



Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées

Sandrine Ithurria Lhuillier

► To cite this version:

Sandrine Ithurria Lhuillier. Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . pastel-00538570

HAL Id: pastel-00538570

<https://pastel.hal.science/pastel-00538570>

Submitted on 22 Nov 2010

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

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



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité
Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par
Mme Sandrine ITHURRIA LHUILLIER

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Synthèses et caractérisations de nanoparticules de
semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées.**

Soutenue publiquement le 25 Octobre 2010

Composition du jury :

Président du jury :	M. Paul VOISIN
Rapporteurs :	M. Thierry GACOIN M. Peter REISS
Examineurs :	M. Pascal MAIGNE Mme. Agnès MAITRE
Directeur de thèse :	M. Benoît DUBERTRET

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

Tél. Secrétariat : 01 44 27 28 10
Fax : 01 44 27 23 95
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 44 27 28 07
Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 44 27 28 05
Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 44 27 28 02
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

"A mind is like a parachute. It doesn't work if it is not open"

Franck ZAPPA

Remerciements

Mes premiers remerciements iront à PETER REISS et THIERRY GACON qui ont accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. J'apprécie réellement le temps que vous avez dû prendre pour lire ce manuscrit et vous remercie de la discussion que nous avons pu avoir lors de la soutenance. Merci également à AGNES MAITRE, professeure de l'UPMC et PAUL VOISIN, directeur de recherche du LPN, d'avoir accepté d'être dans mon jury. Leur intérêt pour ce travail m'a beaucoup touchée. Enfin je remercie PASCAL MAIGNE de la Délégation Générale pour l'Armement qui a accepté de faire partie de ce jury. Je tiens à vous remercier d'avoir validé ce travail bien qu'il se soit écarté du sujet initial.

Un immense merci à BENOIT DUBERTRET, directeur de thèse de tous les instants. Ces trois années auront été un réel plaisir intellectuel. Je tiens à te remercier pour m'avoir offert la possibilité il y a maintenant plus de trois ans et demi d'effectuer mon stage de M2 dans ton équipe et donc, par la suite, ma thèse. Je tiens à te remercier pour la liberté et l'autonomie dont j'ai pu jouir durant ces trois années. Ton enthousiasme et toutes tes idées même lorsque, de mon côté, je fléchissais ont été d'une grande aide. Les moyens mis à ma disposition pendant ces trois années ont été formidables.

Pour l'anecdote, je me souviens de cette option sur les matériaux en 3^{ème} année de l'ESPCI où j'ai pu entendre parler pour la première fois BENOIT des « quantum dots ». C'est bien rare, mais cette fois-ci je suis arrivée en retard (chute de vélo) ; et c'est donc à l'extérieur de la salle que les mots : rayon de Bohr, boîtes quantiques, confinement 1D - 2D - 3D, semiconducteurs vinrent effleurer mes neurones...Faute de n'avoir assisté aux trois heures de cours, j'ai multiplié 3 par 365 jours, le temps passé sur ces « quantum dots » ; si beaux, parce que fluorescents de toutes les couleurs !

Je tiens à remercier PHILIPPE GUYOT-SIONNEST pour son passage aux mois de juillet 2007 et 2008. Ses connaissances tant en physique qu'en chimie, et sa capacité de passer de l'un à l'autre rendent les échanges scientifiques très enrichissants. Merci de m'avoir permis de découvrir les joies de l'écriture avant même de commencer ma thèse. A très bientôt !

Merci à SASHA EFROS pour sa patience et sa simplicité. Bien qu'étant un des auteurs, physiciens, de l'histoire des quantum dots il a accepté d'expliquer patiemment, à nous, chimistes, l'effet Auger et autres « Giant Oscillator Strength » dans les nanocristaux. J'avoue, cependant, que tout n'est toujours pas limpide pour moi...

Un très grand merci à RICARDO LOBO qui m'a initiée aux expériences à basses température avec beaucoup d'humour et qui m'a permis de passer ma plus longue journée au laboratoire, entre 8h et 23h, sans que ça n'ait paru long.

Merci à BRUNO GRANDIDIER et JUSTIN HABINSHUTI, de l'ISEN à Lille, de m'avoir permis d'observer des nanoplaquettes au MEB ; en espérant que la prochaine étape soit leurs observations au STEM.

Je remercie également PASCALE SENELLART du LPN pour son enthousiasme. Les expériences avec la caméra streak auront soulevé plus de problèmes qu'elles n'en auront résolu, mais je suis sûre qu'un jour nous comprendrons.

Un très grand merci à toutes les personnes du LPEM qui ont rendu ces trois années de thèse « trop » faciles à vivre. Je remercie plus particulièrement SOPHIE DEMONCHAU, CAROLE GRANGIER, JOSIANE RACINE et MARIE-CLAUDE THEME pour leur efficacité lors de mes demandes administratives ou logistiques.

Merci à mes quatre « papas-frères » : MOHAMED HANAFI, NICOLAS LEQUEUX, BENOIT MAHLER et THOMAS PONS.

- MOHAMED HANAFI, le « Géo trouve tout » du labo, un souci : MOHAMED est là pour résoudre tous vos problèmes de verrerie, électricité, mécaniques,... Merci pour ta bonne humeur et ta disponibilité. La suite est entre tes mains !
- MR le PROFESSEUR, merci pour ta patience et ta gentillesse. Je te suis reconnaissante pour tout le temps que tu auras passé à m'éclairer sur mes problèmes de cristallographie. Je te remercie de m'avoir permis de tester mes compétences d'enseignante et pour ta compréhension sur les ralouteries... Est-ce nécessaire pour enseigner ?
- Merci à BENOIT MAHLER, le roi de la synthèse, qui m'aura initié dès ma première semaine de stage aux synthèses « type Cao » et qui aura toujours pris le temps de répondre (par des bidouilles ou non) à mes questions plus ou moins pertinentes.
- Et THOMAS PONS dit « la fouine », mon interlocuteur privilégié pour les problèmes de dégénérescence d'exciton, de mode de croissance des plaquettes ou de « giant oscillator strength ». Merci pour ta bonne humeur permanente.

Ceci dit, vous avez beau être très sympa, vous avez mérité tous vos points !

Merci à VINCENT LORIETTE, EDURDAO SEPULVEDA et IVAN MAKSIMOVIC. Merci, grâce à vous le terme « Gustafsson » peut aussi être associé à un montage optique/microscope. Merci d'avoir mis un peu d'optique dans mon monde de « synthétiseuse », et pour la piqure de rappel : ODE signifie OctaDécènE (Chaîne carbonée à 18 carbones avec une insaturation que nous utilisons le plus souvent comme solvant de nos synthèses).

Grazie mille à ELEONORA MURO (j'associe aussi PAOLO à ces remerciements) et ALEXANDRA FRAGOLA. L'Italie vous a rassemblé. ELEONORA j'ai adoré partager mon bureau avec toi pendant nos trois années de thèse : Allez ! Plus que quelques mois ! Nos longues discussions (non scientifiques... désolée je pense que la biochimie, je n'y arrive pas) sur les petits plats de nos pays et le vin m'ont toujours mise en appétit. Et quand l'appétit va, tout va ! Avec ALEXANDRA on voit la vie en rose ; nos discussions filles et notre après-midi shopping de Boston me laisseront de très bons souvenirs.

Merci à tous ceux qui sont arrivés au milieu de mon bonhomme de chemin de thésarde :

- CLEMENTINE JAVAUX pour qui les histoires de clignotement de QD, petit petit, petit gros, gros petit et gros gros, j'en suis sûre n'auront plus de secrets d'ici deux ans. Je suis heureuse d'avoir partagé notre amour de la bonne nourriture ! Le relais est là.
- ELSA CASSETTE, grâce à toi, j'en suis sûre, nous pourrons bientôt nous soigner avec des QDs non toxiques... Merci pour ton enthousiasme.
- P'TIT PIERRE, le Nord te va si bien. Merci pour ta bonne humeur.

- BRICE NADAL, j'ai bien peur que la recette du « canard à la Brice » ne soit qu'un doux souvenir aux USA. Mais bon, dès que j'en aurai l'occasion je recommencerai.
- EMERSON GIOVANELLI, un très grand merci pour le temps que tu as pris pour relire cette thèse alors que cela faisait moins de deux semaines que tu étais au labo !

Pour finir sur la « Dub'team », je dirai merci et bonne continuation aux jeunes thésards : CECILE, ARJEN, SYLVAIN et surtout MICKAEL TESSIER qui a la lourde tâche de reprendre ce travail de thèse. Je dis bien « lourde » parce que les plaquettes nous cachent encore beaucoup de choses. J'espère bien être là dans trois ans pour t'écouter « plaquoter » de plaquettes.

Je tiens à remercier chaleureusement l'équipe TEM : XIANGZHEN XU et PATRICK BASSOUL. XIANGZHEN, merci pour tout le temps que tu auras passé à me former sur cet appareil si délicat. PATRICK, merci pour le temps que vous avez passé sur la compréhension des clichés des nanoplaquettes.

Merci à JEROME LESUEUR, directeur du LPEM, pour sa disponibilité, et à NICOLAS BERGEAL pour ses conseils avisés de parrain d'une demi-année. Je le dis haut et fort : « Partir à deux en post-doc c'est possible » ! Merci DANIELE FOURNIER pour ta bonne humeur permanente.

Ces trois années de thèse n'auraient pas non plus été les mêmes sans OLIVIER CARION et HELENA MOREIRA. OLIVIER, merci d'avoir partagé ton bureau avec la petite stagiaire que j'étais... Ha ha ha ! Trois ans de thèse sans couplage ! Je te souhaite très bonne continuation dans le sud et surtout n'oublie pas la crème. HELENA tes fous rires auront marqué le labo. J'ai vraiment apprécié ta présence pendant les six mois de stage et mes deux premières années de thèse.

Je tiens donc à remercier chaleureusement l'ensemble du LPEM pour sa bonne humeur, ses discussions scientifiques, ses débats sur les légumes/fruits, ses cours d'enduits et pour ses échanges de recettes pendant les pauses repas.

Merci aux membres de l'institut Langevin qui auront écouté sans broncher mes mésaventures de post-docs mais aussi pour leur soutien et leurs conseils avisés. Merci à SEBASTIEN BIDAUT, REMI CARMINATI, YANNICK DE WILDE, SYLVAIN GIGAN, GILLES TESSIER,... Bonne chance aux thésards : ANNE, ARTHUR, ETIENNE, SARAH, SALMA,...

Je tiens également à remercier CLAUDE BOCCARA pour sa gentillesse. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail de thèse. J'ai beaucoup apprécié nos conversations qui furent enrichissantes.

Merci au PPM, et plus particulièrement à CELINE DURAND-GASSELIN avec qui j'ai pu partager les TP de MEB, les discussions et les pauses Kinder !

Merci à mes Amis scientifiques ou non avec qui j'ai pu parler et décompresser durant ces trois années : AMELIE L, JULIEN, AMELIE D, ALBAN, JOHN, ARNAUD, DAMIEN, ANNE-CARINE, MARCUS, GERALDINE,...

Je terminerai par ceux qui m'ont menée jusqu'ici. Merci à mes parents, CHRISTELE et JEAN-JACQUES, mes sœurs, MAIDER et CLEMENCE, et mon frère, MIKAEL, de m'avoir

toujours soutenue surtout en début de scolarité post-bac. Merci de m'avoir toujours dit que j'en étais capable ! Merci à mes GRANDS-PARENTS qui sont venus m'écouter parler de nanoparticules fluorescentes...

Enfin, EMMANUEL, ma valeur ajoutée, je ne te remercierai jamais assez ! Tu as toujours été là pendant ces trois années, pour écouter mes états d'âme de thésarde chimiste, avec des synthèses qui foirent et des observations physiques auxquelles je ne pipais pas grand chose. Ne t'arrête pas en si bon chemin, je compte sur toi pour les 10, 20, 30, 50... années à venir. Notre année marathon se termine et il me tarde de commencer des nouveaux projets à tes côtés en commençant par Chicago.

Introduction

La synthèse, l'étude et la caractérisation des nanoparticules connaissent depuis quelques décennies un engouement extraordinaire. En effet un matériau dont au moins une des dimensions est réduite à l'échelle nanométrique voit ses propriétés physiques, optiques, chimiques, électroniques,... affecter. Ceci est, entre autres, dû au rapport entre la surface et le volume qui augmente considérablement. Ainsi pour les nanoparticules, les températures de fusion et de liquéfaction sont rarement les mêmes ; la surface étant importante et réactive, elles peuvent servir de catalyseurs...

A titre d'exemple, dans les nanoparticules de métaux nobles^[1] tels que l'or, l'argent ou le platine, il y a de la résonance plasmon (oscillation du nuage électronique de bande de conduction à la surface de la nanoparticule ou à la surface d'un film métallique) qui se traduit par une forte absorption dans le domaine visible. Nous pouvons citer le vase de Lycurgus, datant du IV^{ème} siècle dont la couleur varie en fonction de la luminosité. Ses propriétés sont dues à la présence de nanocristaux d'or et d'argent dans le verre. Ainsi, le vase apparaît verdâtre à la lumière du jour par réflexion et rougeâtre lorsqu'il est éclairé de l'intérieur en transmission. Ces propriétés, non encore comprises à ces époques, ont aussi été utilisées pour la fabrication de vitraux.

Au laboratoire nous nous intéressons aux nanoparticules de semiconducteurs. Alors qu'à l'échelle microscopique les bandes de valence et de conduction présentent des continuum d'énergies, à l'échelle nanométrique ces états sont discrétisés, d'où leur désignation « d'atomes artificiels ». Ce phénomène a été expliqué dès les années 80 par les équipes d'Efros^[2] et de Brus^[3, 4] et a pour conséquence l'apparition d'une absorption et d'une émission dépendantes de la taille du nanocristal. Ainsi pour un même semiconducteur, typiquement le sélénure de cadmium CdSe, la variation du diamètre des nanoparticules entre 2 et 4 nm déplacera l'émission de 400 nm à 650 nm. Ces nanocristaux sont appelés des boîtes quantiques ou « quantum dots ». En changeant de semiconducteur, il est possible de balayer une bonne partie du spectre électromagnétique entre l'ultra-violet et l'infra-rouge^[5]. De nombreuses techniques de synthèses par voies chimiques ou physico-chimiques ont été mises au point.

Mais, c'est depuis 1993^[6] et la mise au point de techniques de synthèses organo métalliques permettant la fabrication de nanoparticules cristallines et monodisperses, que le domaine de la synthèse de nanoparticules en milieu colloïdal ne cesse de voir son nombre de publications augmenter. Ainsi, il est possible de maîtriser la croissance, la forme, la cristallinité et la dispersion des nanoparticules^[7].

Dès 1996, l'équipe de Philippe Guyot-Sionnest^[8] a réussi à faire croître une coque d'un deuxième semiconducteur sur des nanoparticules, permettant ainsi l'augmentation d'un facteur cinq du rendement quantique et une meilleure résistance au photoblanchiment. C'est ainsi que les quantum dots utilisés pour les diverses applications sont le plus souvent pourvus d'une coque. Nous noterons que des cœurs de CdSe pourvus d'une coque épaisse de CdS ne clignotent plus^[9] alors que les quantum dots classiques clignotent.

Les quantum dots trouvent de nombreuses applications en optoélectronique et en biologie. Ils sont notamment utilisés pour la fabrication de LED^[10], de cellules photovoltaïques^[11, 12], de détecteurs infrarouges^[13] et peuvent constituer un bon milieu

amplificateur de gain dans la réalisation de lasers lorsqu'ils sont incorporés dans une matrice. En biologie^[5, 14, 15], elles servent de marqueurs fluorescents pour le suivi de molécules uniques. En optique, ils peuvent servir de sources de photons uniques.

Cette thèse financée par la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) s'est déroulée au Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux (LPEM) sous la direction de M. Benoît DUBERTRET entre octobre 2007 et octobre 2010.

Dans un premier temps j'ai travaillé sur la synthèse de nanoparticules de tailles fixes mais de longueurs d'onde d'émission variables dont l'objectif à termes est de les incorporer dans des billes de polymères. La méthode utilisée était la fabrication de nanoparticules $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}/\text{CdS}/\text{ZnS}$. En faisant varier les quantités de soufre et de sélénium de cœur, nous faisions varier la longueur d'onde d'émission. La croissance de la coque permettait une augmentation du rendement quantique tout en gardant une chimie de surface identique pour tous les échantillons. Le gain en rendement quantique n'étant pas aussi élevé qu'escompté, je me suis intéressée aux problèmes de contraintes dans les structures cœur/coque. Ce travail faisant suite aux travaux sur CdS/ZnS dopé au manganèse. Et, c'est en souhaitant doper des nanoparticules de CdSe avec du manganèse que j'ai synthétisé pour la première fois des nanoplaquettes. Je me suis donc par la suite intéressée à la synthèse et la caractérisation de ces nouvelles nanoparticules dont les propriétés optiques offrent de nouvelles perspectives en optoélectronique.

Plan du manuscrit

Dans le CHAPITRE 1, nous exposerons quelques généralités sur les propriétés des nanocristaux (structures cristallines, propriétés optiques), ainsi qu'un bref historique sur les synthèses de nanocristaux sphériques et anisotropes. Nous finirons par décrire les différentes techniques de caractérisation.

Le CHAPITRE 2 sera consacré à l'étude de nanoparticules de CdS/ZnS dopées au manganèse. Nous nous intéresserons à la synthèse et la caractérisation des matériaux par spectroscopie, résonance paramagnétique électronique et microscopie électronique. Nous verrons que, grâce à la phosphorescence du manganèse, nous pouvons valider le modèle d'une sphère élastique continue sous contraintes isotropes pour décrire et déterminer la pression radiale locale dans une nanoparticule. Nous appliquerons ensuite ce modèle à différentes structures cœur/simple coque ou cœur/double coque.

Le CHAPITRE 3 traitera de la synthèse de nanoplaquettes de CdSe . Nous présenterons la façon dont nous avons réussi à synthétiser ces nanoparticules en cherchant dans un premier temps à doper des nanoparticules de CdSe avec du manganèse. Ensuite, nous développerons les différents types de synthèses permettant la fabrication de quatre populations d'épaisseurs variables. Enfin, nous nous intéresserons aux différents mécanismes pouvant être à l'origine de la formation de ces objets anisotropes.

Le CHAPITRE 4 faisant suite à la synthèse des nanoplaquettes sera consacré à leur caractérisation. Dans un premier temps par diffraction des rayons X et par microscopie électronique pour revenir à leur structure cristalline. Nous nous intéresserons, ensuite, à la détermination des épaisseurs des quatre populations de nanoplaquettes ainsi qu'au modèle $k.p$ huit bandes qui permet de valider la géométrie lamellaire des nanoplaquettes. Enfin, nous présenterons quelques expériences à température cryogéniques et sur le temps de vie effectuées sur ces nouvelles nanoparticules.

Pour finir, dans le CHAPITRE 5, nous étudierons la synthèse et la caractérisation de nanoplaquettes de CdTe et de CdS . En effet les synthèses présentées au chapitre 3 peuvent être appliquées à d'autres matériaux semiconducteur II-VI. Nous nous

intéresserons aussi à l'extension latérale des nanoplaquettes, ceci dans le but d'obtenir des dimensions latérales pouvant atteindre le micromètre.

Table des matières

Remerciements.....	5
Introduction.....	9
Contexte et état de l'art sur les nanocristaux de semiconducteurs	17
1.1. Propriétés physico-chimiques des quantum dots	17
1.1.1. Introduction.....	17
1.1.2. Propriétés cristallines.....	18
1.1.2. Un système colloïdal.....	18
1.1.3. Modèles électroniques des semiconducteurs	19
1.1.3.1. L'exciton	19
1.1.3.2. Observation du confinement quantique.....	20
1.1.3.3. Du confinement une dimension au confinement trois dimensions.....	20
1.1.3.3.1. Introduction	20
1.1.3.3.2. Le cas du puits quantique : confinement une dimension.....	21
1.1.3.3.3. Le cas d'une boîte quantique : Confinement trois dimensions.....	22
1.1.3.4. Vers une structure de bande un peu plus complexe.....	23
1.1.4. Propriétés optiques.....	24
1.1.4.1. Probabilité de transitions optiques.....	25
1.1.4.2. Absorption	25
1.1.4.2.1. Dans un puits quantique	25
1.1.4.2.2. Dans un quantum dot.....	26
1.1.4.3. La fluorescence.....	27
1.2. Historique des synthèses	28
1.2.1. Les quantum dots.....	28
1.2.2. Les systèmes cœur/coque : intérêts et difficultés.....	29
1.2.2.1. Intérêts.....	29
1.2.2.2. Les difficultés	30
1.2.3. D'autres formes de nanocristaux	31
1.2.3.1. Les magic sized clusters	31
1.2.3.2. Les nanofils et bâtonnets	32
1.2.3.3. Les rubans et plaquettes.....	33
1.3. Quelques clefs de la synthèse.....	34
1.3.1. Généralités	34
1.3.1.1. La nucléation	35
1.3.1.1. La croissance et le mûrissement d'Ostwald	36
1.3.2. Exemple de synthèses de cœurs/coques.....	36
1.3.2.1. Synthèse de cœur zinc blende : Cao ^[86]	36
1.3.2.2. Synthèses de coque.....	36
Le Mn ²⁺ , sonde de pression locale dans les nanocristaux	39

2.1. Introduction.....	39
2.2. La synthèse de CdS/ZnS dopés Mn^{2+}	39
2.2.1. Synthèse de nanocristaux CdS/ZnS dopés Mn^{2+}	40
2.2.1.1. La synthèse des cœurs CdS	40
2.2.1.2. Croissance de la coque et dopage	41
2.2.2. Caractérisations.....	41
2.2.2.1. La spectroscopie des cœurs/coques	41
2.2.2.2. Caractérisations en TEM	44
2.2.3. Caractérisation du Mn^{2+}	45
2.2.3.1. La Résonance Paramagnétique Electronique	45
2.2.3.2. La phosphorescence du Mn^{2+}	48
2.3. Le modèle d'une sphère élastique	49
2.3.1. Le modèle mécanique	49
2.3.1.1. Hypothèses et équations générales	49
2.3.1.2. Les conditions aux limites	50
2.3.2. Comparaison Expérience/Théorie sur CdS/ZnS:Mn.....	52
2.3.2.1. La phosphorescence du manganèse.....	52
2.3.2.2. La différence de pression.....	53
2.4. La pression, mais encore ?	54
2.4.1. Craquage de coque et potentiel de Lennard-Jones.....	54
2.4.2. Approche thermodynamique.....	56
2.5. Extension aux autres matériaux : Cœur/ Multicoque	58
2.5.1. Un Modèle généralisable	58
2.5.2. Systèmes Cœur/Simple coque	59
2.5.2. Systèmes Cœur/Multicoque.....	61
2.6. Conclusions.....	62
Synthèses de nanoplaquettes de CdSe.....	63
3.1. Introduction.....	63
3.2. La mise en évidence des plaquettes.....	63
3.2.1. Synthèse de cœurs de CdSe « one pot »	63
3.2.2. La première synthèse de plaquettes	64
3.2.3. Vers une meilleure compréhension.....	65
3.2.3.2. La synthèse	65
3.2.3.2. La séparation des plaquettes	66
3.2.3.3. Caractérisations par TEM.....	67
3.2.4. La formation des plaquettes grâce à l'acétate.	69
3.3. Exploration des synthèses	70
3.3.1. Les Synthèses.....	70
3.3.1.1. Méthode 1 : « one pot »	70
3.3.1.2. Méthode 2 : « injection du précurseur anionique »	70
3.3.1.3. Méthode 3 : « injection du sel d'acétate »	70
3.3.2. Méthode 1 : « one pot »	71
3.3.2.1. Observations.....	71

3.3.2.1.1. La température de recuit.....	71
3.3.2.1.2. Les quantités de précurseurs.....	73
3.3.2.2. Discussions.....	75
3.3.3. Méthode 2 : « injection du précurseur anionique ».....	75
3.3.3.1. Observations.....	75
3.3.3.2 Discussions et conclusions.....	76
3.3.4. Méthode 3 : « Injection d'un sel d'acétate ».....	77
3.3.4.1. Observations.....	78
3.3.4.2. Discussions et conclusions.....	79
3.3.5. Séparation des plaquettes : exemple sur les plaquettes 510 nm.....	80
3.3.5.1. Séparation avec ajout d'acide oléique « à chaud ».....	80
3.3.5.2. Séparation avec ajout d'acide oléique « à froid ».....	82
3.3.5.3. Conclusion sur la précipitation sélective.....	85
3.4. Une compréhension partielle de la croissance des nanoplaquettes.....	85
3.4.1. Différentes hypothèses sur la croissance.....	86
3.4.2. Croissance des plaquettes émettant à 462 nm.....	87
3.4.3. Croissance de plaquettes à basse température.....	89
3.4.3.1. Protocoles de la synthèse.....	89
3.4.3.2. La phase de croissance.....	90
3.4.3.3. La phase de mûrissement.....	92
3.4.4. Croissance lente simultanée de plaquettes émettant à 462 nm et 513 nm.....	94
3.5. Conclusion.....	97
Propriétés des nanoplaquettes de CdSe.....	99
4.1. Introduction.....	99
4.2. Caractérisations structurales.....	99
4.2.2. Caractérisations cristallographiques.....	99
4.2.2.1. La diffraction des rayons X.....	99
4.2.2.2. La microscopie électronique à transmission haute résolution.....	101
4.2.2.2.1. Confirmation de la structure cristallographique.....	101
4.2.2.2.2. Difficultés de la haute résolution.....	102
4.3. Stabilités colloïdales.....	104
4.4. Les propriétés optiques.....	106
4.4.1. Introduction.....	106
4.4.2. Calcul théorique de l'épaisseur des plaquettes.....	106
4.4.2. Affinement du modèle du puits quantique infini.....	107
4.4.2.1. Energie de l'exciton.....	107
4.4.2.3. La théorie k.p : prise en compte de la non-parabolicité des bandes.....	108
4.4.2.3.1. Introduction.....	108
4.4.2.3.2. La théorie k.p à 8 bandes.....	108
4.4.2.4. Application aux plaquettes de CdSe.....	112
4.5. Les expériences à basse température.....	114
4.5.1. L'émission.....	114
4.5.2. Le temps de vie des nanoplaquettes.....	117
4.6. Conclusions.....	119

Perspectives : Extensions latérales de plaquettes et applications des synthèses à d'autres matériaux.....	121
5.1. Extension latérales de plaquettes	121
5.1.1. Introduction.....	121
5.1.2. Protocoles	121
5.1.3. Synthèses et caractérisations.....	122
5.1.3.1. Premières synthèses au Zn(Acétate) ₂	123
5.1.3.2. Synthèses au Cd(Acétate) ₂	124
5.2. Extension aux autres matériaux.....	126
5.2.1. Le tellure de cadmium : CdTe	126
5.2.1.1. La synthèse	126
5.2.1.2. Les propriétés optiques.....	129
5.2.1.2.1. Caractéristiques du matériau CdTe.....	129
5.2.1.2.2. Détermination des épaisseurs approximatives.....	130
5.2.1.2.3. Le modèle k.p	130
5.2.2. Le sulfure de cadmium : CdS	131
5.2.2.1. La synthèse et la caractérisation	132
5.2.2.1.1. Synthèse « one pot » à 180°C.....	132
5.2.2.1.2. Synthèses « tout dans le ballon » à 240°C.....	133
5.2.2.1.3. Synthèse avec injection du précurseur anionique.....	135
5.2.2.2. Les propriétés optiques.....	136
5.2.2.2.1. Caractéristiques du matériau CdS.....	136
5.2.2.2.2. Détermination des épaisseurs	137
5.3. Conclusion	138
Conclusions et perspectives	141
Annexe 1 : Formulaire et synthèses des précurseurs.....	143
Annexe 2 : Méthodes de caractérisations.....	145
Annexe 3 : Tableau des injections pour CdS/ZnS.....	149
Annexe 4 : PLE et temps de vie	151
Bibliographie.....	152

Chapitre 1

Contexte et état de l'art sur les nanocristaux de semiconducteurs

1.1. Propriétés physico-chimiques des quantum dots

1.1.1. Introduction

Les premières synthèses de nanocristaux colloïdaux utilisant des précurseurs organométalliques datent du début des années 1990^[6]. Et, depuis cette date, ce domaine suscite un engouement très important. Ces « petites sphères » (le plus souvent) appelées « points quantiques » ou plus usuellement quantum dots (nous les nommerons comme ça dans la suite du manuscrit), présentent des propriétés physiques et optiques originales venant de leurs dimensions nanométriques. Au laboratoire nous synthétisons des quantum dots de semiconducteurs. La propriété la plus importante, et sûrement la plus largement exploitée de ces objets, est leur fluorescence. Ainsi ces objets trouvent de nombreuses applications que ce soit en biologie comme marqueurs fluorescents, en optoélectronique comme pour fabriquer des cellules photovoltaïques...

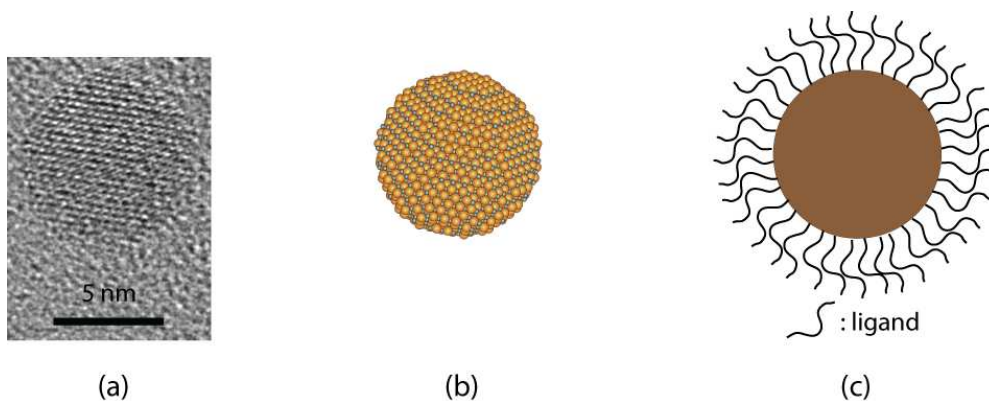


Figure 1.1: (a) Image de microscopie électronique à transmission d'un quantum dot, (b) représentation d'un quantum cristallin et (c) schéma d'un quantum dot avec ses ligands de surface.

Dans ce chapitre, je décrirai dans un premier temps les propriétés cristallines, structurales, électroniques et optiques des quantum dots et des puits quantiques. Puis je ferai un bref historique des synthèses qui ont permis l'obtention de quantum dots, des bâtonnets et des fils et enfin des rubans et nanoplaquettes. Pour finir, je décrirai le principe de la synthèse et enfin les techniques de caractérisations utilisées au laboratoire.

1.1.2. Propriétés cristallines

Les quantum dots sont donc des nanoparticules dont les propriétés résultent de leur cristallinité. Les quantum dots que j'ai synthétisés durant ma thèse présentaient pour la majorité une structure zinc blende (sphalérite) de groupe d'espace $F\bar{4}3m$, c'est-à-dire une structure cubique face centrée avec un site tétraédrique sur deux occupé par un atome. Dans une telle structure, l'empilement de plan est de type A,B,C,A,B,C,... Les nanoparticules peuvent aussi cristalliser en système wurtzite hexagonal compact de groupe d'espace $P6_3mc$, assez proche structurellement de la zinc blende mais avec une alternance de plans A,B,A,B,... La figure 1.2 présente les mailles élémentaires de CdSe dans les deux structures (a) zinc blende et (b) wurtzite.

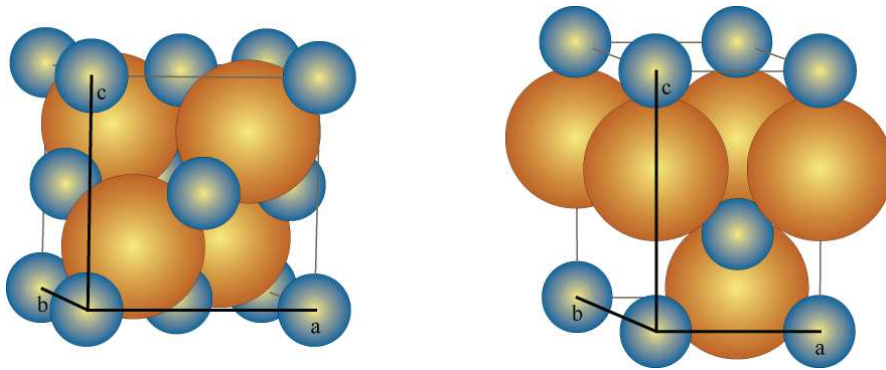


Figure 1.2 : Maille cristalline de CdSe en zinc blende et en wurtzite.

La différence de structure induit des différences de propriétés optiques et électroniques. En effet, les écartements de bandes ne sont pas les mêmes pour les deux structures et on peut noter, entre autres, que les largeurs de bandes interdites diffèrent : 1.74 eV^[16] en wurtzite et 1.66 eV^[16-18] en zinc blende. Dans la structure wurtzite, il y a une dégénérescence en $k=0$ due au champ cristallin, lui-même induit par l'élongation suivant l'axe c .

1.1.2. Un système colloïdal

Les synthèses de ces nanocristaux sont effectuées en milieu organique, et la stabilité colloïdale des nanoparticules est assurée par la présence d'une couche de ligands organiques à leur surface. Ce sont le plus souvent des longues chaînes carbonées : par exemple, un acide carboxylique tel que l'acide oléique, ou une amine primaire telle que l'oléylamine. Pour que ces ligands puissent recouvrir la surface des quantum dots, ils doivent présenter une fonction possédant un ou plusieurs doublets non liants qui interagiront avec les cations de surface, ainsi qu'une longue chaîne carbonée hydrophobe permettant la dispersion des nanoparticules dans des solvants apolaires tels que l'hexane, le toluène ou le chloroforme.

Notons que pour passer ces nanoparticules en milieu aqueux, il est nécessaire de changer les propriétés surfaciques des quantum dots. Ainsi, il est possible d'effectuer un échange de ligands ou une encapsulation dans une micelle.

1.1.3. Modèles électroniques des semiconducteurs

Ces nanoparticules présentent des propriétés en émission dues au fait qu'elles sont semiconductrices. Nous nous intéresserons ici aux propriétés électroniques des semiconducteurs et aux changements induits par le passage de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique.

