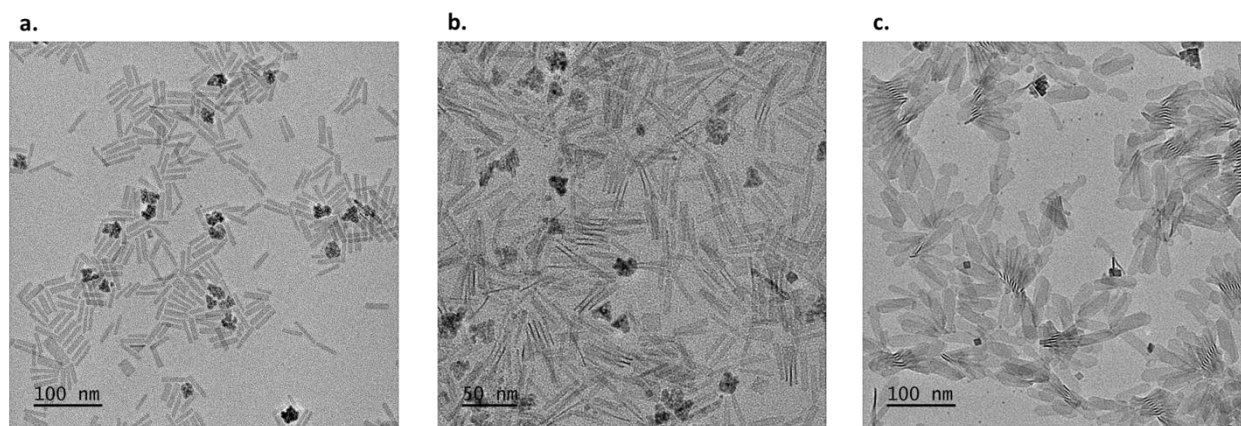


Figure 4-17 : Images MET des NPLs synthétisées avec l'ajout des mélanges suivant a. $\text{Cd}(\text{acétate})_2 / \text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b. $\text{Cd}(\text{acétate})_2 / \text{Cd}(\text{OH})_2$ c. $\text{Cd}(\text{acétate})_2 / \text{H}_2\text{O}$

En parallèle, nous avons réalisé un essai avec 80 mg (0,35 mmol) d'acétate de cadmium et 100 μL d'eau distillée (Figure 17c). Nous pouvons observer que les NPLs sont plus étendue ($60 \times 15 \text{ nm}^2$ contre $33 \times 6 \text{ nm}^2$ pour les essais précédents) et que la forme des extrémités est modifiée. Cela signifie que malgré la perte d'eau lors de son injection due à la formation rapide de vapeur d'eau, il en reste suffisamment pour pouvoir induire des modifications morphologiques.

Nous pouvons constater que les paramètres expérimentaux utilisés pour ces synthèses ne sont pas optimisés car ils ne nous ont pas permis d'obtenir des NPLs de forme carrée. Un ajustement fin des rapports molaires entre les différents cadmiures introduits au cours de la synthèse et du volume d'eau permettrait peut-être d'optimiser les formes obtenues.

Une autre méthode consiste à ajouter uniquement du $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lors de la montée en température¹⁹³. De ce fait, nous avons effectué la synthèse suivante : 170 mg (0,3 mmol) de myristate de cadmium, 12 mg (0,15 mmol) de sélénium et 40 mg (0,15 mmol) de $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nous avons réalisé un suivi de la réaction en absorption à partir de l'ajout du cadmium dihydraté (Figure 18a) et nous pouvons observer qu'une structure excitonique (similaire aux QDs) commence à apparaître seulement après une minute vers 514 nm et 467 nm. Les pics deviennent de mieux en mieux définis à partir de 4 minutes à 510 nm et 479 nm, les NPLs commencent à se former progressivement. L'épaule que nous pouvons apercevoir au pied du premier pic excitonique est attribué aux QDs formés lors de la réaction. Grâce aux lavages par précipitation sélective il est possible de les séparer complètement des NPLs, de ce fait les pics excitoniques des NPLs sont mieux définis.

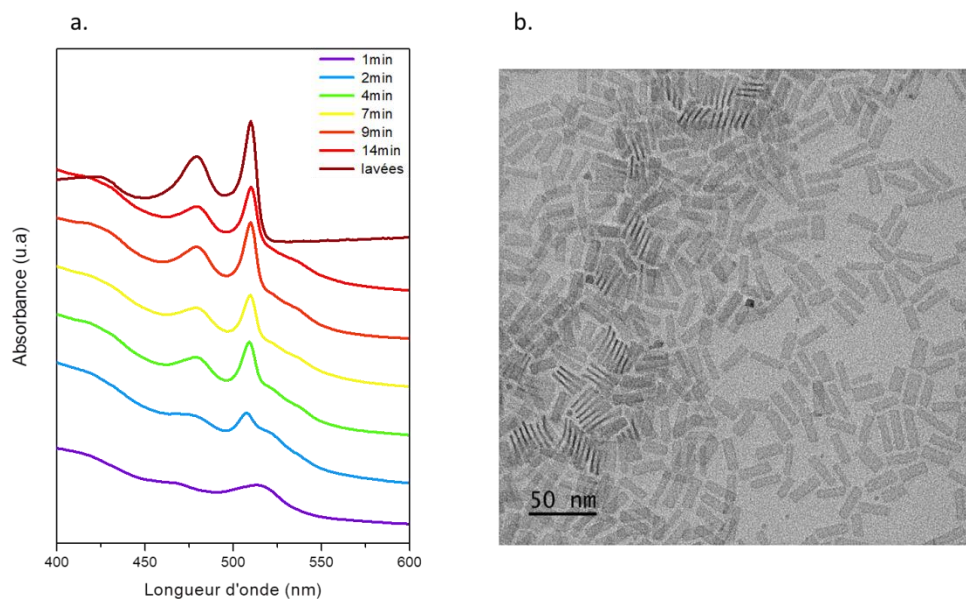


Figure 4-18 : a. Suivi de la réaction en absorption b. Image MET des NPLs 4MCs de CdSe ($40\text{mg Cd(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $37 \times 7\text{nm}^2$.

Nous pouvons observer sur l'image MET de la figure 18b que les NPLs obtenues sont de forme rectangulaire. La quantité de cadmium dihydraté est alors insuffisante pour pouvoir induire une forme carrée. Nous avons donc réalisé un nouvel essai en doublant la quantité de cadmium dihydraté (80 mg). Nous pouvons observer comme précédemment l'apparition d'une structure excitonique 2 minutes après l'introduction des 80 mg (Figure 19a). Au bout de 5 minutes, nous pouvons observer les pics caractéristiques des 4 MCs de CdSe à 511 nm et 479 nm et des QDs situées à 532 nm. Nous constatons également la présence d'un pic supplémentaire à 461 nm qui est attribué à la présence de 3 MCs de CdSe dans le mélange réactionnel. Cela s'explique par l'introduction prématurée du cadmium dihydraté dans la réaction. Grâce aux lavages sélectifs il est possible de récupérer uniquement nos NPLs, ce qui est confirmé par la pureté du spectre d'absorption obtenu et par l'image MET.

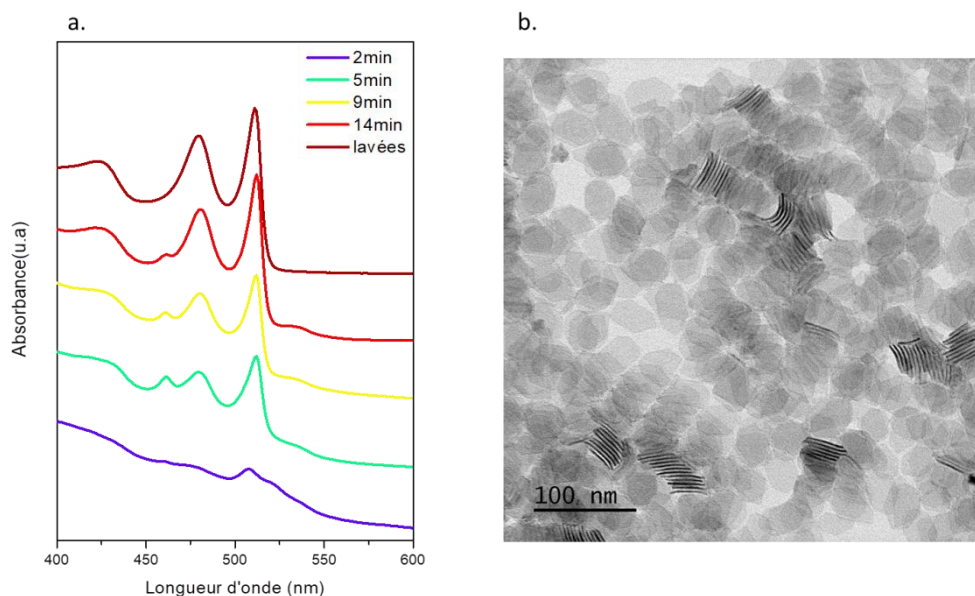


Figure 4-19 : a. Suivi de la réaction en absorption b. Image MET des NPLs 4MCs ($80\text{mg Cd(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) $40 \times 30\text{nm}^2$

En doublant la quantité d'acétate de cadmium dihydraté, nous constatons que les NPLs sont quasiment de forme carrée (Figure 19b). Nous sommes passés d'un rapport d'aspect de 1:5,3 ($37 \times 7\text{nm}^2$) à 1:1,3 ($40 \times 30\text{nm}^2$). Nous supposons que l'acétate dihydraté produit des anions

hydroxydes¹⁹⁰ en solution qui vont agir comme des ligands qui peuvent soit se fixer sur les facettes les plus réactives des NPLs (facettes étroites) et les désactiver, ou se fixer sur les facettes larges ce qui facilite leur croissance. Les vitesses de croissance entre les différentes facettes des NPLs sont alors homogénéisées et par conséquent la forme des NPLs est presque carrée.

Nous émettons l'hypothèse qu'un rapport molaire $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Se}$ 1:1 mène seulement à l'obtention de NPLs rectangulaires et que lorsque ce rapport est modifié à 2:1 il est possible de former des NPLs carrées car les anions hydroxyde assurent une passivation optimale des facettes réactives.

Nous venons de voir qu'il est possible de synthétiser des NPLs carrées soit par ajout d'anions hydroxydes en solution, soit en modulant le rapport molaire entre l'acétate de cadmium et le sélénium¹⁸⁹.

1.3. Extension latérales

Il est également possible de modifier davantage les dimensions latérales des NPLs grâce à l'ajout de précurseurs en solution¹⁴ sur les NPLs 4 MCs de CdSe précédemment synthétisées (rectangulaires et « carrées »).

a. Inspiré du protocole « cœur/couronne »

Nous avons modifié un protocole initialement utilisé pour synthétiser des NPLs de type cœur/couronne de CdSe/CdTe¹⁹⁴ (Figure 20). Contrairement aux NPLs cœur/coque, les cœur/couronne permettent d'étendre latéralement les dimensions latérales des NPLs sans modifier leur épaisseur. Nous avons donc remplacé les précurseurs de tellure par du sélénium.

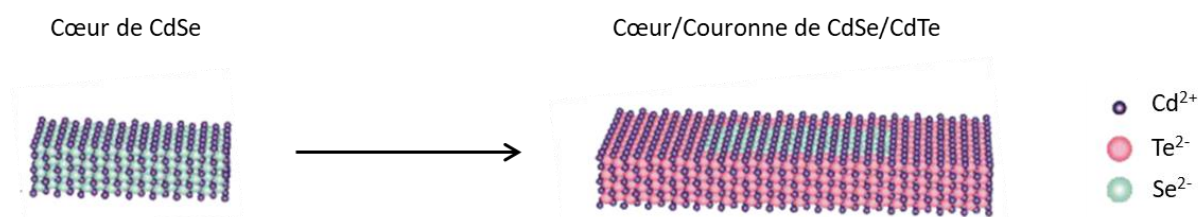


Figure 4-20 : Schéma d'une NPL de type cœur/couronne avec en bleu le cœur (CdSe) et en rouge la couronne (CdTe).

Nous avons comparé deux précurseurs de sélénium, la TOP-Se où le sélénium est dissous dans la trioctylphosphine et Se-ODE où le sélénium est dissous dans l'octadécène à haute température.

Pour cela :

2,37 mL de NPLs 4 MCs de CdSe (densité optique de 0,6) sont centrifugées et redispersées dans 3 mL d'ODE puis sont introduit dans un ballon tricol de 25 mL contenant 24 mg (0,09 mmol) d'acétate de cadmium et 45 μL d'acide oléique (0,15 mmol). Le mélange est dégazé pendant 30 minutes sous vide puis est passé sous argon. La température de consigne est fixée à 215°C et lorsque le milieu réactionnel atteint cette température, on commence l'injection de 2 mL à 2 mL.h⁻¹ d'un mélange contenant 3 mL d'ODE et 75 μL de TOP-Se à 1 M (ou 3 mL d'ODE et 750 μL de Se-ODE à 0,1 M). A la fin de l'injection, le mélange est laissé 5 minutes supplémentaires à 240°C puis 2 mL d'acide oléique sont ajoutés pour assurer la stabilité colloïdale des NPLs. Les NPLs sont précipitées puis redispersées dans l'hexane.

Dans un premier temps nous avons réalisé ce protocole sur les NPLs 4MCs de CdSe rectangulaires (37x7 nm²). La croissance est favorisée selon la direction <100> (Figure 21) et nous pouvons

constater que les NPLs sont plus allongées avec la TOP-Se qu'avec Se-ODE ($73 \times 15 \text{ nm}^2$ contre $48 \times 17 \text{ nm}^2$). Les pics excitoniques se situent aux mêmes longueurs d'onde que les 4 MCs de départ (513 nm et 480 nm) donc l'épaisseur n'a pas été modifiée au cours de la synthèse.

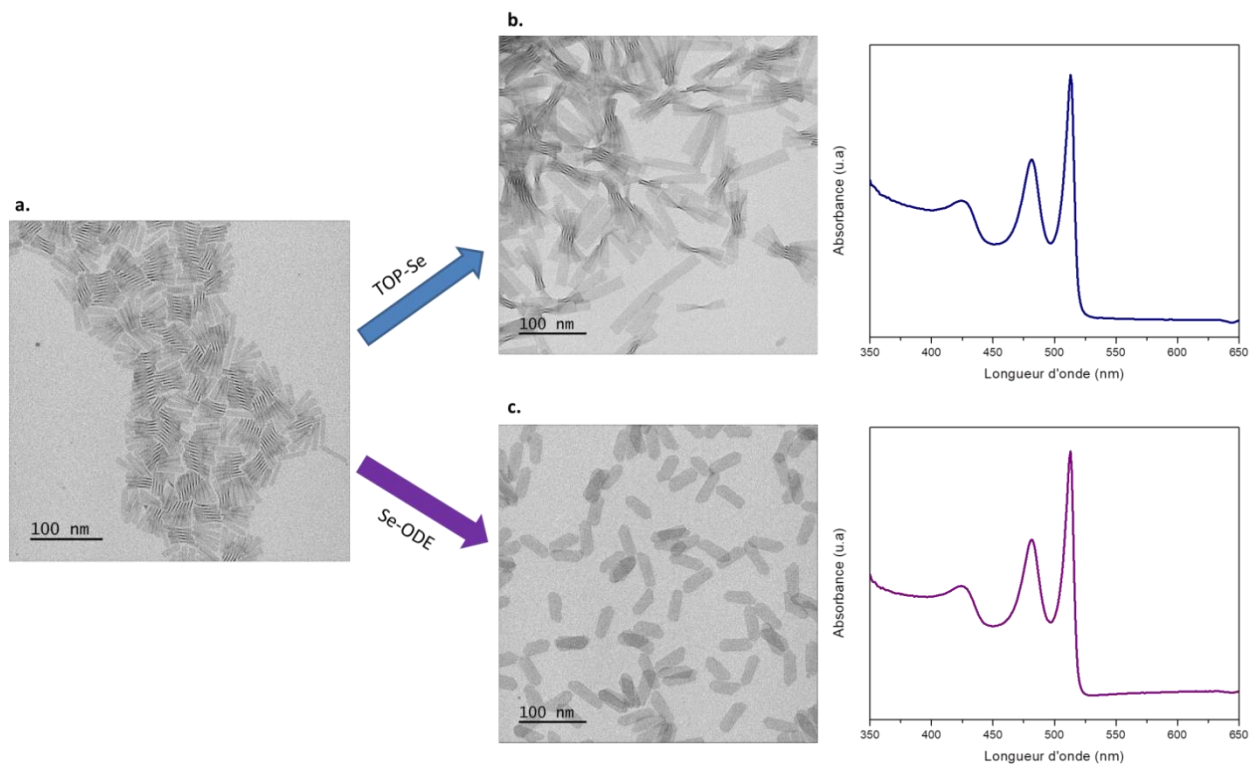


Figure 4-21 : Images MET a. des NPLs 4MCs de CdSe rectangulaire b. de l'extension latérale avec la TOP-Se c. de l'extension latérale avec Se-ODE ainsi que les spectres d'absorption correspondants.

Nous avons par la suite réalisé la même étude sur les NPLs 4 MCs de CdSe « carrées » ($29 \times 18 \text{ nm}^2$) et nous constatons les mêmes observations que précédemment, les NPLs sont plus étendues avec la TOP-Se qu'avec Se-ODE ($108 \times 32 \text{ nm}^2$ contre $58 \times 43 \text{ nm}^2$) (Figure 22). L'utilisation de Se-ODE permet de conserver la forme « carrée » initiale des NPLs ce qui implique que la cinétique de croissance latérale est à peu près homogène dans toutes les directions.

