

---

## Examen

### Matériaux et nanomatériaux

---

Frédéric LEROUGE, Stéphane PAROLA & Vincent WIECZNY

Durée. 2 h 00 - Documents non autorisés

### Des quantum dots de sélénure de cadmium CdSe

Parmi les nanomatériaux, les *quantum dots* – parfois appelés boîtes quantiques en français – ont connu un essor conséquent au cours des dernières décennies, notamment pour leurs propriétés modulables de fluorescence. En modifiant la dimension caractéristique de la nanoparticule, on peut ainsi décliner la position de l'émission de fluorescence des *quantum dots*, conformément à la **FIGURE 1**.



FIGURE 1 – Illustration des propriétés de fluorescence des *quantum dots* de sélénure de cadmium CdSe en fonction du diamètre moyen des nanoparticules. Toutes les nanoparticules ont été excitées par une onde ultraviolette  $\lambda = 365$  nm.

1. Définir ce qu'est un nanomatériau.
2. Expliquer succinctement l'origine des propriétés d'émission de fluorescence des *quantum dots* ainsi que leur modulation en fonction de leur diamètre moyen. *Un diagramme énergétique pourra être proposé.*

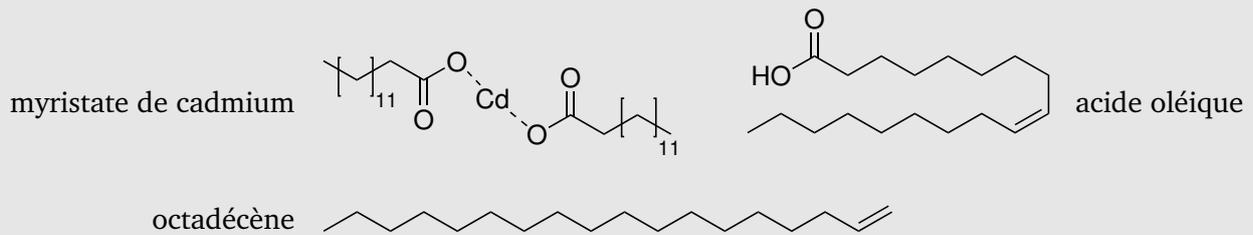
**Synthèse et propriétés de nanoparticules de sélénure de cadmium CdSe.** Parmi les différents matériaux semi-conducteurs, le sélénure de cadmium CdSe est de loin le plus répandu pour synthétiser des *quantum dots*. X. PENG *et coll.* proposent un procédé de synthèse de *quantum dots* de sélénure de cadmium CdSe, en s'inspirant des travaux de Y. C. CAO. On se propose d'interpréter le protocole expérimental extrait de la publication de Y. C. CAO, qui diffère des méthodologies usuelles d'injection à chaud.

**Synthesis of spherical CdSe nanocrystals.** Selenium powder Se (0.05 mmol) and cadmium myristate (0.1 mmol) were added into a three-neck flask with octadecene (5.0 g). The mixture was degassed for 10 min under vacuum at room temperature. Under a flow of argon, the solution was stirred and heated to 240 °C. After the particle diameter had reached about 3.0 nm (controlled by the position of the absorption peak), a solution of oleic acid in octadecene (0.05 M, 1.0 mL) was added dropwise into the reaction solution to stabilize the growth of the nanocrystals. The growth is stopped by cooling down the suspension to room temperature.

Des données structurales et expérimentales nécessaires à l'analyse du protocole expérimental sont fournies en **FIGURE 2**.

3. Identifier la fonction de chaque espèce chimique mise en jeu au cours de la synthèse des nanoparticules de sélénure de cadmium CdSe parmi les fonctions suivantes : précurseur, solvant et agent stabilisant.

### Données structurales.



### Données expérimentales.

- Température d'ébullition de l'octadécène,  $T_{\text{éb}} = 315 \text{ °C}$  ;
- Température de décomposition du myristate de cadmium,  $T_{\text{décomp}} = 226 \text{ °C}$  ;
- Température de solubilisation de sélénium dans l'octadécène,  $T_{\text{diss}} \approx 190 \text{ °C}$  ;

FIGURE 2 – Éléments structuraux et expérimentaux clés pour l'analyse du protocole expérimental de synthèse des nanoparticules de sélénure de cadmium CdSe. Données issues de *Angewandte Chemie*, **2005**, 44, 6712-6715.