1.1.3.1. L'exciton

Dans un semiconducteur, l'absorption d'un photon par une transition interbande crée un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. Ces particules de charges opposées ont été créées en un même point de l'espace et peuvent être attirées l'une par l'autre grâce à l'interaction de Coulomb. Lorsque l'interaction est suffisante, il y a formation d'une paire électron-trou liée, donnant lieu à une « pseudo particule » neutre autrement appelée exciton. On différencie à l'heure actuelle deux types d'exciton :

- Les excitons de Wannier-Mott autrement appelés excitons libre^[19]
- Les excitons de Frenkel autrement appelés excitons étroitement liés

Les excitons qui nous intéressent sont ceux de Wannier-Mott car ils sont observés dans les semiconducteurs alors que ceux de Frenkel sont observés dans les cristaux isolants et les cristaux moléculaires. Dans un exciton de Wannier-Mott, la séparation électron-trou est beaucoup plus importante que la distance interatomique, on dit aussi que la paire électron-trou est faiblement liée. La distance électron-trou étant importante nous pouvons considérer que les particules se déplacent dans un matériau de constante diélectrique uniforme, et ainsi comparer le système à l'ion hydrogénoïde. Nous pouvons donc appliquer le modèle de Bohr à l'exciton affecté d'une masse effective dépendant des masses de l'électron et du trou. Les états liés sont caractérisés par le nombre quantique principal n . Et l'énergie du $n^{\text{ième}}$ niveau relatif à la limite d'ionisation est donné par :

$$E(n) = -\frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} \quad (1.1)$$

Où R_H est la constante de Rydberg de l'atome d'hydrogène (13,6 eV), et la quantité $R_X = (\mu/m_0 \epsilon_r^2) R_H$ est la constante de Rydberg de l'exciton. Et le rayon de l'orbite électron-trou est donné par :

$$r_n = \frac{m_0}{\mu} \epsilon_r n^2 a_H = n^2 a_X \quad (1.2)$$

Où a_H est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($5,29 \times 10^{-11}$ m) et $a_X = (m_0 \epsilon_r / \mu) a_H$, le rayon de Bohr de l'exciton. Ainsi, d'après les équations précédentes, nous pouvons déduire que l'énergie de liaison la plus grande et le rayon le plus petit sont obtenus pour la valeur $n=1$.

Le tableau 1.3 donne les valeurs des énergies de Rydberg et de rayon de Bohr pour les principaux semiconducteurs II-V.

	Eg (eV) Zinc Blende	ϵ_r	R_x (meV)	a_x (nm)
CdSe	1,66 ^[18]	8,3 ^[20]	20,9	5,6
CdS	2,4 ^[21, 22]	8,9 ^[23]	28	2,9
CdTe	1,49 ^[24]	10,4 ^[25]	9,5	7,4

Tableau 1.1 : les énergies de la bande interdite, l'énergie de Rydberg de l'exciton et le rayon de Bohr de l'exciton pour quatre semiconducteurs II-VI en structure zinc blende.

Dans ce chapitre nous prendrons le plus souvent l'exemple de sélénure de cadmium (CdSe). C'est en effet un des matériaux semiconducteurs II-VI dont les synthèses sont les mieux maîtrisées.

1.1.3.2. Observation du confinement quantique

Lorsque le matériau n'est plus massif mais de taille nanométrique ou du moins, lorsqu'au moins une de ses dimensions est comparable à a_x , on parle de confinement quantique.

La mise en évidence expérimentale de l'effet de la taille sur le confinement quantique de l'exciton a été obtenue par Ekimov et Onushchenko en 1981^[26] sur des microcristallites de CuCl dispersés dans un verre silicaté. Ils observèrent un décalage vers le bleu du principal pic d'absorption avec la diminution de la taille des particules. Et c'est en 1982 que Efros^[2] y apposèrent un modèle théorique. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- la sphéricité des particules avec une barrière de potentiel infinie à l'extérieur des particules ;
- l'approximation des masses effectives ;
- des bandes d'énergie paraboliques.

Si R est le rayon de la particule, trois régimes de confinement peuvent être identifiés :

- un régime de non confinement lorsque $R \gg a_x$, a_e (le rayon de l'électron) et a_h (le rayon du trou) ;
- un régime de confinement fort lorsque $R \ll a_h$ et a_e , l'électron et le trou peuvent être considérés comme une particule seule confinée ;
- un régime de confinement intermédiaire, lorsque l'un des deux porteurs de charge est confiné.

1.1.3.3. Du confinement une dimension au confinement trois dimensions

1.1.3.3.1. Introduction

Dans l'étude des matériaux de taille nanométrique, on considère le plus souvent trois catégories (figure 1.4):

- les systèmes à deux dimensions (2D) qui comprennent les films minces, les structures lamellaires, les puits quantiques, les super-réseaux et plus récemment le graphène,
- les systèmes à une dimension (1D) tels que les « fils quantiques », et
- les systèmes à zéro dimension (0D) tels que les clusters ou les boîtes quantiques autrement appelées quantum dots.

CHAPITRE 1 – CONTEXTE ET ETAT DE L'ART SUR LES NANOCRISTAUX DE SEMICONDUCTEURS

Ces objets de différentes dimensionnalités présenteront des propriétés électroniques et optiques variables. Les différences de propriétés électroniques observées entre les objets massifs et de faibles dimensions viennent de leurs différences de densités d'états. En passant d'un système à trois dimensions à un système à deux dimensions, la densité d'état $N(E)$ passe d'une dépendance continue $N(E)$ proportionnelle à $E^{1/2}$ à une dépendance en escalier. Dans un quantum dot, les niveaux d'états sont discrets comme dans un atome ; d'où l'appellation « atomes artificiels ». La figure 1.3 représente schématiquement, les quatre systèmes à trois, deux, une et zéro dimensions, ainsi que les densités d'états électroniques associées.

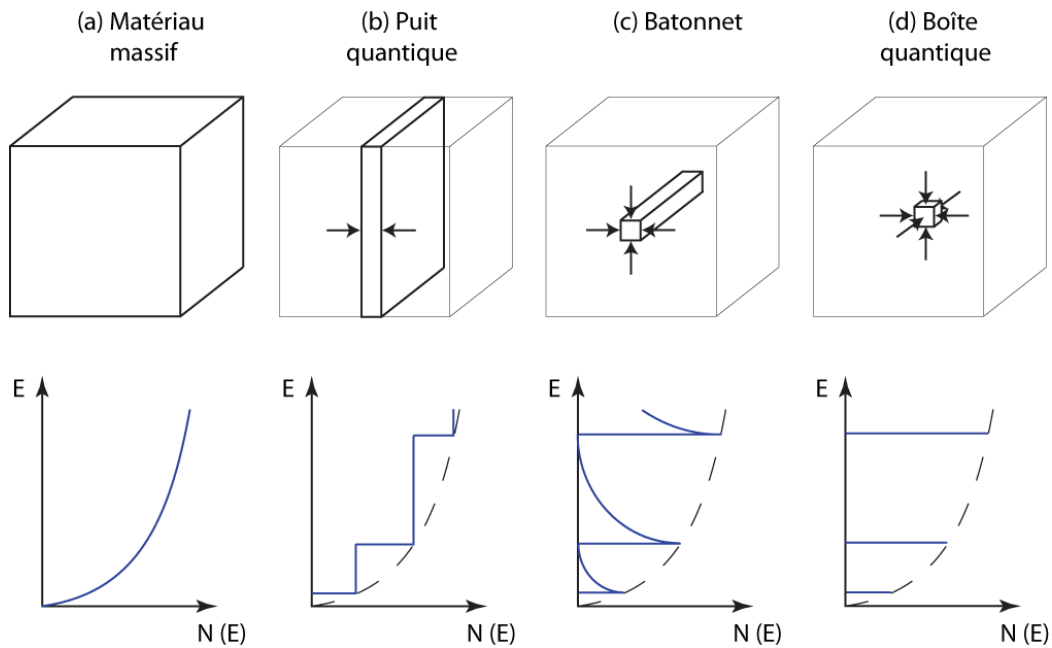


Figure 1.3 : Représentation des différentes possibilités de confinement dans un semiconducteur et de la densité associée d'états électroniques (a) Schéma d'une semiconducteur massif représenté par une boîte quantique de grandes dimensions (b) Puits quantique : confinement suivant l'épaisseur (c) Bâtonnet ou fil quantique : confinement suivant l'épaisseur et la largeur et (d) Boîte quantique : confinement suivant les trois directions de l'espace.

Connaissant les allures des densités d'énergie pour les différents matériaux confinés nous présentons ensuite un modèle permettant de revenir aux états d'énergie et aux fonctions d'onde pour les puits quantiques (confinement 1D) et les quantum dots (confinement 3D).

1.1.3.3.2. Le cas du puits quantique : confinement une dimension

Dans ce modèle, le puits quantique est supposé infini, le confinement électronique est donc limité à une seule dimension : l'épaisseur du puits. Notons que le concept de puits quantique a été introduit par Esaki et Tsu en 1970^[27]. Les puits quantiques sont fabriqués par épitaxie grâce à deux voies de synthèses différentes qui sont la MBE (Molecular Beam Epitaxy) et la MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) aussi appelée MOVPE (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy). La MBE a été inventée dans les années

60 au Bell Lab par J. R. Arthur et Alfred Y. Cho^[28, 29], alors que la MOCVD date des années 90.

Dans un puits quantique, les particules sont libres de se déplacer dans les dimensions x, y et sont confinées selon z . Ainsi la fonction d'onde peut s'écrire :

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x, y)\phi(z) \quad (1.3)$$

Et il est possible de résoudre séparément $\psi(x, y)$ et $\phi(z)$. Les états du système sont décrits par deux paramètres : le vecteur d'onde k qui rend compte du libre mouvement dans le plan (xy) et le nombre quantique n qui indique les niveaux d'énergie pour la direction z . Ainsi l'énergie est la somme des deux énergies suivant z et le plan (xy) :

$$E^{total}(n, k) = E_n + E(k) \quad (1.4)$$

Où E_n est l'énergie du $n^{\text{ième}}$ niveau.

Le mouvement de la particule étant libre dans le plan (xy), la fonction d'onde $\psi(x, y)$ peut s'écrire sous la forme d'une onde plane de la forme :

$$\psi_k(x, y) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{ik \cdot r} \quad (1.5)$$

Où k est le vecteur d'onde de la particule et A une constante de normalisation. Et par conséquent, l'énergie cinétique est déterminée par l'approximation des masses effectives et a pour expression :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.6)$$

Ainsi l'énergie du $n^{\text{ième}}$ niveau quantique est :

$$E^{total}(n, k) = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (1.7)$$

Dans le plus simple des cas, on étudie le cas d'un puits quantique de profondeur infini. Le puits est alors défini de la façon suivante, pour z compris entre $-d/2$ et $d/2$, le potentiel est nul et pour des z inférieurs à $-d/2$ ou supérieurs à $d/2$, il est infini. Ainsi l'équation de Schrödinger dans le puits se note :

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} = E \phi(z) \quad (1.8)$$

En imposant les fonctions d'ondes nulles aux interfaces, il est possible d'en déduire les fonctions d'onde associées aux énergies :

$$\phi(z) = \sqrt{\frac{2}{d}} \sin\left(\frac{\pi n z}{d}\right) \quad (1.9)$$

1.1.3.3.3. Le cas d'une boîte quantique : Confinement trois dimensions

Comme indiqué sur la figure 1.4, dans les structures de type quantum dots, les états d'énergies sont discrets.

Si l'on considère une particule de masse m_0 dans un puits de potentiel sphérique de rayon a , les niveaux d'énergie de la particule seront les valeurs propres de l'Hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(r) \quad \text{Avec } V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \quad (1.10)$$

CHAPITRE 1 – CONTEXTE ET ETAT DE L'ART SUR LES NANOCRISTAUX DE SEMICONDUCTEURS

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont alors les fonctions d'onde (fonctions propres) suivantes :

$$\Phi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = C \frac{j_l(k_{n,l}r)Y_l^m(\theta, \phi)}{r} \quad (1.11)$$

Où n , l et m sont trois nombres quantiques, C une constante de normalisation, $j_l(k_{n,l}r)$ la fonction de Bessel d'ordre l , $Y_l^m(\theta, \phi)$ un harmonique sphérique et $k_{n,l} = \frac{\chi_{n,l}}{a}$; avec $\chi_{n,l}$ représente les racines de la fonction de Bessel sphérique d'ordre l .

Les énergies (valeurs propres) de la particule sont alors données par :

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_0 a^2} \quad (1.12)$$

Notons que cette énergie varie en $1/a^2$ et est donc fortement dépendante de la taille de la sphère. La sphéricité de la particule permet une analogie avec le cas d'un atome et les fonctions propres sont simplement des orbitales atomiques indexées par les valeurs des nombres quantiques n (1,2,3,...), l (s,p,d,...) et m . L'énergie, quant à elle peut être assimilée à l'énergie cinétique d'une particule libre, au coefficient $k_{n,l}$ près qui rend compte des conditions aux limites.

Ce modèle qui considère une sphère vide semble éloigné de ce que nous étudions, à savoir des nanocristaux de semiconducteurs. Cependant, quelques approximations permettent de s'affranchir du problème.

En effet, les formes des bandes de conduction et de valence peuvent être approximées avec l'approximation des masses effectives, elles sont paraboliques au voisinage de $k=0$. Suivant le théorème de Bloch, une fonction d'onde dans un cristal peut se noter :

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = u_{nk}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.13)$$

Où u_{nk} est une fonction dont la périodicité est le paramètre de maille du cristal et les fonctions d'onde sont indexées par la bande n et le vecteur d'onde k . L'énergie de ces fonctions d'onde est décrite dans un diagramme de bande représentant E en fonction de k . Bien que ces diagrammes de bandes soient difficiles à calculer, dans le cadre de l'approximation des masses effectives, les bandes ont une forme parabolique au voisinage de $k=0$. Ainsi l'énergie des bandes de valence v et de conduction c sont de la forme :

$$E_k^c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}^c} + E_g \quad \text{et} \quad E_k^v = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}^v} \quad (1.14)$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite et les énergies sont données à partir du haut de la bande de valence.

1.1.3.4. Vers une structure de bande un peu plus complexe

Au cours de ma thèse je n'ai travaillé que sur des semiconducteurs dits II-VI. Ce sont des matériaux constitués d'un élément provenant de la colonne II (cadmium Cd, zinc Zn,...) de la classification périodique des éléments possédant deux électrons de valence sur une orbitale s et d'un élément provenant de la colonne VI (soufre S, sélénium Se, tellure Te,...) qui en possède six, deux sur une orbitale s et quatre sur une orbitale p . C'est ainsi que la bande de conduction du CdSe massif est essentiellement constituée d'orbitales s deux fois dégénérées antiliantes du cadmium, alors que la bande de valence d'orbitales p du sélénium est six fois dégénérée.

Cette dégénérescence est partiellement levée en $k=0$ grâce au couplage spin-orbite qui introduit un nouveau nombre quantique : le moment angulaire J . Ce dernier peut prendre les valeurs $1/2$ ou $3/2$ auxquelles correspondent deux bandes séparées en $k=0$; l'une est quatre fois dégénérée ($J=3/2$), alors que l'autre est deux fois dégénérée. Pour des valeurs de k différentes de 0, la première bande se dédouble pour donner naissance à deux nouvelles bandes de courbures différentes, celle de plus faible courbure est dite bande de trou lourd « hh heavy hole » ($J_z=\pm 3/2$), et celle de plus grande courbure est dite de trou léger « lh light hole » ($J_z=\pm 1/2$).

Notons que la valeur du couplage spin-orbite est très importante dans le cas du CdSe de l'ordre de $0,41 \text{ eV}^{[18]}$, alors qu'elle est beaucoup plus faible pour le CdS : autour de $0,062 \text{ eV}^{[30]}$.

Ces trous lourds et trous légers présenteront des masses effectives différentes. Dans l'approximation du potentiel parabolique, l'énergie d'une bande i au voisinage de $k=0$ est :

$$E_i(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^*} \quad (1.15)$$

Où $\hbar$ est la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$) et m_i^* la masse effective de la particule définie par rapport à celle de l'électron ($m_i^* = A m_e$).

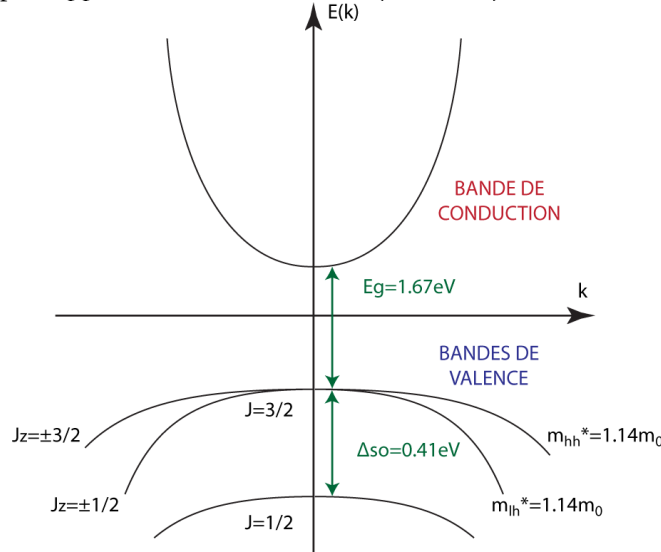


Figure 1.4 : Représentation de la structure de bande de CdSe massif, en ne tenant compte que des niveaux s et p.

La figure 1.4 représente la structure de bande de CdSe massif en tenant compte de la levée de dégénérescence grâce au couplage spin-orbite, dans l'approximation des masses effectives.

1.1.4. Propriétés optiques

Comme nous venons de le voir, dans les quantum dots, les niveaux d'énergies discrets dépendent de la taille des nanoparticules. Dans certaines conditions, des transitions entre ces états sont possibles, et il en résulte des propriétés optiques intéressantes.

1.1.4.1. Probabilité de transitions optiques

La probabilité pour qu'il y ait une transition optique d'un état fondamental $|0\rangle$ vers un état excité $|\Psi_{ehp}\rangle$, créant ainsi une paire électron(e)-trou(h), est donnée par la matrice élément dipolaire :

$$P = \left| \langle \Psi_{ehp} | \vec{e} \cdot \hat{p} | 0 \rangle \right|^2 \quad (1.16)$$

Où $\vec{e}$ est le vecteur polarisation de la lumière et $\hat{p}$ l'opérateur moment. En régime de confinement fort, où les porteurs de charge sont traités séparément, l'équation précédente est modifiée et se note :

$$P = \left| \langle \Psi_e | \vec{e} \cdot \hat{p} | \Psi_h \rangle \right|^2 \quad (1.17)$$

Avec Ψ_e et Ψ_h , les fonctions d'onde de l'électron et du trou, qui peuvent se noter :

$$\Psi_e(\vec{r}) = u_c(\vec{r})f_e(\vec{r}) \text{ et } \Psi_h(\vec{r}) = u_v(\vec{r})f_h(\vec{r}) \quad (1.18)$$

Où f_e et f_h sont respectivement les fonctions enveloppes de l'électron et du trou dans la nanoparticule, et u_c et u_v les fonctions périodiques de Bloch dans les bandes de conduction et de valence. Or, les fonctions enveloppes varient peu avec $\vec{r}$, et on peut donc considérer que l'opérateur $\hat{p}$ n'agit que sur la partie périodique de la fonction d'onde. Ainsi l'équation se note :

$$P = \left| \langle u_c | \vec{e} \cdot \hat{p} | u_v \rangle \right|^2 \left| \langle f_e | f_h \rangle \right|^2 \quad (1.19)$$

Or les fonctions enveloppes sont orthonormées et par conséquent, les transitions sont autorisées pour $\Delta n=0$ et $\Delta L=0$.

1.1.4.2. Absorption

Ainsi d'après le paragraphe précédent, l'absorption dans un semiconducteur reflète ses niveaux d'énergies qui peuvent être, soit discrets comme dans le cas de nanocristaux, soit continus comme dans le cas de puits quantiques.

1.1.4.2.1. Dans un puits quantique

L'allure du spectre d'absorption théorique d'un puits quantique est représentée sur la figure 1.5 (c)^[31].

Il faut donc s'attendre à obtenir un spectre présentant des marches, mais ce dernier est compliqué par des effets excitoniques qui donnent lieu à un pic intense en absorption au bord de chaque marche. En effet, un exciton est une paire électron-trou existant grâce à l'attraction coulombienne. Une transition optique peut être considérée comme la création d'une paire électron-trou, l'attraction de Coulomb augmente le taux d'absorption parce qu'il augmente la probabilité de former une paire électron-trou. D'où le fait que nous observons des pics à l'énergie de résonance correspondant à la formation de l'exciton. Dans un puits quantique la valeur de cette énergie de coulomb est beaucoup plus importante que dans le matériau massif, en effet l'électron et le trou se trouvent confinés. Ils sont donc plus proches l'un de l'autre que s'ils avaient été dans un massif, augmentant ainsi le potentiel attractif. Il peut être montré théoriquement que la force de Coulomb est quatre fois plus importante dans un puits quantique que dans un matériau massif. Dans un

puits quantique, l'énergie de liaison E_x de l'exciton est donnée dans l'approximation des bandes paraboliques par : $E_x = 4R_x$ [32].

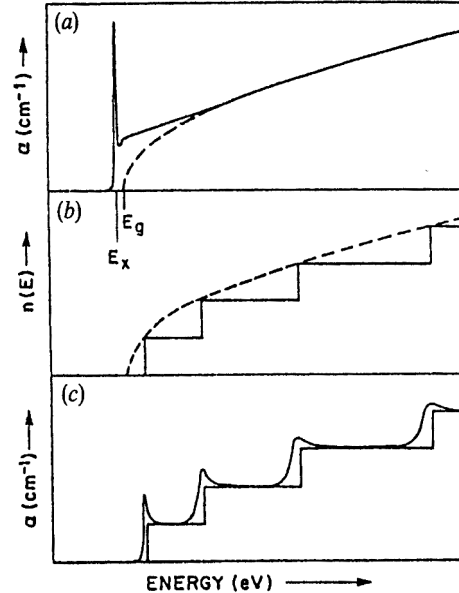


Figure 1.5 : Représentation idéale des coefficients d'absorption et de la densité optique d'un semiconducteur tel que GaAs : (a) Spectre d'absorption d'un massif incluant l'effet de l'exciton E_x et la densité d'état de la bande de conduction à partir de E_g la largeur de bande interdite du massif (- -), (b) Densité d'états d'un film 2D (marches) et du massif (- -) et (c) Spectre d'absorption schématisé d'un film 2D pour les transitions entre les bandes de valence et de conduction avec ou sans l'effet de l'exciton.

1.1.4.2.2. Dans un quantum dot

Le spectre d'absorption d'un quantum dot va être légèrement modifié par rapport à celui d'un puits quantique car les niveaux d'énergie dans une particule confinée à trois dimensions sont discrets. Nous observons aussi des pics excitoniques mais dont la largeur est induite par les couplages avec les phonons et par le fait que les spectres sont effectués sur un ensemble de nanoparticules présentant une dispersion en taille. La densité d'état aux énergies élevées augmente beaucoup, c'est pourquoi aux faibles longueurs d'onde, on observe pour ainsi dire un continuum. Pour effectuer un spectre d'émission, les nanoparticules seront excitées avec des faibles longueurs d'onde, typiquement 350 nm.

La figure 1.7 présente les spectres d'absorption (gris foncé), d'émission (noir) et d'excitation (gris clair) pour des nanoparticules de CdSe de trois tailles différentes. Les spectres du bas sont obtenus pour les particules les plus petites.

Sur les spectres d'absorption de la figure 1.6, on distingue trois excitons correspondant, pour le premier et le deuxième, aux transitions électron-trou lourd et électron-trou léger.

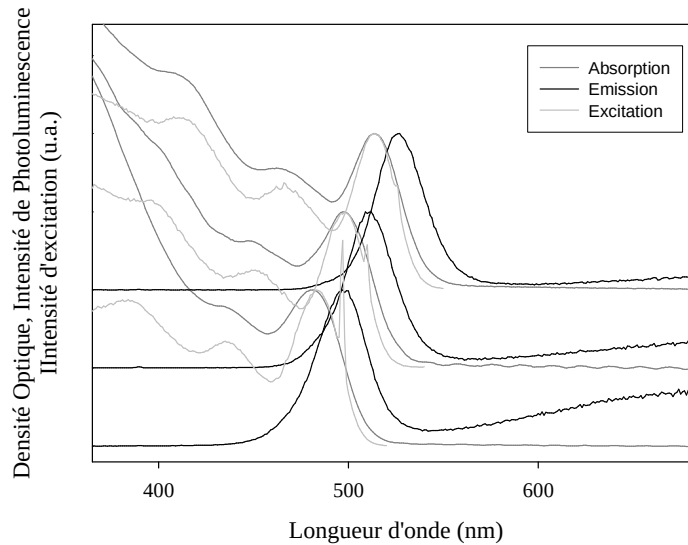


Figure 1.6 : Spectres d’absorption, d’émission et d’excitation de 3 populations de nanoparticules de CdSe de tailles croissantes de bas en haut. Les spectres ont été décalés suivant les axes des ordonnées pour une meilleure visibilité.

1.1.4.3. La fluorescence

Une fois que la nanoparticule a absorbé un photon d’énergie supérieure à celle de la bande interdite, il y a création d’une paire électron-trou. L’électron et le trou se dés excitent l’un et l’autre très rapidement pour atteindre les bords de bandes de conduction et de valence. La paire électron-trou va ensuite se dés exciter par plusieurs moyens possibles :

- une émission radiative des bords de bandes, autrement appelée « band edge ». C’est cette émission qui rend les quantum dots si intéressants.

Sur les spectres d’émission, elle se caractérise par un pic intense dont l’énergie est liée à la taille des nanocristaux et dont la largeur à mi-hauteur est caractéristique de la dispersion en taille des nanocristaux. Ainsi pour des quantum dots de CdSe, si l’émission varie de 450 nm à 600 nm, le diamètre des quantum dots varie entre 2 et 5 nm. Pour des largeurs à mi-hauteur de pic d’émission comprises entre 25 nm et 30 nm, les nanoparticules peuvent être supposées monodisperses. Par ailleurs, il existe le plus souvent un décalage vers le rouge d’une dizaine de nanomètres du maximum du pic d’émission par rapport au maximum d’absorption du premier pic excitonique, c’est le décalage de Stokes. Il viendrait de la structure fine du premier exciton^[33], pour laquelle l’exciton de plus basse énergie est un « dark exciton » de recombinaison interdite. Ce décalage est d’autant plus important que les nanoparticules sont petites^[34]. Notons que dans le cas des puits quantiques, il n’y a pour ainsi dire pas de décalage de Stokes.

L’émission est aussi caractérisée par un temps de vie qui varie suivant la forme et la structure des nanocristaux. Des quantum dots de CdSe vont typiquement avoir un temps de vie de l’ordre de la vingtaine de nanosecondes, alors qu’il sera inférieur à la dizaine de nanosecondes pour des plaquettes de CdSe.

- une émission radiative faisant intervenir des niveaux intermédiaires, autrement appelée émission du « deep trap ».

Sur les spectres d'émission, elle se caractérise par un pic large à une énergie plus faible que celle du pic d'émission de bord de bande. Ce type d'émission est dû à des pièges de surface qui créent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Ils apparaissent le plus souvent sur des petits nanocristaux dont le rapport surface sur volume est important et dont la surface n'est pas bien passivée. Sur la figure 1.6, on observe une diminution du « deep trap » avec l'augmentation du diamètre des nanoparticules. Par exemple, des CdS présentent le plus souvent une émission parasite due au « deep-trap », qui peut être supprimée grâce à la croissance d'une coque de ZnS par-dessus.

- Enfin il peut y avoir des recombinaisons non radiatives.

On cherche tant que possible à éviter ces phénomènes qui peuvent faire intervenir des sites de surfaces, des défauts ou des liaisons pendantes. Plus ils sont nombreux, plus le rendement quantique est faible. Le rendement quantique étant le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photon absorbés.

1.2. Historique des synthèses

1.2.1. Les quantum dots

Comme je l'ai dit dans le paragraphe 1.1.3.2, l'effet de confinement électronique a été observé pour la première fois en 1981 par le groupe d'Ekimov^[26] en Russie sur des nanocristaux de CuCl dans une matrice de verre. Mais il travaillait aussi sur des cristaux de CdS et ZnS^[35] dans des matrices de verre silicaté. La fabrication consiste en la germination à haute température des cristaux, puis en leur croissance grâce à un recuit. Il est ainsi possible d'obtenir des particules dispersées, relativement monodisperses et cristallines dans une matrice. Les études théoriques des particules ainsi synthétisées ont été faites par Efros très rapidement après à partir de 1982^[2, 36].

En parallèle de ces recherches, les équipes de Grätzel^[37, 38] en Suisse à l'Institut de Chimie Physique de l'Ecole Polytechnique de Lausanne et Henglein^[39, 40] en Allemagne à l'Institut Hahn-Meitner de Berlin synthétisèrent des particules de semiconducteurs colloïdales en milieu aqueux. Typiquement les particules sont synthétisées en faisant réagir du nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ou du cadmium perchlorate $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ avec du sulfure d'hydrogène H_2S ou du sulfure de sodium Na_2S . Les particules font typiquement entre 4 et 8 nm de diamètre et sont amorphes. C'est l'équipe de Louis Brus au Bell Labs qui s'intéressa en 1983^[3, 4] à la caractérisation et à la compréhension des propriétés de ces nanoparticules.

Enfin, c'est en 1993 que fut publié l'article^[6], qui fait maintenant référence, sur la synthèse de nanocristaux de CdS, CdSe et CdTe, permettant l'obtention de nanoparticules monodisperses et cristallines. Elle consistait en l'injection à 300°C, d'un mélange de sélénium, de $\text{Cd}(\text{Me})_2$ et de TOP (TriOctylPhosphine), dans un ballon contenant de la TOPO (« TriOctylPhosphine Oxyde »). L'injection à chaud d'une grosse quantité de précurseurs fait chuter la température et permet ainsi la croissance des nanocristaux dont la nucléation a été initiée à chaud. Le précurseur de cadmium utilisé dans ce cas est très réactif, pyrophorique et toxique et ne peut-être conservé que dans une boîte à gants.

Depuis cette date, les synthèses de nanocristaux en milieux colloïdaux connaissent de nombreuses modifications, permettant ainsi la croissance de nanoparticules avec des précurseurs moins toxiques, dans des solvants non coordinants tels que l'octadécène^[41, 42] liquide à température ambiante. En effet, la TOPO et la TOP présentent des impuretés qui

peuvent avoir des conséquences importantes sur les nanocristaux synthétisés, par exemple le passage de nanocristaux sphériques à des nanocristaux sous forme de bâtonnets.

Aujourd'hui, les précurseurs métalliques utilisés sont très majoritairement des précurseurs de phosphonates^[41, 43] et de carboxylates^[44], qui ont été introduits au début des années 2000.

Dans le cadre de la synthèse de certaines structures cœur/coque et de quantum dots dopés^[45, 46], certains auteurs utilisent des précurseurs moléculaires servant à la fois de précurseurs pour le cation et l'anion.

Je retiendrai, pour ma part, la synthèse de nanocristaux en une seule étape sans injections de précurseurs, mise au point par le groupe de Cao en 2004^[47, 48]. En effet, la majorité des synthèses que j'ai effectuées étaient dérivées de ces dernières.

1.2.2. Les systèmes cœur/coque : intérêts et difficultés

1.2.2.1. Intérêts

Très rapidement après les premières synthèses de nanocristaux semiconducteurs, en 1996, le groupe de Philippe Guyot-Sionnest à l'Institut James Franck de l'Université de Chicago réussit la croissance d'une coque de ZnS sur un cœur de CdSe^[8]. Cette coque a eu pour conséquences :

- une augmentation du rendement quantique d'un facteur 5, passant de 10% pour les CdSe à 50% pour les CdSe/ZnS

L'augmentation du rendement quantique s'explique par le fait qu'une croissance cristalline de ZnS sur CdSe permet de passiver les sites de surface non radiatifs de CdSe. Par ailleurs, la largeur de bande interdite de ZnS est plus grande que celle de CdSe, et d'après les alignements de bandes, la densité de probabilité de présence des porteurs de charge en surface des nanocristaux est diminuée. La structure cœur/coque peut être modélisée par une boîte quantique de potentiel infini confinant au mieux l'électron et le trou.

- une forte augmentation de la stabilité de la fluorescence (échange de ligands et photo-oxydation).

Les propriétés optiques des nanocristaux sont plus stables et moins sensibles aux échanges de ligands et au passage en milieu aqueux. La meilleure résistance à la photo-oxydation est la conséquence de deux choses. La croissance permet un confinement des porteurs de charges dans le cœur de CdSe : ils ont moins accès à la surface de la nanoparticule constituée de zinc et de soufre, réduisant ainsi les phénomènes de photo-oxydation. Et le soufre a un potentiel redox inférieur à celui du sélénium, ce qui réduit aussi les sites d'oxydation de surface.

En fonction des matériaux utilisés on peut fabriquer plusieurs types de systèmes^[49] cœur/coques qui peuvent être de type I (Figure 1.7 (a)), dans lesquels la bande interdite de la coque encadre celle du cœur, confinant ainsi l'exciton dans le cœur. C'est par exemple le cas de CdS/ZnS. Dans les quantum dots de type II (Figure 1.7 (b)), les bandes de conduction et de valence de la coque sont chacune en dessous ou au dessus de celles du cœur. Dans de telles structures, l'une des charges est confinée dans le cœur, alors que l'autre est dans la coque. Il est ainsi possible d'obtenir des nanoparticules dont la longueur d'onde d'émission est fortement décalée par rapport aux bandes interdites du cœur et de la coque. C'est par exemple le cas des CdTe/CdSe^[49] qui émettent dans le proche infrarouge et qui trouvent donc des applications dans le domaine biomédical.

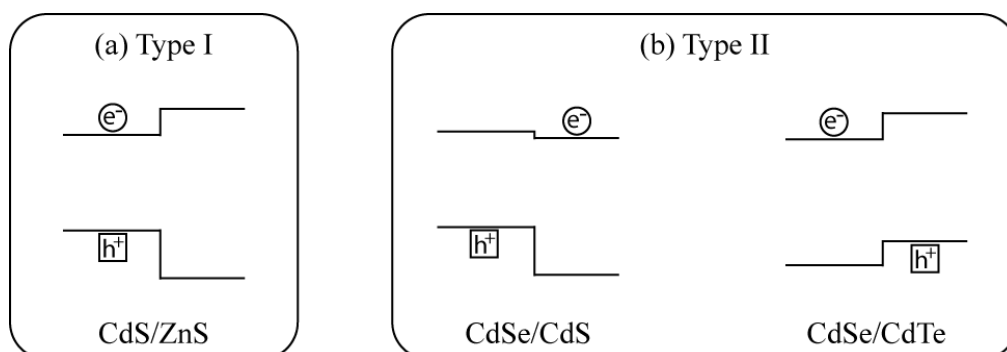


Figure 1.7 : Cœur/coque (a) de type I où l'électron et le trou sont confinés dans le cœur (par exemple CdS/ZnS) et (b) de type II où le trou (resp. l'électron) est confiné dans le cœur et l'électron (resp. le trou) est confiné dans la coque (par exemple CdSe/CdS (resp. CdSe/CdTe))

Nous pouvons aussi noter les cas de nanoparticules cœur/coque de CdSe/CdS synthétisées au laboratoire qui ont la particularité de ne pas clignoter et dont la croissance de la coque induit une augmentation du temps de vie radiatif. Les propriétés obtenues sont d'autant meilleures que les coques sont épaisses, dans la limite de la création d'un défaut.