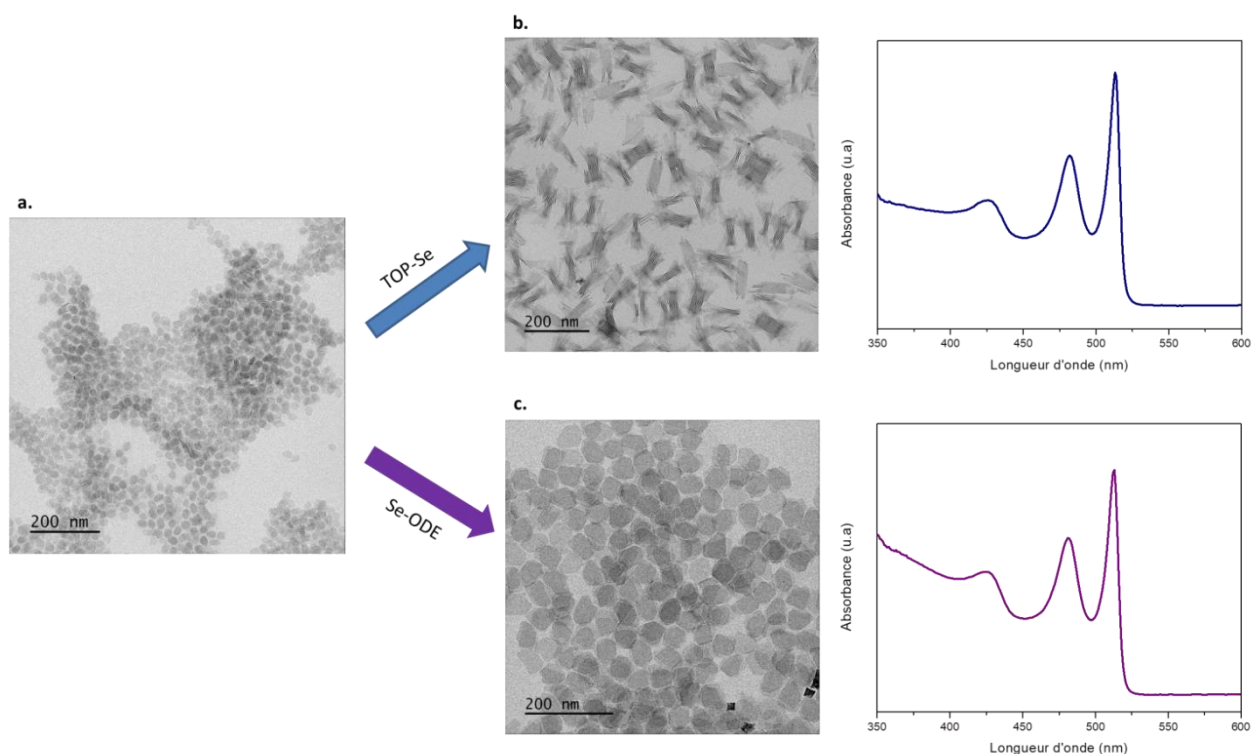


Figure 4-22 : Images MET a. des NPLs 4MCs de CdSe carrées b. de l'extension latérale avec la TOP-Se c. de l'extension latérale avec Se-ODE ainsi que les spectres d'absorption correspondants.

Nous venons d'observer que selon le précurseur de sélénium utilisé lors de la réaction, la croissance des facettes latérales est différente. La TOP-Se introduit des ligands phosphines dans le milieu réactionnel qui vont passiver les séléniums de surface. Les facettes (100) sont légèrement plus stables que les facettes (110), ce qui pourrait expliquer, par analogie avec les observations faites lors de la variation du rapport Cd/Se dans la référence 189, que nous obtenons des NPLs rectangulaires. En revanche, lorsque Se-ODE est utilisé, il n'y a pas d'ajout de ligands supplémentaires, le sélénium présent sur les bords des NPLs est très réactif donc le cadmium va venir s'y fixer et les bords vont être passivés par les ligands carboxylates. Cela pourrait favoriser alors la stabilisation des facettes (110), comme montré plus haut.

b. Réinjection à chaud d'un mélange acétate de cadmium et Se-ODE¹⁴

2 mL de NPLs 4 MCs de CdSe (0,015 mmol en Cd) sont lavés et redispersés dans 2,5 mL d'ODE puis sont introduit dans un ballon tricol, la solution est dégazée sous vide à température ambiante pendant 15 minutes puis est passée sous argon avec une température de consigne de 240°C. En parallèle, le mélange de précurseur est préparé en dissolvant 45 mg de $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,17 mmol) dans 0,5 mL d'éthanol à chaud, puis sont ajoutés 18 μL d'acide oléique (0,05 mmol), 1,5 mL de Se-ODE à 0,1 M et 0,5 mL de butanol. L'injection des 2,2 mL du mélange de précurseur commence lorsque la température de consigne est atteinte puis lorsque 10 minutes se sont écoulées, la température est baissée à 220°C. A la fin de l'injection des précurseurs, 2 mL d'acide oléique sont ajoutés afin d'assurer la stabilité colloïdale, les NPLs sont lavées puis redispersées dans l'hexane.

Le précurseur de cadmium $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ permet d'introduire les chaînes courtes et l'acide oléique les chaînes longues. Le butanol permet de rendre miscible les phases polaire (éthanol) et apolaire (ODE) et ainsi d'obtenir un mélange monophasique et stable plusieurs heures.

i. Influence de la vitesse d'injection des précurseurs

Nous avons étudié deux vitesses d'injection des précurseurs, $4,4 \text{ mL.h}^{-1}$ et $2,2 \text{ mL.h}^{-1}$ qui correspondent respectivement à des durées de synthèses de 30 minutes et 1 heure. Nous pouvons constater que l'augmentation du temps d'injection est favorable à l'obtention de NPLs carrées étendues latéralement (Figure 23).

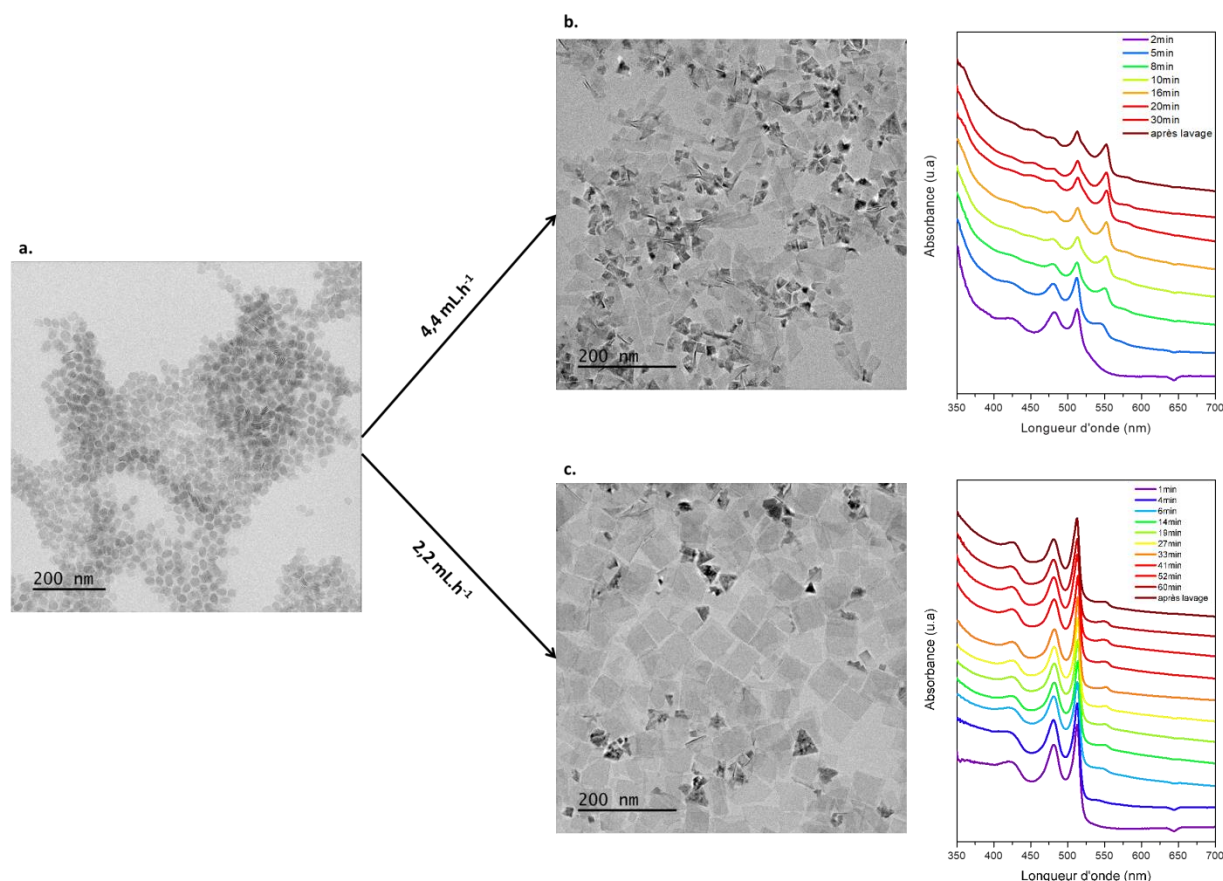


Figure 4-23 : Images MET de l'extension latérale des NPLs 4MCS de CdSe avec différentes vitesses d'injection des précurseurs ainsi que les suivis en absorbance correspondants a. NPLs carrés initiales b. Injection en 30min ($4,4 \text{ mL.h}^{-1}$) c. Injection en 1h ($2,2 \text{ mL.h}^{-1}$).

Lorsque l'injection des précurseurs est effectuée en 30 minutes (Figure 23b), nous obtenons des NPLs de différentes formes et de tailles ainsi que beaucoup d'impuretés. Sur le suivi en absorption, nous pouvons observer que les pics excitoniques des NPLs 4 MCs de CdSe sont moins bien définis seulement 2 minutes après le début de l'injection. Au bout de 5 minutes un nouveau pic apparaît vers 545 nm et les spectres d'absorption se décalent progressivement vers le rouge au cours du temps, ce qui signifie que le confinement quantique diminue et donc que l'épaisseur des NPLs augmente. Nous avons alors formé une nouvelle population de NPLs de CdSe, des 5 MCs¹⁷⁹ dont les pics excitoniques se situent à 552 nm et 513 nm.

En revanche, lorsque le temps d'injection des précurseurs est doublé (1 heure), nous obtenons des NPLs carrées ($\sim 68 \times 67 \text{ nm}^2$) mais également beaucoup d'impuretés (Figure 23c). Le suivi en absorbance ne montre aucun décalage en longueur d'onde lors de la synthèse, donc l'épaisseur des NPLs n'a pas été modifiée mais nous constatons l'apparition d'un nouveau pic vers 550 nm. Ceci peut-être dû soit à une autre population de nanocristaux, les 5 MCs, soit à la présence de « marches » sur les NPLs assimilées à des surépaisseurs.

ii. Influence de la quantité des précurseurs

Nous avons doublé la quantité de précurseurs à injecter (90 mg de $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,34 mmol), 36 μL d'acide oléique (0,1 mmol), 1 mL d'éthanol, 3 mL de Se-ODE à 0,1 M et 1 mL de butanol) et gardé le même nombre de moles de NPLs. Dans un premier temps nous avons injecté 4,4 mL de la solution de précurseurs avec une vitesse de $2,2 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ (2 heures de réaction).

Nous pouvons observer sur l'image MET de la Figure 24b que les NPLs obtenues possèdent des formes aléatoires (allongées, carrées ou aux bords arrondis). Les pics excitoniques ne se décalent pas au cours de la synthèse ce qui signifie que l'épaisseur n'a pas été modifiée mais nous constatons également l'apparition d'un nouveau pic vers 550 nm.

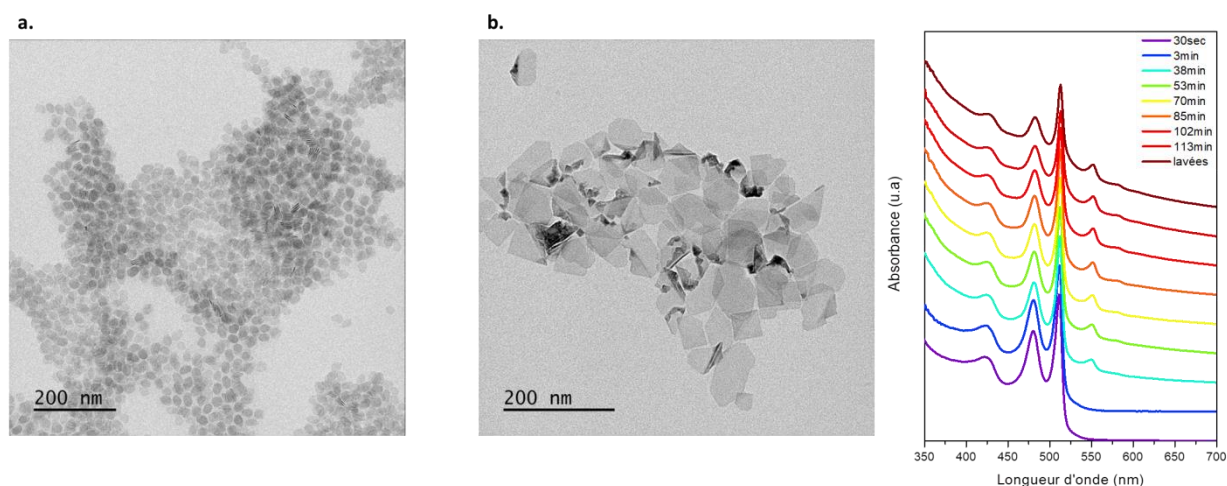


Figure 4-24 : Images MET des NPLs 4MCs de CdSe a. initiales b. étendues latéralement (vitesse d'injection $2,2 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$) ainsi que son suivi en absorption au cours de la synthèse.

Nous avons triplé la vitesse d'injection ($6,6 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$) ce qui correspond à un temps de réaction de 40 minutes. Nous pouvons observer sur la Figure 25 que les NPLs obtenues sont de formes carrées avec des dimensions de $\sim 80 \times 70 \text{ nm}^2$ et nous nous sommes affranchis des impuretés. Les pics excitoniques ne se décalent pas pendant la synthèse mais nous observons également l'apparition du pic à $\sim 550 \text{ nm}$.

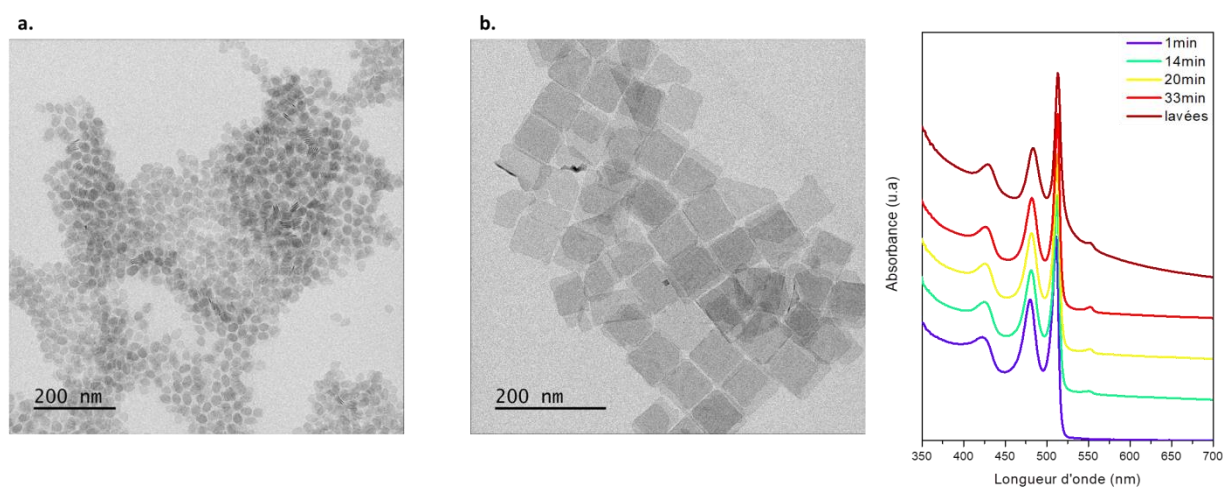


Figure 4-25 : Images MET des NPLs 4 MCs de CdSe a. initiales b. étendues latéralement (vitesse d'injection $6,6 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$) ainsi que son suivi en absorption au cours de la synthèse.

Le spectre d'émission de ces NPLs (Figure 26) est légèrement décalé vers les plus hautes longueurs d'onde, à 516 nm au lieu de 513 nm, de plus il possède deux autres pics situés à 553 nm et 583 nm. Pour vérifier si l'émission de ces pics appartient à nos NPLs étendues latéralement, nous avons effectué des spectres d'excitation de photoluminescence (PLE).

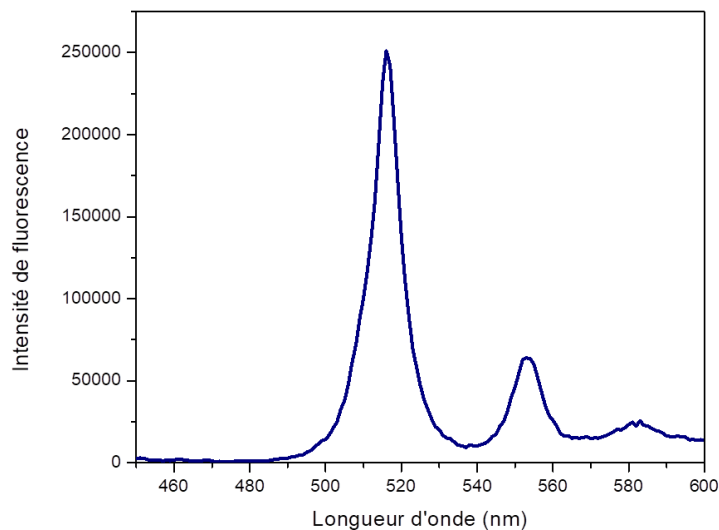


Figure 4-26 : Spectre d'émission des NPLs 4MCs de CdSe étendues latéralement de dimensions $\sim 80 \times 70 \text{ nm}^2$.