On cherche à analyser le protocole expérimental à travers le modèle de nucléation-croissance développé par LAMER en 1950. Les différentes phases de nucléation et de croissance des nanoparticules en lien avec l'évolution temporelle de la concentration en précurseurs sont représentées en **FIGURE 3**.

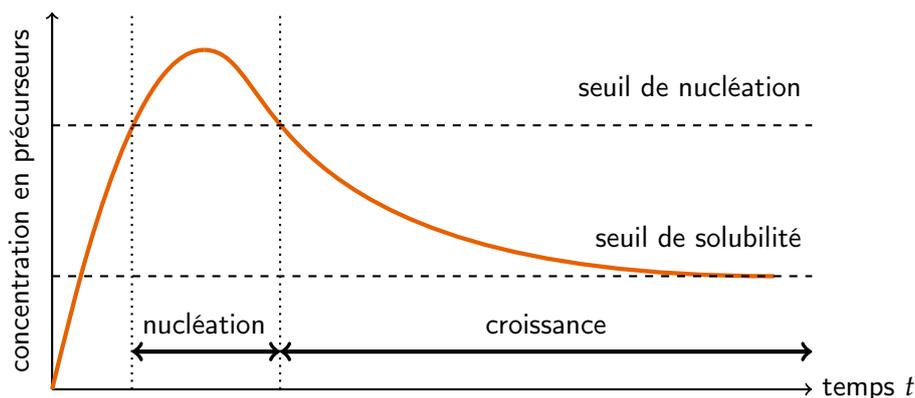


FIGURE 3 – Diagramme de LAMER interprétant les mécanismes de synthèse de nanoparticules via des étapes successives de nucléation et de croissance.

4. Interpréter la méthodologie de synthèse au regard du modèle de LAMER, des données expérimentales et des conditions opératoires. En quoi la montée en température permet-elle un contrôle des phases de nucléation et de croissance des nanoparticules ?
5. Expliquer cet extrait de l'article de Y. C. CAO au regard de la synthèse étudiée :  
[...] the ideal precursors should exhibit no (or very low) reactivity below the desired temperature for growth of the chosen nanocrystals, but they should also exhibit high reactivity when the temperature reaches the desired point.

**Élucidation de la structure cristalline des nanoparticules de sélénure de cadmium CdSe.** Le développement de différentes voies de synthèse des *quantum dots* a permis de mettre en évidence deux modes de cristallisation du sélénure de cadmium CdSe selon que le système cristallin soit de nature cubique ou de nature hexagonale.

X. PENG *et coll.* ont donc cherché à déterminer si leur procédé de synthèse menait à l'une ou l'autre structure cristalline du sélénure de cadmium CdSe à l'aide d'une analyse par diffraction des rayons X sur un échantillon de poudre des nanoparticules synthétisées pour la raie  $K_{\alpha}$  de l'élément cuivre ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) **[FIGURE 4]**.

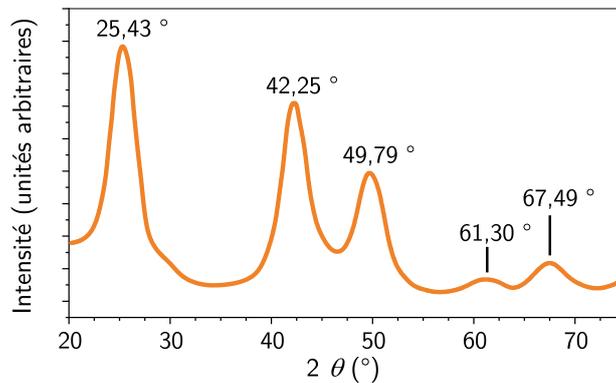


FIGURE 4 – Diffractogramme des rayons X acquis sur un échantillon de poudre de nanoparticules synthétisées de sélénure de cadmium CdSe pour la raie  $K_{\alpha}$  de l'élément cuivre ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ). Les données numériques correspondent à la position des maxima des pics de diffraction détectés. Figure adaptée de *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 48, 19685–19693.

6. L'interprétation de la position  $2\theta$  des pics de diffraction repose sur la loi de BRAGG. Énoncer la loi de BRAGG en précisant la signification des différents paramètres, notamment via un schéma adapté. En quoi permet-elle d'accéder à des informations structurales sur la maille cristalline de l'échantillon ?

Par comparaison avec les données de la littérature, les auteurs ont pu identifier que les nanoparticules de sélénure de cadmium CdSe synthétisées cristallisent selon un système cubique. On cherche désormais à expliciter le mode de réseau ainsi que la structure de maille des nanoparticules de sélénure de cadmium.