Ainsi l'intérêt pour les systèmes cœur/coque ne décroît pas depuis 1996 et certains synthétisent même des nanocristaux multifonctionnels, par exemple des cœur/coque Co/CdSe à la fois magnétiques et fluorescents^[50].

1.2.2.2. Les difficultés

Les matériaux de cœurs et de coques n'ont jamais le même paramètre de maille. Cette différence, lorsqu'elle est trop importante, induit des contraintes telles qu'elles peuvent générer des défauts dans la coque. Ces défauts créés, les propriétés des nanocristaux s'en trouvent bien entendu altérées.

Par exemple le ZnS, qui présente une grande bande interdite, reste sûrement le meilleur candidat pour synthétiser des nanocristaux de type I. Mais, si l'on prend un cœur de CdSe, la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux est de l'ordre de 11% et il n'est pas possible de faire croître plus de deux monocouches avant de créer un défaut^[51]. Pour remédier à ce problème deux solutions ont été proposées :

- L'adaptation du paramètre de maille. C'est-à-dire fabriquer des objets multicoques, en intercalant entre le cœur et le matériau de coque externe, une ou plusieurs couches de matériaux présentant des paramètres de mailles intermédiaires. Ainsi ont été synthétisés des CdSe/CdS/ZnS^[52, 53]
- L'utilisation de gradients d'alliages pour passer continûment d'un cœur CdS vers une coque épaisse de ZnS. Au laboratoire, Clémentine Javaux travaille sur des gradients d'alliages CdS_xSe_{1-x} avec x variant de 1 à 0. Elle devrait, ainsi, pouvoir revenir aux propriétés de non clignotement mises en valeur par l'équipe de Krauss^[54] en 2009 pour des gradients d'alliage $CdSe_xZnSe_{1-x}$.

La différence de paramètre de maille entre deux matériaux est en particulier utilisée lors de la croissance épitaxiée de quantum dots. Les contraintes induites par la différence de paramètres de maille relaxent en formant des îlots (Figure 1.8).

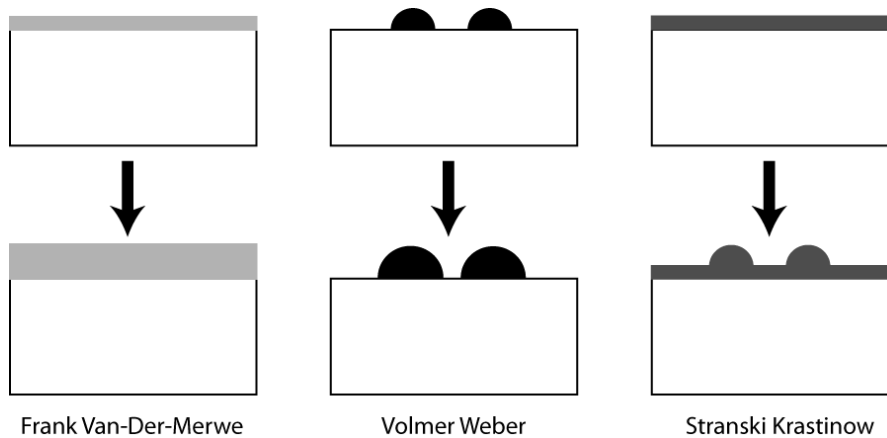


Figure 1.8 : Schéma de trois modes de croissance possibles : Frank-van der Merwe, Volmer-Weber, et Stranski-Krastinow.

Pour les quantum dots colloïdaux, il faut éviter tant que possible la formation de ces défauts à l'origine de l'altération de certaines propriétés optiques.

1.2.3. D'autres formes de nanocristaux

1.2.3.1. Les magic sized clusters

Dans le paragraphe 1.2.2., j'ai présenté les quantum dots classiques « sphériques ». Mais, parmi les objets sphériques autres que les quantum dots « classiques », je peux citer les « magic sized cluster ». On appelle « magic sized cluster », une nanoparticule thermodynamiquement stable qui présente un nombre d'atomes très bien défini.

En 1984, les premières structures « cages » à base de carbone sont fabriquées^[55, 56], elles comportaient 40, 50, 60,... atomes de carbones et étaient nommées les fullerènes. Très rapidement, il fut possible de fabriquer d'autres structures « cages » avec des métaux encapsulant des clusters de silicium, ou bien des structures « cage » de nitrure de bore BN^[57-59].

C'est finalement en 1998 que furent synthétisés les premiers « magic sized clusters » de CdSe^[60], ensuite caractérisés par Kawazoe^[61] en 2000. Ces nano-objets présentent une structure atomique ordonnée mais non cristalline dans le sens « zinc blende » ou « wurtzite ». La technique de synthèse utilisée est celle de la micelle inverse. Cette conformation stable, est semble-t-il due à une minimalisation des liaisons pendantes en surface. Les objets alors produits font entre 1,3 nm de diamètre pour des (CdSe)₁₃ et 1,7 nm de diamètre pour des (CdSe)₃₄. Leur conformation est sûrement très dépendante des ligands de surface qui peuvent induire des contraintes et donc des déplacements d'atomes. Ces nanoparticules sont principalement caractérisées par absorption et spectrométrie de masse et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Ces objets n'émettent que peu et il est donc rare d'avoir des spectres d'excitation qui donneraient pourtant beaucoup d'informations.

Ces nanoparticules nous ont beaucoup intéressés pour deux raisons :

- En parallèle de mes résultats sur les nanoplaquettes, une équipe canadienne a publié plusieurs papiers présentant des nanoparticules aux propriétés optiques identiques aux nanoplaquettes, mais en interprétant celles-ci comme des « magic sized clusters ». Nous y reviendrons dans les chapitres 3 et 4.

- Il semblerait que la croissance des nanoplaquettes se fasse par le passage par un type de germes très monodisperses mais peu stables dont les propriétés sont proches de celles des « magic sized cluster ».

1.2.3.2. Les nanofils et bâtonnets

Le défi suivant les premières synthèses de nanoparticules colloïdales était le contrôle de la taille et de la forme de ces nanoparticules. En effet, ces deux paramètres ont une grande influence sur les propriétés électriques et optiques^[62] des matériaux. Pour obtenir des objets anisotropes, la première technique fut l'utilisation d'un substrat favorisant la croissance suivant un axe cristallographique préférentiel. C'est ce qu'utilise la MBE (Molecular Beam Epitaxy), permettant ainsi la croissance de films plans ou celle de pyramides induites par des contraintes à l'interface substrat/cristallite.

La synthèse de nanostructures à une seule dimension 1D a commencé au début des années 90, avec les nanotubes de carbone alors obtenus grâce à un plasma de carbone haute température^[63-65]. La formation de ces objets vient de la liaison spécifique sp^2 que peut former le carbone, donnant lieu à une structure plane hexagonale. Ce mécanisme de croissance peut être, par ailleurs, catalysé par l'ajout d'un métal^[66]. Parmi les autres méthodes que l'on peut citer, il y a celle utilisant un moule, par exemple une zéolite présentant des pores cylindriques dans lesquels aura lieu la croissance des matériaux^[67-69]. Les nanotubes de carbones peuvent même être, ensuite, transformés en carbure ou nitrure^[69]. Ces méthodes, bien qu'assez simples à mettre en place présentent certaines limites telles que la polycristallinité et des diamètres de nanoparticules souvent supérieurs aux tailles nécessaires à l'observation des effets de confinement. C'est donc en 1998 que l'équipe de Lieber^[70] a mis en point un nouveau type de synthèse basé sur un équilibre liquide-solide : un cluster de catalyseur liquide (dont la taille déterminera le diamètre du nanofil formé) sur lequel croît un nanofil solide. La croissance se situe à l'interface catalyseur-nanofil.

C'est très rapidement, après en 2000, que l'équipe d'Alivisatos^[71, 72] synthétisa les premiers nanobâtonnets de semiconducteurs II-VI. Ils synthétisèrent des bâtonnets de CdSe en structure wurtzite, structure qui présente déjà l'avantage d'être anisotrope puisque les axes a , b et c ne sont pas équivalents. Il n'est d'ailleurs pas rare d'observer des nanoparticules wurtzite oblates plutôt que sphériques. Dans la partie précédente j'ai décrit le processus de croissance des nanoparticules sphériques qui consiste en une nucléation rapide, suivie d'une croissance lente. Ces nanoparticules isotropes sont thermodynamiquement favorisées car leur énergie de surface est minimisée. Ainsi synthétiser des nanoparticules anisotropes en solutions telles que des bâtonnets, des fils ou des plaquettes est envisageable, mais en favorisant la croissance cinétique plutôt que la croissance thermodynamique.

Pour favoriser une croissance cinétique au lieu d'une croissance thermodynamique, deux méthodes peuvent être utilisées :

- Soit en maintenant la concentration en monomères dans le ballon élevée.
- Soit en utilisant des mélanges de ligands.

En effet, lorsque la quantité en monomères est suffisante, soit à une concentration en monomères supérieure à la solubilité des particules en solution, la dissolution des nanoparticules est minimisée et toutes les particules peuvent grossir. Ainsi, la différence de réactivité entre deux faces cristallines va très fortement influencer la forme de la particule

finale. Cela est particulièrement vrai quand la structure cristalline est anisotrope. En wurtzite, par exemple, l'axe préférentiel de croissance est l'axe c .

En général, plus la concentration initiale en monomère est importante, plus les bâtonnets synthétisés seront longs. La croissance pouvant encore être favorisée par des réinjections successives. Enfin, un choix judicieux de ligand peut favoriser la croissance suivant certaines facettes et donc la croissance anisotrope. C'est ainsi qu'Alivisatos a utilisé un mélange TOPO/acide phosphonique. Les acides phosphoniques se lient fortement aux atomes de cadmium, et il semblerait que ces acides bloquent la croissance suivant les facettes (001), et/ou qu'ils favorisent la croissance sur la face $(00\bar{1})$ en interagissant avec les sites de surface métalliques. En structure wurtzite, il n'existe pas de miroir perpendiculaire à l'axe c , par conséquent les faces (001) et $(00\bar{1})$ ne sont pas équivalentes. Les atomes de cadmium d'une facette (001) ne peuvent former qu'une seule liaison alors que ceux d'une facette $(00\bar{1})$ peuvent en former trois.

Dans de tels objets, le confinement électronique peut donc être limité à seulement deux dimensions : le diamètre du nanofil.

En utilisant des synthèses dérivées de celles permettant la croissance de nanofils, il est possible de synthétiser des nanoparticules tétrapodes, flèches ou épines de pin.

1.2.3.3. Les rubans et plaquettes

Beaucoup plus récemment, les premières nanoparticules colloïdales sous formes de plaquettes ont été synthétisées. C'est en effet à partir de 2002^[73] que le premier papier relatant la formation de nano-disques de métaux colloïdaux fut publié. S'en suivirent quelques papiers sur des nanoplaquettes d'oxydes de lanthanides^[74] tels que Eu_2O_3 et CeO_2 , et de sulfures tels que Cu_2S ^[75] ou NiS ^[76].

Enfin, c'est en 2006 que les premiers nano-rubans de semiconducteur CdSe ont été synthétisés par l'équipe de Taeghwan Hyeon^[77]. Ils présentent des nano-rubans de 1,4 nm d'épaisseur et d'environ 1 μm de long. La réaction est effectuée à basse température (inférieure à 100°C) et fait réagir un acide de Lewis précurseur de cadmium avec une base de Lewis, le selenocarbonate. Les nanorubans ainsi synthétisés présentent une structure wurtzite, émettent à 451 nm avec une largeur à mi hauteur du pic d'émission de 11 nm et deux pics excitoniques en absorption, respectivement à 449 nm et 423 nm. Ces nanoparticules présentent donc des propriétés proches de celles de puits quantiques. En parallèle, l'équipe de Xiaogang Peng a synthétisé des fils quantiques de CdSe ^[78], en faisant réagir du cadmium(acétate)₂ et de la sélénurée en présence d'amine pour des températures comprises entre 100°C et 180°C. Il semblerait qu'une des étapes intermédiaire soit des nanoparticules présentant des spectres d'absorption proches de ceux présentés par Hayon. Les images de TEM ne permettent pas, par contre, de réellement voir si ce sont des fils ou des rubans. Nous sommes d'autant plus critiques que récemment en 2009, William Buhro a publié un papier relatant les propriétés des nano-rubans^[79] dont la synthèse est extrêmement proche de celle de Peng et présentant des propriétés optiques identiques à celles présentées par Hyeon en 2006.

Nous avons publié en 2008^[80] une communication sur la synthèse de nanoplaquettes dont les épaisseurs sont contrôlées à la monocouche atomique. Ce résultat, qui est le principal de ma thèse, sera traité dans les chapitres trois, quatre et cinq. Nous avons donc été la deuxième équipe à publier des travaux sur la synthèse de puits quantiques en milieu colloïdal. Les nanoparticules que nous synthétisons présentent, contrairement à celles de Hyeon et Buhro, une structure zinc blende. Nous sommes donc, aujourd'hui, trois équipes à publier des articles sur la synthèse de nanoparticules dont les propriétés se rapprochent de celles de puits quantiques.

Très peu de temps avant que nous publiions nos travaux, l'équipe de Kiu Yu au Canada a publié un article intitulé « Multiple Families of Magic-Sized CdSe Nanocrystals with Strong Bandgap Photoluminescence via Noninjection One-Pot Syntheses »^[81]. Ils y discutent la synthèse de nanoparticules de CdSe qui présentent des propriétés strictement identiques aux nanoplaquettes que nous fabriquons. Les méthodes de synthèse sont aussi très proches avec l'utilisation des mêmes précurseurs dans le même solvant. Cependant, nous interprétons nos résultats de façon très différente. Ils disent en effet avoir synthétisé des « magic sized clusters » et soutiennent cette thèse dans plusieurs articles^[81-85]. Cependant, toutes les méthodes de caractérisations qu'ils ont utilisées ne leur permettent pas, selon nous, d'affirmer une telle chose. Ils présentent le plus souvent des images en microscopie électronique à transmission illisibles avec de gros agrégats sur lesquelles ils tentent de faire de la haute résolution. Comme nous le verrons dans la suite du manuscrit, l'interprétation des images en haute résolution est très difficile ; surtout lorsque les plaquettes ne sont pas bien orientées par rapport au faisceau électronique. Par ailleurs, ils justifient les objets qui pourraient ressembler à des plaquettes par le fait que leurs nanoparticules n'ont que peu de ligands de surface et s'agrègent donc lors du dépôt sur la grille.

1.3. Quelques clefs de la synthèse

Dans cette partie, je donnerai quelques clefs de la synthèse de nanocristaux : le mécanisme de croissance, les méthodes utilisées et les précurseurs utilisés pour la synthèse colloïdale.

1.3.1. Généralités

Les synthèses sont effectuées en milieu colloïdal dans un ballon tricol. Sur la figure 1.9 (a), le montage usuel est représenté schématiquement et sur la figure 1.9 (b) sont représentées les phases de nucléation, de croissance et de mûrissement en terme de concentration des précurseurs en fonction du temps.

La formation des nanoparticules se fait en trois étapes (figure 1.8). Une nucléation des nanoparticules rapide, suivie d'une croissance plus ou moins rapide suivant les conditions de synthèse. Enfin intervient une étape, lente, de mûrissement d'Ostwald.

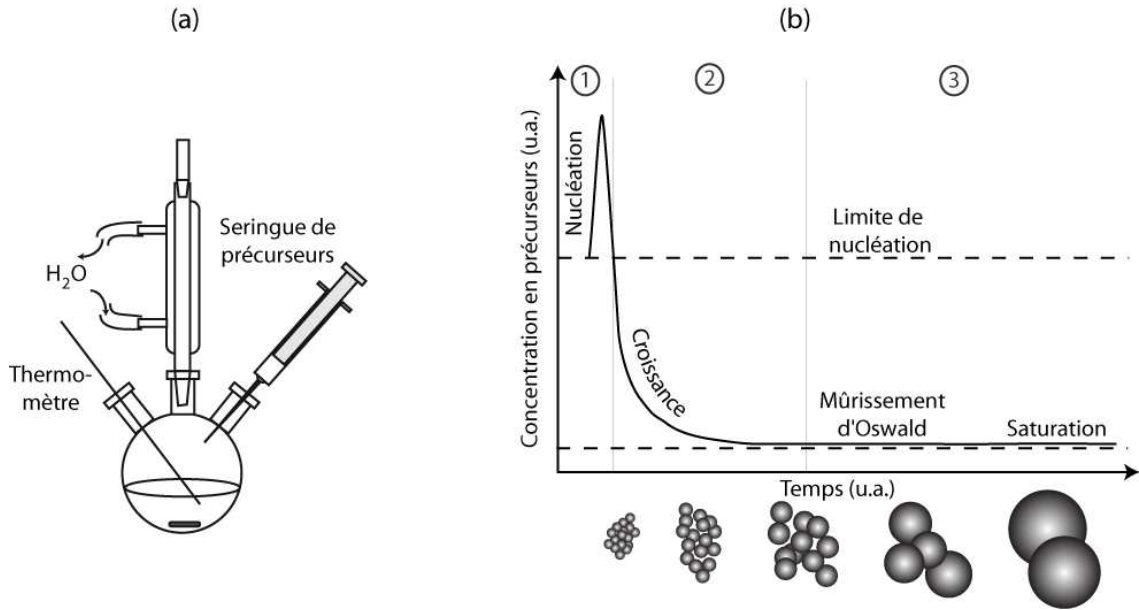


Figure 1.9 : (a) Schéma du dispositif utilisé pour la synthèse de nanoparticules (b) Illustration schématique de la croissance des nanocristaux en trois phases (1) Nucléation (2) Croissance et (3) Mûrissement d'Ostwald.

1.3.1.1. La nucléation

La nucléation est l'apparition localisée d'une phase thermodynamique distincte au sein d'une autre phase. Dans notre cas, c'est l'apparition d'une phase cristalline dans une phase liquide, mais la nucléation apparaît aussi dans la formation des nuages (liquide dans gaz) ou des bulles dans le champagne (gaz dans liquide).

La nucléation apparaît lorsque le milieu réactionnel est sursaturé en monomères, il y a alors formation de germes thermodynamiquement stables dans une phase liquide instable. Cette formation de germes se traduit par un changement d'énergie libre par unité de volume, G_v , entre le liquide et la nouvelle phase solide. Cette variation d'énergie libre est compensée par le gain d'énergie dû à la création d'un nouveau volume, et le coût de l'énergie dû à la création d'une nouvelle interface d'énergie de surface σ . C'est lorsque la variation d'énergie libre ΔG est négative que la nucléation est favorisée.

L'énergie libre nécessaire à la formation d'un nucléus est donnée par la formule suivante :

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

Où r est le rayon du nucléus. La taille critique du nucléus est obtenue pour $d\Delta G/dr = 0$ soit pour un rayon et une énergie :

$$r^* = \frac{-2\sigma}{G_v} \text{ et } \Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3G_v^2}$$

Pour des rayons inférieurs à r^* , les nuclei sont instables alors que pour des rayons supérieurs, les nuclei sont stables et peuvent croître si la quantité de précurseurs est suffisante.

En solution, il y a nucléation lorsque la concentration en monomère dépasse un seuil critique de sursaturation. Grâce à la formation de nuclei stables, la concentration en monomère va passer sous le seuil critique de nucléation et les objets pourront alors grossir.

1.3.1.1. La croissance et le mûrissement d'Ostwald

Dans un cas idéal, tous les germes ont été formés en même temps et connaissent la même croissance jusqu'à ce que le précurseur limitant soit consommé. Il y a alors création d'un équilibre thermodynamique entre les nanoparticules et les précurseurs restés en solution.

Suit une étape de mûrissement. Dans la mesure du possible, on essaie d'éviter cette dernière étape en arrêtant la réaction. Ce mûrissement entraîne la croissance des particules les plus grandes au détriment des plus petites, du fait des différences des énergies de surface. La maturation d'Ostwald tend à élargir la distribution de tailles, remarquable en fluorescence par un élargissement du pic d'émission.

1.3.2. Exemple de synthèses de cœurs/coques

Après avoir expliqué le principe de la synthèse colloïdale de nanoparticule, voici un exemple de synthèse cœur/coque. La synthèse des précurseurs et les abréviations sont expliqués en Annexe 1.

1.3.2.1. Synthèse de cœur zinc blende : Cao^[86]

Dans un ballon sont dégazés pendant 30 minutes, 170 mg de Cd(my₂)₂ (0,3 mmol), 12 mg de sélénium en poudre (0,15 mmol) et 15 mL d'ODE. Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à 240°C.

A cette température, le précurseur de Cd(my₂)₂ est soluble car sa température de décomposition est 228°C. Le sélénium en poudre quant à lui est insoluble dans l'octadécène à température ambiante et se solubilise peu à peu à partir de 190°C, sa température de fusion est de 221°C. Puisque le sélénium n'a qu'une solubilité limitée dans l'ODE, il ne réagira pas avec le Cd(my₂)₂ en dessous de 200°C. Les premières particules apparaissent le plus souvent vers 210°C. C'est environ au bout de 10 minutes de recuit à 240°C que les précurseurs de sélénium sont consommés et que la réaction peut être arrêtée.

1.3.2.2. Synthèses de coque

Les synthèses de coques qui suivent la fabrication des cœurs peuvent être effectuées directement dans le ballon ayant servi à la croissance des cœurs sans changement du milieu réactionnel (réinjection de précurseurs) ou après avoir précipité et purifié les nanoparticules. Cette deuxième technique est beaucoup plus utilisée que la première.

Le plus souvent, les précurseurs sont injectés à faible vitesse pour éviter les nucléations secondaires de nanocristaux et pour favoriser la croissance isotrope et homogène sur les cœurs. Les injections sont aussi effectuées à une température plus basse que la température de nucléation du matériau.

Deux voies de synthèses sont utilisées :

- la croissance en goutte-à-goutte (croissance continue) ou
- la croissance en SILAR^[87] (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) (croissance couche par couche).

J'ai pour ma part beaucoup plus utilisé cette seconde technique car elle permet de contrôler au mieux la position radiale d'impuretés.

CHAPITRE 1 – CONTEXTE ET ETAT DE L'ART SUR LES NANOCRISTAUX DE SEMICONDUCTEURS

L'injection en goutte-à-goutte consiste en l'injection lente des précurseurs dans un ballon contenant un solvant, les nanocristaux préalablement lavés et resuspendus, et des ligands. Cette technique est simple à mettre en œuvre puisqu'il suffit de programmer un pousse-seringue. Par contre, il n'est pas rare d'obtenir des objets légèrement anisotropes.

La méthode par SILAR, consiste à injecter alternativement des précurseurs de cation et d'anion, ainsi le matériau est déposé monocouche atomique par monocouches atomique et il est possible de synthétiser des matériaux sphériques avec une excellente monodispersité. Il faut cependant avoir préalablement déterminé la taille et la concentration des cœurs pour déterminer les quantités exactes de précurseurs à injecter. Deux modes de calculs donnent des résultats similaires. On peut soit calculer le volume d'une monocouche et en déduire grâce à la densité du matériau le nombre de précurseurs à incorporer, soit déterminer le nombre de sites de surface. On peut ensuite faire croître autant de monocouches qu'on le souhaite. En outre la méthode est longue car il faut attendre entre 10 et 20 minutes entre chaque injection.

REMARQUE : Ces deux méthodes de calcul supposent que les dots sont de géométries connues et que l'on a déterminé au préalable le système cristallin du cœur.

Tout au long de la synthèse, les nanocristaux sont caractérisés par spectroscopie d'émission, d'absorption et d'excitation. Et, en fin de synthèse, nous les caractérisons aussi par imagerie en microscopie électronique à transmission. Enfin, la diffraction des rayons X nous permet de déterminer la structure cristalline des nanocristaux. A la fin de ce chapitre, je présenterai donc rapidement les techniques de caractérisation. Ces méthodes de caractérisations sont présentées dans l'Annexe 2.

Chapitre 2

Le Mn^{2+} , sonde de pression locale dans les nanocristaux

2.1. Introduction

La croissance d'une coque sur un cœur de semiconducteur permet entre autres une augmentation de la résistance au photoblanchiment, une augmentation du rendement quantique et une meilleure passivation de la surface. Bien que, théoriquement, la croissance d'une coque sur un cœur soit simple à envisager, en pratique il faut faire face à de nombreux problèmes tels que l'alignement des bandes, les différences de paramètres de maille ou l'interdiffusion.

Dans ce chapitre, je présenterai des résultats montrant que le manganèse peut être utilisé comme sonde de pression locale dans un système cœur coque CdS/ZnS ^[88]. Nous y avons ensuite apposé un modèle théorique qui donne de très bons résultats, ce dernier pouvant être utilisé pour de nombreux systèmes cœur/coque différents. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Philippe Guyot-Sionnest du James Franck Institute de l'Université de Chicago.

2.2. La synthèse de CdS/ZnS dopés Mn^{2+}

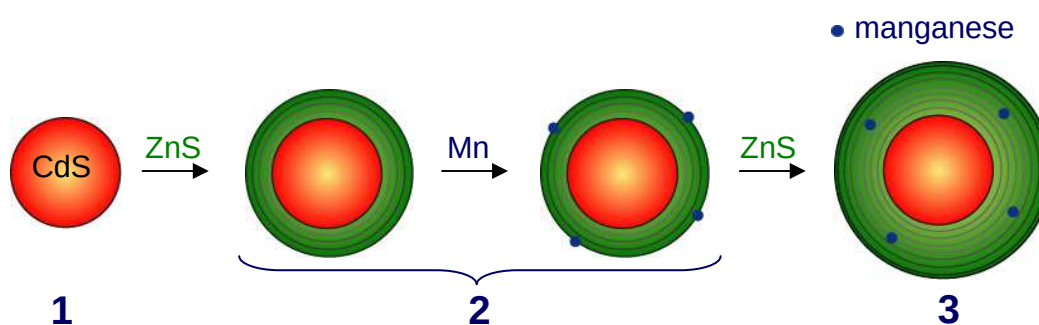


Figure 2.1 : Schéma de la synthèse de nanoparticules dopées au manganèse en trois étapes.

Les nanoparticules étudiées ici sont des nanocristaux de CdS/ZnS dopés au manganèse dont la position radiale a été précisément contrôlée dans la coque de ZnS . La synthèse des nanocristaux suit une synthèse développée et mise au point par l'équipe de Cao^[89, 90]. C'est une synthèse en trois étapes (Figure 2.1). Premièrement, la synthèse de sulfure de cadmium (CdS) de cœur, puis la croissance de x monocouches de sulfure de zinc (ZnS) suivie du dépôt du dopant le manganèse (Mn^{2+}) et enfin pour finir, la croissance de $7,5-x$ monocouches de ZnS . Une monocouche (ML) correspond à une augmentation du

rayon de $a/2$ où a est le paramètre de maille de ZnS ($a_{ZnS}=0,542$ nm). Une monocouche de ZnS, correspond à une injection de précurseurs de zinc et une injection de précurseurs de soufre. La dernière demi monocouche correspond à une seule injection de zinc.

2.2.1. Synthèse de nanocristaux CdS/ZnS dopés Mn^{2+}

2.2.1.1. La synthèse des cœurs CdS

La synthèse des cœurs de CdS avait été mise au point précédemment en 2004 par Cao^[47]. Elle présente l'avantage de s'effectuer en une seule étape en introduisant tous les précurseurs dans le ballon de départ. Ainsi, dans un ballon tricol sont introduits 10 mL d'octadécène, 170 mg de $Cd(myristate)_2$ (0,3 mmol) et 1,5 mL de SODE à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,15 mmol). Le ballon est mis à dégazer pendant 30 minutes à température ambiante. Après avoir passé le ballon sous argon, le mélange est chauffé à 240°C pendant dix minutes. Des prélèvements sont régulièrement effectués pour le suivi de la réaction par spectroscopie d'absorption et de fluorescence. Au bout de 10 minutes, 0,5 mL d'acide oléiques est injecté grâce à une seringue, il sert de ligands aux quantum dots. Le ballon est alors refroidi rapidement à température ambiante et les cœurs de CdS sont lavés et précipités par centrifugation dans un premier temps dans un mélange éthanol/méthanol. Dans un second temps dans l'éthanol pur et enfin dans un mélange éthanol/isopropanol afin d'extraire le solvant, les excès de ligands et de précurseurs. Une fois séchées les nano particules sont suspendues dans 10 mL d'hexane. Sur la figure 2.2 sont présentés les spectres d'absorption (a) et d'émission (b) de prélèvements effectués au cours de la réaction à volume constant.

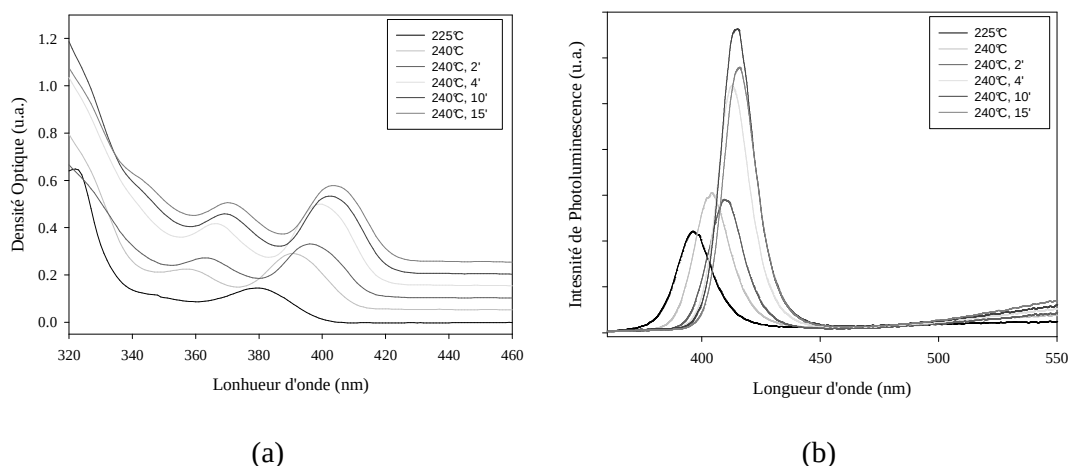


Figure 2.2 : (a) spectres d'absorption et (b) spectres d'émission effectués sur des volumes de prélèvements constants au cours de la réaction.

La réaction est arrêtée au bout de 10 minutes car l'ensemble des précurseurs a réagi. En effet, nous observons que l'absorption à 350 nm liée à la quantité totale de CdS n'augmente plus et que les pics d'absorption et d'émission ne se déplacent plus vers le rouge ; il n'y a donc plus grossissement des nanoparticules. Au-delà de ce temps, il y a risque d'observer du mûrissement d'Ostwald menant à de la polydispersité. La deuxième chose observable est une bosse en émission aux grandes longueurs d'onde (environ 550nm), due au « deep trap ». Les cœurs de CdS présentent une structure zinc blende et un rayon de 1,65 nm.

2.2.1.2. Croissance de la coque et dopage

La technique de synthèse utilisée pour faire croître une coque de ZnS sur le cœur de CdS est le SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction).

Cette technique permet le contrôle de la croissance, ainsi que le changement de matériau si besoin est (Mn à Zn), mais aussi la conservation de la géométrie initiale des dots.

Dans un ballon tricol, 0,75 mL de solution de CdS à 0,15 mmol.L⁻¹ sont dispersés dans 3,6 mL d'ODE et 1,2 mL d'oléylamine et mis à dégazer pendant 30 minutes à température ambiante, ceci afin d'éliminer l'hexane ou toute traces de solvants volatiles. Sous flux d'argon, le mélange est chauffé à 220°C, puis des solutions de Zn(stéarate)₂ dans l'ODE et de SODE à 0,1 mol.L⁻¹ sont alternativement injectées avec 20 minutes d'attentes entre chaque injection pour la première monocouche. La croissance des autres couches est effectuée à 280°C avec un temps d'attente entre deux injections de seulement 10 minutes. Le tableau des quantités de précurseurs à injecter se trouve en Annexe 3.

Une fois la croissance de *x* monocouches de ZnS effectuée, l'élément dopant Mn²⁺ est incorporé. Le précurseur de manganèse est une solution de Mn(acétate)₂ dans l'oléylamine à 0,5 mmol.L⁻¹. Une injection de 0,28 mL de la solution est effectuée pour introduire l'équivalent de 13 atomes de manganèses par quantum dots. Or le rendement de la réaction n'est environ que de 30%^[90], donc on peut estimer à 4, le nombre d'atomes de manganèse par nanoparticule. Après le dépôt du manganèse et avant le dépôt des autres couches de ZnS, les particules sont précipitées à l'éthanol et redispersées dans un volume minimum d'hexane. Cette étape permet l'élimination des précurseurs de manganèse n'ayant pas réagis. La croissance des dernières couches de ZnS ont aussi été effectuées par méthode SILAR. Dans un ballon tricol les quantum dots dopés sont dispersés dans 3,6 mL d'ODE et 1,2 mL d'oléylamine et mis à dégazer pendant 30 minutes à température ambiante.

Une dernière injection de Zn(stéarate)₂ permet la croissance de la demi-couche finale.

Grâce à cette technique, nous avons fait varier la position radiale du manganèse dans la nanoparticule, à l'interface, après une monocouche, deux monocouches et jusqu'à six monocouches. Les échantillons sont indexés suivant le nombre de monocouches de ZnS précédant le dépôt du manganèse. La valeur de *x* varie donc de 0 à 6, ceci correspondant donc à des positions radiales variant de 1,65 nm à 3,3 nm. La coque est en structure zinc blende.

2.2.2. Caractérisations

Ces objets ont été caractérisés par spectroscopie, microscopie électronique et par Résonance Paramagnétique Electronique.

2.2.2.1. La spectroscopie des cœurs/coques

Les figures 2.3 montrent les spectres d'absorption (a) et d'émission (b) pour une synthèse dans laquelle le manganèse se situe après trois monocouches de ZnS. Pour chacune des synthèses, les spectres d'émission et d'absorption ont été faits sur des prélèvements effectués après le dépôt d'une monocouche de ZnS.