Pour effectuer ces mesures, nous avons choisi la longueur d'onde de chacun des trois pics d'émission (516 nm, 553 nm et 583 nm) comme longueur d'onde d'émission et la quantité de photons émis (pour une longueur d'onde donnée) est mesurée. L'intensité d'émission est proportionnelle à la densité optique, le spectre de PLE devrait être similaire à celui d'absorption des NPLs. La Figure 27 représente le spectre d'absorption superposé avec ceux obtenus par PLE.

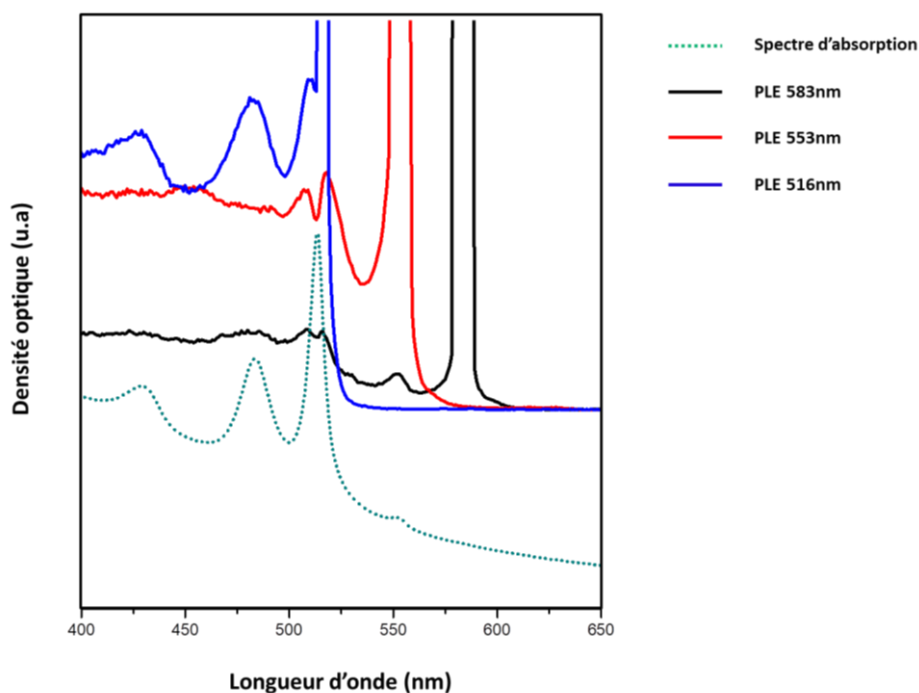


Figure 4-27 : Spectres d'absorption (vert pointillé) et de PLE à différentes longueurs d'ondes d'excitation : 516 nm (bleu), 553 nm (rouge) et 583 nm (noir).

Pour la PLE à 516 nm, nous observons la même signature spectrale que le spectre d'absorption des NPLs étendues, donc le pic d'émission à 516 nm est bien celui de nos NPLs étendues. En revanche, les PLE 553 nm et 583 nm sont un peu différentes du spectre d'absorption des NPLs étendues, cela implique qu'il y a sûrement la présence d'une autre population de NPLs dans notre échantillon plutôt que des surépaisseurs sur les NPLs plus fines. En effet, dans ce dernier cas on devrait retrouver la signature des plaquettes plus fines dans le spectre d'excitation des pics à 553 et 583 nm.

2. La synthèse des coques

Il est nécessaire de synthétiser des NPLs de structure cœur/multicoques pour accroître leur résistance au photoblanchiment.

Nous avons utilisé le protocole de l'injection continue des précurseurs¹⁹⁵ (comme pour les QDs vu au Chapitre 2). Ce protocole permet de synthétiser des coques CdS, CdZnS et ZnS sur les NPLs 4 MCs de CdSe. La couche intermédiaire d'alliage CdZnS réduit la différence de paramètres de mailles entre les deux coques.

Les précurseurs utilisés sont une solution de Cd(oléate)₂ à 0,1 M, une solution de Zn(oléate)₂ à 0,2 M dans 2 mL d'ODE et 1 mL d'oleylamine, et un mélange contenant 336 µL d'octanethiol dans 16 mL d'ODE (utilisé comme précurseur de soufre). Nous avons effectué le protocole suivant tout d'abord sur des NPLs de 4 MCs de CdSe rectangulaires, avant de l'appliquer à celles « carrées » étendues latéralement.

La synthèse des coques est effectuée sur 9,52 mL (densité optique de 1 au premier pic excitonique) de NPLs de CdSe 4 MCs de dimensions 34x6,4 nm² et se fait en injection continue grâce à l'utilisation de 3 seringues contenant chacune un précurseur.

Dans un ballon tricol, 10 mL d'ODE sont dégazés pendant 1h à 100°C puis sont passés sous argon. La température de consigne est fixée à 300°C et lorsque 150°C est atteint, on commence l'injection de 10 mL d'oléate de cadmium à 0,1 M dans l'ODE et 14 mL d'octanethiol à 0,14 M dans l'ODE à 7 mL.h⁻¹. Puis quand 0,2 mL de précurseurs sont injectés, on ajoute les NPLs de 4 MCs de CdSe préalablement redispersés dans de l'ODE. A la fin de l'injection du cadmium, on remplace la seringue par celle contenant le précurseur de zinc pour une injection de 4 mL. A la fin des injections, la réaction est laissée 20 minutes supplémentaires à 300°C. En fin de synthèse, 2 mL d'acide oléique sont ajoutés pour assurer la stabilité colloïdale. Les nanocristaux sont précipités à l'hexane, le culot est gardé et le surnageant est divisé en deux puis est complété avec de l'éthanol. Le précipité obtenu est dissous dans un mélange d'hexane et d'oleylamine qui permet de stabiliser les NPLs. Puis deux lavages à l'éthyle acétate sont nécessaires pour séparer la nucléation secondaire de QDs. Les NPLs sont finalement resuspendues dans l'hexane.

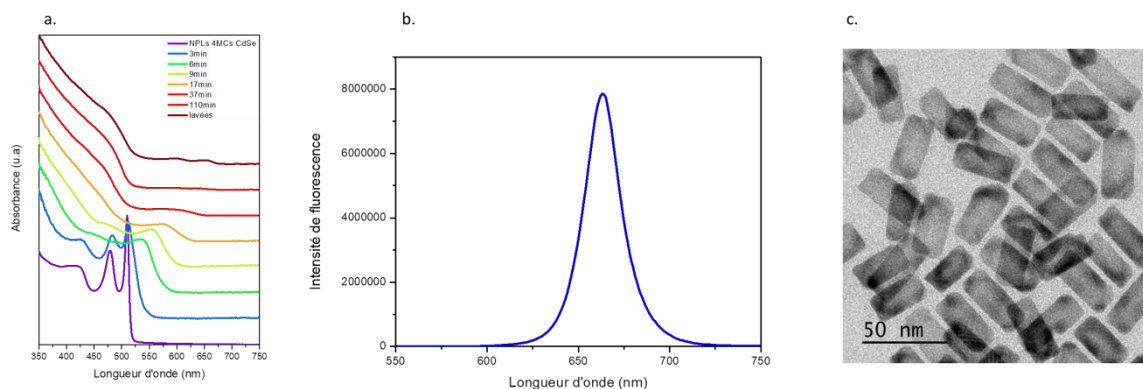


Figure 4-28 : a. Suivi en absorption au cours de la réaction sur les NPLs rectangulaires b. Spectre d'émission des NPLs CdSe/CdS/CdZnS/ZnS c. Image MET des NPLs multicoques de dimensions $37 \times 16 \times 6 \text{ nm}^3$.

Sur le suivi en absorption des NPLs rectangulaires (Figure 28a), les spectres se décalent progressivement vers les plus hautes longueurs d'onde lors du dépôt des coques de CdS et de ZnS, le premier pic excitonique passe de 510 nm à 652 nm en fin de synthèse. De plus, la taille des pics excitoniques diminue dû au confinement des trous et à la délocalisation partielle de l'électron dans la coque. Le spectre de fluorescence présente un maximum à 663 nm et sa largeur à mi-hauteur est de 25 nm. Le rendement quantique mesuré grâce à une sphère intégratrice est de 90%. Nous pouvons observer sur l'image MET (Figure 28c) la différence de contraste entre le centre des NPLs (plus clair) et les bords plus contrastés car peut-être d'épaisseur moins contrôlée. La coque a bien poussé sur la zone centrale car les pics excitoniques se sont bien décalés vers les plus grandes longueurs d'onde. Les NPLs multicoques ainsi synthétisées mesurent $37 \times 16 \text{ nm}^2$. Certaines NPLs posées sur la tranche nous permettent d'observer une épaisseur totale de l'ordre de 6 nm, mais cette épaisseur n'est pas forcément homogène sur toute l'épaisseur de la NPL.

Nous avons réalisé ce même protocole sur les NPLs 4MCs de CdSe étendues latéralement ($80 \times 70 \text{ nm}^2$) (Figure 29).

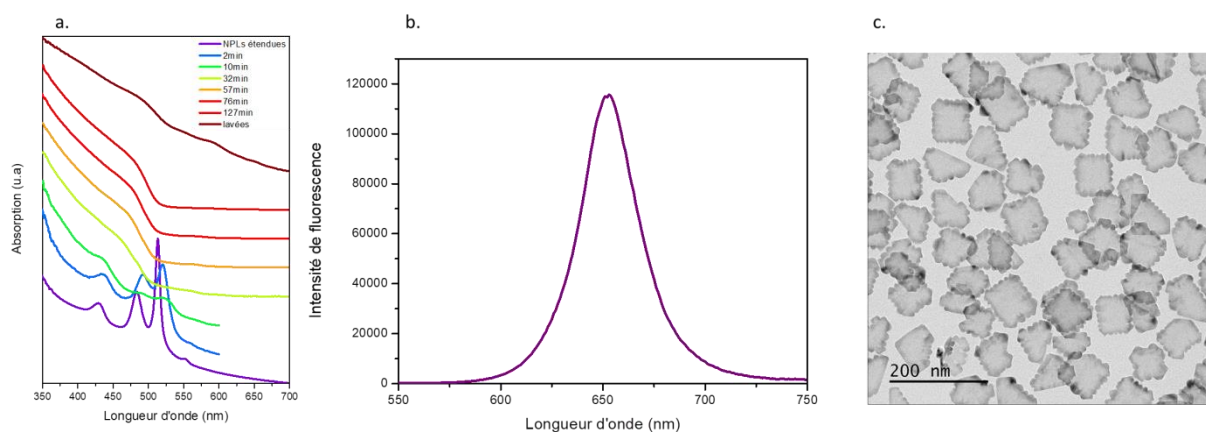


Figure 4-29 : a. Suivi en absorption au cours de la réaction sur les NPLs étendues b. Spectre d'émission des NPLs CdSe/CdS/CdZnS/ZnS c. Image MET des NPLs multicoques de dimensions $85 \times 73 \text{ nm}^2$.

Nous observons également un décalage en longueur d'onde des spectres d'absorption au cours de la formation des coques. Les pics excitoniques sont quasiment imperceptibles lors de la réaction à cause de la diffusion de la nucléation secondaire de CdS. Le maximum d'émission se situe à 653 nm et la largeur à mi-hauteur est de 35 nm, ce qui indique une légère polydispersité liée à l'épaisseur et la composition variable de coque. Le rendement quantique mesuré est de 2% ce qui est très faible pour

une structure coques multicoques, mais habituel pour ces NPLs très étendues pour lesquelles la surface et donc la possibilité de piégeage des porteurs de charge est très grande.

Nous pouvons observer sur l'image MET (Figure 29c) que la majorité des bords des NPLs sont dentelés, avec des bords dont l'orientation est à 45° de celle des bords des NPLs cœur carré initiales (orientés selon la direction (110)). Au contraire, les bords des NPLs rectangulaires montrées Figure 28 sont orientés dans la même direction que les NPLs cœur rectangulaires (orientés selon la direction (100)). Ceci semble cohérent avec l'hypothèse que la synthèse de coques favorise des bords orientés selon la direction (100), ce qui explique la différence de géométrie observée selon la forme des NPLs cœurs initiales.

La diffraction des électrons permet de déterminer la structure cristallographique des nanocristaux synthétisés. Elle est obtenue en prenant la transformée de Fourier (FFT) d'une zone carrée choisie sur une image MET en haute résolution (HRTEM) (Figure 30). Nous constatons qu'après la synthèse des coques de CdS et de ZnS, les NPLs étendues présentent toujours une structure zinc-blende qui est confirmée par la structure cubique des tâches de diffraction.

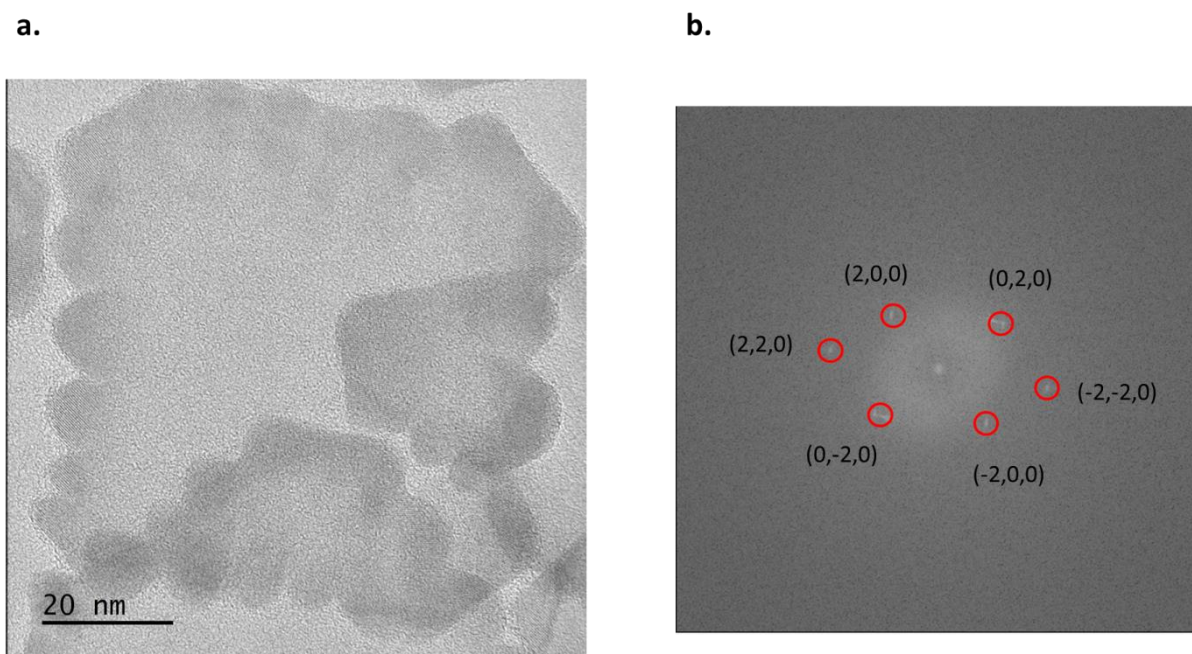


Figure 4-30 : a. Image MET haute résolution d'une NPLs étendue multicoques b. Transformée de Fourier (FFT)

Les NPLs possèdent des bords avec un contraste plus élevé qu'au centre de la NPL ce qui suggère des épaisseurs plus grandes sur les bords qu'au centre.

Nous avons pensé dans un premier temps que ces inhomogénéités d'épaisseur étaient dues à la stabilité des ligands sur les facettes étendues des NPLs. De ce fait, nous avons testé plusieurs échanges de ligands sur les NPLs étendues, dans le but de déstabiliser ces surfaces et favoriser une croissance plus homogène.

2.1. Echange de ligands

Dans un premier temps, nous avons ajouté du dodécane-thiol (DDT) sur nos NPLs étendues, la réaction est laissée pendant une nuit puis les NPLs sont lavées. Les ligands de surface sont capables de modifier les propriétés optiques des NPLs¹⁹⁶ car les porteurs de charge peuvent plus ou moins se

délocaliser dans ces ligands. Les charges peuvent notamment plus visiter les orbitales des ligands thiols que celles des carboxylates. Nous pouvons voir que l'échange de ligands entre les carboxylates et les thiols a fonctionné car le spectre d'absorption des NPLs étendues s'est décalé vers le rouge, le premier pic excitonique se situe à 538 nm au lieu de 513 nm (Figure 31a). Lorsque l'injection des précurseurs de CdS commence, nous pouvons observer que le spectre d'absorption se décale à nouveau vers les plus faibles longueurs d'onde (519 nm), ceci implique que le DDT s'est désorbé des NPLs et a été de nouveau remplacé par des carboxylates. Puis les spectres d'absorption se décalent progressivement vers le rouge et en fin de synthèse le premier pic excitonique se situe à 648 nm. Cet échange de ligands n'a pas eu l'effet escompté car les NPLs multicoques ainsi synthétisées possèdent également des bords dentelés et plus contrastés que leur centre (Figure 31b).