7. Montrer que l'analyse du diffractogramme des rayons X sur l'échantillon de poudre synthétisée permet d'affirmer que seul le mode de réseau F, c'est-à-dire à faces centrées, est envisageable pour le sélénure de cadmium. Une démarche détaillée et justifiée est attendue avec, entre autres, une identification des indices de MILLER pour chacun des pics de diffraction.
8. Déterminer le paramètre de maille  $a_{\text{CdSe}}$  à partir du diffractogramme.
9. Deux signaux de diffraction sont absents dans la gamme d'angle  $2\theta$  étudiée du fait d'une trop faible intensité. Déterminer les indices de MILLER ainsi que l'angle de diffraction  $2\theta$  associés à ces signaux.

Compte tenu du mode de réseau F à faces centrées et de la stœchiométrie du matériau, seuls deux mailles cristallines peuvent être envisagées pour le sélénure de cadmium CdSe. Ainsi, pour une structure dont chaque sommet et chaque centre des faces est occupé par un ion cadmium  $\text{Cd}^{2+}$ , les ions sélénure  $\text{Se}^{2-}$  occupent

- soit la moitié des sites tétraédriques disponibles ;
- soit la totalité des sites octaédriques.

Les structures de maille tétraédrique et octaédrique en question sont représentées respectivement en FIGURE 5 (a) & (b).



FIGURE 5 – Structures de maille potentielles pour les *quantum dots* de sélénure de cadmium synthétisés. Les ions cadmium  $\text{Cd}^{2+}$  et sélénure  $\text{Se}^{2-}$  sont représentés respectivement en orange et en gris. Pour une structure dont chaque sommet et chaque centre des faces est occupé par un ion cadmium  $\text{Cd}^{2+}$ , les ions sélénure  $\text{Se}^{2-}$  peuvent alors occuper soit la moitié des sites tétraédriques (a), soit la totalité des sites octaédriques.

Pour confirmer ou infirmer l'une ou l'autre structure de maille, les auteurs ont étudié l'intensité des pics de diffraction expérimentaux, en lien avec les diffractogrammes simulés pour chaque structure potentielle. Les résultats des simulations des diffractogrammes pour la structure tétraédrique (a) et pour la structure octaédrique (b) sont rassemblés dans le **TABLEAU 1**.

Pic de diffraction d'angle $2\theta$ ( $^\circ$ )	Intensité simulée normalisée $I_{\text{norm}}$	
	Maille tétraédrique (a)	Maille octaédrique (b)
25,45	100,00	5,70
29,47	4,97	100,00
42,16	44,86	37,00
49,89	15,54	0,92
52,27	0,98	19,37
61,14	14,74	11,89
67,32	6,21	0,35

TABLEAU 1 – Données simulées des diffractogrammes associées aux structures de maille tétraédrique (a) et octaédrique (b) pour la raie la raie  $K_\alpha$  de l'élément cuivre ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ). La position des pics de diffraction a été estimée numériquement à partir du paramètre de maille  $a_{\text{CdSe}}$  déterminé expérimentalement au préalable. Les intensités de pic ont été normalisées relativement au pic de diffraction le plus intense, pour lequel  $I_{\text{norm}} = 100,00$ .

10. Expliquer en quoi l'intensité des pics de diffraction dépend de la structure de la maille cristalline ainsi que des éléments chimiques qui la constitue.

Pour interpréter les résultats de la simulation numérique du diffractogramme de la maille octaédrique, on donne le facteur de structure  $F_{hkl}$  :

$$F_{hkl} = f_{\text{Cd}^{2+}} \left[ 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+\ell)} + e^{i\pi(h+\ell)} \right] + f_{\text{Se}^{2-}} \left[ e^{i\pi(h+k+\ell)} + e^{i\pi h} + e^{i\pi k} + e^{i\pi \ell} \right] \quad (1)$$

11. Interpréter les résultats de la simulation numérique pour la maille octaédrique à partir du facteur de structure  $F_{hkl}$ . On pourra distinguer le cas où les indices  $h$ ,  $k$  et  $\ell$  sont soit tous pairs, soit tous impairs.

12. Dédire des simulations numériques et de l'interprétation du diffractogramme expérimental la structure de maille des nanoparticules de sélénure de cadmium CdSe synthétisées par X. PENG *et coll.*

**Données.** Numéros atomiques  $Z_{\text{Se}} = 34$  et  $Z_{\text{Cd}} = 48$ .