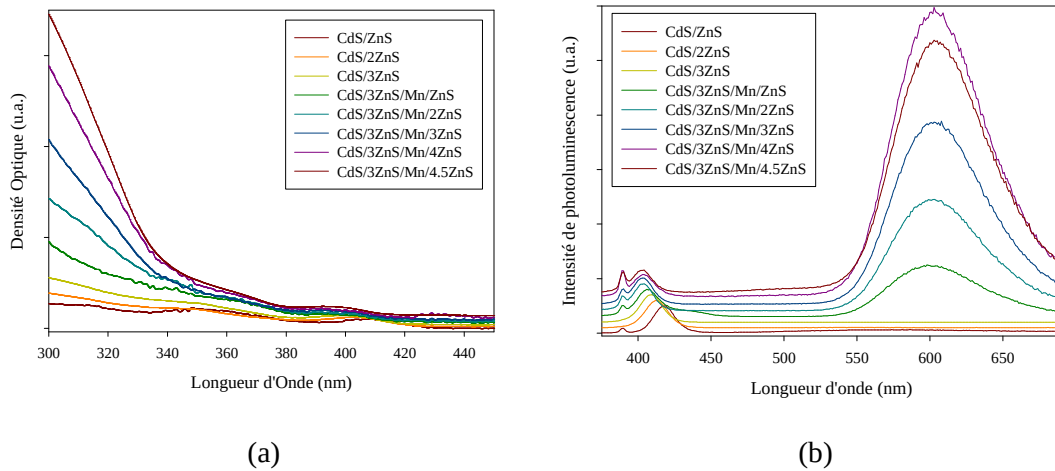


Figure 2.3: (a) Spectres d'absorption et (b) d'émission de prélèvements effectués après la croissance de chaque monocouche de ZnS. Les spectres d'absorption sont normés par rapport au premier pic excitonique et les spectres d'émission sont normés par rapport au maximum d'émission du pic de CdS.

D'après les spectres d'émission et d'absorption (Figure 2.3), plusieurs observations peuvent être faites. Il y a tout d'abord une augmentation importante de l'absorption aux faibles longueurs d'onde au fur et à mesure de la croissance de la coque de ZnS correspondant à l'absorption de la coque. Dans un second temps, nous observons un décalage vers le bleu de l'émission, initialement à 420 nm, des nanoparticules avec la croissance de la coque de ZnS. En effet, ceci est dû à deux phénomènes complémentaires que nous étudierons de façon plus approfondie dans la suite de la partie : une compression du cœur et un décalage des bandes de valence et de conduction. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission est inférieure à 18 nm, elle rend compte de la monodispersité des nanoparticules synthétisées. En émission, à 390 nm il existe un petit pic dû à une raie Raman de l'hexane. Enfin, nous observons un second pic en émission aux alentours de 600 nm (2,1 eV) après le dépôt du dopant. Cette émission est due à une transition des électrons 3d dans le manganèse substitué à un atome de zinc. Il est dans un site tétraédrique et subit les effets du champ cristallin.

J'ai effectué sept synthèses différentes correspondant à sept positions radiales différentes du manganèse. Sur la figure 2.4(a), sont présentés sur un premier spectre, le pic d'émission du cœur de CdS pour chacun des prélèvements pour la synthèse où le manganèse est situé à l'interface cœur/coque et sur un deuxième spectre (figure 2.4(b)) l'émission du manganèse pour chacune des sept positions radiales du manganèse pour une épaisseur de coque constante égale à 7,5 monocouches (8 couches de zinc et 7 couches de soufre).

Sur la figure 2.4(a), nous observons un décalage du pic d'émission du cœur de CdS vers le bleu de 2,97 à 3,08 eV. Le décalage vers le bleu est indépendant de la position du manganèse. En effet pour tous les échantillons les cœurs étaient issus d'une même synthèse et la quantité de ZnS déposée est constante. Sur la figure 2.4(b), nous observons un décalage vers le bleu de l'émission du manganèse lorsque le manganèse est à l'extérieur de la nanoparticule.

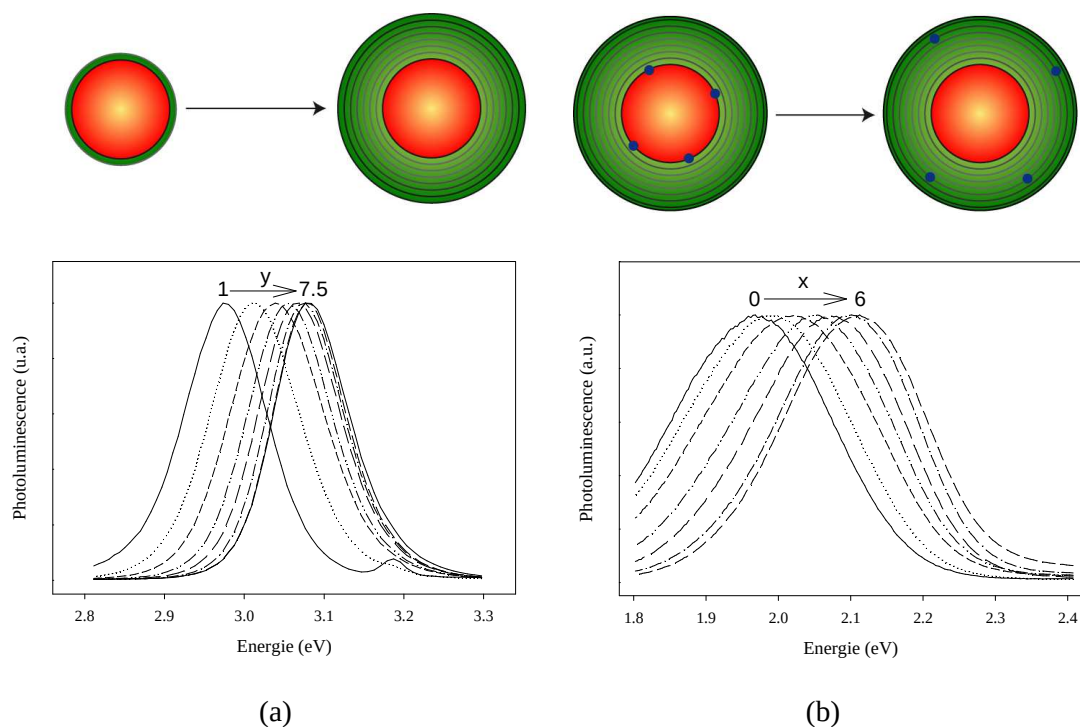


Figure 2.4 : (a) Schéma de la croissance d'une nanoparticule. Spectres d'émission du cœur de CdS dans CdS/ZnS_{yML} pour y compris entre 1 et 7,5. Décalage vers le bleu de l'émission de CdS dans CdS/ZnS_{yML} pour y compris entre 1 et 7,5 (b) Schéma de nanoparticules pour deux positions différentes du manganèse : à l'interface et après six monocouches de ZnS. Décalage vers le bleu de l'émission du Mn^{2+} dans $CdS/ZnS_{xML}/Mn/ZnS_{7,5-xML}$ pour x variant de 0 à 6.

De façon plus générale, l'ensemble des résultats peut être résumé dans la figure 2.5. Les conclusions principales sont :

- Un décalage de l'émission vers le rouge lorsque le manganèse se rapproche du centre de la nanoparticule ;
- Un décalage de l'émission vers le rouge avec le nombre de couches de ZnS déposées sur le manganèse.

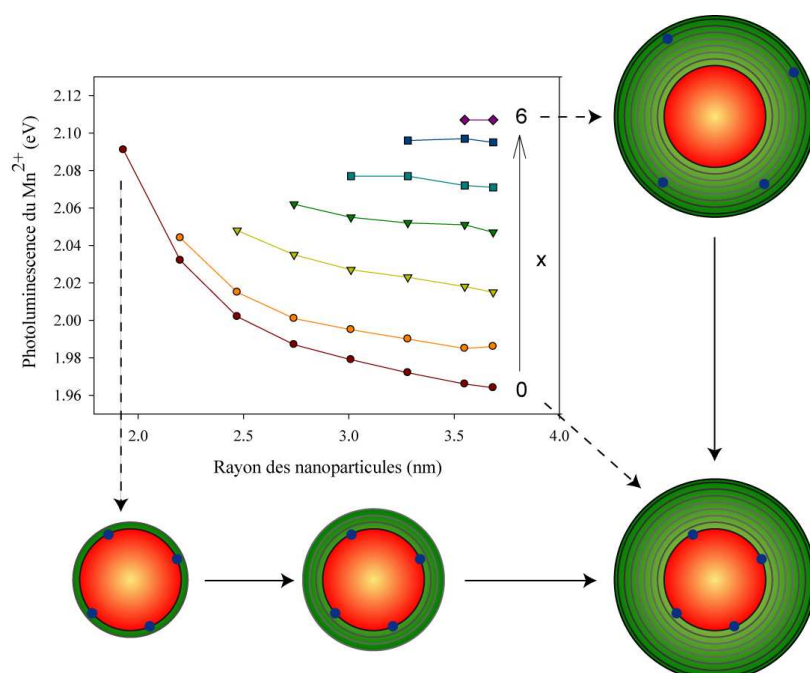


Figure 2.5 : Récapitulatif des résultats expérimentaux. Énergie de photoluminescence du manganèse en fonction du rayon de la nanoparticule pour chacune des 7 expériences.

Ces observations seront étudiées et expliquées dans la suite du chapitre.

2.2.2.2. Caractérisations en TEM

Les images de la figure 2.6 ont été faites en microscopie électronique à transmission, l'une en basse résolution (fig. 2.6(a)) et l'autre en haute résolution (fig. 2.6(b)). Sur la figure 2.6(a) en basse résolution, on observe une centaine de nanoparticules présentant des tailles et des formes à peu près identiques.

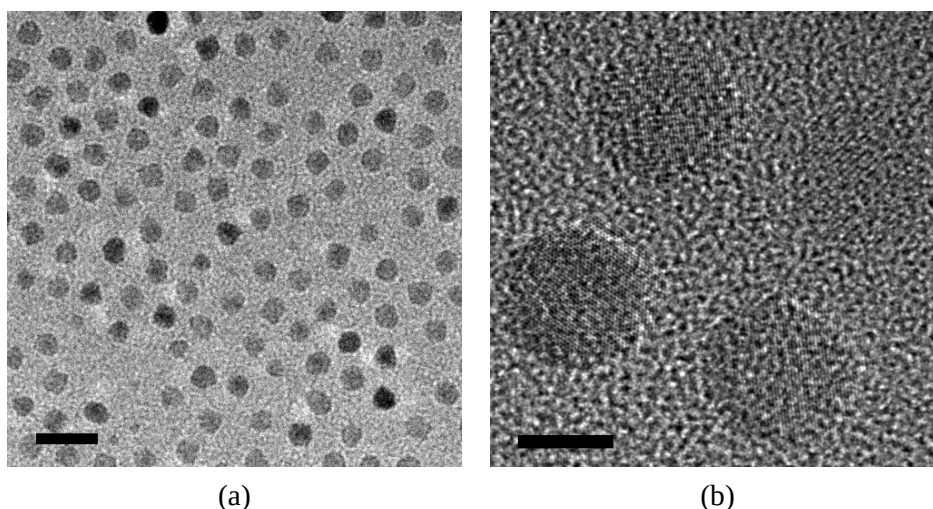


Figure 2.6 : Images de TEM de $CdS/ZnS_{7.5 ML}$ dopés au manganèse (a) en basse résolution, barre d'échelle : 20 nm et (b) en haute résolution, barre d'échelle : 5 nm.

Sur l'image en haute résolution, on observe que les nanocristaux synthétisés sont sphériques et monocristallins (présence de colonnes atomiques). Ces images rendent compte de la faible polydispersité des nanoparticules et de leur cristallinité. Par ailleurs, elles permettent de mesurer directement et de confirmer la taille des nanocristaux : leur diamètre est très proche des 7,45 nm escomptés, correspondant à la croissance de 7,5 monocouches de ZnS sur un cœur de CdS de 1,7 nm de rayon.

2.2.3. Caractérisation du Mn^{2+}

2.2.3.1. La Résonance Paramagnétique Electronique

La résonance paramagnétique électronique est une technique de caractérisation permettant de détecter les entités paramagnétiques, c'est-à-dire des éléments ayant des électrons non appariés. En effet l'électron a un mouvement de rotation sur lui-même caractérisé par le nombre quantique de spin dont les valeurs propres $\pm 1/2$ correspondent aux deux orientations que peut prendre le spin dans un champ magnétique, l'une parallèle, l'autre antiparallèle au champ. Deux niveaux énergétiques, dits Zeeman, en résultent, niveaux entre lesquels des transitions peuvent être induites et étudiées en RPE. Les renseignements fournis par le RPE concernent la structure électronique et géométrique des systèmes étudiés.

L'ion Mn^{2+} possède cinq électrons sur ses orbitales 3d. Lorsque le manganèse se trouve dans un environnement tétraédrique (substitution au zinc dans une structure zinc blende), les orbitales d sont partiellement dégénérées en deux groupes de trois et deux orbitales. Chaque orbitale est remplie par un électron, ce qui induit un état de spin 6A_1 de spin total égal à 5/2. L'Hamiltonien de spin décrivant le multiplet de spin pour l'état 6A_1 , dans le cas d'un ion Mn^{2+} isolé dans une matrice, est donné par^[91]:

$$\hat{H} = g_e \mu_B \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{6} a [O(S^4)] + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + S \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$$

Avec $S=5/2$ (spin électronique) et $I=5/2$ (spin nucléaire) pour le manganèse Mn^{55} , g_e et μ_B sont respectivement le facteur de Landé et le magnéton de Bohr. Le premier terme est l'Hamiltonien Zeeman correspondant à l'interaction spin-champ magnétique. Les deux termes suivant décrivent la dégénérescence à champ nul : le second correspondant au système en symétrie cubique et le troisième terme correspondant à la déformation axiale. Enfin, le dernier terme correspond au couplage hyperfin spin électronique-spin nucléaire.

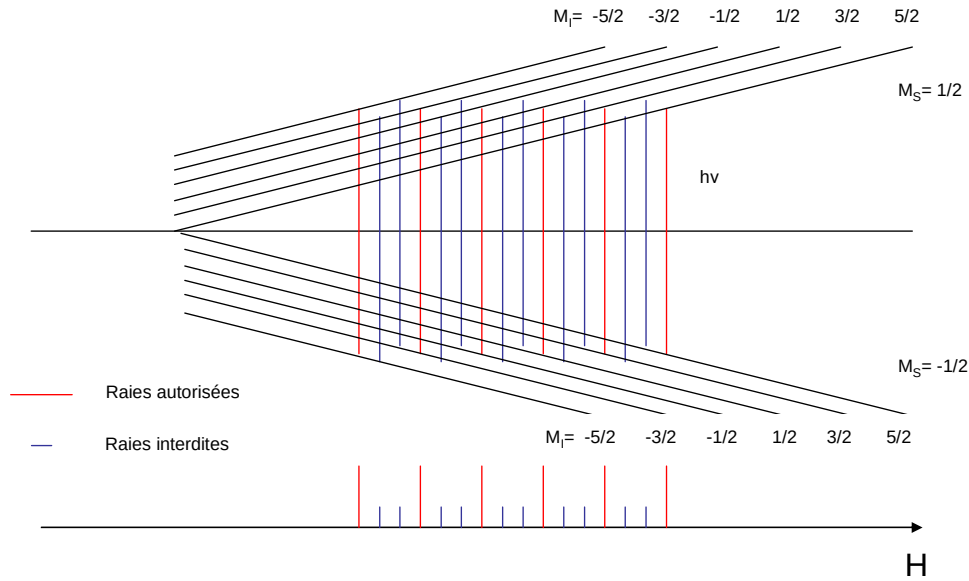


Figure 2.7 : Schéma représentant les transitions autorisées et interdites pour le Mn^{2+}

La figure 2.7 représente un spectre typique de Mn^{2+} . Il devrait présenter 6 raies correspondant aux transitions autorisées pour lesquelles $\Delta m_l = 0$ et $\Delta m_s = \pm 1$, mais il est possible parfois observer des bandes interdites correspondant à des transitions $\Delta m_l = \pm 1$ et $\Delta m_s = \pm 1$.

Dans d'autres cas, lorsque la concentration en manganèse est importante, les interactions manganèse-manganèse sont non négligeables. La forme du spectre ne sera pas celle escomptée. Ainsi, lorsque les atomes de manganèse sont isolés, cette interaction est négligeable, lorsqu'ils sont proches les uns des autres, ces interactions commencent à influencer la forme du spectre. Enfin, lorsqu'il y a des clusters de manganèse, ces interactions prédominent. La figure 2.8^[92] représente l'allure des spectres que nous pourrions obtenir suivant la concentration de manganèse.

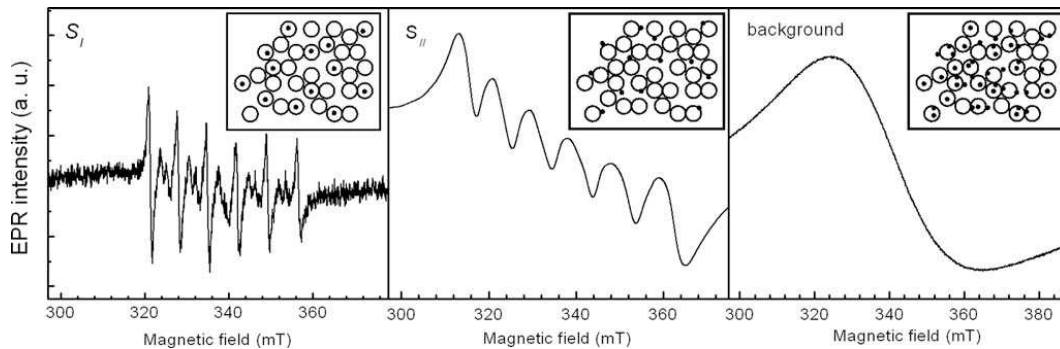


Figure 2.8 : Schéma représentant différentes positions du Mn au sein de quantum dots II-VI et leurs spectres RPE. (S1) L'ion Mn^{2+} est localisé dans le cœur de la nanoparticule ; (S2) les ions Mn^{2+} sont localisés à proximité de la surface, (background) ce sont des clusters de Mn ou des paires Mn-Mn. Les sphères représentent les nanoparticules, et les points les ions Mn^{2+} .

Nous avons effectué des spectres de RPE sur différents échantillons afin de voir, dans un premier temps, si le manganèse était bien incorporé au sein du quantum dot, puis, dans un second temps quelle était l'influence de la position radiale du manganèse dans la coque sur la forme des spectres RPE.

Sur la figure 2.9 sont représentés les spectres des solutions de dots pour le manganèse placé entre le cœur et la coque (Echantillon 1), au bout de 2 monocouches de ZnS (Echantillon 2), au bout de 4 monocouches et ZnS (Echantillon 3) et au bout de 6 monocouches de ZnS (Echantillon 4). Tous ces spectres ont été normés par rapport au sommet du premier pic.

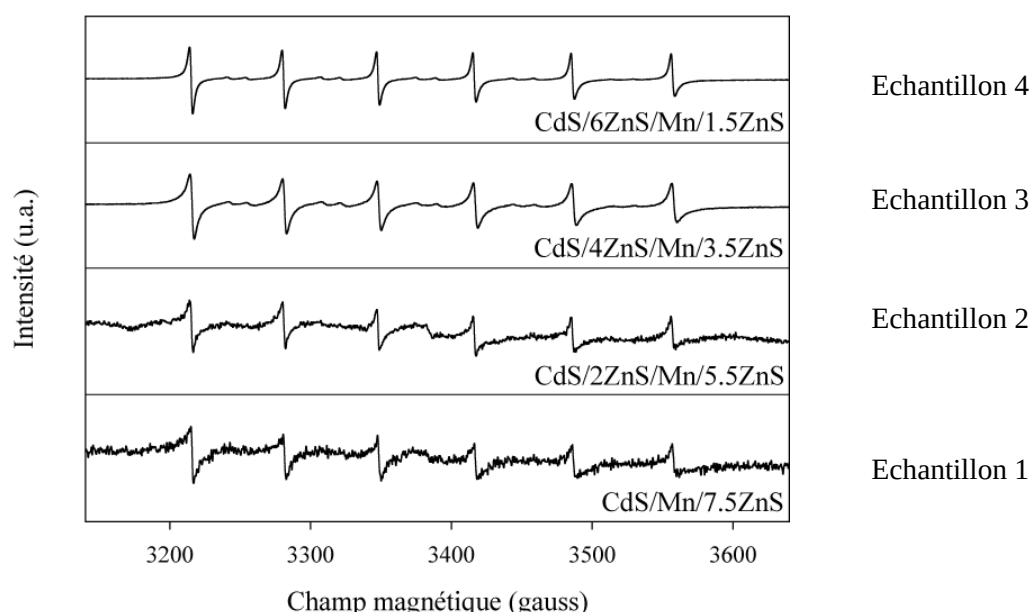


Figure 2.9 : Spectres de résonance paramagnétique électronique pour quatre échantillons dont la position radiale du manganèse varie de 0 à 6 monocouches.

Nous observons sur ces quatre spectres, 6 raies principales correspondant aux six transitions autorisées. Nous remarquons aussi pour les échantillons 1 et 2 ($x=0$ et $x=2$) un léger signal de fond car les interactions Mn-Mn ne sont pas négligeables. En effet, pour les échantillons 1 et 2, les 4 atomes de manganèse sont déposés sur des surface de $S_1=34 \text{ nm}^2$ et $S_2=61 \text{ nm}^2$, ainsi les manganèses ont beaucoup plus de chance de se voir les uns les autres que pour les échantillons 3 et 4 ($x=4$ et $x=6$) où les surfaces sur lesquels sont déposés les manganèses sont de $S_3=95 \text{ nm}^2$ ($S_3=3S_1$) et $S_4=135 \text{ nm}^2$ ($S_4=4S_1$).

Enfin, sur les spectres de résonance des échantillons 3 et 4 de la figure 2.9, nous observons deux petites raies entre chaque grande raie principale. Ces dernières sont dues aux transitions interdites. Leur présence indique que les ions Mn^{2+} ne sont pas dans un environnement strictement cubique puisque les transitions interdites ont une probabilité nulle dans le cas des sites purement cubiques. Nous pouvons donc en conclure l'existence d'une distorsion tétraédrique bien définie.

Par ailleurs, nous pouvons calculer approximativement les constantes de couplage hyperfines (à partir de l'écart total divisé par 5), la précision est de ± 0.05 gauss. Le tableau 2.1 résume les valeurs des constantes de couplage hyperfin pour les quatre échantillons:

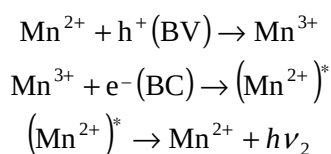
	Echantillon 1 (0ML)	Echantillon 2 (2ML)	Echantillon 3 (4ML)	Echantillon 4 (6ML)
Constante de couplage A_{iso} (gauss)	68,3	68,4	68,4	68,5

Tableau 2.1 : Les constantes de couplages A_{iso} pour les différents échantillons

Nous observons une légère variation correspondant à une augmentation de A_{iso} avec la position radiale du manganèse. En effet, un ion Mn^{2+} à coté de la surface a des liaisons moins covalentes que lorsque ce dernier est dans le dot, ainsi la densité électronique du manganèse est plus localisée lorsqu'il est en surface et sa constante de couplage hyperfine sera plus grande.

2.2.3.2. La phosphorescence du Mn^{2+}

L'émission du manganèse est possible grâce à un transfert d'énergie de l'exciton de la nanoparticule vers l'ion Mn^{2+} . Dans une nanoparticule dopée il y a deux façons d'exciter le dopant, soit par excitation indirecte, soit par excitation directe. L'excitation indirecte consiste à exciter un niveau de la nanoparticule hôte suivi d'un transfert d'énergie vers l'impureté, alors que l'excitation directe consiste à exciter directement le dopant. Dans le cas du manganèse, cette longueur d'onde d'excitation est d'environ 490 nm. L'excitation indirecte n'est cependant pas toujours possible. En effet, si l'énergie de l'exciton de la nanoparticule est plus faible que l'énergie de transition dans l'élément dopant, il ne peut pas y avoir transfert d'énergie. Cette observation est faite sur des nanoparticules de CdSe dopées au manganèse dont les tailles excèdent 3 nm de diamètre^[93]. Par contre cette excitation est toujours possible pour le sulfure de zinc et le sulfure de cadmium dont les largeurs de bande interdite sont estimés à 3,68 eV et 2,50 eV, soit des énergies supérieures à celles de la transition 6A_1 vers 4T_1 de l'ordre de 2,12 eV. Ainsi, dans le cas des CdS/ZnS dopés manganèse il y a transfert d'énergie de l'exciton du cœur vers le dopant de la façon suivante :



L'émission du Mn^{2+} est de la phosphorescence, elle correspond à une transition de l'état 4T_1 vers 6A_1 (Figure 2.10). Il ne faut surtout pas confondre phosphorescence et fluorescence. La phosphorescence, contrairement à la fluorescence, met en jeu des transitions interdites. Il va y avoir transition entre un état « singulet » et un état « triplet » possible grâce au couplage spin-orbite. Ainsi la transition 4T_1 vers 6A_1 est une transition interdite puisque qu'il faut un basculement du spin pour que celle-ci puisse avoir lieu. Les transitions mises en jeu lors de la phosphorescence sont beaucoup plus longues que celles concernant la fluorescence. Cette particularité est certaines fois utilisée pour la détection d'un des deux phénomènes.

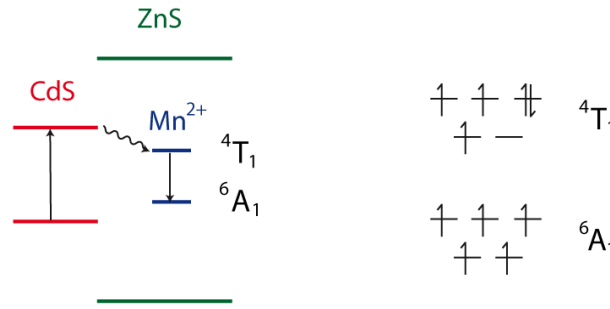


Figure 2.10 : Désexcitation d'un exciton dans une nanoparticule de CdS/ZnS dopée manganèse. La phosphorescence du manganèse est due à une transition d'un état 4T_1 vers un état 6A_1 .

La phosphorescence du manganèse est étudiée depuis maintenant plusieurs dizaines d'années. Dans un premier temps, le manganèse était introduit dans des verres puis plus récemment, il a été introduit comme élément dopant dans des nanoparticules par exemple de CdS, de ZnS, de CdSe... La variation de la longueur d'onde d'émission du manganèse en fonction de la pression subie par ce dernier a été étudiée pour la première fois en 2000^[94]. L'expérience consistait à regarder la phosphorescence du manganèse qui dans un massif de ZnS est mis sous pression grâce à une « cellule à enclume de diamant »^[95] (diamond anvil cell). Dans un massif de ZnS, le manganèse peut se substituer à un atome de zinc dans un site tétraédrique ($a=0,522$ nm). Il a été observé expérimentalement que la longueur d'onde de phosphorescence du manganèse varie linéairement avec la pression appliquée sur ce dernier suivant la relation $E_{em}(Mn^{2+}, P) = E_{em}(Mn^{2+}, P=0) + \alpha P$ avec $\alpha = -30,4$ meV/GPa^[94]. Cette valeur peut aussi être évaluée théoriquement grâce à la théorie du champ cristallin.

2.3. Le modèle d'une sphère élastique

2.3.1. Le modèle mécanique

2.3.1.1. Hypothèses et équations générales

Dans les nanoparticules de CdS/ZnS dopées au manganèse Mn^{2+} , la longueur d'onde d'émission du dopant varie en fonction de sa position radiale dans la coque mais aussi en fonction du nombre de couches qui le recouvre. Ceci rend compte d'un changement d'environnement de l'ion, il y a donc une variation de la pression subie par ce dernier. Ainsi nous avons souhaité savoir si les variations de pressions estimées par la pratique étaient en accord avec les variations de pression calculées en utilisant le modèle d'une sphère continue, élastique et sous contrainte isotrope^[96].

La loi qui permet de décrire ce modèle est la loi de Hook : $\sigma_{ij} = \lambda \varepsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}$

Où $\bar{\sigma}$ est le tenseur des contraintes, $\bar{\varepsilon}$ le tenseur des déformations, λ et μ sont les coefficients de Lamé avec $\lambda = \frac{\nu E}{(1-2\nu)(1+\nu)}$ et $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$ pour lesquels E et ν sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson. Le système étudié est en symétrie sphérique et nous utiliserons, pour simplifier les calculs, les coordonnées polaires

(ϕ, θ, ρ) . Des trois composantes du vecteur déplacement u_ρ, u_θ et u_ϕ , seule u_ρ est différente de zéro, ainsi u_ρ satisfait à l'équation $\nabla^2 u_\rho = 0$. C'est ainsi que dans le cœur quand $R < R_0$, le déplacement vérifie $u_{0,\rho}(R) = AR$, alors que dans la coque il vérifie $u_{1,\rho}(R) = BR + \frac{C}{R^2}$ où les indices 0 et 1 font référence, respectivement, au cœur et à la coque. A, B et C sont des constantes déterminées grâce aux conditions aux limites. La pression radiale qui est égale à la contrainte radiale peut être écrite quelque soit le rayon :

$$P(R) = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left[(1-\nu)\varepsilon_{\rho\rho} + \nu(\varepsilon_{\theta\theta} + \varepsilon_{\phi\phi}) \right] \text{ avec } \varepsilon_{\rho\rho} = \frac{\partial u_\rho}{\partial \rho} \text{ et } \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\phi\phi} = \frac{u_\rho}{\rho}$$

2.3.1.2. Les conditions aux limites

Les trois conditions aux limites sont (a) la nullité de la pression radiale à l'extérieur en R_1 , $P(R_1) = 0$, (b) continuité de la pression à l'interface cœur coque et (c) une relation liant le déplacement radial en R_0 et la différence de paramètre de maille ε imposant $(u_{0,\rho} - u_{1,\rho}) = \varepsilon R_0$. Pour CdS et ZnS, $\varepsilon = +0,07$.

(a) En toute rigueur la pression à l'extérieur de la nanoparticule n'est pas nulle. En effet la particule subit la pression hydrostatique du solvant qui dépend à la fois du rayon de la nanoparticule, du solvant et des ligands de surface. La tension de surface dans une nanoparticule sphérique donne lieu à la pression de Laplace notée $P = 2\gamma/R$ où R est le rayon de la nanoparticule et γ la tension de surface. La valeur de la tension de surface n'est actuellement pas connue pour des surfaces passivées par des ligands organiques tels que l'acide oléique. Seules des études ont été effectuées sur des nanocristaux de CdSe passivés par différents ligands organiques et il a été rapporté des variations de la tension de surface en fonction de la taille de la nanoparticule suivant l'expression $\gamma = 0,34 + 0,84/R^2$, le rayon étant exprimé en nm. En utilisant cette expression, l'augmentation du rayon de la nanoparticule de 7,5 monocouches de sulfure de zinc correspondrait à une diminution de la pression de 0,3 GPa. Ceci correspond à moins de 10% des effets de pression observés, c'est pourquoi nous avons négligé cette pression dans le reste du modèle.

(b) La continuité de la pression est simplement due à la continuité des contraintes radiales.

(c) La dernière condition aux limites rend compte de la différence de paramètres de maille entre le cœur et la coque. Si la croissance épitaxiale est maintenue sans création de défaut, la maille de sulfure de zinc sera alors en dilatation et celle du sulfure de cadmium en compression.

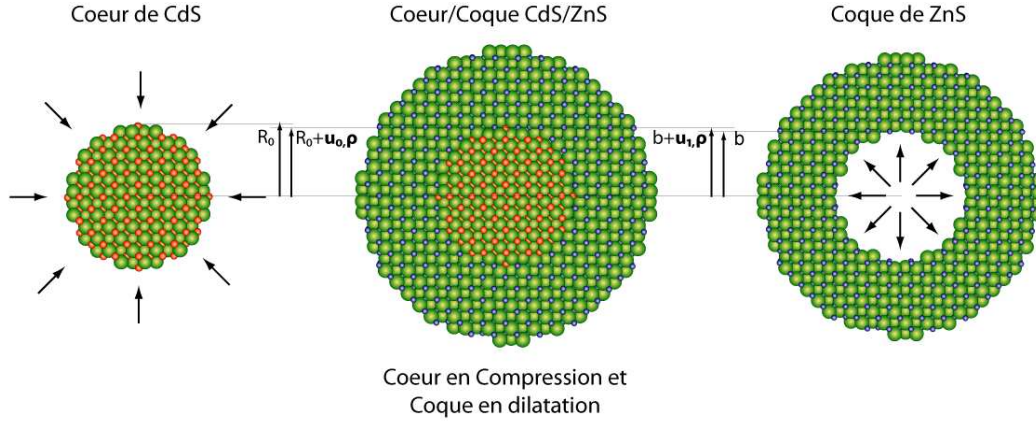


Figure 2.11 : Compression du cœur et dilatation de la coque pour rendre compte de la condition aux limites.

Cette condition aux limites s'apparente, en mécanique, au frettage. La technique de frettage est utilisée pour renforcer des tubes appelés à subir des pressions importantes. Elle consiste à emmancher un tube interne de rayon externe r_{le} dans un tube externe de rayon interne r_{ei} . Le rayon externe du tube interne r_{le} étant supérieure au rayon interne du tube externe r_{ei} , $r_{le} > r_{ei}$, ces tubes exerceront alors l'un sur l'autre une pression supposée uniformément répartie sur la surface en contact. Pour les quantum dots, il faut passer d'une géométrie cylindrique à une géométrie sphérique.

L'hypothèse effectuée ici est une croissance épitaxiée entraînant la croissance d'une maille de ZnS sur une maille de CdS. Ainsi le rayon externe de la sphère interne est $R_0 = N \cdot a_{CdS}$ et le rayon interne de la sphère externe est $b = N \cdot a_{ZnS}$. Le paramètre de maille de CdS, a_{CdS} , étant plus grand que celui de ZnS, a_{ZnS} , le cœur se retrouve en compression et la coque en dilatation.