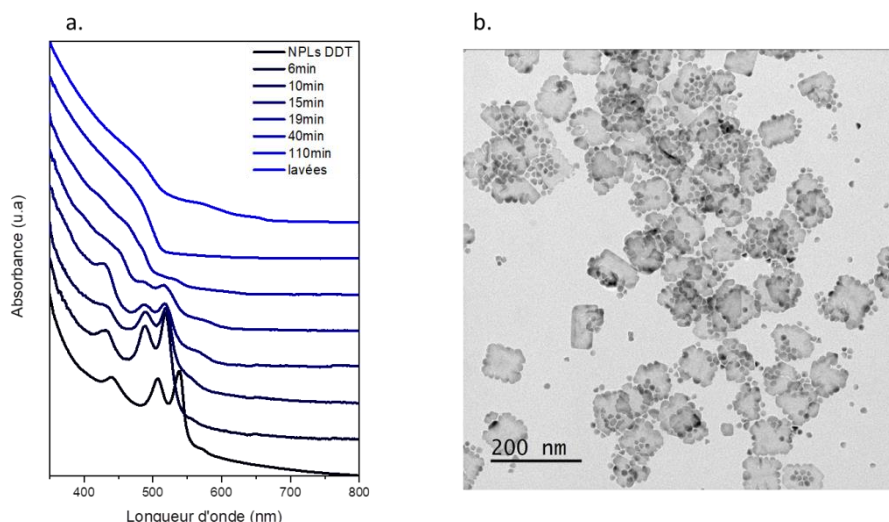


Figure 4-31 : a. Suivi en absorption de la réaction b. Image MET des NPLs étendues CdSe/CdS/CdZnS/ZnS.

Pour déstabiliser les surfaces des NPLs étendues pendant la synthèse des coques, nous avons remplacé une petite fraction du précurseur de cadmium oléate par du chlorure de cadmium (1:9). Cela permettrait d'homogénéiser la croissance des facettes de NPLs pendant la synthèse des coques¹⁹⁷. Pour cet essai, nous avons seulement synthétisé la coque de CdS sur les NPLs étendues (Figure 32).

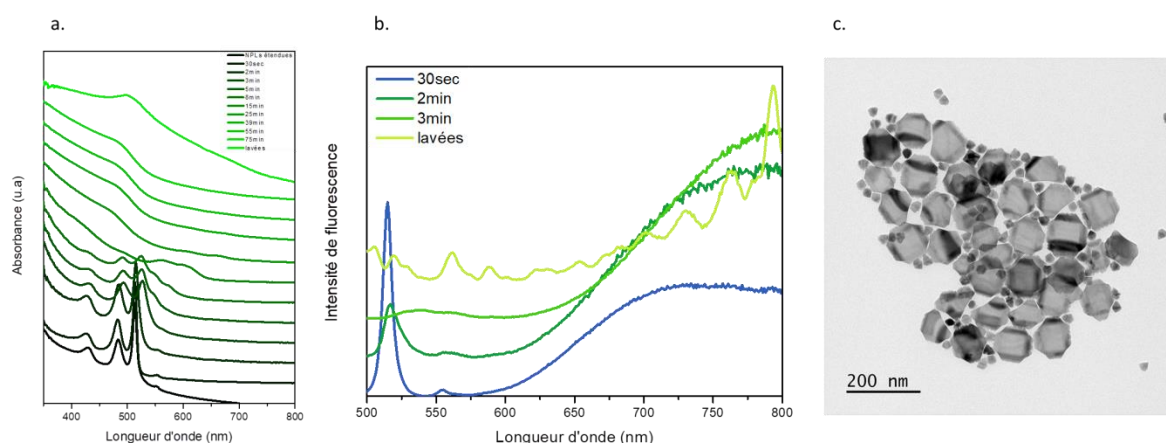


Figure 4-32 : Suivi au cours de la réaction a. En absorption b. En émission c. Image MET des NPLs CdSe/CdS.

Nous constatons un décalage progressif vers le rouge des spectres d'absorption au cours de la synthèse de la coque de CdS, puis après 25 minutes de réaction les pics excitoniques disparaissent. Une fois les NPLs CdSe/CdS lavées, nous observons un pic vers 500 nm qui traduit la présence de

nucléation secondaire de CdS (visible sur l'image MET). Nous constatons que les NPLs obtenues ont les bords lisses et certaines zones sont plus contrastées. Nous observons une émission parasite dite « deep-trap » au bout de 30 secondes de réaction qui est fortement décalée (725 nm) par rapport à l'émission des NPLs (515 nm), puis après 3 minutes de réaction nous constatons l'extinction de la fluorescence de nos NPLs. Le chlorure de cadmium a permis d'obtenir une croissance homogène de la coque mais a induit des défauts et de ce fait une perte totale de fluorescence.

2.2. La c-ALD

Nous avons alors testé le dépôt d'une première couche de CdS par c-ALD¹⁸⁶ pour faciliter la synthèse des coques à chaud. Dans un premier temps nous préparons les précurseurs : 35 mg de sulfure de sodium (Na_2S) dans 2 mL de NMF et 42 mg de $\text{Cd}(\text{acétate})_2$ dans 2 mL de NMF.

Dans un falcon les NPLs étendues sont introduites, avec 4 mL d'hexane, 1,5 mL de NMF et 30 μL de la solution de Na_2S . La solution est agitée vigoureusement pour échanger les ligands carboxylates des NPLs par les anions S^{2-} . L'hexane est enlevé (grâce à une seringue) puis 30 μL de Na_2S sont ajoutés et la solution est agitée vigoureusement. Ces étapes sont répétées jusqu'à l'obtention d'une solution limpide de NPLs qui indique une passivation totale de leur surface par S^{2-} , les NPLs se transfèrent dans la phase polaire. La solution est précipitée avec un mélange toluène/éthanol puis est suspendue dans 3 mL de NMF avec 500 μL de la solution de $\text{Cd}(\text{acétate})_2$ pour former une couche de cadmium de surface sur les NPLs. La solution est agitée vigoureusement puis 4 mL d'hexane et 20 μL d'acide oléique sont ajoutés, les NPLs se transfèrent dans la phase apolaire. La solution est lavée puis suspendue dans l'hexane. Les NPLs étendues sont maintenant composées d'une couche de soufre et de cadmium supplémentaires de chaque côté.

Pour la croissance de la coque, nous avons divisé la quantité de précurseurs à injecter par quatre pour les synthèses suivantes.

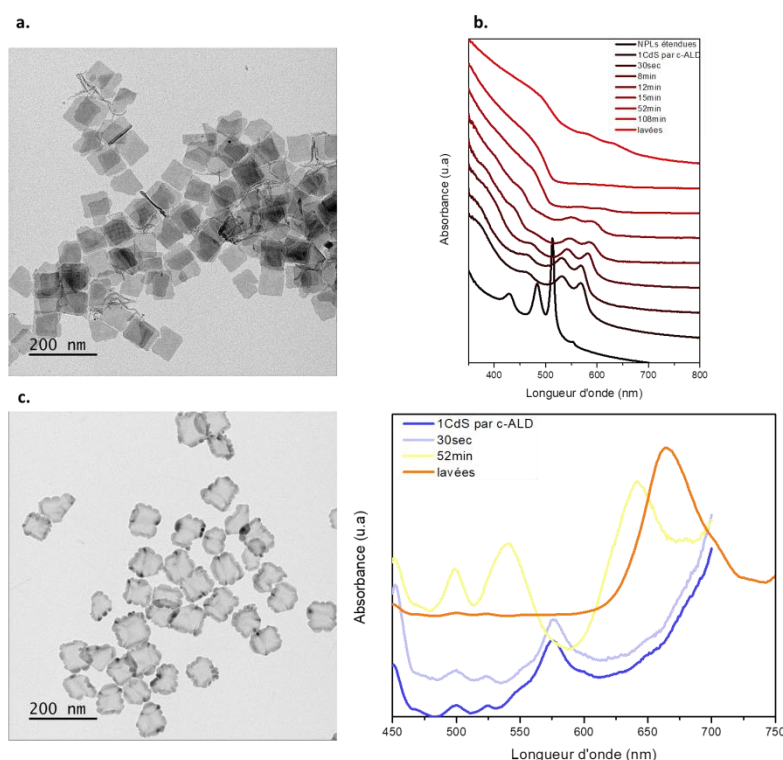


Figure 4-33 : a. Image MET des NPLs 1CdS par c-ALD b. Suivi de la réaction par absorption (en haut) et émission (en bas) c. Image MET des NPLs multicoques.

Nous pouvons observer que la c-ALD n'a pas modifié la morphologie des NPLs étendues et que le spectre d'absorption s'est décalé vers le rouge (568 nm) ce qui nous indique que la couche de CdS a bien été déposée (Figure 33). En revanche, nous avons perdu la fluorescence de nos nanocristaux car la c-ALD ne permet pas d'obtenir une excellente passivation de surface des NPLs. Au cours de la réaction, la fluorescence revient progressivement grâce à l'ajout des coques et après lavage le maximum d'émission est situé à 665 nm avec une largeur à mi-hauteur de 63 nm ce qui indique une polydispersité en taille de l'échantillon. Le spectre présente un épaulement vers 700 nm et une émission de deep-trap au-delà de 750 nm.

Pour améliorer les propriétés optiques de la c-ALD, nous avons testé un recuit à haute température pour cristalliser la couche de CdS. Pour cela, les NPLs 1CdS par c-ALD sont introduites dans un ballon contenant 25 mg de $\text{Cd}(\text{acétate})_2$, 35 μL d'acide oléique et 35 μL de tributylphosphine (TBP). Le mélange est dégazé sous vide à température ambiante puis est passé sous argon, le recuit est effectué à 230°C pendant 15 minutes. Les NPLs sont lavées par un mélange hexane/éthanol puis est redispersées dans l'ODE pour pouvoir effectuer la pousse des coques de CdS et ZnS à chaud (Figure 34).

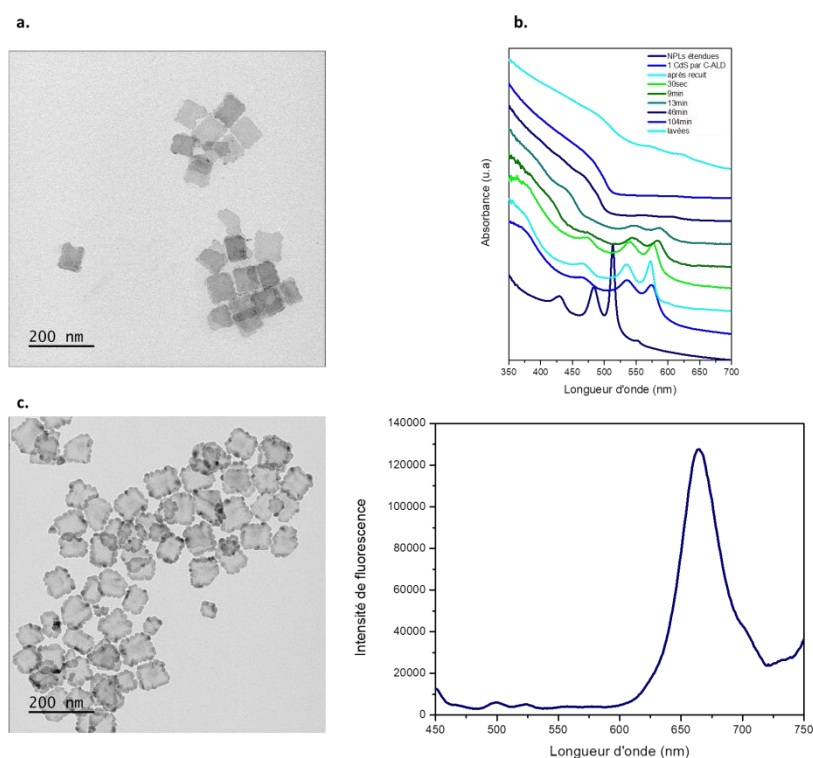


Figure 4-34 : a. Image MET des NPLs 1CdS par c-ALD après recuit b. Suivi de la réaction par absorption (en haut) et spectre d'émission (en bas) c. Image MET des NPLs multicoques.

Nous constatons qu'après le recuit, les bords des NPLs sont dentelés, c'est donc la pousse de la coque de CdS à chaud qui induit cette morphologie. Sur le spectre d'absorption, les pics excitoniques des NPLs sont mieux définis (572 nm) après le recuit grâce à la cristallisation de la couche de CdS mais nous observons la perte de fluorescence comme précédemment. En fin de synthèse, le maximum d'émission se situe à 664 nm et la largeur à mi-hauteur est de 44 nm et le spectre présente un épaulement vers 700 nm ainsi qu'une émission de deep-trap au-delà de 750 nm.

L'échange de ligands au dodécane-thiol et la c-ALD ne nous ont pas permis d'obtenir des coques lisses et les NPLs obtenues présentent des défauts cristallins qui impactent leur fluorescence. Pour obtenir une pousse plus homogène des coques, on pourrait peut-être diminuer la température de réaction à 200°C et introduire de l'acide oléique dans le milieu réactionnel pour augmenter la solubilité des précurseurs¹⁹⁸.

3. Orientation des NPLs déposées sur lamelle de verre

Nous avons caractérisé l'orientation de NPLs multicoques étendues (Figure 35) déposées sur une lame de verre dans l'hexane puis séchées à l'air libre, grâce à un microscope de fluorescence avec un objectif à huile relié à une caméra CCD. Malgré leur faible rendement de fluorescence, les NPLs individuelles sont très brillantes, de par leur grande taille, et leur fluorescence est stable dans le temps, sans clignotement ni photoblanchiment observable dans les conditions d'observation (excitation à 450 nm). Nous avons défocalisé l'image pour observer la forme des tâches de diffraction des NPLs. Nous constatons qu'elles sont symétriques dans le plan, ce qui suggère leur dépôt à plat. En effet, si elles étaient déposées sur la tranche ou de travers, l'image défocalisée présenterait une asymétrie.

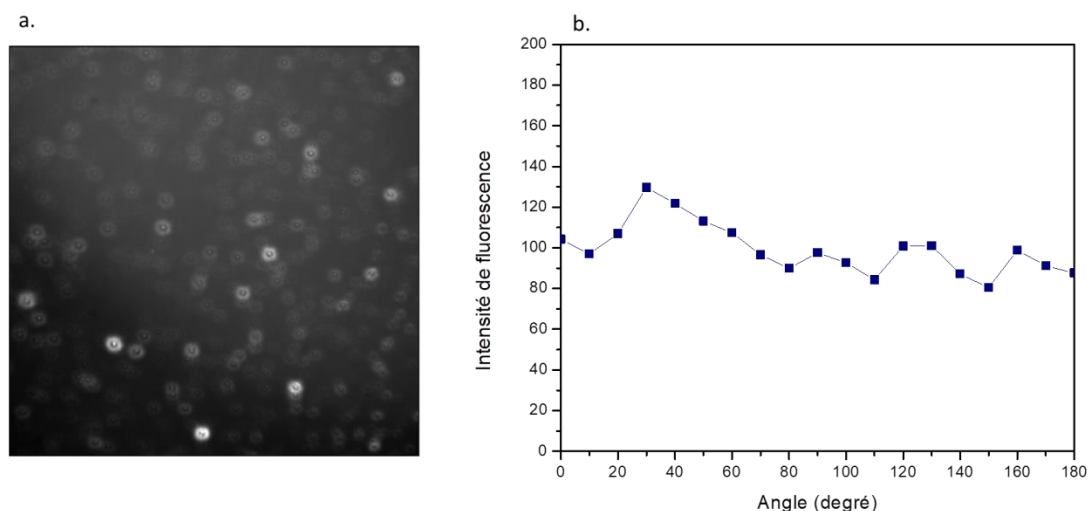


Figure 4-35 : a. Image obtenue des tâches de diffraction des NPLs étendues multicoques b. Intensité de fluorescence des NPLs étendues multicoques en fonction de l'angle du polariseur.

Nous avons également mesuré l'intensité de fluorescence de ces NPLs en fonction de l'angle d'un polariseur placé devant la caméra. Nous pouvons constater qu'il n'y a aucune variation systématique, ce qui suggère de nouveau que les NPLs sont déposées à plat sur la lame de verre.

Dans la suite de ce chapitre, nous utilisons seulement les NPLs de CdSe/CdS/CdZnS/ZnS rectangulaire et étendues latéralement (essai n°1).

4. La silice

4.1. La méthode de la microémulsion inverse

Comme pour les agrégats, les NPLs doivent être recouvertes d'une coque de silice pour que les germes d'or puissent s'y adsorber pour faire croître la coque d'or. Il est possible d'entourer des nanocristaux de semi-conducteur des coques de silice grâce à une méthode Stöber modifiée^{199,200} où les QDs agissent comme des sites de nucléation pour la silice dans un mélange eau/éthanol mais pour cela, il faut dans un premier temps effectuer un échange de ligands pour rendre les QDs hydrophiles. Cette méthode ne permet pas un contrôle optimal de l'épaisseur de la silice et plusieurs QDs peuvent être contenus au sein de la même bille de silice.

Nous avons choisi d'utiliser un protocole différent qui s'affranchit de l'étape d'échanges de ligands, celui de la microémulsion inverse^{201,202} (eau dans l'huile). Cette méthode repose sur l'émulsion d'un surfactant non-ionique (Igepal CO-520, Triton X-100) et d'une phase continue hydrophobe (le cyclohexane). L'hydrolyse et la condensation du précurseur de silice, le TEOS se fait en catalyse basique (ammoniaque) et peuvent avoir lieu soit à l'interface eau/huile, soit dans la phase aqueuse.

Le mécanisme proposé par Koole et al.²⁰¹ est représenté sur la Figure 36. Les ligands hydrophobes des QDs sont a priori progressivement remplacés par le TEOS partiellement hydrolysé ce qui facilite le transfert des QDs à l'intérieur hydrophile des micelles inverses où la croissance de la silice a lieu. L'ajout de l'ammoniaque produit davantage de molécules de TEOS hydrolysées qui vont remplacer au fur et à mesure de la réaction tous les ligands à la surface des QDs. Des molécules d'eau et d'ammoniaque peuvent être présentes entre la coque de silice et la micelle formée par le surfactant. A cet endroit, une hydrolyse et une condensation supplémentaires du TEOS peuvent avoir lieu ce qui permet la croissance de la coque silice.

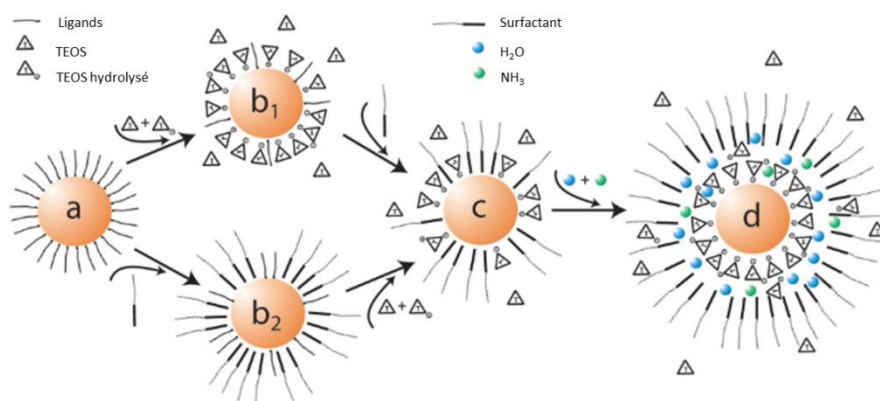


Figure 4-36 : Schéma de la microémulsion inverse. a. QDs entouré de ses ligands dans le cyclohexane. Ces ligands sont remplacés soit par le TEOS (b1) soit par le surfactant (b2) ou soit par les deux si ils sont ajoutés en même temps dans le milieu réactionnel (c) Lors de l'ajout de l'ammoniaque, le TEOS est de plus en plus hydrolysé et remplace au fur et à mesure tous les surfactants (d). Les molécules d'eau et d'ammoniaque sont présentes entre le QD enrobé dans la silice et la micelle formée par le surfactant²⁰¹.

Ce protocole permet un meilleur contrôle de l'encapsulation des nanocristaux dans des billes de silice individuelles et l'épaisseur peut être facilement ajustée en modifiant la quantité de TEOS ajoutée.

Rappelons que nous avons pour but de garder l'anisotropie de nos NPLs tout au long des étapes de la formation de la coque d'or pour assurer une déposition contrôlée sur un substrat pour de futures mesures optiques. Ceci nécessite alors de synthétiser des coques de silice les plus fines possible.

4.2. Encapsulation des NPLs dans la silice

Nous allons dans un premier temps effectuer la synthèse des coques de silice sur les NPLs multicoques rectangulaires, puis nous transposerons le protocole sur les NPLs multicoques étendues.

Dans un flacon en verre sont introduit 1,3 mL d'Igepal CO-520 et 10 mL de cyclohexane, la solution est vortexée afin d'assurer un mélange optimal des solutions puis 50 μ L de NPLs (3 μ M) lavées et redispersées dans 1 mL de cyclohexane sont ajoutés suivi de 50 μ L de TEOS et 100 μ L d'ammoniaque (28 %). Après 1 minute d'agitation, le mélange réactionnel est stocké dans le noir. Les NPLs sont centrifugées après plusieurs heures puis est lavée deux fois à l'éthanol avant d'être redispersées dans l'éthanol.

Nous avons effectué des prélèvements au bout de 2 h, 6 h et 24 h de réaction (Figure 37).

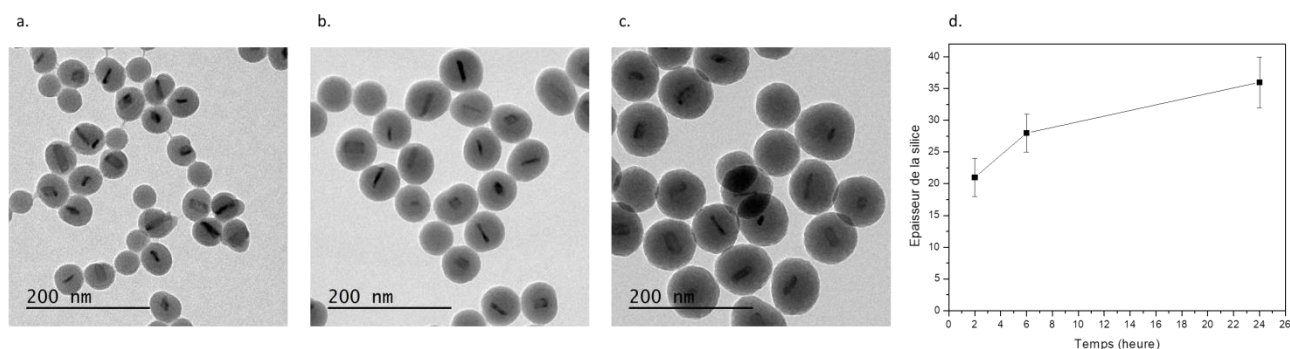


Figure 4-37 : Images MET de l'encapsulation à la silice des NPLs multicoques rectangulaire après a. 2 h b. 6 h c. 24 h de réaction d. Graphique représentant l'épaisseur de la silice en fonction du temps.

Nous constatons que la réaction est rapide car en seulement 2 heures les NPLs sont encapsulées dans des billes de silice dont l'épaisseur augmente en fonction du temps (21 ± 3 nm après 2h contre 36 ± 4 nm au bout de 24h de réaction). Le TEOS introduit est en trop fort excès car nous avons perdu l'anisotropie de nos NPLs : les orientations des plaquettes à l'intérieur des coques de silice sont aléatoires après dépôt. De plus, nous avons également synthétisé des billes de silice vides.

Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, nous avons donc diminué la quantité de TEOS (10 μ L, 20 μ L et 30 μ L) introduite dans la réaction (Figure 38) et nous avons effectué des prélèvements au bout d'une heure. Nous pouvons constater que la nucléation secondaire de billes de silice se forme avant que les NPLs soient enrobées dans la coque de silice. Pour les essais avec 10 μ L et 20 μ L de TEOS, les NPLs sont majoritairement nues et certaines présentent un début d'encapsulation.

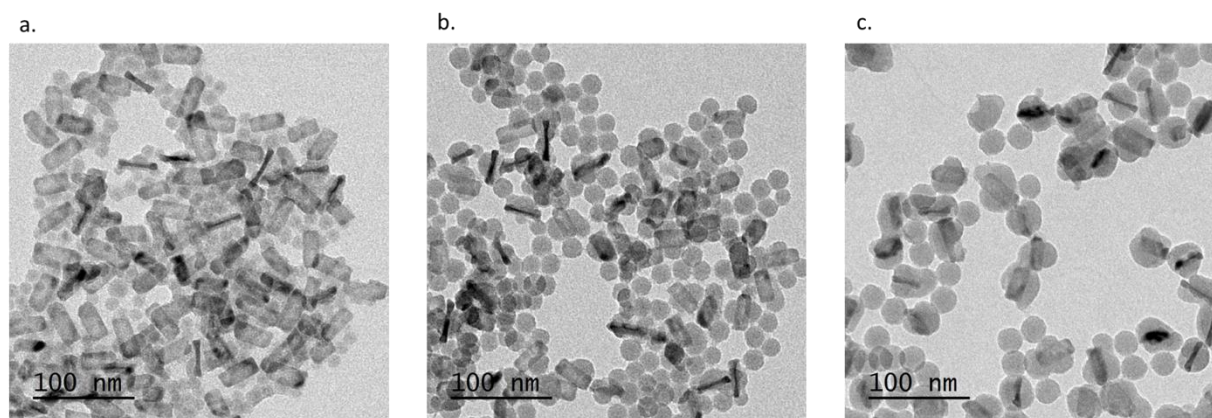


Figure 4-38 : Images MET de l'encapsulation des NPLs à la silice après 1h de réaction avec a. 10 μ L b. 20 μ L c. 30 μ L de TEOS.

L'essai avec 30 μ L de TEOS présente des NPLs enrobées de silice mais avec les extrémités nues. Ceci peut être dû à la nucléation initiale de la silice au milieu des facettes, qui a poussé de manière sphérique mais n'a pas encore atteint le bord de la NPL.

4.3. La dilution de l'ammoniaque

Une méthode adaptée de la microémulsion inverse²⁰³ permet l'encapsulation des nanocristaux colloïdaux dans la silice tout en gardant leur anisotropie. Il suffit de ralentir les vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS en diminuant la concentration d'ammoniaque.

Pour cela, nous avons réalisé un essai avec 80 μ L de TEOS et une solution d'ammoniaque diluée à 5% (3,88 μ L d'ammoniaque diluée dans 71,12 μ L d'eau) ainsi qu'un échantillon référence avec 75 μ L d'ammoniaque pure (Figure 39).

Nous constatons que pour un même volume de TEOS introduit et un même temps de réaction, la dilution de l'ammoniaque a ralenti les vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS car les NPLs sont enrobées dans une fine couche de silice (10 ± 2 nm contre 25 ± 3 nm sans dilution) et l'anisotropie a pratiquement été conservée. De plus, la nucléation secondaire de la silice a été drastiquement réduite. Mais la morphologie de la coque n'est pas lisse ce qui impliquera des défauts lors de la déposition des futures coques d'or.

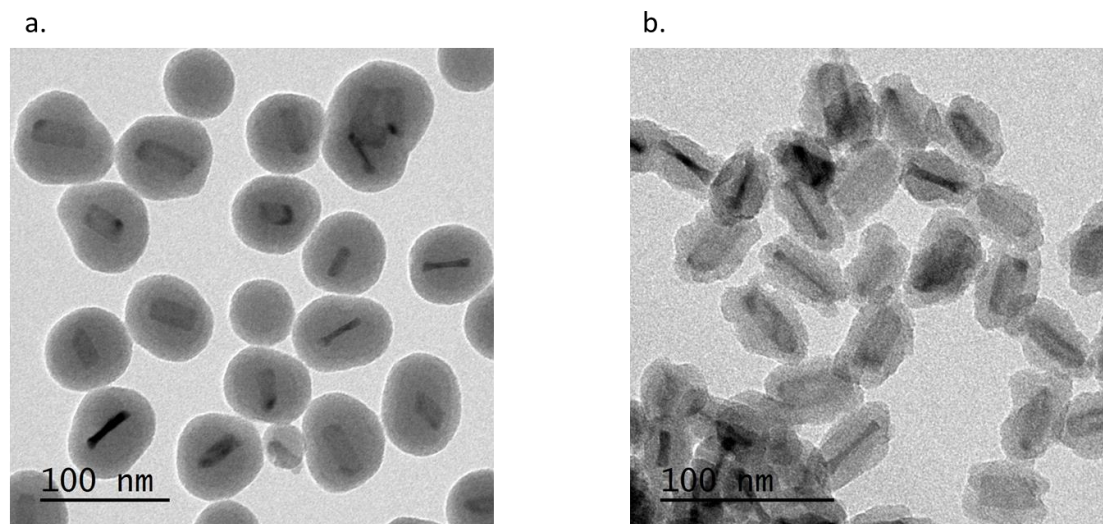


Figure 4-39 : Images MET de l'encapsulation des NPLs à la silice avec a. 75 µL d'ammoniaque pure b. 75 µL d'ammoniaque diluée à 5%.

Pour améliorer la morphologie de la silice nous avons gardé les mêmes paramètres de synthèse que précédemment et nous avons modifié le volume de TEOS introduit (Figure 40). Nous constatons qu'en diminuant la quantité de TEOS à 40 µL, la morphologie de la coque est similaire à l'essai précédent, mais que la plupart des extrémités des NPLs sont nues. Il n'y a alors pas assez de molécules de TEOS hydrolysées pour pouvoir remplacer les ligands à cet endroit. En revanche, lorsqu'on augmente la quantité de TEOS à 120 µL, les NPLs sont entièrement recouvertes de silice dont l'épaisseur mesure 15 ± 2 nm, l'anisotropie est gardée et la morphologie de la coque est lisse.

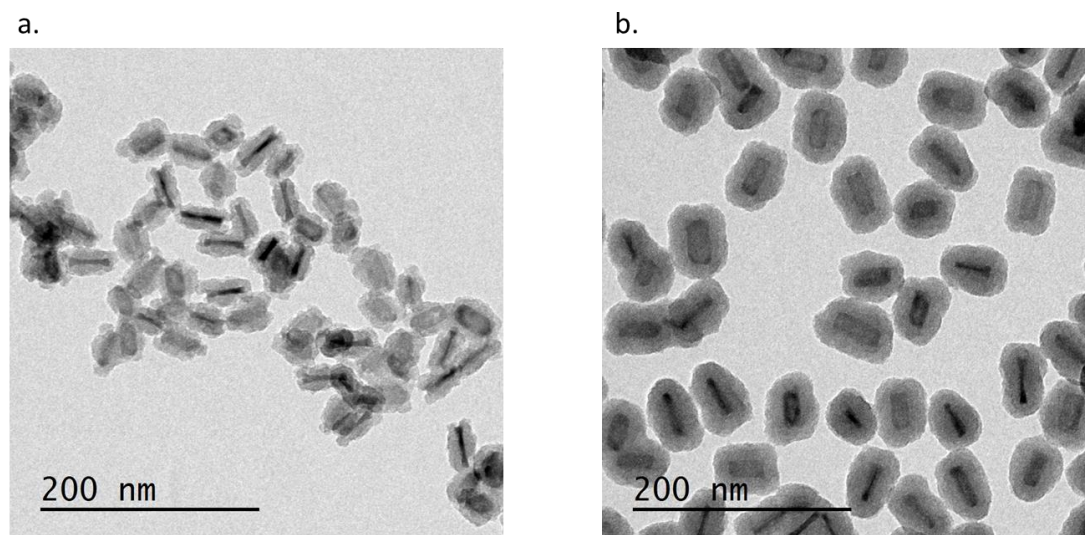


Figure 4-40 : Images MET de la déposition de la silice avec l'ammoniaque dilué et a. 40µL de TEOS b. 120µL de TEOS.

Nous avons ensuite transposé ce protocole sur les NPLs multicoques étendues (85×73 nm²). Dans un premier temps, sur 100 µL de NPLs (25 nM), nous avons fait varier la quantité de TEOS (6 µL, 20 µL, 40 µL et 60 µL) et gardé constant le volume d'ammoniaque diluée à 5% (75 µL). Nous pouvons constater sur les images MET de la Figure 41 que l'essai avec la plus faible quantité de TEOS (6 µL) présente quelques coques incomplètes mais que pour des quantités supérieures les NPLs sont complètement encapsulées dans une fine coque de silice (comprise entre 11 nm et 14 nm d'épaisseur). En revanche, tous les essais présentent un problème de nucléation secondaire de billes de silice.

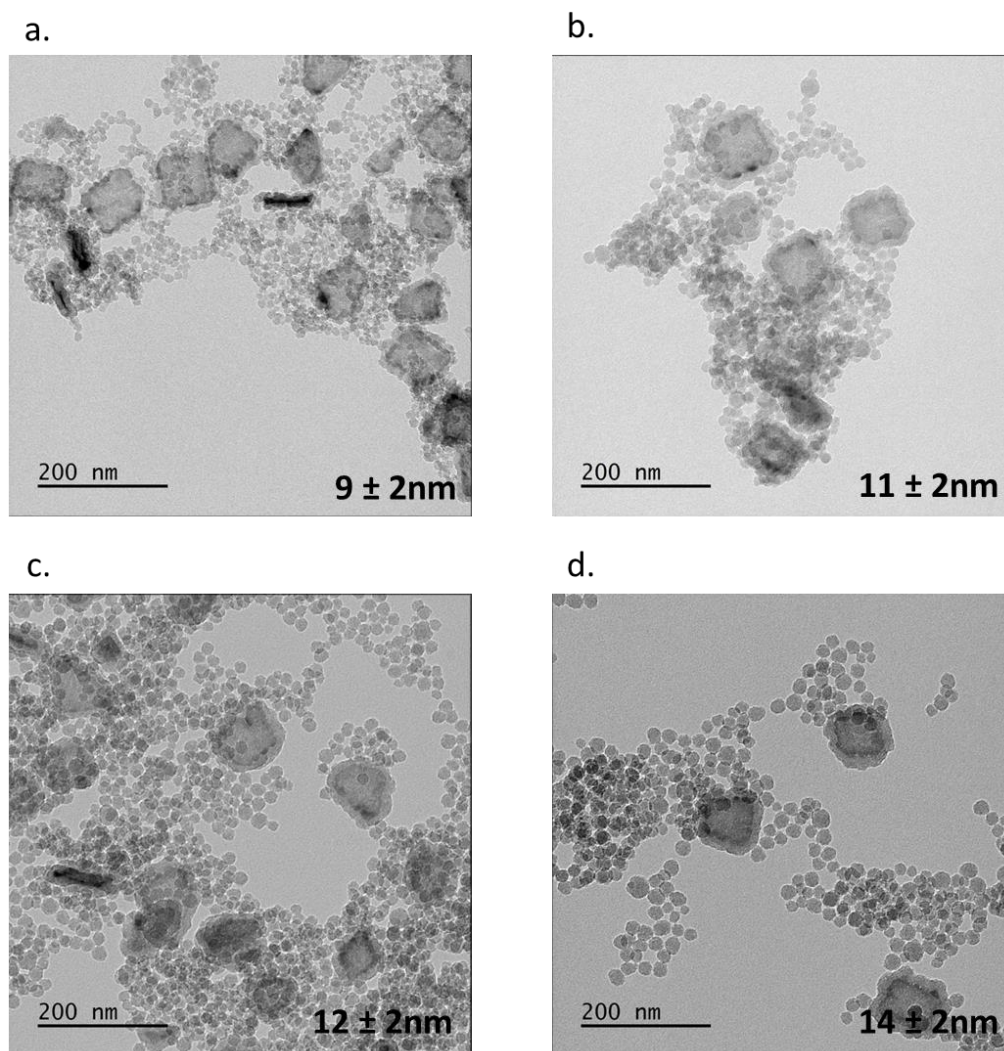


Figure 4-41 : Images MET des encapsulations à la silice des NPLs multicoques étendues avec différents volume de TEOS
a. 6 μL b. 20 μL c. 40 μL d. 60 μL .