Le cœur et la coque s'adaptent alors sur un rayon commun tel que $R_0 + u_{0,\rho} = b + u_{1,\rho}$ (Figure 2.11), ce dernier est directement lié à la différence de paramètre de maille entre le matériau constituant le cœur et celui constituant la coque. Ainsi à l'équilibre :

$$\begin{aligned} u_{0,\rho} - u_{1,\rho} &= R_0 - b \\ u_{0,\rho} - u_{1,\rho} &= R_0 - \frac{R_0}{a_{CdS}} a_{ZnS} \\ u_{0,\rho} - u_{1,\rho} &= R_0 \cdot \left(\frac{a_{CdS} - a_{ZnS}}{a_{CdS}} \right) = \varepsilon R_0 \end{aligned}$$

Ainsi dans le cas d'un système cœur/simple coque, en utilisant les trois conditions, il est possible de déterminer le déplacement radial dans le cœur et dans la coque et par suite la pression radiale en tous points^[97]. Elle se note :

$$P(R) = P_0 \frac{\left[1 - \left(\frac{R_1}{R} \right)^3 \right]}{\left[1 - \left(\frac{R_1}{R_0} \right)^3 \right]}, \text{ pour } R \geq R_0, \text{ et } P = P_0 \text{ for } R \leq R_0 \text{ avec}$$

$$P_0 = \frac{2E_0E_1\epsilon\left(\frac{R_1^3}{R_0^3}-1\right)}{\left[(2E_1(1-2\nu_0)+E_0(1+\nu_1))\frac{R_1^3}{R_0^3}-2(E_1(1-2\nu_0)-E_0(1-2\nu_1))\right]}$$

Où P_0 est la pression à l'interface cœur coque. C'est cette dernière qui induira des contraintes telles qu'il y aura des défauts menant à une fissure dans la coque.

Il faut noter que la pression interfaciale a une limite finie indépendante de la taille du cœur lorsque l'épaisseur de la coque tend vers l'infini égale à $2E_0E_1/(2E_1(1-\nu_0)+E_0(1+\nu_1))$.

D'après le modèle, les observations suivantes peuvent être faites :

- Plus le diamètre du cœur est petit, plus la pression interfaciale est élevée ;
- Plus la différence de paramètre de maille entre deux matériaux est importante plus la pression interfaciale est élevée ;
- Plus le module d'Young des matériaux considérés est grand plus la pression interfaciale est élevée.

Pour le ZnS cubique^[98], les données expérimentales sont $E=86$ GPa et $\nu=0,32$. Les données théoriques de CdS sont $E=68$ GPa et $\nu=0,34$ ^[99].

2.3.2. Comparaison Expérience/Théorie sur CdS/ZnS:Mn

2.3.2.1. La photoluminescence du manganèse

Pour comparer les valeurs expérimentales et théoriques, il est nécessaire de convertir les longueurs d'ondes d'émission en pression et donc pour cela d'avoir l'énergie de l'émission du manganèse lorsque ce dernier n'est pas sous pression.

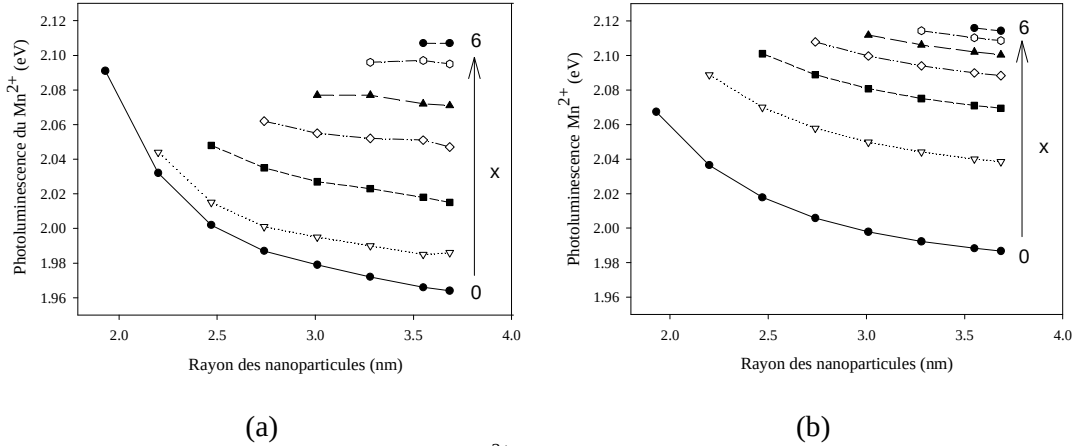


Figure 2.12 : Photoluminescence du Mn^{2+} en fonction du rayon de la nanoparticule pour $CdS/ZnS_{xML}/Mn/ZnS_{(7,5-x)ML}$. (a) Résultats expérimentaux (b) Résultats théoriques en utilisant le modèle de la sphère élastique et en fixant l'émission du manganèse dans ZnS à pression nulle à 2,12eV.

Pour la figure 2.12, nous avons utilisé 2,12 eV^[100] comme énergie de transition du manganèse à pression nulle dans ZnS. Nous observons que la théorie et la pratique donnent des résultats très proches. L'évolution de l'émission avec la croissance de la coque sur le manganèse est en très bon accord. Nous observons cependant un déplacement vertical a

priori dû à une erreur sur la détermination de la valeur de l'énergie de l'émission à pression nulle. L'émission du manganèse est très sensible à son environnement local. Lorsque ce dernier dope des nanoparticules de sulfure de cadmium, l'émission à pression nulle est de 2,16 eV^[91] contre 2,12 eV^[100] pour du manganèse dans une matrice de sulfure de zinc. Les données montrent aussi que l'émission de manganèse est à 2,09 eV lorsqu'il est en position interfaciale, ce qui est décalé vers le rouge par rapport à son émission dans un massif de CdS ou de ZnS. Comme nous l'avons vu précédemment l'émission du manganèse est due au champ cristallin qui inclue les ions métalliques voisins et les contraintes locales.

2.3.2.2. La différence de pression

Pour la figure suivante, nous avons fait l'hypothèse que le déplacement de l'émission du manganèse avec la croissance de la coque est simplement proportionnelle à la pression, indépendamment de l'environnement local. Ainsi, nous avons utilisé la différence de pression, plutôt que la valeur absolue pour avoir une comparaison directe entre les différentes positions du manganèse. La figure 2.13 représente $\Delta P = \alpha(E(\text{final}) - E(R_1))$ pour toutes les valeurs de positions radiales du manganèse où $E(\text{final})$ est l'énergie du pic quand $R_1 = 3,7$ nm (7,5 ML de ZnS) en fonction du rayon de la nanoparticule R_1 . On peut comparer les valeurs expérimentales à la théorie $\Delta P = P(\text{final}) - P(R_1)$ où $P(\text{final})$ est la pression pour $R_1 = 3,7$ nm.

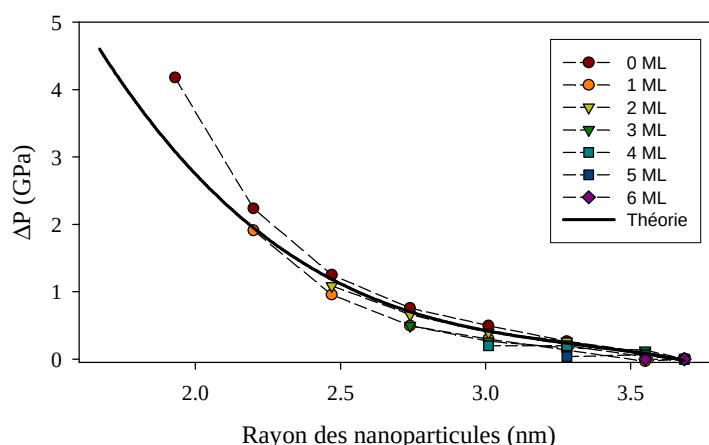


Figure 2.13 : Différence de pression en fonction du rayon de la nanoparticule.

La théorie et l'expérience donnent des résultats tout à fait comparables sans utiliser de paramètres ajustables.

Notons que Philippe Guyot-Sionnest a effectué des expériences supplémentaires à Chicago pour doper des cœurs de CdS au manganèse et ensuite y faire grossir une coque de ZnS. Dans les cœurs de CdS, l'émission du manganèse était de 2,162 eV comme l'indique la littérature et il a observé un décalage vers le rouge du pic d'émission de manganèse avec la croissance de la coque. En partant de nanoparticules de CdS de $3,4 \pm 0,4$ nm de diamètre et en y faisant croître une coque de ZnS pour atteindre $5,7 \pm 0,8$ nm, la phosphorescence du manganèse s'est décalée de 1,97 eV à 2,09 eV, ce qui correspond à une augmentation de 4,3 GPa de la pression dans le cœur, soit une valeur en très bon accord avec les 4,6 GPa prédits par le modèle.

L'accord entre les observations effectuées sur la phosphorescence du Mn^{2+} et le modèle de la sphère élastique suggère que le modèle peut être utile pour comprendre les contraintes dans des structures cœur/coque à l'échelle nanométrique. Par exemple, pour la structure cœur/coque CdSe/ZnS dont le désaccord de maille est $\varepsilon=0,12$. Expérimentalement, on sait qu'il n'est pas possible de faire croître plus de deux ou trois monocouches épitaxialement^[101]. L'ajout de couches supplémentaires crée des défauts. A partir de l'expression ci-dessus, la pression induite par une coque épaisse de deux ou trois monocouches de ZnS épitaxiale sur CdSe serait d'environ 10 GPa. Ainsi la pression dans la coque est susceptible de dépasser le seuil de contrainte à la rupture.

D'autre part, pour CdSe/CdS et CdSe/ZnSe, le désaccord de maille est plus faible donc la pression maximale interfaciale reste plus petite, ce qui permet la croissance d'une coque a priori d'épaisseur illimitée. Il est également intéressant de comparer la pression interfaciale entre le cœur et la coque aux pressions de transition de phase dans les matériaux. Pour ZnS massif, la pression de transition zinc-blende/rock-salt est de 15 GPa, avec une hystérésis de 5 GPa^[102], soit des pressions bien supérieures aux gammes que nous avons observées dans la structure cœur/coque CdS/ZnS étudiée. Toutefois, pour des massifs de CdSe ou CdS, la pression nécessaire à la transformation de wurtzite ou zinc blende vers une structure rock-salt est de 2 GPa avec une hystérésis d'environ 2 GPa aussi^[103]. Ces valeurs sont des les gammes de pressions observées, mais il n'y a pas de transition de phase car dans des petites particules, l'hystérésis est élargie, et la pression de la transition de phase est largement plus grande. Ceci peut donc expliquer pourquoi CdS/ZnS conserve une structure de zinc blende en dépit des pressions élevées. Ainsi pour des matériaux qui présentent un désaccord de maille plus grand, l'échec de la croissance d'une coque épaisse sur un cœur peut être justifié par la distorsion du cœur et de la coque induite par les pressions associées à une transition de phase dans le cœur et dans la coque.

Le modèle sphérique prédit pour la croissance épitaxiale d'une coque d'épaisseur fixe une diminution des pressions sur les gros cœurs et donc une croissance plus facile. Pourtant expérimentalement, il n'est pas plus facile de faire croître une coque de ZnS sur un petit cœur de CdSe que sur un gros. En effet, le modèle de la sphère élastique ne tient pas compte de l'anisotropie du cristal et du facettage observable pour les gros cœurs.

2.4. La pression, mais encore ?

Dans la suite du chapitre nous allons nous intéresser aux conséquences de ces pressions sur la fissuration de la coque et le déplacement de l'émission observé par exemple sur les cœurs de CdS dans les structures CdS/ZnS.

2.4.1. Craquage de coque et potentiel de Lennard-Jones

Les semiconducteurs II-VI sont des matériaux dont les propriétés mécaniques sont fortement corrélées au type de liaison entre atomes car il détermine l'énergie de cohésion de la matière, c'est-à-dire la force nécessaire pour écarter les atomes les uns des autres jusqu'à la rupture. Nous distinguons principalement deux types de liaisons chimiques : les liaisons fortes qui peuvent être ioniques, covalentes ou métallique et les liaisons faibles de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes.

La longueur d'équilibre r_0 d'une liaison résulte de la compétition entre un terme d'énergie répulsif du type $U_R = \frac{B}{r^n}$ (avec $6 < n < 12$) et un terme d'énergie attractif du type

$U_A = -\frac{C}{r^m}$ (avec $m < n$, puisqu'il y a liaison). Ainsi l'énergie de liaison U peut s'écrire de façon générale en fonction de la distance r entre deux atomes : $U = U_A + U_R = -\frac{C}{r^m} + \frac{B}{r^n}$. C'est le potentiel de Lennard Jones.

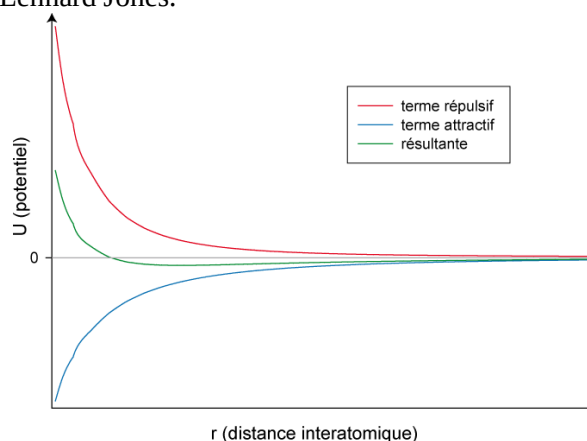


Figure 2.14 : Potentiel de Lennard-Jones correspondant à la somme d'un terme répulsif et d'un terme attractif en fonction de la distance interatomique r .

Il est ainsi possible de calculer la force interatomique $F = \frac{dU}{dr}$ et la raideur S de la liaison qui correspond à la pente $S = \frac{dF}{dr}$ de la courbe $F(r)$.

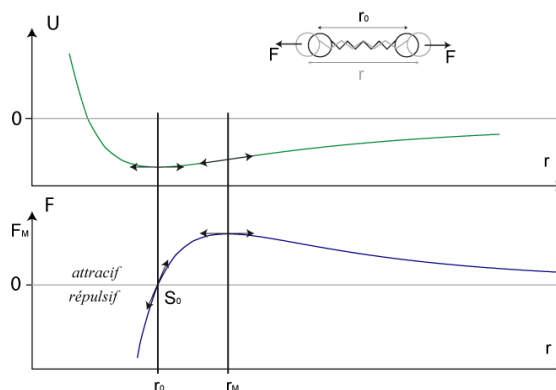


Figure 2.15 : Courbes représentant la force entre deux atomes liés par un ressort et la raideur de la liaison chimique dans un cas idéal de potentiel Lennard-Jones.

Sur la courbe représentant la raideur de la liaison chimique trois régimes peuvent être distingués (figure 2.15). Pour une distance interatomique $r < r_0$, r_0 étant la longueur au repos, l'énergie répulsive domine, pour $r_0 < r < r_M$, r_M étant la longueur maximale d'extension de la liaison la force est attractive et pour des distances interatomique $r > r_M$ la force est attractive même s'il y a dissociation de la liaison. Cette dissociation se produit au point d'inflexion de la courbe $U(r)$.

Au repos, pour une force interatomique nulle $F(r_0)=0$ et une distance $r=r_0$, la raideur de la liaison a pour valeur $S_0 = \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r_0} = \frac{m(n-m)C}{r_0^{m+2}}$. La raideur augmente lorsque

la liaison est comprimée, traduisant ainsi une résistance de plus en plus importante à la pression. Au contraire, lorsque la liaison est étirée, sa raideur diminue jusqu'à s'annuler au point de dissociation en r_M où la liaison ne présente plus de résistance à la traction.

Ainsi il est possible de déterminer les valeurs de contraintes maximales pouvant être subit par un cristal. Dans un réseau cubique, le nombre N de liaisons qui traversent une section droite d'aire A normale à la force macroscopique appliquée f est $N = \frac{A}{r_0^2}$. La résistance à la traction microscopique de chaque liaison faiblement étirée de r_0 à r est $F = S_0(r - r_0)$ et la force macroscopique appliquée est donc $f = NF = \frac{A}{r_0^2} S_0(r - r_0)$. Ainsi

la contrainte normale à la surface A , qui est une densité surfacique de force est $\sigma = \frac{f}{A}$ et la déformation, qui est la variation relative d'allongement est $\varepsilon = \frac{r - r_0}{r_0}$ et par

suite $\sigma = \frac{S_0}{r_0} \varepsilon$. Sachant que le module d'Young E qui caractérise la raideur macroscopique

est $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$, il peut aussi se donner en fonction de la raideur microscopique $E = \frac{S_0}{r_0}$.

Ainsi la limite théorique de résistance ultime à la traction d'un matériau peut être déterminée. C'est lorsque la force $F(r)$ est maximum qu'elle mène à la dissociation de la liaison soit lorsque la valeur de la raideur $S(r)$ est nulle. Les expressions théoriques de σ_M et ε_M s'écrivent ainsi :

$$\sigma_M = E \frac{1}{n+1} \left(\frac{m+1}{n+1} \right)^{\frac{m+1}{n-m}} \text{ et } \varepsilon_M = \left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{m+1}{n-m}} - 1$$

Les semiconducteurs de type II-VI peuvent être considérés comme des cristaux ionocovalents. Or pour les cristaux ioniques, les valeurs de m et n sont environ de 1 et 9, ce qui correspond à une limite ultime de traction de $E/15$ et une déformation de maximale de l'ordre de 20%.

Le module d'Young du sulfure de zinc est de 86 GPa, en supposant que le défaut est créé pour des valeurs de contraintes égales à $E/15$, la pression interfaciale limite est de 5,8 GPa. Dans CdS/ZnS, la pression interfaciale maximum détectée n'est seulement que de 4,3 GPa, il n'y a donc pas craquage de la coque, et la croissance est bien épitaxiale.

2.4.2. Approche thermodynamique

Les contraintes induites par la différence de paramètres de maille entre différents matériaux induisent non seulement des défauts cristallins qui changent les propriétés optiques mais aussi des déplacements des bandes de conduction et de valence menant à des déplacements de l'émission plus ou moins importants^[104]. Les déplacements de bandes peuvent être tels que les particules peuvent passer d'un type I à un type II plus ou moins

rapidement suivant les rayons initiaux et finaux des particules ainsi que leurs propriétés mécaniques. C'est le potentiel de déformation du volume absolu qui permet théoriquement de déterminer les déplacements relatifs des bandes de conduction et de valence. Les déplacements subis par les bandes de conduction sont beaucoup plus importants que ceux subis par les bandes de valence. Un matériau sous contraintes compressives verra l'énergie de sa bande de conduction augmenter alors qu'un matériau sous contrainte dilatatoire verra sa bande de conduction diminuer. Le potentiel de déformation est donné par la formule suivante :

$$a = \frac{\partial E_g}{\partial(\ln V)}$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite et $\partial(\ln V)$ la variation du volume. Ces potentiels de déformation ont été déterminés en 2006 par un calcul ab initio de potentiel de déformation du volume absolu^[105]. Le tableau 2.2 récapitule les potentiels pour les principaux semiconducteurs II-VI, ces valeurs ont été déterminées grâce aux valeurs de ces potentiels suivant les trois dimensions de l'espace [100], [110] et [111].

	$a(\text{MBV})$ eV	$a(\text{MBC})$ eV
CdSe	0,90	-2
CdS	0,40	-2,54
CdTe	0,89	-2,81
ZnSe	1,23	-3,76
ZnS	0,83	-4,33
ZnTe	0,99	-4,61

Tableau 2.2 : Potentiels de déformation des bandes de valence et de conduction pour les principaux semiconducteurs II-VI

Ainsi il est possible de calculer le déplacement théorique des bandes de valence et de conduction permettant de calculer par la suite l'émission théorique des particules de CdS/ZnS. En effet, nous pouvons écrire que :

$$E_0^{ac} - E_0^{sc} = a \left(\ln \frac{V^{ac}}{V^{sc}} \right) = a \left(\ln \frac{(R_0^{ac})^3}{(R_0^{sc})^3} \right) = 3a(\ln(1 + A))$$

Où E_0^{ac} correspond à l'énergie de la première transition dans le cœur (0) lorsqu'il est sous contrainte donc avec une coque (ac), E_0^{sc} correspond à l'énergie de la première transition dans le cœur (0) sans coque (sc), a au potentiel de déformation et A au paramètre défini au paragraphe 2.3.1.1 tel que dans le cœur $u_{0,\rho}(R) = AR$.

Ainsi d'après cette expression, il est possible de déterminer, théoriquement, la largeur de bande interdite des nanocristaux de CdS/ZnS pour chacun des prélèvements. La figure représente l'énergie d'absorption du cœur de CdS en fonction du rayon de la nanoparticule. Nous avons dans ce calcul supposé que les bandes de ZnS encadraient bien celles de CdS et que système cœur/coque était de type I.

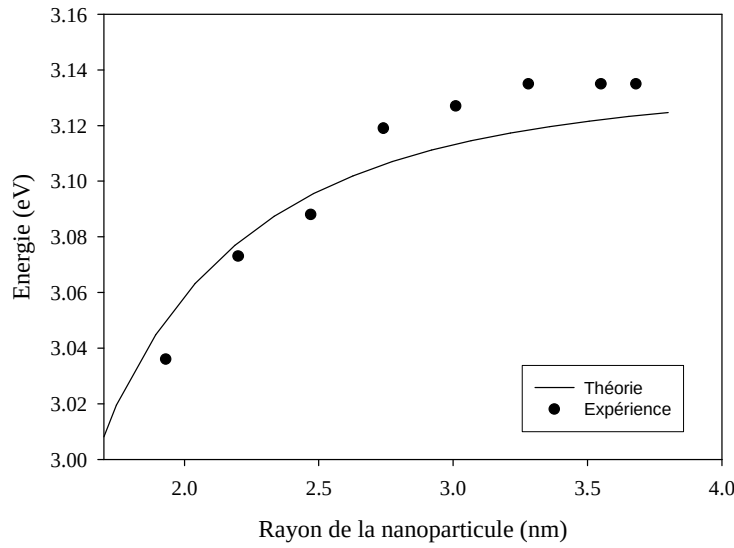


Figure 2.16 : Largeurs de la bande interdite théorique et expérimentale en fonction du rayon de la nanoparticule CdS/ZnS.

D'après la figure 2.16, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les résultats théoriques, ce qui confirme bien le fait que le modèle de la sphère élastique est prédictif. Dans le cas de matériaux de type II, il est nécessaire de prendre en compte le décalage des bandes de cœur, mais aussi de celles de coque. La longueur d'onde d'absorption est alors plus difficile à prédire à cause des recouvrement de fonctions d'onde.

2.5. Extension aux autres matériaux : Cœur/ Multicoque

2.5.1. Un Modèle généralisable

Le modèle de la sphère élastique sous contraintes isotropes peut-être utilisé de la même façon que précédemment dans le cadre de nanoparticules multicoques. Seul le nombre de conditions aux limites va changer. Ainsi, de façon générale, les déplacements radiaux peuvent être notés :

Pour $r \leq R_0$, $u_0(r) = A_0 r$, et pour $R_{i-1} \leq r \leq R_i$ $u_i(r) = A_i r + B_i / r^2$, avec $1 \leq i \leq N$ (N = nombre de couches), $X_i = E_i / (1 - 2\nu_i)$ et $Y_i = 2E_i / (1 + \nu_i)$.

Les conditions aux limites restent inchangées : la pression externe nulle $P_N(R_N) = 0$ GPa, la continuité de la pression à l'interface entre deux matériaux $P_{i-1}(R_{i-1}) = P_i(R_{i-1})$, et $u_i(R_{i-1}) - u_{i-1}(R_{i-1}) = \varepsilon_{i-1} R_{i-1}$ avec ε_{i-1} la différence de paramètre de maille entre les matériaux de la couche $i-1$ et i . Ainsi nous obtenons $2N+1$ conditions aux imites permettant d'accéder à la pression radiale en tous points de la nanoparticule quelque soit le nombre de couches et de matériaux.

En partant de cette généralisation, il est possible d'étudier les cas particuliers de CdSe/ZnS et CdSe/CdS/ZnS, deux types de nanoparticule souvent synthétisées et présentant des propriétés optiques intéressantes. En effet, le sulfure de zinc est souvent déposé à l'extérieur de la nanoparticule car il présente le fort avantage d'avoir une bande interdite de grande énergie permettant le confinement de la paire électron-trou dans le cœur ainsi qu'une toxicité moindre comparée au cadmium et au sélénium. Ainsi, il représente un

matériau tout à fait approprié lorsque l'on cherche à augmenter le rendement quantique des particules et à passiver leurs surfaces pour les applications biologiques.

2.5.2. Systèmes Cœur/Simple coque

Sur les figures 2.17 sont représentées les pressions à l'interface des différents systèmes cœur/coque en fonction de la taille du cœur et de la taille de la coque. Les systèmes présentés sont usuels : CdS/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdS et CuInSe₂/ZnS. En rouge est représentée la pression limite au-delà de laquelle on peut supposer qu'il y a fissuration de la coque.

Pour CdS/ZnS, comme nous l'avons vu dans le début du chapitre 2, pour des cœurs de taille suffisamment gros typiquement 3 nm de diamètre, la croissance de la coque de ZnS ne crée pas de contraintes suffisantes à la création d'un défaut dans la coque. Pour que cela soit le cas, il faudrait que la coque soit d'environ 3 nm pour des cœurs de 2 nm de diamètre, soit des particules dont la taille atteindrait au total 8 nm de diamètre.

Pour CdSe/CdS, il est possible de faire croître une quantité quasi infinie de couches de CdS par-dessus un cœur de CdSe, sans qu'il y ait création de défauts. C'est d'ailleurs ce qui a été fait par Benoît Mahler au laboratoire, qui a réussi à faire des cœurs de CdSe sur lesquels des grosses coques de CdS ont été déposées^[9]. Les nanoparticules ainsi synthétisées sont monocristallines, peuvent atteindre 30 nm de diamètre et présentent la propriété exceptionnelle de non clignotement.

Pour CdSe/ZnS, nous observons que le craquage de la coque est quasiment inévitable. Même pour des CdSe de 3 nm de diamètre, la croissance de 1 nm de ZnS, suffirait à faire craquer la coque. En effet, la différence de paramètre de maille entre ces deux matériaux est supérieure à 11%. Ces matériaux présentent cependant l'avantage d'un rendement quantique élevé. Et pour remédier au craquage de la coque de ZnS, il est préférable d'adapter le paramètre de maille. C'est pourquoi on utilise fréquemment du sulfure de cadmium CdS entre CdSe et ZnS. En effet, la différence de paramètre de maille entre CdSe et CdS est seulement de 4% et entre CdS et ZnS, elle est de 7%.

Enfin pour CuInSe₂/ZnS, il semble que, comme dans le cas de CdSe/CdS, les paramètres de mailles et propriétés mécaniques soient suffisamment proches pour que les pressions induites ne génèrent pas de défauts.

Bien entendu, ce modèle est seulement prédictif mécaniquement, il ne rend absolument pas compte de la faisabilité chimique. A l'heure actuelle il est encore difficile de faire croître beaucoup de couches de ZnS sur des cœurs de CuInSe₂, bien que les contraintes mécaniques soient faibles. Et faire croître une grosse coque de CdS sur les CdSe ne s'est pas fait en deux jours. On ne tient pas compte non plus des ligands qui induisent, dans certaines conditions, des changements de phases cristallines^[106].

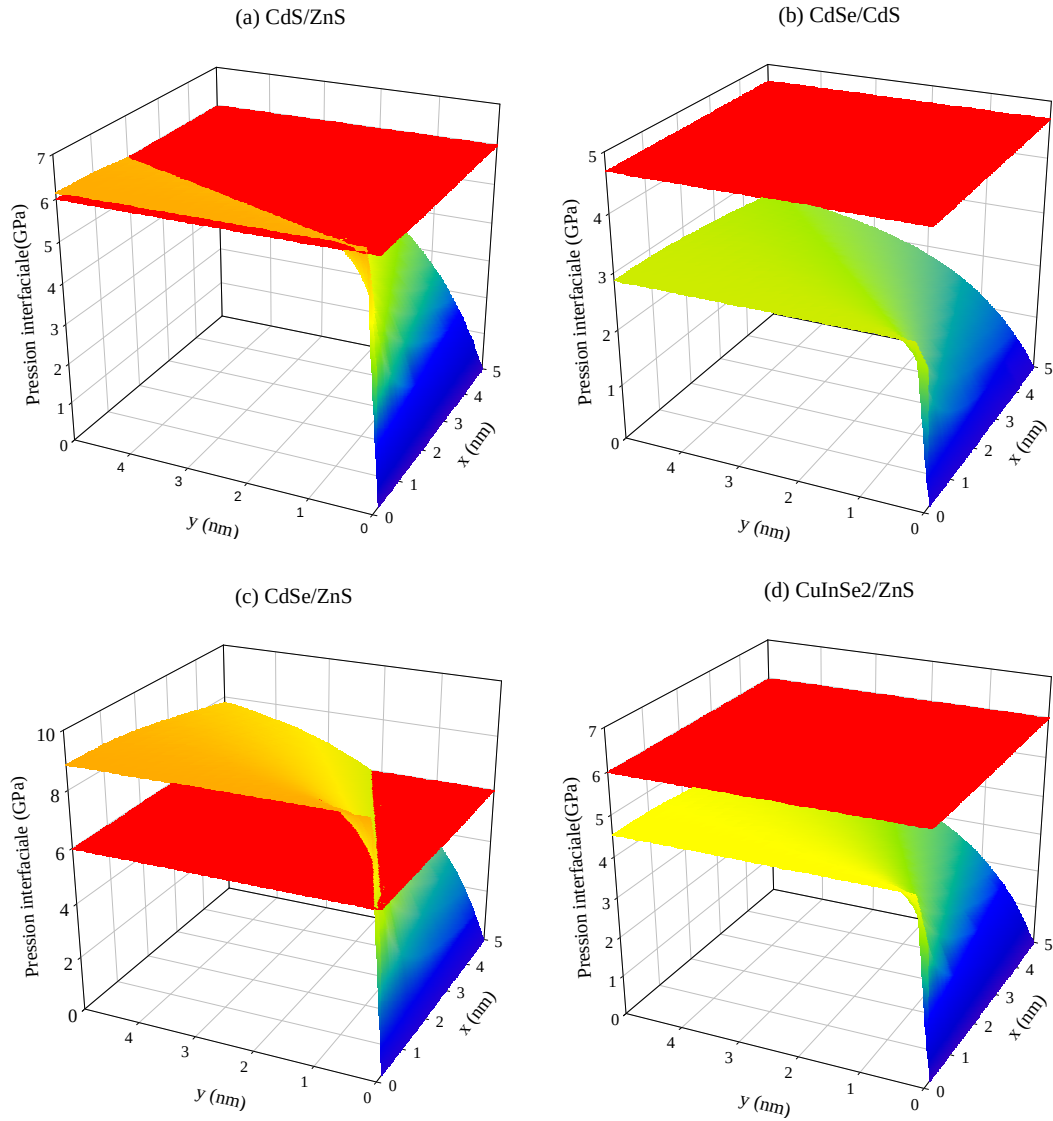


Figure 2.17 : Pression interfaciale entre le cœur et la coque en fonction de la taille x du cœur en nanomètres et de la taille y de la coque en nanomètres pour 4 systèmes : (a) CdS/ZnS (b) Cd/CdSe (c) CdSe/ZnS et (d) CuInSe₂/ZnS

Enfin, suivant les matériaux utilisés pour constituer la coque et le cœur, dans certains cas, le cœur peut être en dilatation et la coque en compression. C'est en effet le cas quand le paramètre de maille du matériau constituant la coque est plus grand que celui constituant le cœur. Les pressions alors calculées à l'interface seront inférieures à 0. C'est par exemple le cas de ZnSe/CdSe. Mais de la même façon, des valeurs trop importantes de pression créeront des défauts, puisqu'il faut tenir compte de la valeur absolue de la pression.

2.5.2. Systèmes Cœur/Multicoque

Dans le paragraphe 2.5.1, nous avons montré que la croissance de seulement quelques couches de ZnS sur des cœurs de CdSe induisait des pressions telles que la coque craquait. Pour remédier à ce problème, on utilise le plus souvent la technique dite d'adaptation du paramètre de maille. Ainsi, pour faire croître une coque de ZnS sur des cœurs CdSe, certains font croître une coque de CdS intermédiaire dont la différence de paramètre de maille est de 4% avec CdSe et 7% avec ZnS.

Sur la figure 2.18 sont représentées les pressions interfaciales cœur/coques en fonction de l'épaisseur de CdS et de ZnS pour trois rayons de cœurs de CdSe différents (1.2 nm, 1.5 nm et 1.8 nm).

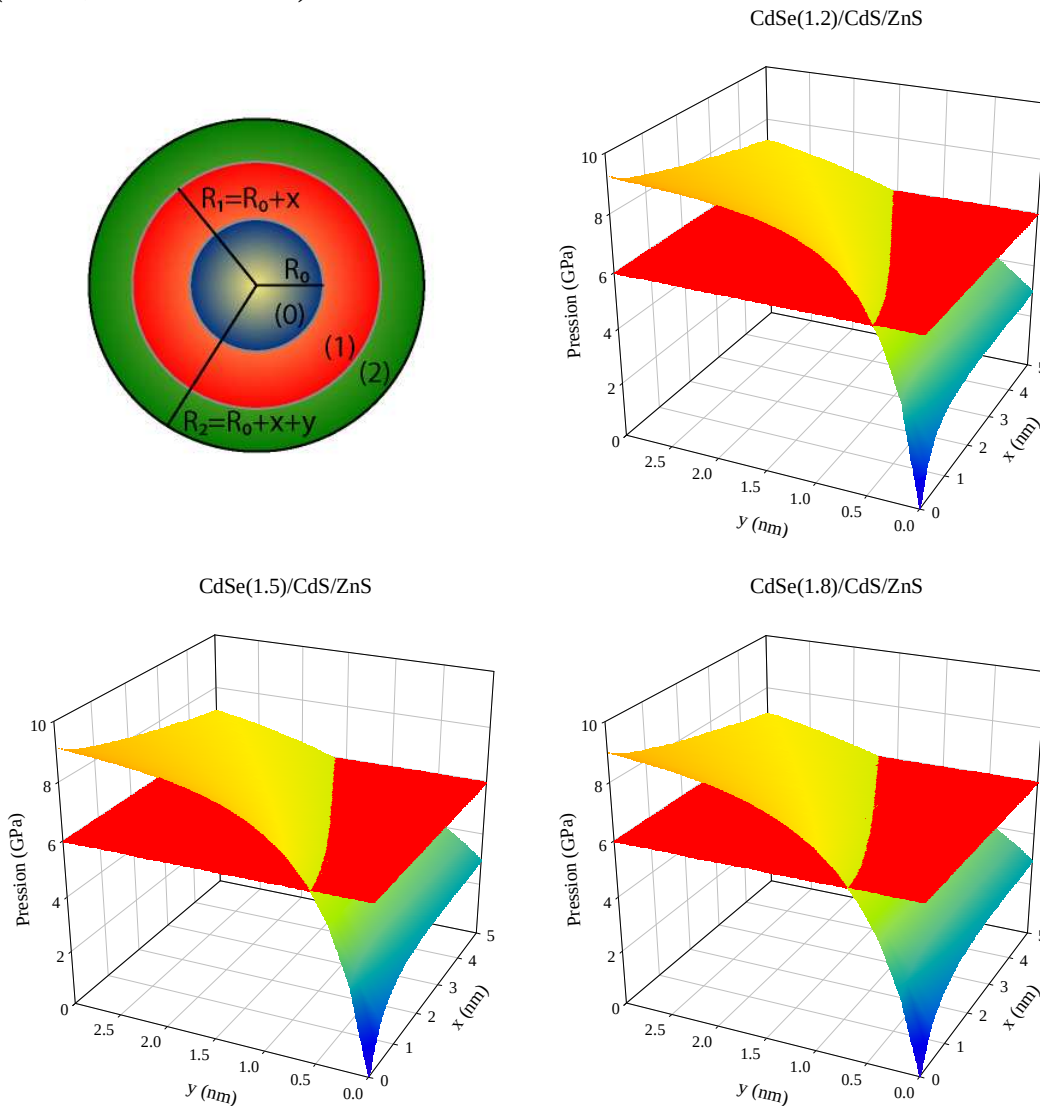


Figure 2.18 : Pressions interfaciales cœur/coques en fonction de l'épaisseur de CdS et de ZnS pour trois rayons de cœurs de CdSe différents (1,2 nm, 1,5 nm et 1,8 nm).

D'après la figure 2.18, nous pouvons observer que la coque intermédiaire de CdS n'a finalement que peu d'influence sur le nombre de couches de ZnS qu'il est possible de

faire croître avant craquage. En effet, il est nécessaire de faire croître une coque épaisse de 1 nm intermédiaire pour enfin faire croître une coque de ZnS finale d'épaisseur supérieure à 1 nm. La relaxation induite par le dépôt de CdS est faible.

2.6. Conclusions

Le calcul de la pression locale dans une nanoparticule est envisageable grâce au modèle de la sphère élastique sous contraintes isotropes. Ce modèle, qui tient compte des propriétés mécaniques des matériaux mais qui ne considère pas les propriétés électroniques des semiconducteurs ni les effets de surface, est cependant prédictif. Il permet, entre autres, de choisir au mieux les matériaux de cœur et de coque pour éviter les contraintes pouvant mener à des défauts et donc à une altération des propriétés optiques.

Chapitre 3

Synthèses de nanoplaquettes de CdSe

3.1. Introduction

Ce troisième chapitre, dédié à la synthèse des nanoplaquettes, sera composé de trois sous-parties. J'exposerai, tout d'abord la façon dont j'ai obtenu les premières plaquettes de CdSe, puis je présenterai les principales voies de synthèse explorées ainsi que les synthèses donnant un maximum de plaquettes d'une épaisseur donnée. Enfin je discuterai les différents mécanismes de croissance de ces nanoplaquettes.

D'après les résultats obtenus sur le dopage de systèmes cœur/coque CdS/ZnS^[88] au manganèse, il me semblait intéressant de pousser un peu plus loin l'investigation. Ainsi, mon but était de doper des petits cœurs de CdSe au manganèse et d'ensuite y faire croître une coque de ZnS. J'espérais ainsi détecter le craquage de la coque de ZnS grâce à la phosphorescence du manganèse. A priori, la rupture de la coque permet la relaxation des contraintes et nous espérons y observer un décalage vers le bleu de la phosphorescence du manganèse.

Le premier défi de ce projet était donc la synthèse de petits cœurs dopés avec du manganèse.

3.2. La mise en évidence des plaquettes

3.2.1. Synthèse de cœurs de CdSe « one pot »

Dans un ballon sont dégazés pendant 30 minutes, 170mg de Cd(myristate)₂ (0,3 mmol), 12mg de sélénium en poudre (0,15 mmol) et 15 mL d'ODE. Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à 240°C. L'ensemble des précurseurs de sélénium (en défaut) est consommé comme dans le cas de CdS après environ 10 minutes de recuit. A la fin de la synthèse, 1 mL d'acide oléique est introduit dans le mélange pour servir de ligand aux nanoparticules.

La figure 3.1 représente les spectres d'absorption et d'émission de prélèvements effectués au cours de la synthèse.

En fin de synthèse, le premier exciton des quantum dots absorbe à 550 nm, les nanoparticules font donc environ 3 nm de diamètre. Ainsi, d'après ces résultats, il me semblait possible de doper ces CdSe au manganèse. En effet, l'énergie de la bande interdite de 2,26 eV (550 nm) est supérieure à l'énergie de la transition $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ de 2,12 eV (585 nm)^[91] responsable de la phosphorescence du manganèse.

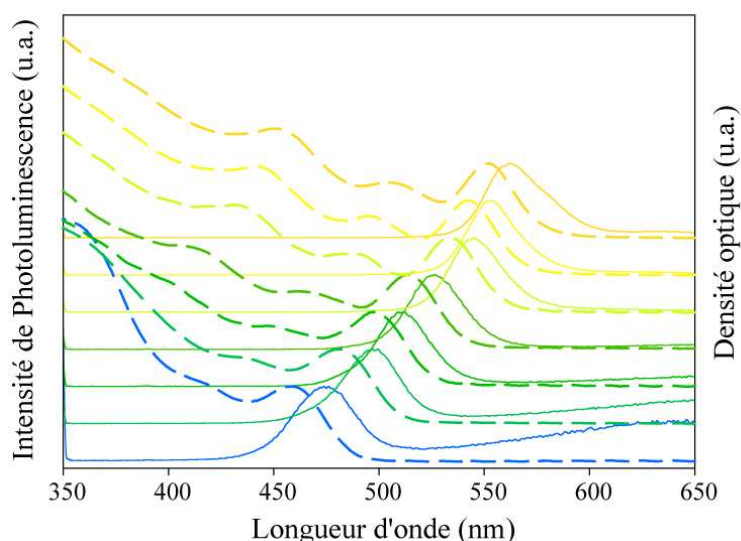


Figure 3.1 : Spectres d'émission et d'absorption de prélèvements effectués au cours de la synthèse. Les spectres sont normés par rapport au maximum du premier exciton en absorption et au maximum du pic en émission.

3.2.2. La première synthèse de plaquettes

Voulant travailler à quantité de cations constante par rapport aux synthèses « one pot », j'ai donc dans un premier temps essayé l'expérience suivante. Dans un ballon, sont mis à dégazer pendant 30 minutes, 153 mg de $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ (0,27 mmol), 7 mg de $\text{Mn}(\text{acétate})_2$ (0,03 mmol) (un atome de manganèse pour neuf atomes de cadmium), 12 mg de sélénium en poudre (0,15 mmol) et 15 mL d'ODE. Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à 240°C pendant 5 minutes.

Sur la figure 3.2 sont représentés les spectres d'émission de prélèvements effectués au cours du temps, ainsi que les spectres d'excitation correspondants aux deux pics d'émission du dernier prélèvement effectué à 240°C, après 5 minutes de recuit.

Les spectres d'émission présentés sur la figure 3.2(a) diffèrent énormément de ceux de la figure 3.1. A partir de 210°C, deux populations de nanoparticules coexistent, l'une, assez large, dont l'émission varie entre 550 nm et 605 nm et l'autre beaucoup plus mince dont l'émission varie entre 498 nm et 506 nm. Il apparaît par ailleurs un dernier pic d'émission aux alentours de 540 nm, peu visible, dont la largeur à mi-hauteur semble, aussi, faible en comparaison aux quantum dots classiques.

En fin de synthèse la population émettant à 605 nm présente une largeur à mi-hauteur de 28 nm, ce qui rend compte d'une assez bonne monodispersité, ces nanoparticules sont par ailleurs plus grosses (~ 4 nm de diamètre) que celles synthétisées en absence de manganèse (figure 3.1). Notons que ce pic ne peut pas être dû à la phosphorescence du manganèse car le spectre d'excitation présente la forme tout à fait usuelle de niveaux excitoniques de quantum dots avec un décalage de Stokes d'environ 15 nm entre le pic d'émission et le premier pic excitonique.

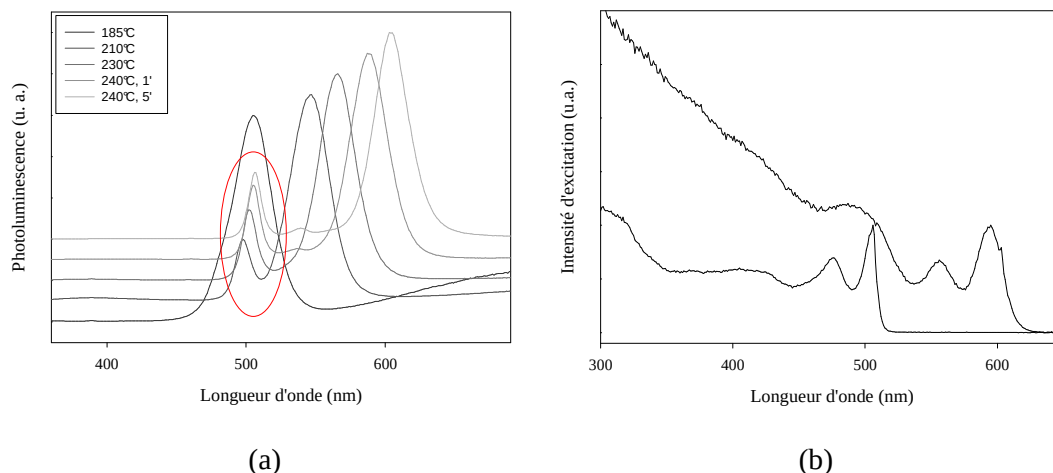


Figure 3.2 : (a) Spectres d'émission de prélèvements réalisés au cours de la synthèse. (b) Spectres d'excitation effectués sur les deux émissions du dernier prélèvement. Les spectres sont normés par rapport au maximum du pic en émission et au maximum du premier exciton en excitation.

La seconde population est beaucoup plus inhabituelle, son pic d'émission ne varie que peu au cours de la réaction, il ne se décale que de 6 nm alors que l'autre s'est décalé dans le même temps de plus de 50 nm. Par ailleurs sa largeur à mi-hauteur est seulement de 10 nm, ceci rend compte d'une grande homogénéité dans la population ainsi formée. De telles largeurs à mi-hauteur n'avaient été observées jusqu'alors que pour des « magic sized cluster » et des nano-rubans de CdSe^[77]. Une population de quantum dots émettant à ces longueurs d'onde présente typiquement une largeur à mi hauteur de 25nm. Le spectre d'excitation (figure 3.2(b)) correspondant présente les caractéristiques de nanoparticules de semiconducteurs avec de pics excitoniques situés à 480 nm et 510 nm très bien définis et une augmentation faible de l'absorption aux petites longueurs d'ondes. Le décalage de Stokes est négligeable et les deux pics excitoniques à 510 nm et 480 nm correspondent aux transitions électron-trou lourd et électron-trou léger.

Partant de ces observations, nous avons voulu comprendre quels pouvaient être ces objets dont la longueur d'onde d'émission (et d'absorption) varie peu au cours de la synthèse, dont la largeur à mi-hauteur est seulement de 10 nm, et qui se forment en présence de Mn(Acétate)₂.

3.2.3. Vers une meilleure compréhension

3.2.3.2. La synthèse

En faisant varier les quantités de Mn(Acétate)₂ par rapport au Cd(myristate)₂, il a été possible de synthétiser ces objets en quantité suffisantes pour être séparés des autres quantum dots. Ceci, en utilisant le même protocole opératoire, mais dans les proportions de précurseurs suivantes : 1Mn(Acétate)₂:3Cd(myristate)₂:2Se dans 15 mL d'ODE.

Dans un ballon, sont mis à dégazer pendant 30 minutes, 128 mg de Cd(myristate)₂ (0,225 mmol), 19 mg de Mn(Acétate)₂ (0,075 mmol), 12 mg de sélénium en poudre (0,15 mmol) et 15 mL d'ODE. Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à 240°C pendant 25 minutes.

Les spectres d'absorption et d'émission des prélèvements effectués durant la synthèse sont représentés figure 3.3 (a) et (b).

Le premier point remarquable est cette population, déjà observée au paragraphe précédent, dont l'émission est aux alentours de 510 nm. La longueur d'onde d'émission n'a pas changé bien que le protocole expérimental ait varié. Sa largeur à mi-hauteur en fin de réaction n'est que de 9 nm. En absorption, les pics excitoniques dus à ces nanoparticules sont de plus en plus intenses et visibles au fur et à mesure du recuit. La seconde population de nanoparticules a son maximum d'émission à 625 nm. L'élargissement du pic en fin de réaction est la conséquence du mûrissement d'Ostwald. Enfin, sur le dernier spectre d'émission (figure 3.3(b)), une dernière population de nanoparticules émettant à environ 550 nm est visible.

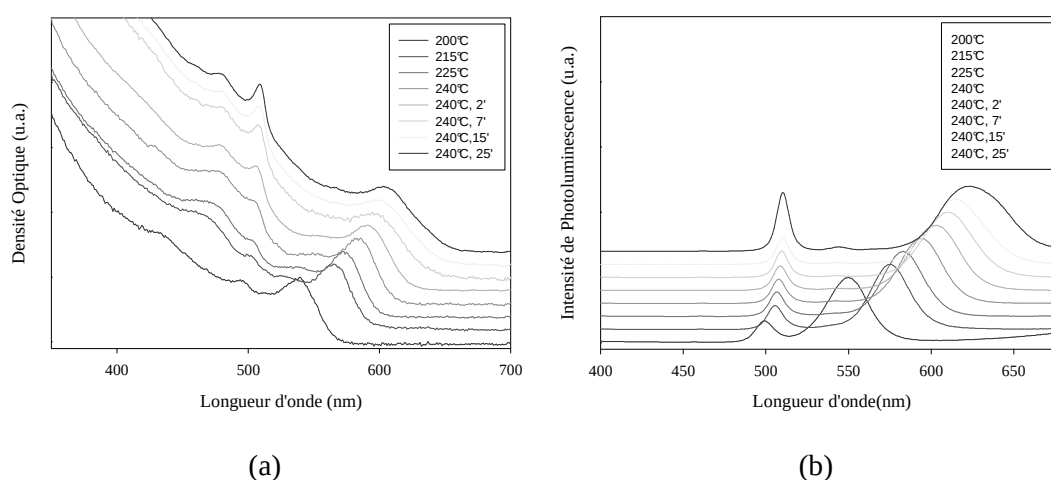


Figure 3.3 : (a) Spectres d'absorption de prélèvements réalisés au cours de la synthèse. (b) Spectres d'excitation effectués sur les deux émissions du dernier prélèvement. Les spectres sont normés par rapport au maximum du pic en émission et au maximum du premier exciton en excitation.

3.2.3.2. La séparation des plaquettes

La population émettant à 510 nm ayant été synthétisée en quantité suffisante, l'étape suivante consiste à les séparer des autres quantum dots.

La technique utilisée est la précipitation sélective mise au point par Murray durant sa thèse^[6, 107, 108]. Elle consiste à faire varier la polarité du solvant de précipitation pour faire précipiter les nanoparticules en fonction de leurs tailles. Le taux de précipitation des grosses nanoparticules augmente avec la polarité du solvant. Ainsi, en présence d'une population émettant à 510 nm de 2 nm de diamètre (si elles sont sphériques) et d'une population émettant à 625 nm de 5,5 nm de diamètre, cette dernière devrait précipiter en premier.

La séparation a été effectuée avec du butanol. Étrangement ce sont les nanoparticules émettant à 510 nm, sensées être plus petites, qui ont été précipitées en premier. Ces objets font donc plus de 5 nm de diamètre mais émettent seulement à 510 nm. Ceci semble contradictoire... À moins que, ces nanoparticules ne soient pas sphériques. La microscopie électronique à transmission nous permettra de confirmer cette hypothèse.

Sur la figure 3.4, les spectres d'émission, d'excitation et d'absorption des nanoparticules séparées sont représentés sur un même graphe. La largeur à mi-hauteur du

pic d'émission est inférieure à 10 nm, et comme pour des nanoparticules très pures et monodisperses, les spectres d'absorption et d'excitation se superposent avec des structures excitoniques extrêmement bien définies. Par ailleurs, le décalage de Stokes est inférieur à 1 nm. Ceci va à l'encontre des observations faites sur des petits objets pour lesquels le décalage de Stokes augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules^[34]. Ainsi, le décalage de Stokes devrait être plus grand pour ces nanoparticules que pour celles émettant à 605 nm, or ce n'est pas le cas.

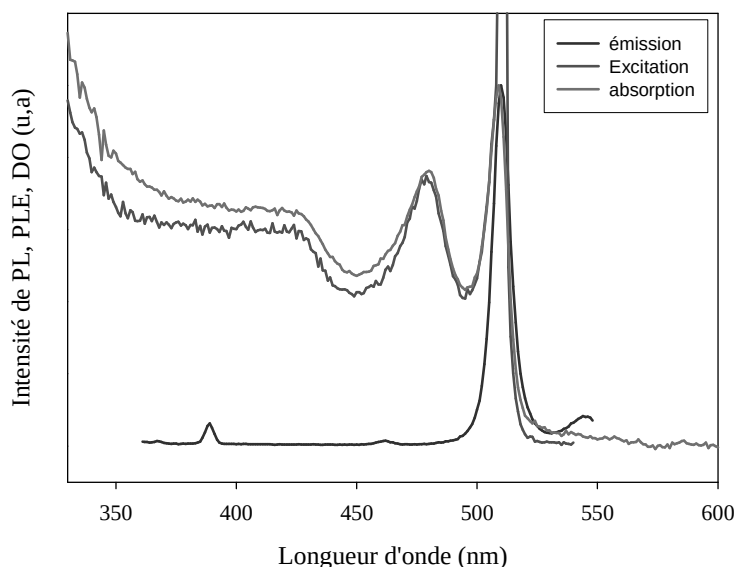


Figure 3.4 : Spectres d'émission, d'excitation et d'absorption des nanoparticules émettant à 510 nm extraites par précipitation sélective. Les spectres sont normés par rapport au maximum du pic d'émission, au maximum du premier pic excitonique.

Ne sachant pas si le manganèse était à l'origine de cette émission, nous avons étudié les nanoparticules en microscopie électronique à balayage pour faire de l'analyse élémentaire. Nous avons observé que ces nanoparticules sont purement formées de cadmium et de sélénium. Ainsi, bien que le $\text{Mn}(\text{Acétate})_2$ permette la formation de ces objets, le manganèse ne rentre pas dans leur composition.

3.2.3.3. Caractérisations par TEM

La microscopie électronique à transmission est indispensable pour déterminer la forme de ces nanoparticules.

Sur la figure 3.5, une série de photos à trois grossissements différents montre la morphologie des nanoparticules synthétisées.

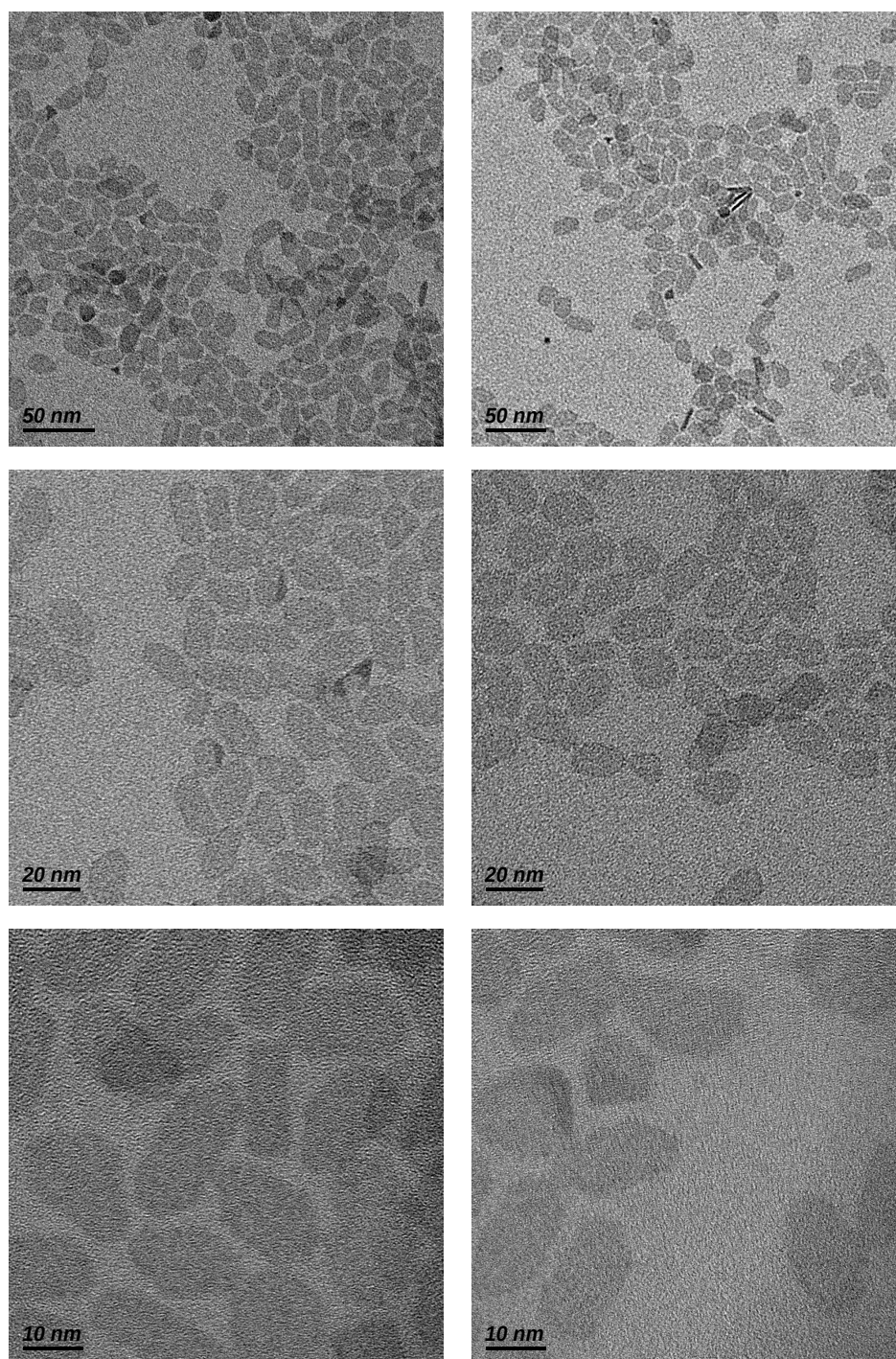


Figure 3.5 : Images en microscopie électronique à transmission effectuées sur les nanoparticules de CdSe extraites par précipitation sélective.

Les objets ainsi caractérisés ont des formes assez originales, ce sont des plaquettes. Leurs dimensions latérales varient entre 10 et 20 nm. Sur ces images, les nanoplaquettes sont rarement sur la tranche sauf sur la seconde image. Les épaisseurs des plaquettes sont estimées à environ 2 nm. Ces particules ne peuvent pas être des objets massifs car leur

contraste est faible et il est très difficile de faire de la haute résolution, c'est-à-dire que la longueur de pénétration du faisceau suivant l'épaisseur est faible. Ainsi l'émission des nanoparticules est seulement due à leurs épaisseurs, les dimensions latérales étant supérieures au rayon de Bohr de l'exciton (5,6 nm), le confinement électronique suivant ces dimensions est négligeable. Nous modéliserons ces nanoparticules par des puits quantiques. Nous reviendrons plus en détail sur les propriétés physiques de ces nanoparticules dans le chapitre 4.

3.2.4. La formation des plaquettes grâce à l'acétate.

D'après le paragraphe 3.1.3.2, l'acétate de manganèse, bien qu'il permette la formation des plaquettes ne rentre pas dans leur composition. Afin de rendre compte du réactif catalyseur de la formation des nanoplaquettes, nous avons testé quelques sels d'acétates : le $\text{Mg}(\text{Acétate})_2$, le $\text{Co}(\text{Acétate})_2$, le $\text{Na}(\text{Acétate})$ et le $\text{Cd}(\text{Acétate})_2$.

Le protocole expérimental reste le même : Dans un ballon tricol sont mis à dégazer 0.225 mmol de $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ (128 mg), 0.075 mmol du sel d'acétate, 0.15 mmol de sélénium en poudre (12 mg) et 15 mL d'ODE. Puis le mélange est passé sous argon et mis à chauffer à 240°C.

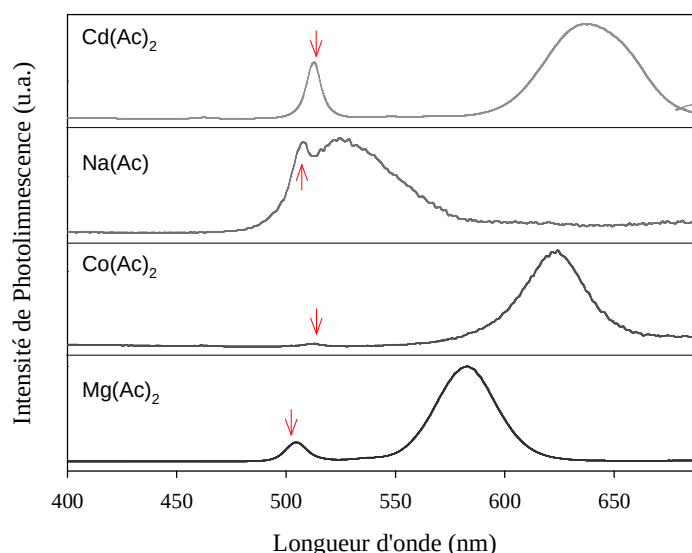


Figure 3.6 : Spectres d'émission du prélèvement fait à 240°C pour chacune des synthèses avec le $\text{Mg}(\text{Acétate})_2$, le $\text{Co}(\text{Acétate})_2$, le $\text{Na}(\text{Acétate})$ et le $\text{Cd}(\text{Acétate})_2$.

Sur la figure 3.6 sont représentés les spectres d'émission des prélèvements effectués à 240°C pour chacune des synthèses avec un sel d'acétate différent. La flèche rouge indique la population de plaquettes. Ainsi, c'est l'acétate qui est à l'origine de la formation des plaquettes et non le manganèse. Les longueurs d'onde d'émission des plaquettes de chacun des prélèvements varient. Cette variation vient des différentes dimensions latérales des plaquettes. Dans certains cas ($\text{Mg}(\text{Ac})_2$ et $\text{Na}(\text{Ac})$) le confinement latéral n'est pas négligeable.

Nous reviendrons sur la croissance de ces nanoplaquettes dans la suite du chapitre, par contre nous pouvons émettre l'hypothèse que cette croissance est en deux étapes. Une étape de nucléation des plaquettes favorisée par la présence du sel d'acétate et une étape

d'extension latérale. Les germes des plaquettes seraient des quantum dots de dimensions et de formes très bien définies.

3.3. Exploration des synthèses

Dans cette partie, je vais présenter quelques unes des synthèses de nanoplaquettes permettant de faire varier leurs épaisseurs. Rappelons que c'est l'épaisseur qui détermine les longueurs d'onde d'absorption et d'émission des nanoplaquettes. Le confinement de la paire électron-trou est négligeable suivant les dimensions latérales (cf. Chapitre 1).

Il est possible, à l'heure actuelle, de synthétiser quatre populations de plaquettes absorbant respectivement pour leurs premières transitions à 393 nm, 462 nm, 513 nm et 553 nm.

Dans la suite du manuscrit, je nommerai « plaquettes N » les plaquettes émettant à N nm.

3.3.1. Les Synthèses

3.3.1.1. Méthode 1 : « one pot »

Dans un ballon sont introduits 15 mL d'ODE, 0,15 mmol de sélénium en poudre (12 mg), un précurseur de Cadmium et un sel d'acétate. La quantité de cadmium introduite est constante égale à 0,3 mmol, elle peut être sous forme de $\text{Cd}(\text{myr})_2$ ou de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$. Le précurseur d'acétate peut être soit du $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, soit du $\text{Zn}(\text{Ac})_2$. Le mélange est mis à dégazé pendant 30 minutes, puis mis à chauffé sous argon à une température comprise entre 140°C et 240°C.

3.3.1.2. Méthode 2 : « injection du précurseur anionique »

Cette méthode consiste à nucléer les plaquettes à une température, à laquelle, le précurseur anionique est injecté. Ce type de synthèse permet de fabriquer que des nanoplaquettes, et d'accéder aux populations les plus minces. L'équipe de Kiu Yu utilise ce type de synthèses.

Dans un ballon tricol, sont dégazés pendant 60 minutes à 80°C, 15 mL d'ODE, 240 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (0,9 mmol) et 150 μl d'acide oléique (0,45 mmol). Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à une température comprise entre 100°C et 190°C. Lorsque le mélange réactionnel atteint la température, 150 μL de TOPSe à 1mol.L^{-1} sont introduits.

3.3.1.3. Méthode 3 : « injection du sel d'acétate »

Dans ces synthèses le sel d'acétate est introduit après nucléation des quantum dots. Le but est d'accéder aux populations de nanoplaquettes les plus épaisses.

Dans un ballon tricol, sont dégazés pendant 30 minutes, 15 mL d'ODE, 12 mg de Se poudre (0,15 mmol) et 170 mg de $\text{Cd}(\text{myr})_2$ (0,3 mmol). Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à 240°C. Entre 0,3 mmol et 0,6 mmol d'un sel d'acétate sont introduites durant la montée en température. Le milieu est ensuite recuit à 240°C.

3.3.2. Méthode 1 : « one pot »

3.3.2.1. Observations

3.3.2.1.1. La température de recuit

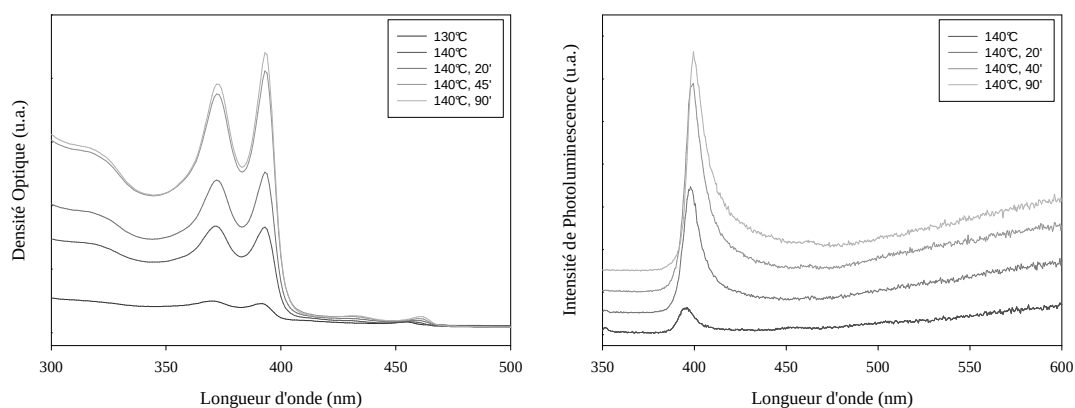
Le ballon contient 15 mL d'ODE, 0,15 mmol de sélénium en poudre (12 mg), 170 mg de $\text{Cd}(\text{myr})_2$ (0,3 mmol) et 55 mg de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (0,3 mmol). La figure 3.7 représente les spectres d'absorption et d'émission pour des températures de recuit de (a) 140°C, (b) 180°C et (c) 240°C.

Le recuit à 140°C (figure 3.7 (a)) permet d'obtenir un mélange de plaquettes absorbant à 393 nm et 462 nm, la population la plus mince est très largement majoritaire. Les deux pics excitoniques de cette population se situent à 393 nm et 372 nm. Les deux populations sont aussi visibles en émission, par contre le pic d'émission des plaquettes émettant à 399 nm est dissymétrique. Sa largeur à mi-hauteur est de 12 nm alors que s'il était symétrique elle serait seulement de 7 nm. Cette dissymétrie peut s'expliquer par des pièges de surface créant des niveaux d'énergie très proches du bord de bande. De plus contrairement aux plaquettes d'autres épaisseurs, il y a un décalage de Stokes de l'ordre de 6 nm. Par ailleurs, le pic d'absorption des plaquettes 462 se décale au cours du temps. Ceci est dû à l'accroissement des dimensions latérales dont nous discuterons à la fin du chapitre.

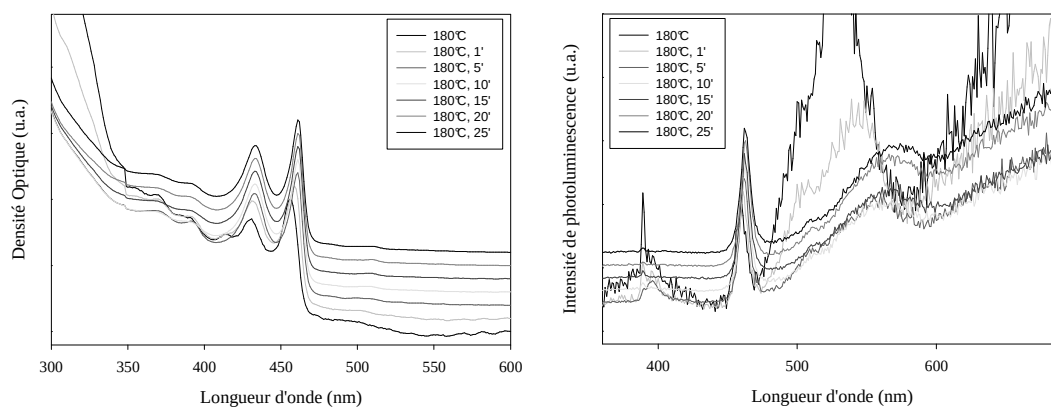
Le recuit à 180°C (figure 3.7 (b)) permet d'obtenir très majoritairement des plaquettes absorbant à 462 nm. D'après la pente non nulle en absorption et le pic large à 580 nm en émission, nous avons peut-être synthétisé un peu de quantum dots. Il y a aussi une émission aux grandes longueurs d'onde due au « deep trap ».

Avec un recuit à 240°C, il est possible de synthétiser des plaquettes plus épaisses. En effet d'après les spectres d'absorption et d'émission de la figure 3.7(c), il y a visiblement des plaquettes 462 et des plaquettes 513. Par contre la température de recuit est surement trop élevée, il y a du mûrissement d'Ostwald. Il se traduit par une forte diminution de l'absorption des plaquettes 462 conjointement à une forte absorption aux grandes longueurs d'onde. Les plaquettes absorbant à 513 nm ne voient pas leur absorption diminuer. Ainsi, à haute température les plaquettes les plus épaisses sont plus stables.