Pour pallier à cela, nous devons réduire les vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS. Nous avons donc décidé de fixer le volume de TEOS à 20 μL et de faire varier la quantité introduite d'ammoniaque diluée à 5% dans le milieu réactionnel (10 μL , 20 μL , 40 μL et 60 μL) (Figure 42). Nous pouvons observer que pour des quantités d'ammoniaque diluée comprises entre 10-20 μL , la pousse de la silice est initiée mais nous constatons une fusion partielle entre les coques de silice. Lorsque le volume est augmenté à 40 μL , les NPLs sont encapsulées individuellement dans une coque de silice lisse et il n'y a quasiment pas de nucléation secondaire de billes de silice. De plus, toutes les NPLs/SiO₂ se posent à plat sur la grille de microscopie (sauf ponctuellement lorsque la densité est trop forte). Ceci confirme que le rapport d'aspect conservé est suffisant pour garantir une orientation homogène. En revanche, si l'on augmente encore la quantité d'ammoniaque diluée à 60 μL , la nucléation secondaire est alors plus prononcée.

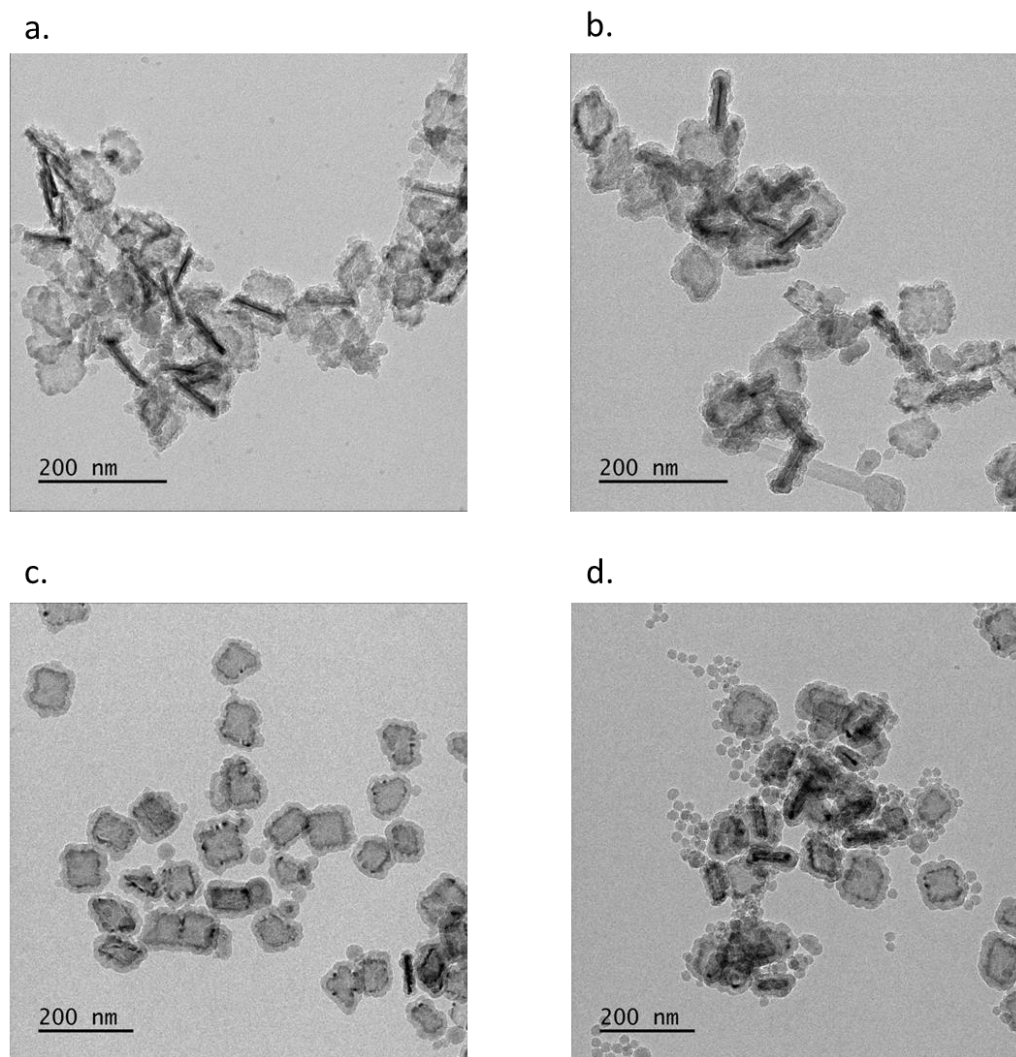


Figure 4-42 : Images MET des NPLs encapsulées dans la silice avec 20 μ L de TEOS et a. 10 μ L b. 20 μ L c. 40 μ L d. 60 μ L d'ammoniaque diluée à 5%.

Nous venons de voir que l'ammoniaque est un catalyseur qui régule les cinétiques d'hydrolyse et de condensation du TEOS, il joue un rôle crucial lors de l'encapsulation à la silice des NPLs et sur la morphologie de la coque déposée. En diminuant sa concentration, il est possible de réduire la cinétique d'hydrolyse-condensation du TEOS, ainsi l'épaisseur de la silice déposée est mieux contrôlée et l'anisotropie des NPLs est conservée. Nous avons réussi à optimiser le protocole de la microémulsion inverse sur les NPLs multicoques étendues ou non en jouant sur la quantité de TEOS et d'ammoniaque diluée à 5%.

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons décrit les nanocristaux de semi-conducteur 2D ainsi que leur protocole de formation. Les NPLs 4 MCs de CdSe synthétisées sont de structure zinc-blende et il est possible de modifier leur morphologie rectangulaire en modifiant le ratio acétate de cadmium dihydraté / sélénium au cours de la synthèse pour obtenir des NPLs « carrées ». Nous avons vu qu'il était possible d'étendre latéralement les NPLs grâce à la réinjection de précurseur à chaud de cadmium et de zinc oléates. Pour accroître la robustesse des nanocristaux, nous avons synthétisé des structures

multicoques de CdSe/CdS/CdZnS/ZnS (hétérostructures quasi-type II). L'ajout des coques de CdS et ZnS décale les propriétés optiques des NPLs vers le rouge. Les NPLs étendues présentent des réactivités de surface différentes de celles rectangulaires car les coques synthétisées ne sont pas homogènes. Malgré un effort d'optimisation de protocole, nous ne sommes pas parvenus à améliorer le dépôt des coques et de ce fait, les NPLs étendues présentent un très faible rendement quantique par rapport aux NPLs rectangulaire (2% contre 90%) surement dû à des défauts de surface résiduels. Il serait intéressant de réaliser des synthèses avec différentes quantités d'acide oléique et d'oleylamine dans le milieu réactionnel pour tenter de diminuer ces défauts.

Nous avons ensuite encapsulé ces NPLs multicoques dans la silice grâce à la méthode de la microémulsion inverse modifiée où l'ammoniaque a été diluée pour permettre la réduction des vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS. Il est alors possible de synthétiser des coques fines, lisses et qui permettent de garder l'anisotropie de nos nanocristaux. L'utilisation des NPLs étendues « carrées » sera privilégiée par rapport aux NPLs rectangulaires car il sera plus facile de garder l'anisotropie grâce à leurs plus grandes dimensions latérales pour les futures coques d'or à synthétiser. Il est important de conserver cette anisotropie pour contrôler l'orientation du dipôle émetteur lors de futures mesures optiques à l'échelle unique.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour but la synthèse de nanostructures hybrides permettant un couplage entre des émetteurs optiques formés par des nanocristaux de semi-conducteurs individuels ou agrégés dans un résonateur plasmonique formé d'une coquille d'or.

Dans un premier temps, des QDs de CdSe de différentes tailles ont été synthétisés (entre 2 et 8 nm de diamètre) par une méthode « one-pot ». Puis les coques de CdS et de ZnS ont été déposées par voies colloïdales grâce à différentes méthodes d'injections de précurseurs de cadmium, de zinc et de soufre à chaud. Les QDs multicoques obtenus possèdent une faible dispersion de taille (largeur à mi-hauteur de spectre d'émission : 25-30%) et un rendement quantique élevé ~ 50 %. Leur auto-assemblage sous forme d'agrégats compacts de taille réglable entre 100 et 300 nm de diamètre a été obtenu en présence de DTAB grâce à la méthode de la microémulsion-évaporation. Les agrégats de QDs présentent une émission stable et une accélération du déclin de fluorescence comparé aux QDs en solution. Pour expliquer cette accélération, nous avons réalisé des mesures de déclin de fluorescence filtrées en longueur d'onde. Nous avons constaté que les déclins sont d'autant plus accélérés que la longueur d'onde est courte. Ce phénomène traduit la présence d'un transfert d'énergie non-radiatif de type Förster (FRET) qui est rendu possible par le chevauchement des spectres d'absorption et d'émission des QDs ainsi que de leur forte proximité au sein des agrégats (~ 1 nm mesuré par SAXS). Ce transfert d'énergie s'effectue des petits QDs bleus (donneurs) vers les gros QDs rouges voisins (accepteurs les plus proches) et marque la première signature d'un effet collectif.

Nous avons ensuite recouvert ces agrégats par une coque de silice qui joue le rôle de couche intermédiaire entre les QDs et l'or. Grâce à la méthode Stöber, nous avons obtenu des coques de silice lisses et individuelles. Pour assurer une répulsion stérique optimale pendant la déposition de la silice nous avons montré qu'il fallait soit utiliser du polyvinylpyrrolidone (PVP) de poids moléculaire élevé soit effectuer la réaction de dépôt de silice sous ultrasons. L'épaisseur des coques de silice est modulable en fonction de la quantité de TEOS introduite. Cette coque de silice est optiquement transparente.

La surface de la silice a été fonctionnalisée dans un premier temps avec un polymère synthétisé au laboratoire, le PVIS (poly(1-vinylimidazole-co-vinyltriméthoxysilane), pour que les germes d'or puissent s'adsorber sur ses groupements imidazoles. Le recouvrement des germes obtenu est très dense (~ 80%) ce qui facilite l'obtention de coques d'or fines avant la coalescence totale des germes. Malgré la forte densité de recouvrement qu'il entraîne, le PVIS n'est pas stable au cours du temps ce qui pose problème au niveau de la reproductibilité des essais. De ce fait, nous l'avons remplacé par un agent fonctionnalisant largement utilisé dans la littérature, l'APTES ((3-aminopropyl)triéthoxysilane) qui se lie à la silice via une liaison siloxane (Si-O-Si) et avec l'or grâce à son groupement amine terminal. Le taux de recouvrement estimé est de ~30% ce qui est largement inférieur au PVIS, mais reste suffisant pour obtenir *in fine* des coques d'or continues.

La synthèse de la coque d'or est initiée par une solution de croissance contenant un sel d'or (HAuCl_4) la GPS (Gold Plating Solution) et l'ajout d'un réducteur doux, le formaldéhyde. Le mélange de ces deux solutions avec les agrégats de QDs/silice/germes d'or permet la réduction de Au^{3+} en Au^0 à la surface des germes d'or. Nous avons vu qu'il était possible de suivre cette réduction de l'or par spectroscopie d'absorbance. En effet, la croissance des germes induit leur rapprochement sur la surface de la silice ce qui crée un couplage dipolaire. Cette croissance et ce couplage se traduisent optiquement par l'apparition d'une bande plasmon qui se décale vers le rouge lorsque la distance entre

les germes diminue. Puis, la coque d'or devient continue lorsque la totalité des germes à la surface de la silice ont fusionné. La bande plasmon se décale à nouveau vers les plus faibles longueurs d'ondes quand l'épaisseur de la coque d'or augmente car les interactions entre les plasmons hybridés (liant et anti-liant) diminuent. Ces plasmons hybridés sont la résultante de l'interaction entre deux plasmons : celui d'une sphère (liant) et celui d'une cavité (anti-liant). De ce fait, la résonance optique d'une coque d'or est extrêmement sensible aux diamètres internes et externes de la couche d'or déposée. Nous avons pu modifier la croissance de l'or en introduisant le PVP dans le milieu réactionnel. Il permet de ralentir la cinétique de réduction de l'or en comparaison avec une réaction dépourvue de PVP. De plus, il peut modifier la morphologie de la coque d'or car il favorise la croissance des germes selon les directions $\langle 100 \rangle$ et les coques résultantes sont épineuses. Nous avons obtenu des coques d'or assez lisses et homogènes en trouvant le bon équilibre entre la surface de particule à recouvrir, la quantité de GPS et de PVP introduits dans la réaction.

Différentes mesures ont été effectuées sur ces nouveaux objets hybrides agrégats de QDs/or pour caractériser la présence d'un couplage entre les excitons des QDs et les plasmons de la coque d'or. Le déclin de fluorescence des agrégats de QDs/or est accéléré par rapport à ceux des agrégats/silice (2 ns contre 8 ns). Deux explications sont possibles, il se peut que les QDs subissent de nouveaux canaux non-radiatifs pendant la synthèse de la coque d'or ou alors, que l'exciton s'est couplé au plasmon ce qui ouvre un nouveau canal de désexcitation (effet Purcell). D'autre part, la présence de la coque d'or améliore la résistance au photoblanchiment des agrégats de QDs, sans être toutefois totalement étanche. Des expériences plus poussées sur agrégats de QDs/or individuels ont été menées par nos partenaires du GeMac et les premiers résultats indiquent une corrélation entre la taille des agrégats et leurs déclins de fluorescence, avec un déclin accéléré pour les plus petits agrégats. Ces observations suggèrent un couplage optique entre les agrégats de QDs et leur coque d'or, dont les propriétés optiques varient avec les diamètres interne et externe de la couche d'or déposée.

Nous avons débuté la synthèse d'une seconde structure hybride qui consiste à remplacer les agrégats de QDs par des NPLs uniques pour contrôler l'orientation du dipôle émetteur et étudier les effets d'une coque d'or anisotrope. La conservation de l'anisotropie tout au long de la synthèse jusqu'à la coque d'or impose de partir d'objets très anisotropes. Pour cela, nous nous sommes focalisés sur la synthèse de NPLs « carrées » de 4 MCs de CdSe ($40 \times 30 \text{ nm}^2$) que nous avons étendues latéralement ($60 \times 70 \text{ nm}^2$) grâce à une synthèse de réinjection de précurseurs à chaud. Nous avons ensuite synthétisé les coques de CdS et de ZnS selon le même protocole que les QDs. Ces NPLs étendues multicoques possèdent un faible rendement quantique (4%) mais sont très brillantes et stables sous illumination continue. Nous avons ensuite encapsulé ces NPLs étendues de CdSe/CdS/ZnS dans une fine coque de silice ($\sim 10 \text{ nm}$) grâce au protocole de la microémulsion inverse. L'anisotropie de forme a pu être conservée grâce à l'ajustement de la quantité d'ammoniaque.

Perspectives

Pour compléter ce travail, les NPLs/silice doivent maintenant être recouvertes d'une coque d'or en veillant à garder leur anisotropie pour contrôler leur orientation et conserver leurs propriétés de polarisation d'émission.

Nous avons vu que les coques d'or synthétisées ne permettent pas de protéger les QDs des attaques chimiques en solution, ce qui suggère une certaine porosité de la coque d'or. Pour optimiser la fusion des germes d'or, le formaldéhyde pourrait être remplacé par un autre réducteur, comme le monoxyde de carbone¹⁴⁹ qui permettrait la formation de coques d'or lisses et continues. De plus, cette méthode permet d'obtenir des coques très fines nécessaires à la conservation de l'anisotropie. Une autre

méthode consisterait à faire « fondre » partiellement la coque d'or grâce à une illumination laser contrôlée (Figure 1). Il est alors possible de lisser la coque d'or grâce à une puissance de 1 GW/cm^2 .

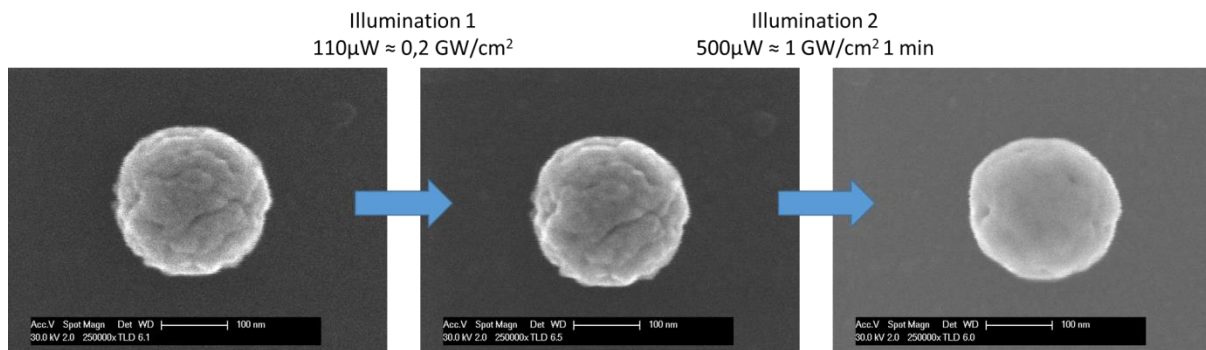


Figure 1 : Images MEB du « lissage » des coques d'or sur billes de silice induit par chauffage laser (images effectuées par Simon Vassant, CEA).

Il a été suggéré qu'à la résonance plasmon l'accélération des processus non-radiatifs (k_{NR}) est beaucoup plus importante que celle du radiatif k_R ce qui est un sérieux inconvénient en terme de rendement quantique⁶⁰. Il faudrait que les QDs émettent à des longueurs d'ondes supérieures à la résonance de plasmon de surface pour obtenir un rendement quantique et une exaltation de la fluorescence maximale. Ainsi, il serait intéressant de remplacer nos QDs qui émettent dans le visible par des QDs qui émettent dans l'infrarouge pour renforcer le couplage plasmon-exciton.