(a) Recuit à 140°C



(b) Recuit à 180°C



(c) Recuit à 240°C

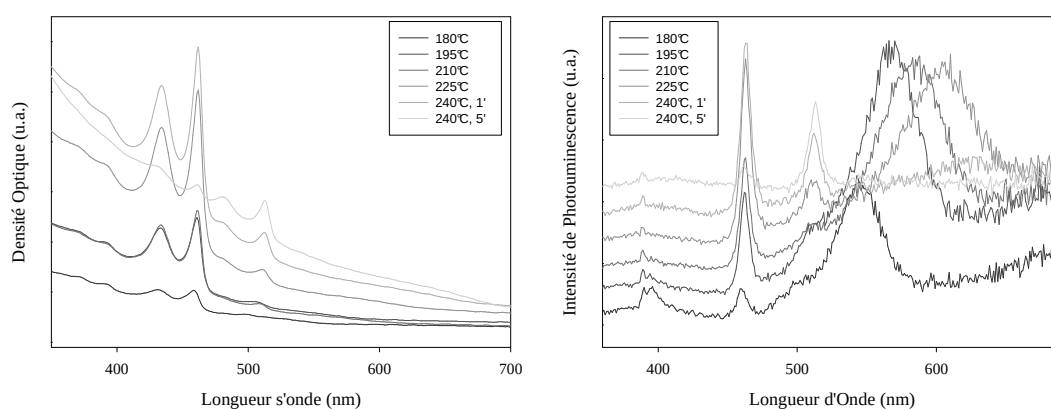


Figure 3.7 : Spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) de synthèses effectuées par la méthode 1 avec des températures de recuit de (a) 140°C, (b) 180°C et (c) 240°C.

3.3.2.1.2. Les quantités de précurseurs

Dans cette partie, nous présentons trois synthèses, pour lesquelles les quantités de cadmium et de sélénium introduites sont identiques. Seul le rapport entre les quantités d'ions myristate et acétate change. La température de recuit est fixée à 180°C.

La tableau 3.1 résume les quantités de Cd(myristate)₂ et Cd(acétate)₂ introduites pour les trois synthèses.

	n(Cd(myristate) ₂)	n(Cd(acétate) ₂)
Synthèse 1	0,225 mmol	0,075 mmol
Synthèse 2	0,150 mmol	0,150 mmol
Synthèse 3	0,075 mmol	0,225 mmol

Tableau 3.1 : Tableau résumant les quantités de matière de Cd(myristate)₂ et de Cd(acétate)₂ introduites pour les trois synthèses

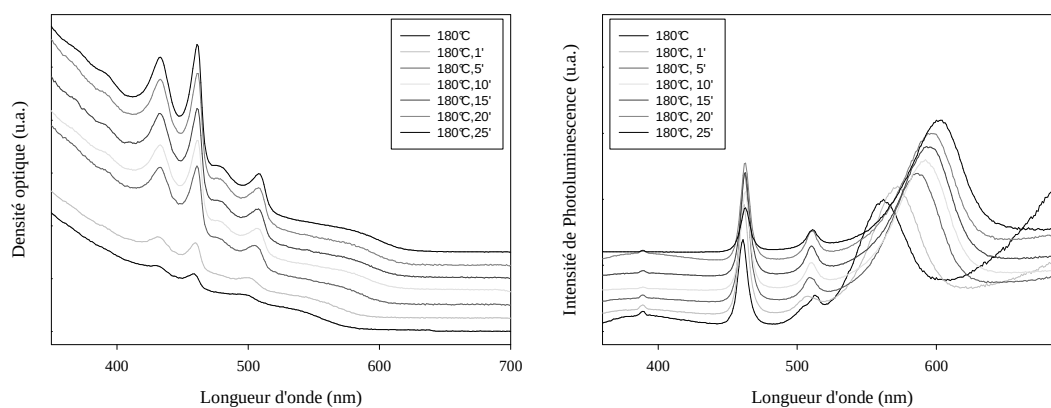
Les spectres d'émission et d'absorption de chacune des trois synthèses sont représentés sur la figure 3.8. Les prélèvements ont été effectués à 180°C, après une minute, cinq, dix, quinze, vingt et vingt-cinq minutes de recuit.

Dans la synthèse 1 (figure 3.8 (a)), la quantité d'ions myristate introduite est 3 fois plus importante que celle d'ions acétates; il en résulte en fin de synthèse un mélange de plaquettes émettant à 462 nm et à 510 nm et de quantum dots. Les nanoparticules majoritaires sont les plaquettes 462 car leurs pics excitoniques sont plus intenses.

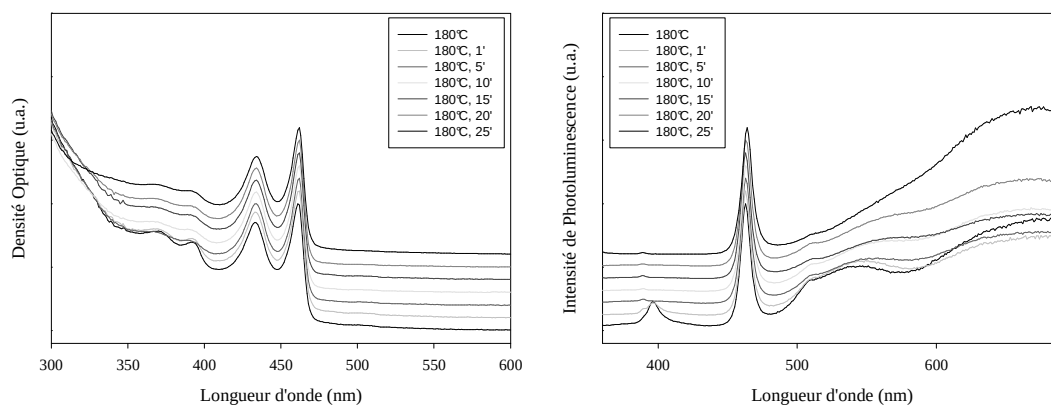
Sur le spectre d'émission de la synthèse 2 (figure 3.8(b)) à 180°C, il apparaît 5 pics. Le premier à 393nm assez petit qui disparaît ensuite correspond au pic d'émission des plaquettes les plus minces ; les pics excitoniques correspondant aux deux premières transitions sont visibles en absorption. Le deuxième pic à 462 nm correspond à l'émission des plaquettes 462, c'est cette population qui absorbe le plus. Ensuite il apparaît un épaulement aux alentours de 510 nm dû à des plaquettes, non visibles en absorption. Les plaquettes 462 sont les espèces majoritaires. Les deux dernières bosses sont dues au « deep trap » (pièges de surface émissifs) des deux populations de plaquettes émettant à 396 nm et 462 nm. Au fur et à mesure du recuit, la quantité de plaquettes 393 diminue, c'est visible en absorption et en émission. Il semblerait qu'il subsiste un petit peu de plaquettes 510 nm non visibles en absorption.

La synthèse 3 (figure 3.8(c)) donne des résultats très proches de ceux de la synthèse 2, cependant même en début de réaction il n'y a pas de plaquettes 393. Les plaquettes 510 apparaissent qu'en émission au début de la réaction mais disparaissent ensuite. En fin de synthèse, seules les plaquettes 462 sont présentes et la bosse en émission aux grandes longueurs d'onde correspond à du « deep trap ».

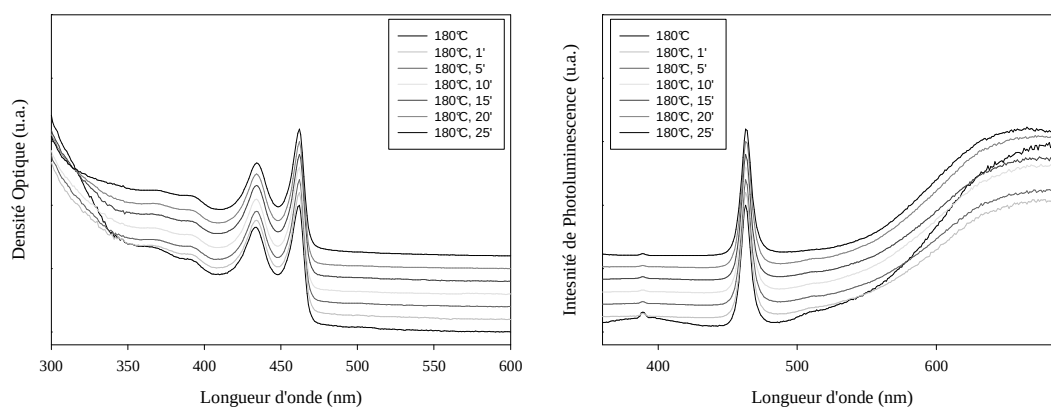
Synthèse 1



Synthèse 2



Synthèse 3



Longueur d'onde (nm)

Figure 3.8 : Spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) pour les trois synthèses (a) $n(\text{Cd}(\text{myr})_2)/n(\text{Cd}(\text{Ac})_2)=3$ (b) $n(\text{Cd}(\text{myr})_2)/n(\text{Cd}(\text{Ac})_2)=1$ et (c) $n(\text{Cd}(\text{myr})_2)/n(\text{Cd}(\text{Ac})_2)=0.33$

3.3.2.2. Discussions

De ces synthèses, nous pouvons conclure plusieurs choses :

- Si la quantité de ligands myristate est supérieure à celle des acétates, il y a croissance de quantum dots et de plaquettes épaisses. En effet lorsque la quantité d'acétate est faible, le système subit moins son influence. Il sera, ainsi, possible de synthétiser des quantum dots plus gros qui pourront, dans un cas, donner des plaquettes épaisses, et dans l'autre, continuer à croître pour donner de gros quantum dots.
- Si la quantité de ligands acétate est supérieure ou égale à celle des myristates, il n'y a pas de quantum dots. Il n'est pas possible d'obtenir des quantum dots plus gros que la taille des germes des plaquettes. Le rendement quantique des plaquettes émettant à 462 nm est très faible, seulement quelques pourcents, et il y a très souvent du « deep trap ». Plus les nanoplaquettes sont minces, plus le rapport surface sur volume est important. Il y aura donc plus de liaisons pendantes et donc de « deep trap ». Mais le rapport surface sur volume n'est pas le seul à l'origine du « deep trap », puisque les ligands de surface, suivant leur nature, vont créer aussi des pièges de surface.
- Plus la température de recuit est importante plus les plaquettes synthétisées sont épaisses. A faible température (140°C), il n'est pas possible d'atteindre les tailles de germes suffisantes pour nucléer les plaquettes épaisses. A plus haute température, il y a coexistence de plaquettes d'épaisseurs diverses : alors que les quantum dots grossissent, ces derniers passent par des nano-objets de tailles définies, précurseurs des plaquettes.
- Ces plaquettes sont très peu stables et sur les images de microscopie électronique à transmission, nous n'observons que des agrégats pour ces synthèses.
- Enfin, les plaquettes 462 bien qu'elles ne soient pas les plus minces sont les plus faciles à synthétiser comme l'attestent plusieurs publications sur les rubans^[77, 79] ou les nanofeuilles^[109, 110] émettant à des longueurs d'onde très proches. Ainsi il est aisé de synthétiser, seulement, des nanoplaquettes 462 de CdSe sans qu'il y ait coexistence de quantum dots polyhédriques.

3.3.3. Méthode 2 : « injection du précurseur anionique »

3.3.3.1. Observations

Contrairement à des synthèses de quantum dots classiques où il est aisé de savoir quand la réaction est terminée, dans le cas des nanoplaquettes il est nécessaire d'effectuer des spectres d'absorption à volume constant. En effet pour des quantum dots sphériques, la réaction peut être supposée terminée lorsque les spectres d'absorption et d'émission ne se décalent plus, alors que, pour les plaquettes il peut y avoir extension latérale des plaquettes sans décalages des pics en émission et en absorption. Ainsi il faut suivre, soit le maximum d'absorption du premier pic excitonique, soit l'absorption à 350 nm qui est liée à la quantité totale de matériau CdSe.

La figure 3.9 représente les spectres d'absorption des prélèvements effectués au cours de la synthèse à volume constant.

Dès 5 minutes, le maximum du premier pic excitonique ne se décale plus et reste fixé à 462 nm. A partir de ce temps, les plaquettes ne font que croître latéralement. Le premier pic excitonique s'affine, car le confinement latéral devient négligeable. La croissance des plaquettes est terminée au bout de 50 minutes ; l'intensité des spectres d'absorption ne varie plus après ce temps.

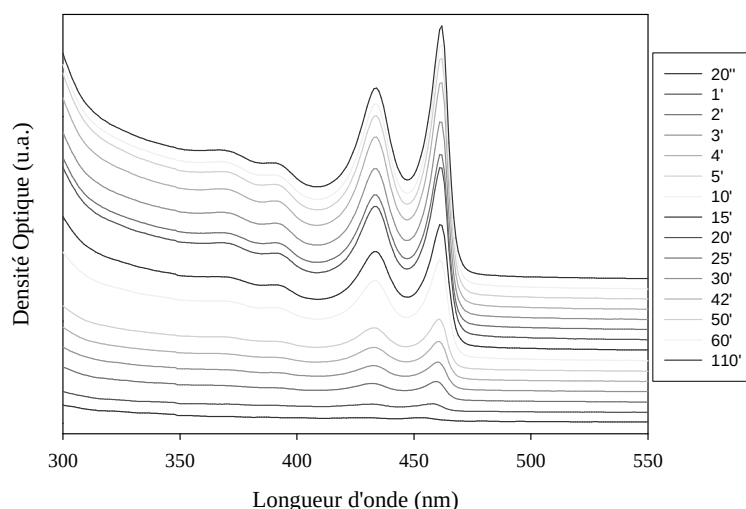


Figure 3.9: Spectres d'absorption effectués sur des prélèvements à volume constant. Les courbes ont été décalées pour une meilleure visibilité

3.3.3.2 Discussions et conclusions

Par cette méthode, nous synthétisons seulement des nanoplaquettes, sans coexistence de quantum dots. En effet, l'acétate étant présent dès le début de la réaction, dès que les quantum dots ont atteint les tailles limites des précurseurs des nanoplaquettes, ils grandissent latéralement.

De la même façon que pour les synthèses de la méthode 1, plus la température de recuit est faible, plus les nanoplaquettes synthétisées sont minces. Ainsi par cette méthode, il est possible de synthétiser les nanoplaquettes absorbant à 396 nm avec un recuit à 100°C et des nanoplaquettes absorbant à 462 nm pour des températures supérieures à 170°C.

Par ailleurs, nous avons fait varier la quantité d'acide oléique et avons observé que la réaction est d'autant plus rapide et les plaquettes d'autant plus petites que la quantité d'acide oléique est importante. Ceci peut s'expliquer par le fait que, plus il y a d'acide oléique, plus il y aura de germes. Et, la croissance se faisant ensuite latéralement, plus il y a de germes, plus il y a de sites réactifs et donc plus la réaction sera rapide, en outre les plaquettes seront petites.

La figure 3.10, présente des images de nanoplaquettes émettant à 462 nm synthétisées, pour les unes, avec 150 μ l d'acide oléique (0,45 mmol) (a), et pour les autres, avec 450 μ l d'acide oléique (1,35 mmol) (b). Les plaquettes de la figure 3.10(a) ont des tailles typiques de 50 nm sur 80 nm et s'enroulent assez facilement. Les plaquettes synthétisées avec plus d'acide oléique (figure 3.10(b)) font environ 15 nm de large et 120 nm de long, elles n'ont pas du tout la même morphologie mais émettent à la même longueur d'onde; elles vrillent.

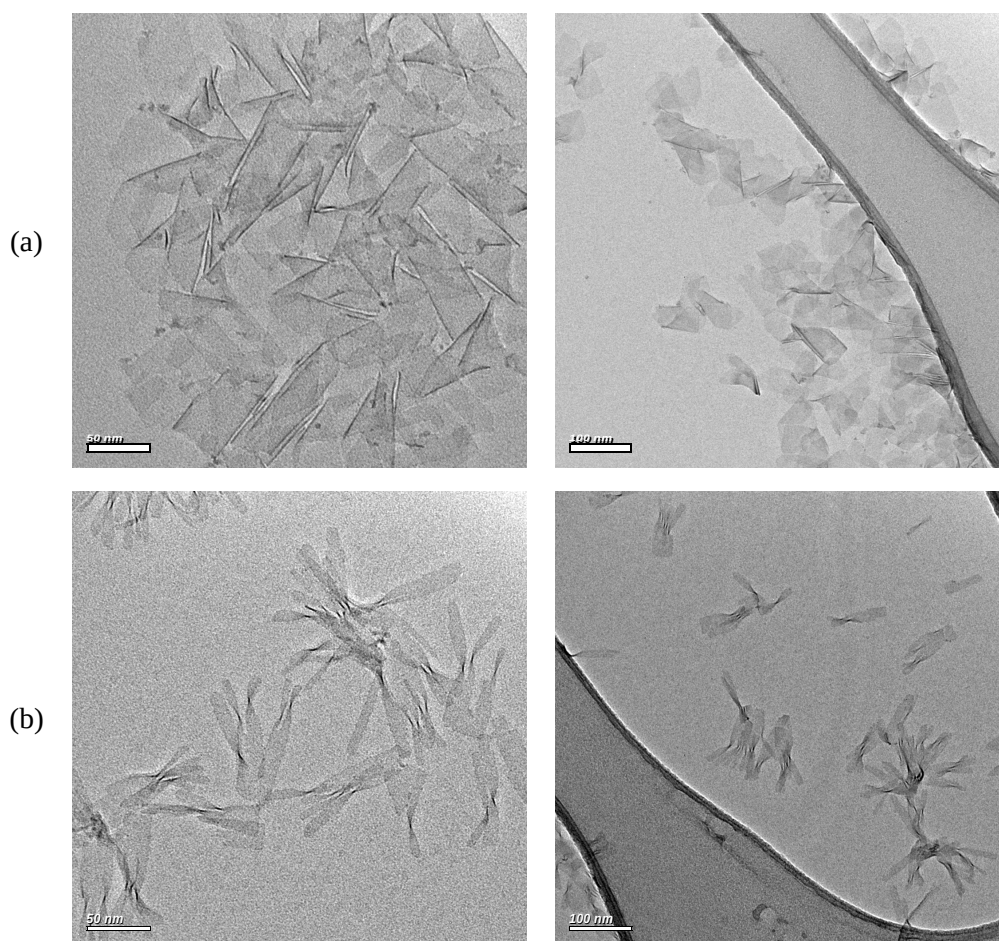
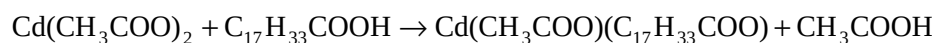


Figure 3.10 : Images de microscopie électronique à transmission (a) les plaquettes ont été synthétisées avec 150 µl (0,45 mmol) d'acide oléique dans le ballon et (b) les plaquettes ont été synthétisées avec 450 µl d'acide oléique (1,35mmol) dans le ballon.

Il faut par ailleurs noter que, dans de telles synthèses, le dégazage est une étape déterminante. Le $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ est un sel, en gros grain, qui a tendance à se coller aux parois lorsqu'il est chauffé. Il faut donc, au début du dégazage, veiller à ce que le sel d'acétate ne se colle pas aux parois. En présence d'acide, par exemple oléique, il y a échange de ligands suivant la réaction suivante :



Etant donné la température de dégazage à 80°C et la température d'ébullition de l'acide acétique 117°C, ce dernier est dégazé après s'être échangé avec l'oléate. Ainsi le précurseur de cadmium peut être de la forme $\text{Cd}(\text{Ac})(\text{OA})$, $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ ou $\text{Cd}(\text{OA})_2$. Et, suivant la quantité d'acide oléique, ces précurseurs de cadmium seront en quantité plus ou moins importantes et par conséquent la vitesse de réaction s'en trouvera modifiée.

3.3.4. Méthode 3 : « Injection d'un sel d'acétate »

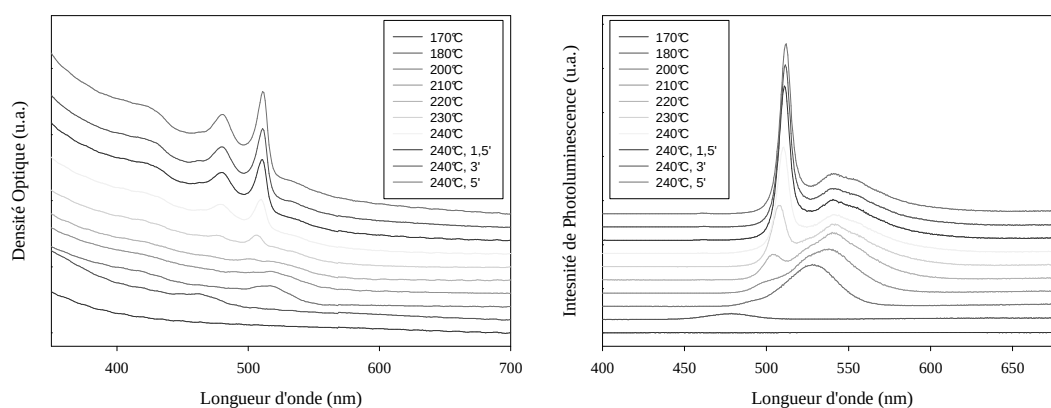
La méthode 3 nous a permis de synthétiser des nanoplaquettes d'épaisseurs supérieures.

3.3.4.1. Observations

Pour les deux synthèses les précurseurs d'acétate sont introduits à 195°C durant la montée en température. A cette température, le mélange passe par une couleur jaune-orangée.

Pour la synthèse 5, nous avons introduit 55 mg de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ soit 0,3 mmol et pour la synthèse 6, 160 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ soit 0,6 mmol.

Synthèse 5 : introduction de 0,3 mmol de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$



Synthèse 6 : introduction de 0,6 mmol de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$

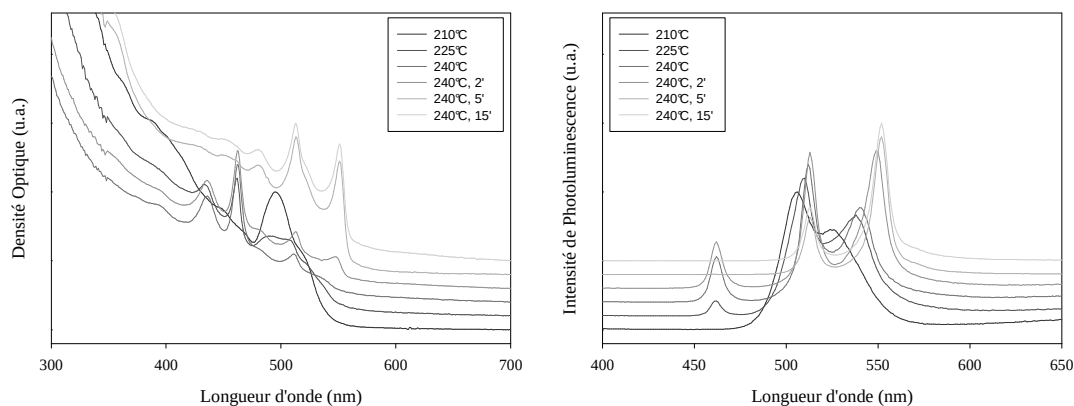


Figure 3.11 : Spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) de prélèvements effectués au cours de la réaction. (a) Les 0,3 mmol de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, ont été introduits entre le 2^{ème} et le 3^{ème} prélèvements. Les spectres sont effectués à volume de prélèvement constant. (b) Les 0,6 mmol de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ ont été introduits à 195°C. Les spectres d'absorption ont été normés par rapport au maximum du pic excitonique le plus intense et les spectres d'émission ont été normés par rapport au maximum du pic d'émission le plus intense.

D'après les spectres d'absorption et d'émission de la synthèse 5 (figure 3.11 (a)), nous observons qu'en fin de synthèse, il y a un mélange de plaquettes 510 nm et de quantum dots. En introduisant le précurseur de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ à 195°C, la température de nucléation des plaquettes 462 a été dépassée et nous n'observons pas la formation des plaquettes minces. Nous observons, par ailleurs, que le système n'évolue quasiment plus

dès 3 minutes à 240°C. En fin de réaction le milieu réactionnel a une couleur rouge foncé tendant vers le marron. Nous pouvons citer une expérience équivalente où, au lieu d'introduire du $\text{Zn}(\text{Ac})_2$, il est introduit 80 mg (0,3 mmol) ou moins de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$. Les proportions plaquettes/quantum dots obtenues par ces deux voies de synthèse sont équivalentes.

Pour la synthèse 6, les spectres montrent la présence de trois populations de plaquettes au cours de la synthèse. Les premières produites sont celles absorbant à 462 nm, puis il y a formation de celles absorbant à 513 nm. Alors que les plaquettes absorbant à 553 nm apparaissent et que celles absorbant à 513 nm grandissent, les plaquettes absorbant à 462 nm disparaissent. Ces croissances séquentielles sont sûrement dues à la fonte des plaquettes les plus minces au dépend des plus épaisses. Il n'y a pas croissance des plaquettes en épaisseur. Le mécanisme est aussi visible en émission. En fin de synthèse il y a un mélange de quantum dots et de plaquettes 513 et 553.

Dans la suite du chapitre nous nous intéresserons aux façons de séparer les nanoplaquettes de quantum dots.

3.3.4.2. Discussions et conclusions

Cette voie de synthèse nous a permis d'obtenir des plaquettes émettant à 513 nm et 553 nm en grosse quantité. Cependant, nous ne parvenons pas encore à obtenir une population pure. Il y a co-synthétisation de quantum dots que nous séparons en fin de synthèse.

Ici, nous nous appuyons sur le fait que, en introduisant le précurseur d'acétate à haute température nous dépassons la température de nucléation des nanoplaquettes les plus minces. C'est ainsi que si nous introduisons le sel d'acétate à une température inférieure à 180°C, nous obtenons très majoritairement des nanoplaquettes émettant à 462 nm.

Pour obtenir les nanoplaquettes les plus épaisses émettant à 553 nm, nous devons introduire plus de 0,3 mmol de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$. Ce dernier est à la fois précurseur d'acétate et de cadmium et nous supposons que c'est pour cette raison que des plaquettes plus épaisses se forment.

En utilisant le même protocole expérimental mais en remplaçant le $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ par du $\text{Cd}(\text{stéarate})_2$, la réaction est beaucoup plus lente. Ceci s'explique par le fait que plus la chaîne carbonée de l'acide carboxylique liée au cadmium est longue, plus l'interaction ligand/métal est forte et plus l'énergie nécessaire à la formation des germes sera importante.

Il faut également noter que, pour toutes les synthèses où le sel d'acétate est introduit à haute température, le milieu réactionnel en fin de synthèse est foncé ou trouble. Ceci s'explique par la réaction parasite de décomposition thermique du $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (resp. $\text{Zn}(\text{Ac})_2$) en oxyde de cadmium CdO rouge (resp. ZnO blanc) et d'anhydride acide. Les particules d'oxydes sont souvent très grosses et sédimentent assez rapidement.

Enfin, je citerai les travaux qu'a effectués Mickaël Tessier au laboratoire durant son stage de Master2 (janvier à juin 2010), sur la synthèse de plaquettes émettant à 553 nm.

Le principe est toujours d'avoir des quantum dots de tailles supérieures à la taille des nucléi des plaquettes les plus minces, avant l'introduction du sel d'acétate.

Dans un ballon sont introduits 170 mg de $\text{Cd}(\text{myr})_2$ (0,3 mmol) et 15 mL d'ODE. Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à 240°C, température à laquelle est injectée 1 mL d'une solution dispersée de sélénium dans l'ODE à la concentration 0,15

mol.L^{-1} . Très rapidement après (10 secondes environ), 80 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (0,3 mmol) sont introduits. Le milieu est ensuite recuit pendant 10 minutes à 240°C .

A la température à laquelle est injecté le sélénium, peu de germes sont créés mais leur croissance est extrêmement rapide. Ainsi, lorsque le sel d'acétate est introduit, les nanoparticules sont plus grosses que les précurseurs des plaquettes 513 ou 462, et il reste aussi suffisamment de précurseurs pour la croissance des plaquettes 553.

3.3.5. Séparation des plaquettes : exemple sur les plaquettes 510 nm

La purification des plaquettes est une étape nécessaire mais non encore complètement maîtrisée. Ce sont les ligands de surface qui vont avoir la plus grosse influence sur la précipitation des nanoparticules.

Pour cela, nous utilisons deux techniques différentes présentant chacune des avantages et des inconvénients. Ainsi l'acide oléique, ligand des nanoparticules peut-être introduit, soit à haute température en fin de réaction avant d'arrêter le chauffage, soit à basse température une fois que le milieu réactionnel est à température ambiante.

3.3.5.1. Séparation avec ajout d'acide oléique « à chaud »

Usuellement dans une synthèse type « Cao », l'acide oléique est rajouté à chaud à la fin de la synthèse. Ainsi, dans une synthèse de nanoplaquettes émettant à 510 nm, nous rajouterons aussi de l'acide oléique juste avant d'éteindre le chauffe-ballon. Cet acide va recouvrir la surface des quantum dots et des nanoplaquettes. Une fois le mélange à température ambiante, il est précipité à l'éthanol. L'ensemble des nanoparticules est alors resuspendu dans l'hexane. Ce lavage a permis d'éliminer une partie des précurseurs n'ayant pas réagi et l'octadécène. Les nanoplaquettes seront alors séparées des autres nanoparticules par précipitation sélective au butanol. Le butanol étant moins polaire que l'éthanol, s'il est introduit en quantité juste suffisante, il va permettre la précipitation des nanoparticules les plus grosses. Le précipité de nanoplaquettes est alors resuspendu dans l'hexane. Il est possible de procéder à plusieurs extractions successives, mais au fur et à mesure les plaquettes sont de moins en moins pures.

Sur la figure 3.10 sont représentés les spectres d'absorption et d'émission au cours de l'extraction des nanoplaquettes.

Les spectres d'absorption et d'émission de la figure 3.12; montrent deux choses :

- Au fur et à mesure des extractions successives, les plaquettes séparées sont de moins en moins pures. On observe une pente positive en absorption et il apparaît en émission une légère bosse aux plus grandes longueurs d'ondes. A l'œil, les extractions successives sont de plus en plus foncées, typiquement la première extraction est jaune alors que la troisième est jaune-marron. En effet, au fur et à mesure du recuit, le milieu devient de plus en plus foncé et il apparaît qu'il vaut mieux faire le recuit à 235°C au lieu de 240°C pour éviter la croissance de trop gros objets ;
- Après les extractions, le surnageant contient très majoritairement des quantum dots.

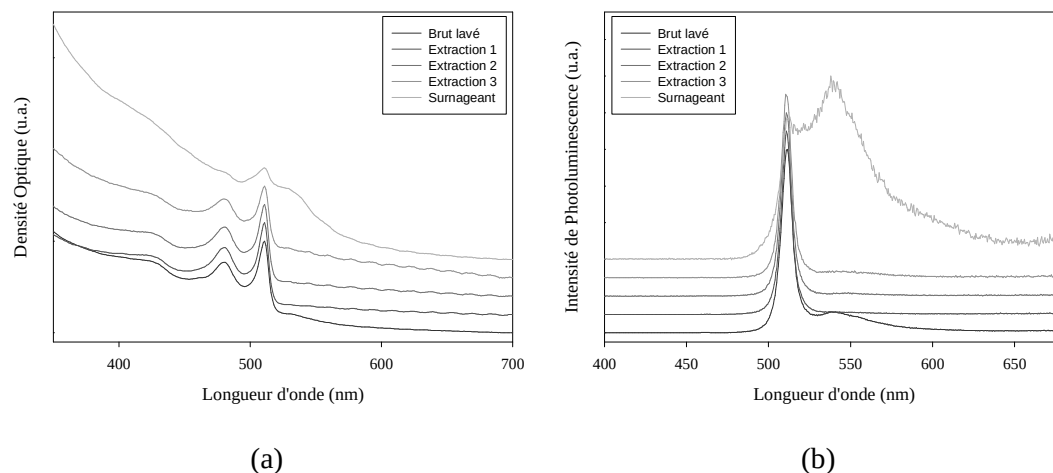


Figure 3.12 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (b) du brut réactionnel, des trois extractions successives de plaquettes ainsi que du surnageant.

Les images suivantes ont été effectuées sur des nanoplaquettes ayant été extraites de la façon décrite précédemment. Les deux premières images sont sur les plaquettes séparées par la première extraction alors que les deux images suivantes sont sur les plaquettes séparées par la troisième extraction. Les observations faites en absorption sont donc confirmées en imagerie, où il apparaît clairement que les plaquettes de la troisième extraction sont beaucoup moins pures que celles de la première. Il y a de gros objets cristallins qui font entre 10 et 30 nm qui ne sont pas des plaquettes.

Les plaquettes synthétisées font environ 10 nm de largeur et 40 nm de longueur (Figure 3.13). Elles sont relativement monodisperses du point de vue des dimensions latérales et ont toutes la même épaisseur. Le protocole expérimental décrit donne toujours des plaquettes dont les dimensions latérales sont de l'ordre de 10 nm x 40 nm, avec un rapport entre la longueur et la largeur d'environ 4.