Bibliographie

1. Efros, A. L. & Rosen, M. The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475–521 (2000).
2. Ekimov, A. I. & Onushchenko, A. A. Quantum Size Effect In Tree-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals. *Sov. J. Exp. Theor. Phys. Lett* **34**, 363–366 (1981).
3. 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).
4. Hines, M. A. & Guyot-Sionnest, P. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 468–471 (1996).
5. Wang, F., Tang, R. & Buhro, W. E. The trouble with TOPO; identification of adventitious impurities beneficial to the growth of cadmium selenide quantum dots, rods, and wires. *Nano Lett.* **8**, 3521–3524 (2008).
6. Ithurria, S. & Dubertret, B. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16504–16505 (2008).
7. Lhuillier, E., Robin, A., Ithurria, S., Aubin, H. & Dubertret, B. Electrolyte-gated colloidal nanoplatelets-based phototransistor and its use for bicolor detection. *Nano Lett.* **14**, 2715–2719 (2014).
8. Klimov, V. I. *et al.* Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science* (80-.). **290**, 314–317 (2000).
9. Bitton, O., Gupta, S. N. & Haran, G. Quantum dot plasmonics: From weak to strong coupling. *Nanophotonics* **8**, 559–575 (2019).
10. Hoang, T. B. *et al.* Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas. *Nat. Commun.* **6**, (2015).
11. Purcell, E. M., Torrey, H. C. & Pound, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic moments in a Solid. *Phys. Rev* **69**, (1946).
12. Ji, B. *et al.* Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator. *Nat. Nanotechnol.* **10**, 170–175 (2015).
13. Bai, F. *et al.* A Versatile Bottom-up Assembly Approach to Colloidal Spheres from Nanocrystals. *Angew. Chem. Int* **46**, 6650–6653 (2007).
14. Bouet, C. *et al.* Two-Dimensional Growth of CdSe Nanocrystals, from Nanoplatelets to Nanosheets. *Chem. Mater.* **25**, 639–645 (2013).
15. Schaming, D. & Remita, H. Nanotechnology: from the ancient time to nowadays. *Found. Chem.* **17**, 187–205 (2015).
16. Hunt, L. B. The true story of Purple of Cassius. *Gold Bull.* **9**, 134–139 (1976).
17. Faraday, M., *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1857, 147, 145-181.
18. Ehrenhaft, F. & Lorenz, L. Der physik. 1. (1908).
19. Aden, A. L. & Kerker, M. Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres. *J. Appl. Phys.* **22**, 1242–1246 (1951).

20. Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Ann. Phys.* 566–613 (1900).
21. Atwater, H. A. & Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials* **9**, 205–213 (2010).
22. Huang, X., El-Sayed, I. H., Qian, W. & El-Sayed, M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2115–2120 (2006).
23. Guebrou, S. A. Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence de systèmes optiques. (2014).
24. Kretschmann, E. & Raether, H. Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **23**, 2135–2136 (1968).
25. Otto, A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Phys.* **216**, 398–410 (1968).
26. CAUCHETEUR, C. Plasmons de surface : principes physiques et applications. *Ref TIP053WEB - "Physique Chim.* **33**, (2014).
27. Homola, J., Vaisocherová, H., Dostálek, J. & Piliarik, M. Multi-analyte surface plasmon resonance biosensing. *Methods* **37**, 26–36 (2005).
28. Homola, J. & Piliarik, M. *Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors*. (2006). doi:10.1007/5346_014
29. Rich, R. L. & Myszka, D. G. Why you should be using more SPR biosensor technology. *Drug Discov. Today Technol.* **1**, 301–308 (2004).
30. Bedford, E. E., Spadavecchia, J., Pradier, C. M. & Gu, F. X. Surface Plasmon Resonance Biosensors Incorporating Gold Nanoparticles. *Macromol. Biosci.* **12**, 724–739 (2012).
31. Schuck, P. Use of surface plasmon resonance to probe the equilibrium and dynamic aspects of interactions between biological macromolecules. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **26**, 541–566 (1997).
32. Bastús, N. G., Piella, J. & Puentes, V. Quantifying the Sensitivity of Multipolar (Dipolar, Quadrupolar, and Octapolar) Surface Plasmon Resonances in Silver Nanoparticles: The Effect of Size, Composition, and Surface Coating. *Langmuir* **32**, 290–300 (2016).
33. Willets, K. A. & Van Duyne, R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267–297 (2007).
34. Eustis, S. & El-Sayed, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 209–217 (2006).
35. Huang, X. & El-Sayed, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *J. Adv. Res.* **1**, 13–28 (2010).
36. Liu, Y. *et al.* Human Induced Pluripotent Stem Cells for Tumor Targeted Delivery of Gold Nanorods and Enhanced Photothermal Therapy. *ACS Nano* **10**, 2375–2385 (2016).
37. Zhang, Z. L., Fang, Y. R., Wang, W. H., Chen, L. & Sun, M. T. Propagating surface plasmon polaritons: Towards applications for remote-excitation surface catalytic reactions. *Adv. Sci.* **3**, (2015).

38. He, S. *et al.* Optimizing gold nanostars as a colloid-based surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate. *J. Opt. (United Kingdom)* **17**, (2015).
39. Halas, N. J. *et al.* A plethora of plasmonics from the laboratory for nanophotonics at Rice University. *Adv. Mater.* **24**, 4842–4877 (2012).
40. Zhou, H. S., Honma, I., Komiyama, H. & Haus, J. W. *Controlled synthesis and quantum-size effect in gold-coated nanoparticles. PHYSICAL REVIEW* **8**, (1994).
41. Oldenburg, S. J., Averitt, R. D., Westcott, S. L. & Halas, N. J. *Nanoengineering of optical resonances. Chemical Physics Letters* **288**, (1998).
42. Halas, N. Playing with plasmons: Tuning the optical resonant properties of metallic nanoshells. *MRS Bull.* **30**, 362–367 (2005).
43. Loo, C. *et al.* Diagnostic and Therapeutic Applications of Metal Nanoshells. *Nanofabrication Toward Biomed. Appl. Tech. Tools, Appl. Impact* 327–342 (2005). doi:10.1002/3527603476.ch12
44. Bardhan, R., Grady, N. K., Ali, T. & Halas, N. J. Metallic nanoshells with semiconductor cores: Optical characteristics modified by core medium properties. *ACS Nano* **4**, 6169–6179 (2010).
45. Jablonski Diagram, Fluorimetry and Phosphorimetry, <http://www.expertsmind.com/topic/fluorimetry-and-phosphorimetry/jablonski-diagram-913753.aspx>.
46. Zhou, R., Lu, X., Yang, Q. & Wu, P. Nanocrystals for large Stokes shift-based optosensing. *Chinese Chem. Lett.* **30**, 1843–1848 (2019).
47. Wu, X. *et al.* Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nat. Biotechnol.* **21**, 41–46 (2003).
48. Agarwal, G. S. Vacuum-field rabi splittings in microwave absorption by rydberg atoms in a cavity. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1732–1734 (1984).
49. Vasa, P. & Lienau, C. Strong Light-Matter Interaction in Quantum Emitter/Metal Hybrid Nanostructures. *ACS Photonics* **5**, 2–23 (2018).
50. Ming, T., Chen, H., Jiang, R., Li, Q. & Wang, J. Plasmon-controlled fluorescence: Beyond the intensity enhancement. *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 191–202 (2012).
51. Hertzog, M., Wang, M., Mony, J. & Börjesson, K. Strong light-matter interactions: A new direction within chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 937–961 (2019).
52. Savasta, S. *et al.* Nanopolaritons: Vacuum rabi splitting with a single quantum dot in the center of a dimer nanoantenna. *ACS Nano* **4**, 6369–6376 (2010).
53. Chang, D. E., Sørensen, A. S., Demler, E. A. & Lukin, M. D. A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons. *Nat. Phys.* **3**, 807–812 (2007).
54. Koenderink, A. F. Plasmon nanoparticle array waveguides for single photon and single plasmon sources. *Nano Lett.* **9**, 4228–4233 (2009).
55. Dulkeith, E. *et al.* Gold nanoparticles quench fluorescence by phase induced radiative rate suppression. *Nano Lett.* **5**, 585–589 (2005).
56. Carminati, R., Greffet, J. J., Henkel, C. & Vigoureux, J. M. Radiative and non-radiative decay

- of a single molecule close to a metallic nanoparticle. *Opt. Commun.* **261**, 368–375 (2006).
57. Anger, P., Bharadwaj, P. & Novotny, L. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 3–6 (2006).
 58. Shi, S., Atay, T., Urabe, H., Song, J. H. & Nurmikko, A. V. Large enhancement of fluorescence from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons. *Quantum Electron. Laser Sci. Conf.* **1**, 159–160 (2005).
 59. Akselrod, G. M. *et al.* Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas. *Nat. Photonics* **8**, 835–840 (2014).
 60. Thomas, M., Greffet, J. J., Carminati, R. & Arias-Gonzalez, J. R. Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3863–3865 (2004).
 61. Ringler, M. *et al.* Shaping emission spectra of fluorescent molecules with single plasmonic nanoresonators. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 1–4 (2008).
 62. Peter Reiss, F. C. Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents . Des nanoparticules aux applications multiples. *Tech. l'Ingénieur* **33**, (2016).
 63. Yoffe, A. D. Advances in Physics Semiconductor quantum dots and related systems : Electronic , optical , luminescence and related properties of low dimensional systems. **8732**, (2010).
 64. Alivisatos, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 13226–13239 (1996).
 65. Gayou, V. L. *et al.* Structural studies of ZnS nanoparticles by high resolution transmission electron microscopy. *J. Nano Res.* **9**, 125–132 (2010).
 66. Moghaddam, N. Synthèse de nanoplaquettes épaisses de chalcogénures de cadmium et étude des propriétés électroniques de nanoplaquettes de tellure de mercure. (2021).
 67. Peng, X., Manna, L., Yang, W. & Wickham, J. Shape Control of CdSe Nanocrystals Shape control of CdSe nanocrystals. *Lett. to Nat.* **404**, 59–61 (2016).
 68. Talapin, D. V. *et al.* CdSe and CdSe/CdS nanorod solids. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12984–12988 (2004).
 69. Talapin, D. ., Poznyak, S. ., Gaponik, N. ., Rogach, A. . & Eychmüller, A. Synthesis of surface-modified colloidal semiconductor nanocrystals and study of photoinduced charge separation and transport in nanocrystal-polymer composites. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* (2002). doi:10.1016/S1386-9477(02)00391-0
 70. Yeh, C. Y., Lu, Z. W., Froyen, S. & Zunger, A. Zinc-blendewurtzite polytypism in semiconductors. *Phys. Rev. B* **46**, 10086–10097 (1992).
 71. Kim, Y. D. *et al.* Optical properties of zinc-blende CdSe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ films grown on GaAs. *Phys. Rev. B* **49**, 7262–7270 (1994).
 72. Yu, W. W., Qu, L., Guo, W. & Peng, X. Erratum: Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals (Chemistry of Materials (2003) 15, 14 (2854-2860)). *Chem. Mater.* **16**, 560 (2004).
 73. 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).

74. Resch-Genger, U., Grabolle, M., Cavaliere-Jaricot, S., Nitschke, R. & Nann, T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. *Nat. Methods* **5**, 763–775 (2008).
75. LaMer, V. & Dinegar, R. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
76. Izquierdo, E. Synthèse et caractérisation d' homostructures et d' hétérostructures de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure. (2018).
77. Rempel, J. Y., Bawendi, M. G. & Jensen, K. F. Insights into the kinetics of semiconductor nanocrystal nucleation and growth. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4479–4489 (2009).
78. Peng, X., Wickham, J. & Alivisatos, A. P. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: 'Focusing' of size distributions [15]. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5343–5344 (1998).
79. Ekimov, A. I., Efros, A. L., Shubina, T. V. & Skvortsov, A. P. Quantum-Size Stark Effect In Semiconductor Microcrystals. *J. Lumin.* **46**, 97–100 (1990).
80. Alfassi, Z., Bahnemann, D. & Henglein, A. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from CdS and CdS-ZnS co-colloids. *J. Phys. Chem.* **86**, 4656–4657 (1982).
81. Efros, A. L. & Efros, A. L. Interband Light Absorption in Semiconductor Spheres. *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772–775 (1982).
82. Ekimov, A. I., Efros, A. L. & Onushchenko, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Commun.* **56**, 921–924 (1985).
83. Brus, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.* **80**, 4403–4409 (1984).
84. Brus, L. E. & Hill, M. ON THE DEVELOPMENT OF BULK OPTICAL PROPERTIES IN SMALL SEMICONDUCTOR CRYSTALLITES. *J. Lumin.* **32**, 381–384 (1984).
85. Peng, Z. A. & Peng, X. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor [6]. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 183–184 (2001).
86. Mahler, B., Lequeux, N. & Dubertret, B. Ligand-controlled polytypism of thick-shell CdSe/CdS nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 953–959 (2010).
87. Cao, Y. C. & Wang, J. One-pot synthesis of high-quality zinc-blende CdS nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14336–14337 (2004).
88. Yang, Y. A., Wu, H., Williams, K. R. & Cao, Y. C. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 6712–6715 (2005).
89. Sperling, R. A. & Parak, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal Inorganic nanoparticles. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 1333–1383 (2010).
90. Aldana, J., Wang, Y. A. & Peng, X. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8844–8850 (2001).
91. Rabouw, F. T. *et al.* Delayed Exciton Emission and Its Relation to Blinking in CdSe Quantum Dots. (2015). doi:10.1021/acs.nanolett.5b03818

92. Klimov, V. I. Nanocrystal Quantum Dots. *Nanocrystal Quantum Dots* 214–220 (2017). doi:10.1201/9781420079272
93. Reiss, P., Protière, M. & Li, L. Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small* **5**, 154–168 (2009).
94. 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).
95. Dufour, M. Hétérostructures , dopage et chimie de surface : contrôle de la structure et des propriétés optiques de nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium. (2019).
96. Peng, X., Schlamp, M. C., Kadavanich, A. V. & Alivisatos, A. P. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019–7029 (1997).
97. Talapin, D. V *et al.* CdSe / CdS / ZnS and CdSe / ZnSe / ZnS Core - Shell - Shell Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* 18826–18831 (2004).
98. Ithurria, S., Guyot-Sionnest, P., Mahler, B. & Dubertret, B. Mn²⁺ as a radial pressure gauge in colloidal core/shell nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 5–8 (2007).
99. Bollhorst, T. Colloidal capsules: nano- and microcapsules with colloidal particle shells. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 2091–2126 (2017).
100. Blondot, V., Bogicevic, A., Coste, A. & Arnold, C. Fluorescence properties of self assembled colloidal supraparticles from CdSe / CdS / ZnS nanocrystals Fluorescence properties of self assembled colloidal supraparticles from CdSe / CdS / ZnS nanocrystals. (2020).
101. Montanarella, F. *et al.* Composite Supraparticles with Tunable Light Emission. *ACS Nano* **11**, 9136–9142 (2017).
102. Bentzon, M. D., Wonterghem, J. Van, Koch, C. J. W. & Veterinary, R. Ordered aggregates of ultrafine iron oxide particles : ‘ Super crystals ’. 37–41 (2007).
103. Yin, Y. & Alivisatos, A. P. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface. *Nature* **437**, 664–670 (2005).
104. Deng, K., Luo, Z., Tan, L. & Quan, Z. Self-assembly of anisotropic nanoparticles into functional superstructures. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 6002–6038 (2020).
105. Bishop, K. J. M., Wilmer, C. E., Soh, S. & Grzybowski, B. A. Nanoscale forces and their uses in self-assembly. *Small* **5**, 1600–1630 (2009).
106. Libert, S., Goia, D. V. & Matijević, E. Internally composite uniform colloidal cadmium sulfide spheres. *Langmuir* **19**, 10673–10678 (2003).
107. Narayanaswamy, A., Xu, H., Pradhan, N., Kim, M. & Peng, X. Formation of nearly monodisperse In₂O₃ nanodots and oriented-attached nanoflowers: Hydrolysis and alcoholysis vs pyrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10310–10319 (2006).
108. Sun, X. *et al.* Bifunctional superparticles achieved by assembling fluorescent CuInS₂@ZnS quantum dots and amphibious Fe₃O₄ nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **117**, 21014–21020 (2013).
109. Qiu, P., Jensen, C., Charity, N., Towner, R. & Mao, C. Oil phase evaporation-induced self-assembly of hydrophobic nanoparticles into spherical clusters with controlled surface

- chemistry in an oil-in-water dispersion and comparison of behaviors of individual and clustered iron oxide nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17724–17732 (2010).
110. Hickey, R. J., Haynes, A. S., Kikkawa, J. M. & Park, S. J. Controlling the self-assembly structure of magnetic nanoparticles and amphiphilic block-copolymers: From micelles to vesicles. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1517–1525 (2011).
 111. Mansur, S., Rai, A., Holler, R. A., Mewes, T. & Bao, Y. Synthesis and characterization of iron oxide superparticles with various polymers. *J. Magn. Magn. Mater.* **515**, 167265 (2020).
 112. Nie, Z. *et al.* Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers. *Nat. Mater.* **6**, 609–614 (2007).
 113. Jenekhe, S. A. & Chen, X. L. Self-assembled aggregates of rod-coil block copolymers and their solubilization and encapsulation of Fullerenes. *Science* (80-.). **279**, 1903–1907 (1998).
 114. Griffin, W. C. Classification of surface active agents by HLB, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1., 311–326 (1949).
 115. The HLB SYSTEM a time-saving guide to emulsifier selection. *Book, ICI Am. Inc. Wilmington, Delaware 19897*
 116. Butt, H. J., Graf, K. & Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces. Materials and Manufacturing Processes* **28**, (2003).
 117. Zhuang, J., Wu, H., Yang, Y. & Cao, Y. C. Controlling colloidal superparticle growth through solvophobic interactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 2208–2212 (2008).
 118. Jin, X. *et al.* Facile deposition of continuous gold shells on Tween-20 modified Fe₃O₄ superparticles. *J. Mater. Chem. B* **1**, 1921–1925 (2013).
 119. Zhang, Q., Wang, X. & Zhu, Y. Multicolor upconverted luminescence-encoded superparticles via controlling self-assembly based on hydrophobic lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **21**, 12132–12138 (2011).
 120. Marino, E. *et al.* Favoring the Growth of High-Quality, Three-Dimensional Supercrystals of Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **124**, 11256–11264 (2020).
 121. M, N. *et al.* Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Lett. to Nat.* **383**, 802–804 (1996).
 122. Kagan, C. R., Murray, C. B., Nirmal, M. & Bawendi, M. G. Electronic Energy Transfer in CdSe Quantum Dot Solids. 1517–1520 (1996).
 123. Guglielmi, M. From past research experiences looking to the future of sol–gel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **95**, 494–502 (2020).
 124. Hench, L. L. & West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **90**, 33–72 (1990).
 125. Wheeler, G. *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone.* (2005).
 126. Schmidt, H., Scholze, H. & Kaiser, A. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxysilanes. *J. Non. Cryst. Solids* **63**, 1–11 (1984).
 127. Cogan, H. D. & Setterstrom, C. A. Ethyl Silicates. *Ind. Eng. Chem.* **39**, 1364–1368 (1947).
 128. Brinker, C. J. Hydrolysis and Condensation of Silicates : Effects on Structure. *J. Non. Cryst. Solids* **100**, 31–50 (1988).

129. Aelion, R., Loebel, A. & Eirich, F. Hydrolysis of Ethyl Silicate *. *am. chem. soc* **72**, 5705–5712 (1950).
130. Yoldas, B. E. Modification of Polymer-Gel Structures. *J. Non. Cryst. Solids* **63**, 145–154 (1984).
131. Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel.
132. Stöber, W. & Fink, A. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
133. Zou, H., Wu, S. & Shen, J. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **108**, 3893–3957 (2008).
134. Liz-marzan, L. M., Giersig, M. & Mulvaney, P. Synthesis of Nanosized Gold - Silica Core - Shell Particles. *Langmuir* **12**, 4329–4335 (1996).
135. Liu, S. & Han, M. Synthesis, functionalization, and bioconjugation of monodisperse, silica-coated gold nanoparticles: Robust bioprobes. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 961–967 (2005).
136. Graf, C., Vossen, D. L. J., Imhof, A. & Van Blaaderen, A. A general method to coat colloidal particles with silica. *Langmuir* **19**, 6693–6700 (2003).
137. Wu, J. *et al.* Improvement of the stability of colloidal gold superparticles by polypyrrole modification. *Langmuir* **26**, 8751–8755 (2010).
138. Dembele, F. *et al.* Zwitterionic Silane Copolymer for Ultra-Stable and Bright Biomolecular Probes Based on Fluorescent Quantum Dot Nanoclusters. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017). doi:10.1021/acsami.7b01615
139. Koczur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L. & Skrabalak, S. E. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalt. Trans.* **44**, 17883–17905 (2015).
140. Ammar, M. *et al.* Synthesis and characterization of core-shell structure silica-coated Fe_{29.5}Ni_{70.5} nanoparticles. *Nanotechnology* **18**, (2007).
141. Suslick, K. & Price, G. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 295–326 (1999).
142. Wiercigroch-Walkosz, K., Cichos, J. & Karbowski, M. Growth of silica shell on hydrophobic upconverting nanocrystals – Mechanism and control of porosity. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **572**, 1–9 (2019).
143. Duff, D. G., Baiker, A. & Edwards, P. P. A New Hydrosol of Gold Clusters. 1. Formation and Particle Size Variation. *Langmuir* **9**, 2301–2309 (1993).
144. Duff, D. G., Baiker, A., Gameson, I. & Edwards, P. P. A New Hydrosol of Gold Clusters. 2. A Comparison of Some Different Measurement Techniques. *Langmuir* **9**, 2310–2317 (1993).
145. Hoffman, A. THE ACTION OF HYDROGEN PHOSPHIDE ON FORMALDEHYDE. *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1684–1688 (1921).
146. Hoffman, A. THE ACTION OF HYDROGEN PHOSPHIDE ON FORMALDEHYDE II. *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2995–2998 (1930).
147. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold nanoparticles. *Langmuir* **17**, 6782–6786 (2001).
148. Perenboom, J. A. A. J., Wyder, P., Festkörperphysik, L. & Meier, F. ELECTRONIC

- PROPERTIES OF SMALL METALLIC PARTICLES. *Phys. Rep.* **2**, 173–292 (1981).
149. Brinson, B. E. *et al.* Nanoshells made easy: Improving Au layer growth on nanoparticle surfaces. *Langmuir* **24**, 14166–14171 (2008).
 150. Leff, D. V., Brandt, L. & Heath, J. R. Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines. *Langmuir* **12**, 4723–4730 (1996).
 151. Ji, B. Synthesis and Optical Properties of Plasmonic Fluorescent Quantum Dots. *Thèse* (2014).
 152. Talreja, K., Chauhan, I., Ghosh, A., Majumdar, A. & Butola, B. S. Functionalization of silica particles to tune the impact resistance of shear thickening fluid treated aramid fabrics. *RSC Adv.* 49787–49794 (2017). doi:10.1039/C7RA09834K
 153. Wang, H., Brandl, D. W., Le, F., Nordlander, P. & Halas, N. J. Nanorice: A hybrid plasmonic nanostructure. *Nano Lett.* **6**, 827–832 (2006).
 154. Radloff, C. Concentric Nanoshells and Plasmon Hybridization. (2003).
 155. Purbia, R. & Paria, S. Yolk/shell nanoparticles : classifications, synthesis, properties, and applications. *Nanoscale* **7**, 19789–19873 (2015).
 156. Quinten, M. The color of finely dispersed nanoparticles. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **73**, 317–326 (2001).
 157. Wu, X. J. & Xu, D. Soft template synthesis of yolk/silica shell particles. *Adv. Mater.* **22**, 1516–1520 (2010).
 158. Wong, Y. J. *et al.* Revisiting the Stöber method: Inhomogeneity in silica shells. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11422–11425 (2011).
 159. Loo, C. *et al.* Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of Cancer. *Technol. Cancer Res. Treat.* **3**, 33–40 (2004).
 160. Prodan, E., Radloff, C., Halas, N. J. & Nordlander, P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science (80-.).* **302**, 419–422 (2003).
 161. Wang, H., Fu, K., Drezek, R. A. & Halas, N. J. Light scattering from spherical plasmonic nanoantennas: Effects of nanoscale roughness. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **84**, 191–195 (2006).
 162. Levin, C. S. *et al.* Magnetic-Plasmonic Core-Shell Nanoparticles. *ACS Nano* **3**, 1379–1388 (2009).
 163. Senthil Kumar, P., Pastoriza-Santos, I., Rodríguez-González, B., Javier García De Abajo, F. & Liz-Marzán, L. M. High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology* **19**, (2008).
 164. Kim, F., Connor, S., Song, H., Kuykendall, T. & Yang, P. Platonic gold nanocrystals. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 3673–3677 (2004).
 165. Joo, J., Son, J. S., Kwon, S. G., Yu, J. H. & Hyeon, T. Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons. 5632–5633 (2006).
 166. Szemjonov, A. *et al.* Ligand-stabilized CdSe nanoplatelet hybrid structures with tailored geometric and electronic properties. New insights from theory. *R. Soc. Chem.* **4**, 55980–55989 (2014).
 167. Ithurria, S. *et al.* Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure. *Nat.*

Mater. **10**, (2011).

168. Chu, A., Livache, C., Ithurria, S. & Lhuillier, E. Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures. *J. Appl. Phys.* **123**, (2018).
169. Dufour, M. Hétérostructures , dopage et chimie de surface : contrôle de la structure et des propriétés optiques de nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium To cite this version : HAL Id : tel-02926283 THESE DE DOCTORAT Sorbonne Université Hétérostructures , dopage. (2020).
170. Nasilowski, M., Mahler, B., Lhuillier, E., Ithurria, S. & Dubertret, B. Two-Dimensional Colloidal Nanocrystals. *Chem. Rev.* **116**, 10934–10982 (2016).
171. She, C. *et al.* Red, Yellow, Green, and Blue Amplified Spontaneous Emission and Lasing Using Colloidal CdSe Nanoplatelets. *ACS Nano* **9**, 9475–9485 (2015).
172. Chen, Z., Nadal, B., Mahler, B., Aubin, H. & Dubertret, B. Quasi-2D colloidal semiconductor nanoplatelets for narrow electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 295–302 (2014).
173. Achtstein, A. W. *et al.* Electronic Structure and Exciton-Phonon Interaction in Two-Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets. *Nano Lett.* **12**, 3151–3157 (2012).
174. Franceschetti, A. & Zunger, A. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 915–918 (1997).
175. Maksimovic, I., Loriette, V. & Dubertret, B. Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets. 6751–6758 (2012).
176. Son, J. S., Park, K., Kwon, S. G., Yang, J. & Choi, M. K. Dimension-Controlled Synthesis of CdS Nanocrystals : From 0D Quantum Dots to 2D Nanoplates. 2394–2402 (2012). doi:10.1002/smll.201200506
177. Son, J. S. *et al.* Colloidal Synthesis of Ultrathin Two-Dimensional Semiconductor Nanocrystals. *Adv. Mater.* **23**, 3214–3219 (2011).
178. Ithurria, S. Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométrie contrôlées. (2010).
179. Ithurria, S., Bousquet, G. & Dubertret, B. Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3070–3077 (2011).
180. Chen, Y., Chen, D., Li, Z. & Peng, X. Symmetry-Breaking for Formation of Rectangular CdSe Two- Dimensional Nanocrystals in Zinc-Blende Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10009–10019 (2017).
181. Singh, S. *et al.* Colloidal CdSe Nanoplatelets, A Model for Surface Chemistry/Optoelectronic Property Relations in Semiconductor Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 13292–13300 (2018).
182. Riedinger, A. *et al.* An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets. *Nat. Mater.* 1–7 (2017). doi:10.1038/NMAT4889
183. Ott, F. D. *et al.* Ripening of Semiconductor Nanoplatelets. *Nano Lett.* **17**, 6870–6877 (2017).
184. Knu, P. N. *et al.* Experimental Evidence for Two-Dimensional Ostwald Ripening in Semiconductor Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **32**, 3312–3319 (2020).

185. Mahler, B., Nadal, B., Bouet, C., Patriarche, G. & Dubertret, B. Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18591–18598 (2012).
186. Ithurria, S. & Talapin, D. V. Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18585–18590 (2012).
187. Nag, A. *et al.* Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals : S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻, and NH₂⁻ as Surface Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10612–10620 (2011).
188. Rossinelli, A. *et al.* High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets. *Chem. Commun.* **53**, 9938–9941 (2017).
189. Yoon, D. *et al.* Atomistics of Asymmetric Lateral Growth of Colloidal Zincblende CdSe Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **33**, 4813–4820 (2021).
190. Bertrand, G. H. V, Polovitsyn, A., Christodoulou, S., Khan, A. H. & Moreels, I. Shape control of zincblende CdSe nanoplatelets. *Chem. Commun.* **52**, 11975–11978 (2016).
191. Xie, L., Harris, D. K., Bawendi, M. G. & Jensen, K. F. The Effect of Trace Water on the Growth of Indium Phosphide Quantum Dots. *Chem. Mater.* **27**, 5058–5063 (2015).
192. Zhrebetskyy, D. *et al.* Hydroxylation of the surface of PbS nanocrystals passivated with oleic acid. *Nanomaterials* **344**, 1380–1384 (2014).
193. Abecassis, B., Tessier, M. D., Davidson, P. & Dubertret, B. Self-assembly of CdSe nanoplatelets into giant micron-scale needles emitting polarized light. *Nano Lett.* **14**, 710–715 (2013).
194. Pedetti, S., Ithurria, S., Heuclin, H., Patriarche, G. & Dubertret, B. Type-II Core / Crown CdSe / CdTe Semiconductor Nanoplatelets. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16430–16438 (2014).
195. Kelestemur, Y. *et al.* Colloidal CdSe Quantum Wells with Graded Shell Composition for Low-Threshold Amplified Spontaneous Emission and Highly Efficient Electroluminescence. *ACS Nano* **13**, 13899–13909 (2019).
196. Antanovich, A. *et al.* A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: The impact of an organic ligand shell. *Nanoscale* **9**, 18042–18053 (2017).
197. Christodoulou, S. *et al.* Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets. *Nano Lett.* **18**, 6248–6254 (2018).
198. Rossinelli, A. A. *et al.* Compositional Grading for Efficient and Narrowband Emission in CdSe-Based Core/Shell Nanoplatelets. *Chem. Mater.* **31**, 9567–9578 (2019).
199. Nann, T. & Mulvaney, P. Single quantum dots in spherical silica particles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 5393–5396 (2004).
200. Rogach, A. L., Nagesha, D., Ostrander, J. W., Giersig, M. & Kotov, N. A. 'Raisin bun'-type composite spheres of silica and semiconductor nanocrystals. *Chem. Mater.* **12**, 2676–2685 (2000).
201. Koole, R. *et al.* On the incorporation mechanism of hydrophobic quantum dots in silica spheres by a reverse microemulsion method. *Chem. Mater.* **20**, 2503–2512 (2008).
202. Guerrero-Martínez, A., Pérez-Juste, J. & Liz-Marzán, L. M. Recent progress on silica coating of nanoparticles and related nanomaterials. *Adv. Mater.* **22**, 1182–1195 (2010).

203. Hutter, E. M. *et al.* Method To Incorporate Anisotropic Semiconductor Nanocrystals of All Shapes in an Ultrathin and Uniform Silica Shell. *Chem. Mater.* **26**, 1905–1911 (2014).

RÉSUMÉ

Les nanocristaux de semi-conducteurs colloïdaux, également appelés quantum dots (QDs), possèdent des propriétés optiques originales, telles qu'une large section efficace d'absorption, un rendement quantique élevé, ainsi que des spectres d'émission accordables en fonction de leur taille, leur forme ou leur composition. Récemment, notre groupe a mis en évidence le couplage plasmonique d'émetteurs de QD unique intégrés dans de la silice recouverte d'une nano-coque en or avec un facteur de Purcell de 6. Les émetteurs résultants ont montré une photostabilité améliorée et des taux de clignotement réduits.

Dans cette thèse, nous explorons la synthèse et les propriétés optiques d'objets similaires contenant plusieurs milliers de QDs assemblés sous forme d'agrégat dans le but d'observer un couplage entre un ensemble de nanocristaux de semi-conducteurs et une cavité plasmonique. Nous avons dans un premier temps synthétisé des QDs cœur/multicoques de CdSe/CdS/ZnS que nous avons auto-assemblé sous forme d'agrégats de tailles contrôlées par une méthode d'émulsion/évaporation. Les agrégats de QDs sont recouverts d'une coque de silice grâce à la méthode Stöber puis par une coque d'or via un processus de dépôt en solution.

Nous avons étudié les propriétés optiques des agrégats de QDs avec et sans coques d'or. Ces objets hybrides présentent une efficacité quantique élevée, une émission stable et poissonnienne à température ambiante. Nous avons mis en évidence un transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET) entre les QDs voisins au sein d'un même agrégat. Nous avons également constaté que le polyvinylpyrrolidone (PVP) peut être utilisé pour régler le taux de réduction de l'or ainsi que la morphologie de la coque en or.

Le second objectif est de transposer cette synthèse sur des nanocristaux de semi-conducteur 2D uniques, les nanoplaquettes (NPLs), qui présentent des propriétés particulières de polarisation d'émission grâce à leur anisotropie de forme. Nous devons veiller à conserver cette anisotropie tout au long du processus de synthèse de la coque d'or et pour cela nous avons dû étendre latéralement ces NPLs.

MOTS CLÉS

Nanomatériaux ; nanocristaux semi-conducteurs ; quantum dots ; fluorescence ; silice ; nanocoque d'or ; couplage plasmonique ; structure cœur/coque ; auto-assemblage ; synthèse colloïdale

ABSTRACT

Colloidal semiconductor nanocrystals, also known as quantum dots (QDs), have exceptional optical properties, such as high absorption cross section and quantum yield. Their emission spectra can be tuned by changing their size, their shape or composition. Recently, our group reported the plasmonic coupling of unique QD emitters embedded in silica coated with a gold nanoshell with a Purcell factor of 6. The resulting emitters showed enhanced photostability and reduced blinking rates.

In this thesis, we explore synthesis and optical properties of similar objects containing not one but hundreds of QDs in their core (superparticles). We first synthesize CdSe/CdS/ZnS core/multishell QDs and assemble them into aggregates of controlled sizes by emulsion/evaporation. The aggregates are then coated with a silica shell (Stöber process) and with a gold nanoshell using a deposition process.

The optical properties of QD aggregates with and without gold shells are addressed. These objects exhibit high quantum efficiency, as well as stable and Poissonian emission at room temperature. In addition, we demonstrate a Förster-type resonance energy transfer (FRET) between neighboring QDs inside the aggregates. We also prove that polyvinylpyrrolidone (PVP) can be used to regulate both the reduction rate of gold and the morphology of the gold nanoshell.

The second objective is to transpose this synthesis onto 2D semiconductor nanocrystals called nanoplatelets (NPLs) which exhibit particular emission polarization properties thanks to their anisotropic shape. To preserve this anisotropy throughout the synthesis process of the gold nanoshells, a supplementary extension step has to be conducted on these NPLs.

KEYWORDS

Nanomaterials ; semiconductor nanocrystals ; quantum dots ; nanoplatelets ; fluorescence ; silica shell ; gold nanoshell ; plasmonic coupling ; core/shell structure ; self-assembly ; colloidal synthesis