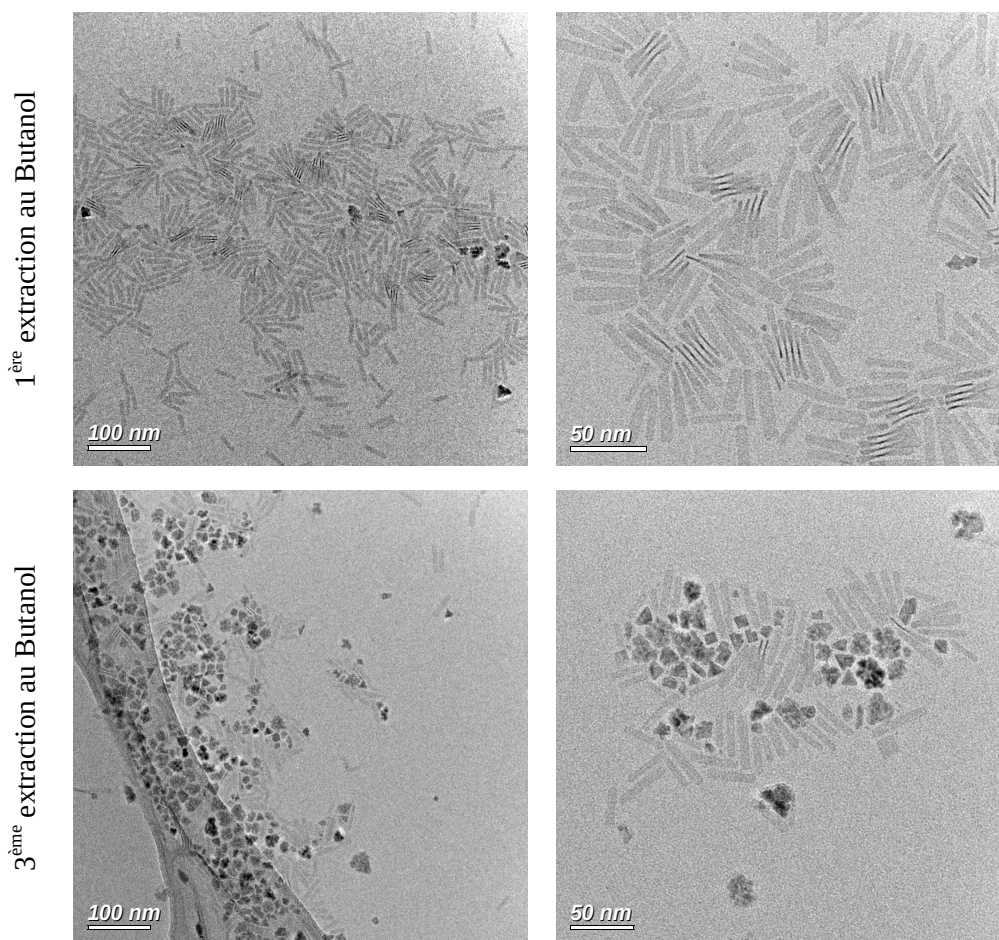


Figure 3.13 : Images en microscopie électronique à transmission sur des nanoplaquettes séparées après ajout d'acide oléique à chaud après la première extraction et après la troisième extraction.

3.3.5.2. Séparation avec ajout d'acide oléique « à froid »

La deuxième technique consiste en l'introduction de 1,5 mL d'acide oléique une fois que le milieu réactionnel est revenu à température ambiante. L'acide oléique va, comme à chaud, se lier à la surface des nanoparticules. Par contre le $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ qui n'est pas soluble à température ambiante dans l'ODE va gélifier. En ajoutant de l'hexane dans le ballon, suivi d'une centrifugation, les quantum dots vont être séparés des autres nanoparticules. Les quantum dots seront dans le surnageant avec l'hexane et l'octadécène. Dans le précipité il y aura les nanoplaquettes, le $\text{Cd}(\text{myristate})_2$, les grosses nanoparticules et une petite partie de l'acide oléique. Les plus grosses nanoparticules précipitent car la polarité du milieu est importante. En effet même si la chaîne carbonée de l'acide oléique est longue, la fonction acide est polaire. La quantité d'acide oléique introduite présente alors une polarité suffisante pour la précipitation des nanoparticules les plus grosses. Ainsi, il est possible de resuspendre les plaquettes dans l'hexane juste en solubilisant le précipité dans l'hexane. Il est cependant nécessaire d'effectuer une dernière précipitation pour faire tomber le $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ non soluble dans l'hexane à température ambiante.

Ainsi, de la même façon qu'avec l'extraction des plaquettes après ajout d'acide oléique à chaud, les plaquettes séparées peuvent être plus ou moins pures.

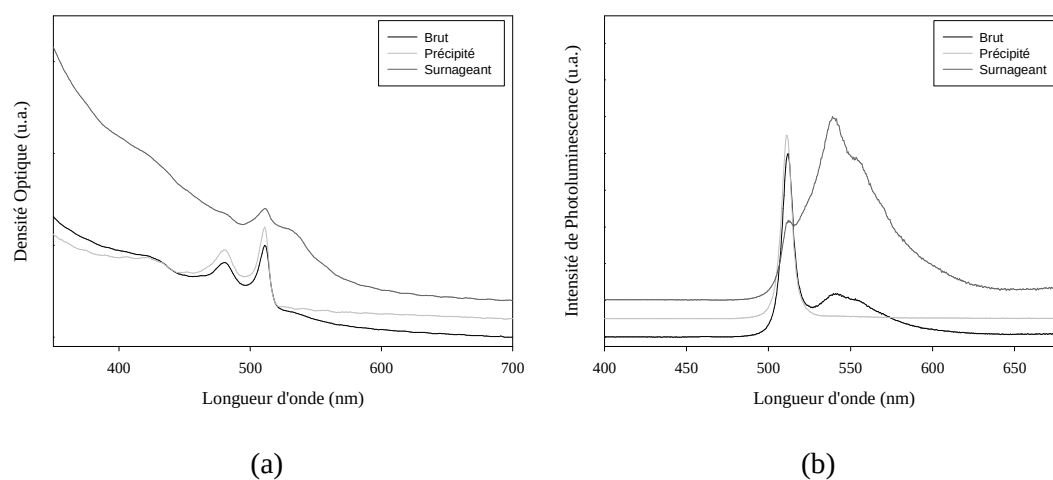


Figure 3.14 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (b) du brut réactionnel, des nanoplaquettes extraites et du surnageant.

Sur la figure 3.14 sont présentés les spectres d'absorption et d'émission du brut réactionnel, du surnageant contenant très majoritairement des quantum dots et du précipité contenant les plaquettes.

La figure 3.15 représente des images de TEM de nanoplaquettes séparées après ajout d'acide oléique à froid.

Les nanoplaquettes représentant « l'ensemble de l'extraction » (images du haut) sont moins pures que celles du bas, en effet il apparaît des quantum dots polyédraux en grande quantité. Sur le deuxième échantillon (images du bas), il n'y en a que très peu. Par contre, peu de plaquettes sont à plat sur la grille, la majorité des plaquettes sont empilées et vrillent. Nous étudierons cela dans le chapitre 4.

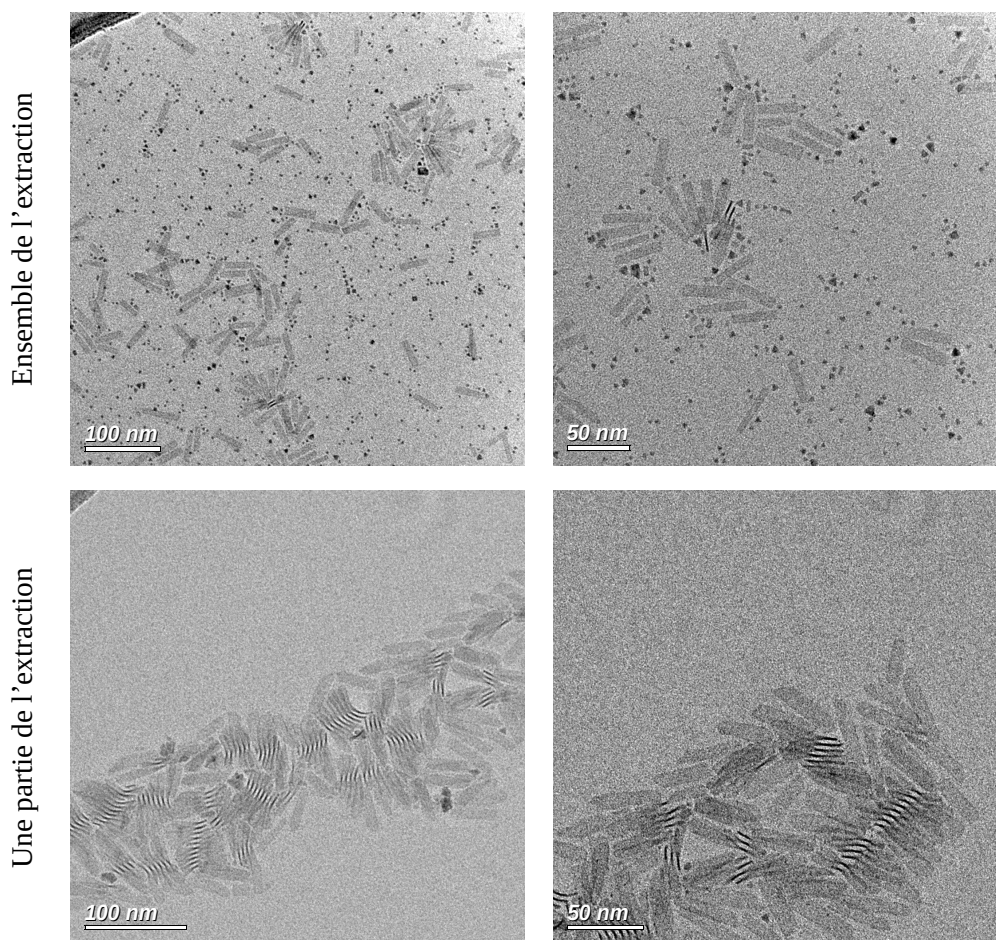


Figure 3.15 : Images de microscopie électronique à transmission sur des nanoplaquettes séparées après ajout d'acide oléique à chaud après la première extraction et après la troisième extraction.

Pour la séparation des nanoplaquettes émettant à 553 nm, nous avons utilisé l'ajout d'acide oléique à froid et nous avons observé que les plaquettes émettant à 553 nm étaient moins solubles que celles émettant à 513 nm. Ainsi, après avoir séparé l'ensemble des plaquettes des quantum dots, nous avons partiellement réussi à séparer les plaquettes émettant à 553 nm des plaquettes émettant à 513 nm. Petit à petit le culot s'enrichissait en plaquettes 553 nm. Les images des plaquettes ainsi séparées se trouvent sur la figure 3.16.

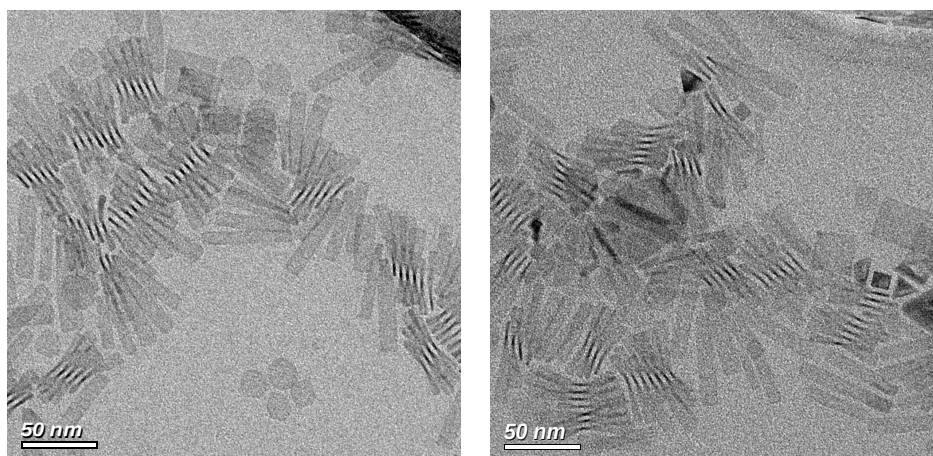


Figure 3.16 : Images de microscopie électronique à transmission effectuées sur des nanoplaquettes émettant à 553nm.

3.3.5.3. Conclusion sur la précipitation sélective

Ces deux types de séparation présentent donc chacune des avantages et des inconvénients résumés dans le tableau 3.2. Suivant les manipulations et les techniques de caractérisation utilisées nous avons utilisé l'une ou l'autre des deux méthodes.

	Ajout de l'acide oléique à froid	Ajout de l'acide oléique à chaud
Mise en oeuvre	++	-
Rendement quantique	++	+
Résistance au Photoblanchiment	++	-
Pureté des nanoplaquettes	+	++

Tableau 3.2 : Récapitulatifs sur la séparation des plaquettes par séparation avec acide oléique à chaud et ajout d'acide oléique à froid.

Par exemple, pour observer les nanoplaquettes en émission, pour le calcul de temps de vie ou pour effectuer des expériences à basse température, nous avons préféré les nanoplaquettes extraites avec ajout d'acide oléique à froid.

Alors que, pour les expériences d'ordonnement des nanoplaquettes ou d'extension latérales nous avons préférés celles extraites avec ajout d'acide oléique à chaud. Elles sont, en effet, plus pures et plus propres.

3.4. Une compréhension partielle de la croissance des nanoplaquettes

Dans cette partie, nous nous intéressons au mécanisme de croissance des plaquettes. Par quel moyen obtient-on des plaquettes ?

3.4.1. Différentes hypothèses sur la croissance

Synthétiser des nanoplaquettes s'avère assez simple. Par contre la compréhension sur la croissance de nanoparticules anisotropes pose encore beaucoup de questions. Comment se passe la brisure de symétrie sachant que les nanoplaquettes ont une structure zinc blende (cf. chapitre 4) ? Et, quel est le mécanisme de croissance de tels objets ?

Pour expliquer la brisure de symétrie Hyeon^[110] propose une organisation lamellaire des précurseurs de cadmium pour l'obtention de nanofeuilles. Nous n'avons pas, de notre côté, les moyens de vérifier de telles hypothèses. Dans la suite du manuscrit nous supposons donc que deux faces opposées sont bloquées par des ligands qui les rendent non réactives.

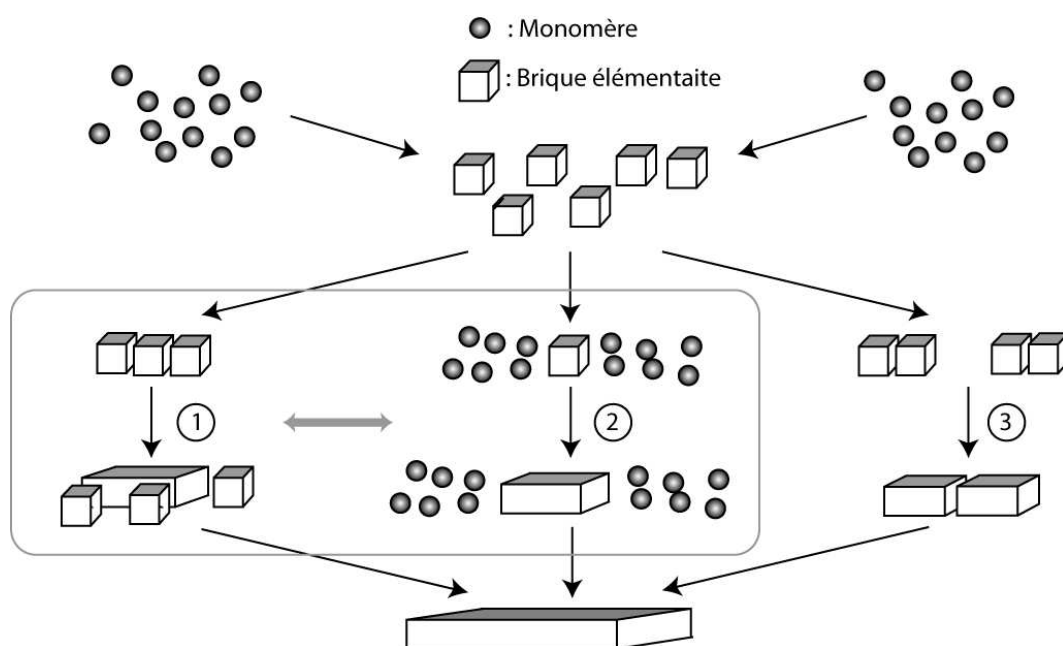


Figure 3.17 : Schéma des différentes voies de croissance des plaquettes (1) Attachement orienté de briques élémentaires (2) Attachement de monomères sur une brique élémentaire (3) attachement successif de briques entre elles. Les faces grises sont les faces non réactives.

Sur la figure 3.17, je présente trois voies de croissance différentes supposant des briques élémentaires de base dont deux faces sont non réactives.

(1) Attachement orienté des briques élémentaires. Des briques élémentaires sont produites tout au long de la synthèse. Elles s'attachent les unes aux autres suivant des facettes réactives. Ce mécanisme de croissance a été obtenu récemment par Horst Weller^[111] pour la synthèse de nanoplaquettes de PbS. La croissance des plaquettes de PbS est amorcée par la présence d'un co solvant de l'ODE tel que le dichloroéthane.

(2) Partant d'une brique élémentaire, des monomères de CdSe croissent dessus. La croissance des quantum dots utilise cette voie de synthèse.

(3) Les briques élémentaires s'associent deux à deux, puis les objets obtenus s'associent et ainsi de suite. Ce mécanisme de croissance se déroulerait en deux étapes distinctes. Tout d'abord il y aurait formation des briques élémentaires jusqu'à consommation des précurseurs limitant, puis dans un second temps la croissance par attachement orienté.

Un monomère est une paire CdSe alors qu'une brique élémentaire est constituée de plusieurs monomères $(\text{CdSe})_n$. La brique élémentaire serait la particule à l'origine des plaquettes.

Notons qu'il peut y avoir un équilibre entre les voies de croissance (2) et (3) s'il y a un équilibre entre la formation des briques élémentaires et leur dissolution.

Pour tester ces trois hypothèses, nous avons fait trois expériences.

3.4.2. Croissance des plaquettes émettant à 462 nm

Le protocole expérimental utilisé est celui présenté au paragraphe 3.3.3.1. Dans un ballon sont mis à dégazés à 80°C pendant une heure, 240 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, 150 μl d'acide oléique et 15 mL d'ODE. Le ballon est ensuite passé sous argon et chauffé à 170°C. 150 μL de TOPSe à 1 mol.L⁻¹ sont alors injectés.

Des prélèvements sont effectués rapidement après l'injection, car le système évolue très rapidement au début. Des prélèvements nous permettront de suivre l'avancement en spectroscopie d'absorption, d'émission et en imagerie TEM (Figure 3.18). Les prélèvements ont été effectués 10 secondes, 1 minute, 3 minutes et 60 minutes après l'injection de la TOPSe.

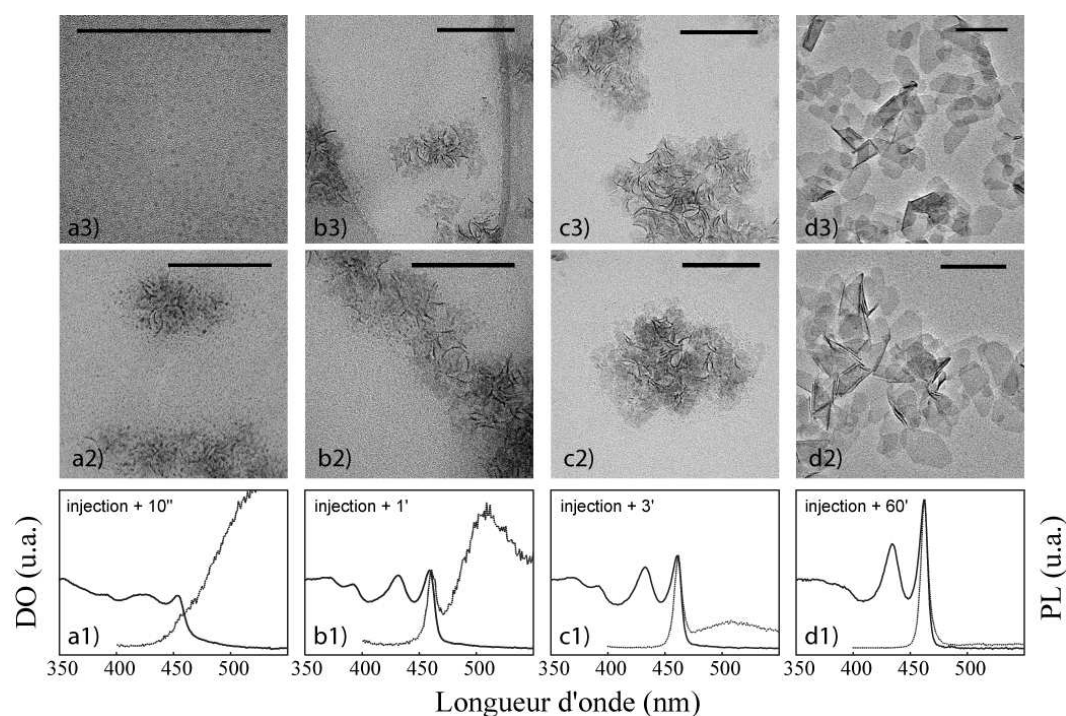


Figure 3.18 : Images de microscopie électronique à transmission, spectres d'absorption et d'émission de prélèvements effectués 10 secondes (a), 1 minute (b), 3 minutes (c) et 60 minutes (d) après l'injection de la TOPSe. Les spectres d'absorption sont normés par rapport à la densité optique à 350 nm et les spectres d'émission sont normés par rapport au maximum du premier pic excitonique en absorption. Barre d'échelle : 100 nm.

A 10 secondes (a), des petites nanoparticules d'environ 2 nm de diamètre sont visibles sur les images de TEM a2 et a3. Notons que sur l'image a2 il y a quelques agrégats

qui peuvent être dus soit à un manque de ligands soit au commencement de la croissance des nanoplaquettes. Le spectre d'absorption du prélèvement ressemble typiquement à celui de nanoparticules sphériques de 2 nm synthétisées par d'autres méthodes. Le premier pic excitonique en absorption est situé à 455 nm ce qui est prévu pour des nanoparticules de CdSe de 2 nm de diamètre. Le spectre d'émission quant à lui ne présente pas de pic dû à la recombinaison en bord de bande, il n'y a que du « deep trap ». De telles observations sont fréquentes pour des petites nanoparticules dont le rapport surface sur volume est très grand.

Après 60 secondes (b), on observe de petites plaquettes de CdSe sur les images de TEM b2 et b3. Mais, il y a encore des nanoparticules de 2 nm de diamètre sûrement identiques à celles observées au prélèvement précédent. Les petites nanoplaquettes ont l'air d'être agrégées les unes avec les autres. En absorption (b1) le premier pic excitonique s'est décalé de 4 nm vers le rouge, à 459 nm, ce qui laisse croire à une croissance des nanoparticules. Il apparaît, par ailleurs, un second pic excitonique dont le maximum d'absorption est situé à 432 nm. Les deux autres pics excitoniques observés aux plus faibles longueurs d'onde sont les pics excitoniques de la population d'épaisseur inférieure. En émission, on observe cette fois-ci un pic dû à la transition de plus faible énergie, sa largeur à mi-hauteur n'est que de 14 nm et le décalage de Stokes n'est que 2 nm. Ces deux valeurs ne sont pas observables sur des quantum dots « sphériques ».

Après 3 minutes de croissance (c), des agrégats plus grands sont visibles en images de TEM, les dimensions latérales des plaquettes ont aussi grandit, elles font maintenant quelques dizaines de nanomètres. En absorption, on observe comme précédemment quatre pics excitoniques, les deux aux plus faibles longueurs d'onde correspondent aux nanoplaquettes 393 et les deux suivants aux plaquettes 462. Les pics se sont encore décalés de quelques nanomètres, maintenant le maximum du premier pic excitonique est à 460 nm, la longueur d'onde d'émission est à 461 nm et largeur à mi-hauteur du pic d'émission de seulement 10 nm. En émission, l'intensité de photoluminescence des pièges de surface diminue.

Enfin 60 minutes après l'injection (d), les dimensions latérales des nanoplaquettes atteignent plusieurs dizaines de nanomètres. Elles ne sont plus agrégées et sont clairement visibles au TEM. Certaines plaquettes se plient, se mettent sur la tranche ou s'empilent les unes sur les autres, ainsi il apparaît des zones beaucoup plus sombres sur les images de TEM. Nous n'observons plus de nanoparticules de 2 nm de diamètre. Le spectre d'absorption a considérablement évolué depuis le premier prélèvement. La densité optique du premier pic excitonique est beaucoup plus importante que celle à 350 nm. Ce n'est pas le cas pour des quantum dots sphériques et donc pour le prélèvement effectué après 10 secondes. Cette forme de spectre d'absorption est, par contre, celle escomptée pour un puits quantique. Les deux pics excitoniques sont dus aux transitions trou lourd-électron et trou léger-électron. Et, les pics aux plus faibles longueurs d'onde qui étaient visibles dans les prélèvements précédents ont disparus. En effet, comme nous le verrons ensuite cette population n'est pas très stable. En émission le maximum du pic se situe à 462 nm et les pièges de surface deviennent négligeables. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission n'est que de 7 nm et il n'y a quasiment pas de décalage de Stokes.

Ainsi, la formation des plaquettes émettant à 460 nm débute par la formation de nanoparticules d'environ 2 nm de diamètre et il y a croissance latérale continue pour atteindre des nanoplaquettes d'environ 2 nm d'épaisseur.

Cette première expérience nous permet d'ores et déjà d'exclure pour la synthèse des nanoplaquettes de CdSe le mécanisme de formation proposé par Weller. En effet, contrairement à ce qui est présenté dans cette publication, nous n'observons pas de

nanoplaquettes « poreuses », autrement dit des nanoplaquettes présentant des lacunes de briques élémentaires. Par ailleurs, au fur et à mesure de croissance nous observons un décalage vers le rouge correspondant à l'extension latérale d'une nanoparticule d'épaisseur donnée. Si c'était de l'attachement orienté de briques élémentaires il y aurait une reconstruction des surfaces des nanoplaquettes pour minimiser l'énergie de surface. Cette reconstruction, proposée par Weller, serait accompagnée d'une diminution de l'épaisseur des nanoplaquettes et par conséquent d'un décalage du pic d'émission vers le bleu.

3.4.3. Croissance de plaquettes à basse température

3.4.3.1. Protocoles de la synthèse

Abaissier la température de réaction permet de ralentir la croissance des nanoplaquettes, nous avons donc effectué une synthèse avec température de recuit à 125°C.

Dans un ballon sont mis à dégazés pendant 60 minutes à 80°C, 240 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$, 450 μl d'acide oléique et 15 mL d'ODE. Le ballon est ensuite passé sous argon et chauffé à 125°C, 150 μL de TOPSe à 1 mol.L⁻¹ sont alors injectés. Après 3h15 de recuit, la température du mélange est montée à 170°C puis à 185°C. Des prélèvements sont effectués au cours de la réaction et des spectres d'émission et d'absorption sont faits à volume constant pour suivre l'évolution des espèces présentes (figure 3.19).

La figure 3.20, présente les spectres d'absorption à volume constant pour les prélèvements ainsi que la densité optique à 350 nm et 399 nm en fonction du temps.

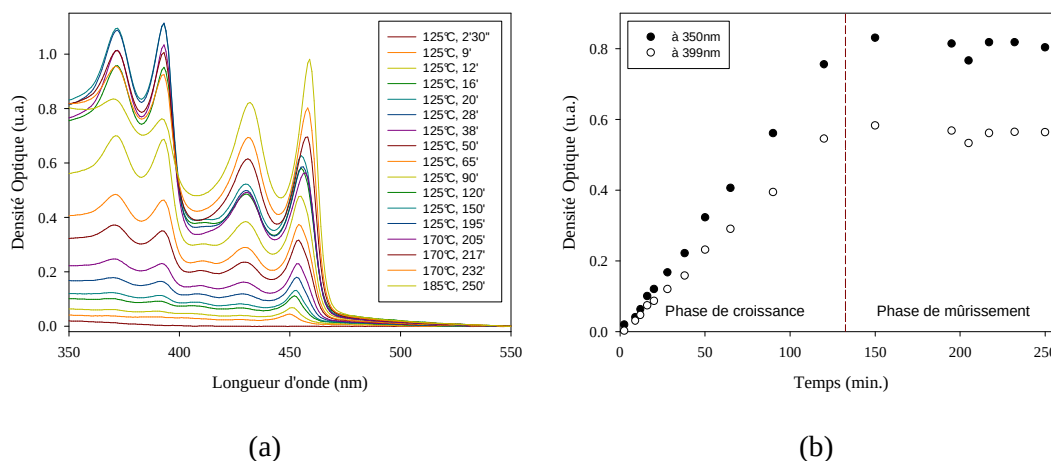


Figure 3.19: (a) Spectres d'absorption de prélèvements à volume constant au cours du temps et (b) les valeurs de densités optique à 399nm (ronds vides) et 350nm (ronds pleins) au cours du temps pour chacun des prélèvements.

Sur la figure 3.19 (a), on observe la croissance de deux populations de nanoplaquettes : celles absorbantes à 393 nm et celles absorbantes à 462 nm. D'après la figure 3.19 (b), il apparaît deux phases bien distinctes durant la réaction. Une phase de croissance, lente, d'environ 2h durant laquelle la densité optique à 350 nm augmente. Puis, une phase où le système évolue, comme l'atteste les spectres d'absorption, mais à quantité de CdSe cristallin constante comme l'indique l'absorption à 350 nm qui reste stable. C'est une phase de « mûrissement ».

3.4.3.2. La phase de croissance

Pour une meilleure visibilité, sur la figure 3.20, nous avons représentés les spectres d'absorption des prélèvements correspondant à la « phase de croissance » ainsi que les spectres d'émission, d'absorption et d'excitation du prélèvement effectué à 125°C après 50 minutes de recuit.

Sur les spectres d'absorption de la figure 3.20 (a), on observe le plus souvent 5 pics excitoniques situés aux environs de 460 nm, 435 nm, 410 nm, 390 nm et 375 nm. Les deux pics aux plus faibles longueurs d'onde correspondent aux transitions trou lourd-électron et trou léger-électron dans la population de plaquette la plus mince. Les trois pics excitoniques suivants méritent un peu plus d'explications.

En effet, il se cache en fait quatre pics excitoniques, correspondant à deux populations bien distinctes ne présentant pas les mêmes propriétés. En début de réaction le maximum du premier pic excitonique se situe à 452 nm, il se déplace lentement vers 460 nm tout en s'élargissant légèrement, il y a apparition d'un épaulement à partir de 30 minutes. Dans le même temps, le rapport entre les deux maxima des deux pics excitoniques suivants change. Le deuxième pic excitonique, peu visible sur les premiers spectres, apparaît de plus en plus distinctement alors que le troisième semble disparaître peu à peu.

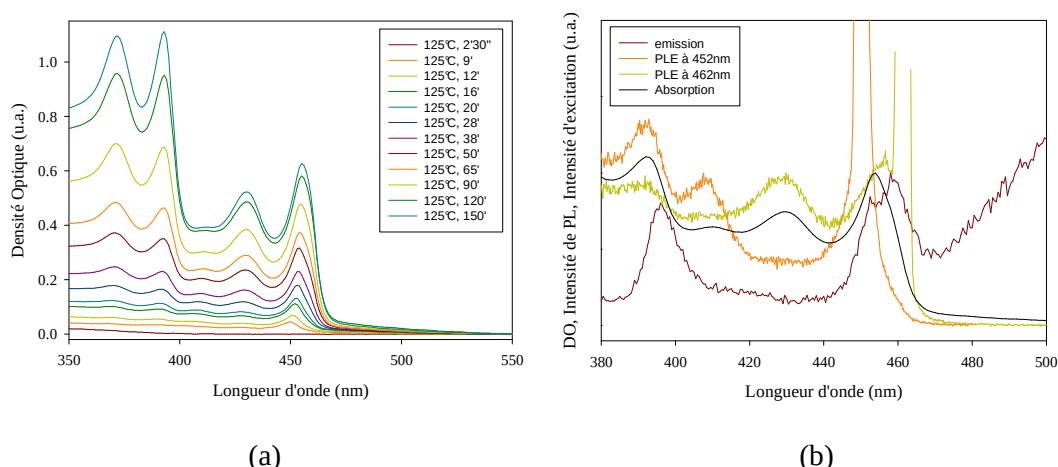


Figure 3.20 : (a) Spectres d'absorption à volume constant des prélèvements effectués entre 2'30'' et 150' et (b) Spectres d'absorption, d'émission et d'excitations du prélèvement effectué à 125°C après 50' de recuit.

Sur la figure 3.20 (b) sont représentés sur un même graphe, les spectres d'absorption, d'émission, et d'excitations du prélèvement effectué 50 minutes après l'injection à 125°C. On peut observer qu'en émission le pic se situant à 455 nm présente deux maxima situés à 450 nm et 460 nm. Ainsi nous avons effectués des spectres d'excitation dont les émissions sont fixées à ces deux longueurs d'onde, et les deux spectres ne présentent pas les mêmes pics ni la même allure. Il y a donc coexistence de deux populations différentes dont les longueurs d'onde d'émission sont très proches.

Nous pensons que les nanoparticules absorbant principalement à 452nm sont des « magic sized clusters » ou germes sûrement précurseurs des plaquettes. Ce sont ces objets qui sont produits en premier et visibles dès 9 minutes. Leur premier pic d'excitation est extrêmement fin avec une largeur à mi hauteur de l'ordre de 10 nm, par ailleurs le spectre d'excitation est très différent de quantum dots classique de 2 nm de diamètre, en effet la

différence d'énergie entre les maxima des pics excitoniques est beaucoup plus grande que dans des quantum dots. Nous n'avons pas, malheureusement, de moyens de comparaison car la littérature ne recense pas de spectres d'excitation de tels « magic sized cluster » à ces longueurs d'onde.

L'équipe de Yu synthétise les mêmes matériaux mais interprète ces deux populations comme des isomères de conformation ^[112].

La deuxième population de nanoparticules dont le maximum d'absorption se situe environ à 460 nm est donc des plaquettes. Cependant leurs dimensions latérales ne sont pas encore suffisantes pour que le confinement électronique ne se fasse que suivant l'épaisseur : leur maximum d'absorption n'a pas encore atteint 462 nm. Au fur et à mesure de la croissance le deuxième pic excitonique disparaît car la quantité de cluster de CdSe devient faible face à la quantité de plaquettes.

Le prélèvement effectué après 150 minutes à 125°C est également caractérisé en microscopie électronique à transmission (figure 3.21). Sur les images, on peut observer que la majorité des plaquettes sont enroulées, les dimensions latérales peuvent être estimées entre 40 à 60 nm. Il n'est, par contre, pas possible de distinguer les plaquettes absorbant à 393 nm de celles absorbant à 462 nm (la seule monocouche de différence n'est pas observable en microscopie). Par ailleurs, sur la dernière image, nous observons encore des quantum dots. Ceci n'est pas surprenant car sur le spectre d'absorption de la figure 3.20(a), on peut encore observer le deuxième exciton des briques élémentaires, précurseurs des plaquettes à 410 nm.

Les spectres et les images faites en TEM (figure 3.21) donnent des informations sur la croissance des nanoplaquettes qui réfutent la voie de synthèse (3) présentée en figure 3.18. En effet, durant les 150 minutes de croissance les briques élémentaires sont présentes et il n'y a pas de séparation entre l'étape de formation des briques élémentaires et des nanoplaquettes. L'absorption à 350 nm augmente tout au long de la croissance avec le décalage du principal pic d'absorption. Si les deux étapes étaient décorréliées, il y aurait d'abord, seulement, des nanoparticules « briques élémentaires » absorbant à 452 nm, puis un décalage du pic d'absorption jusqu'à 462 nm, sans augmentation de l'absorption à 350 nm. Il y a donc formation des briques élémentaires en parallèle de l'extension latérale.

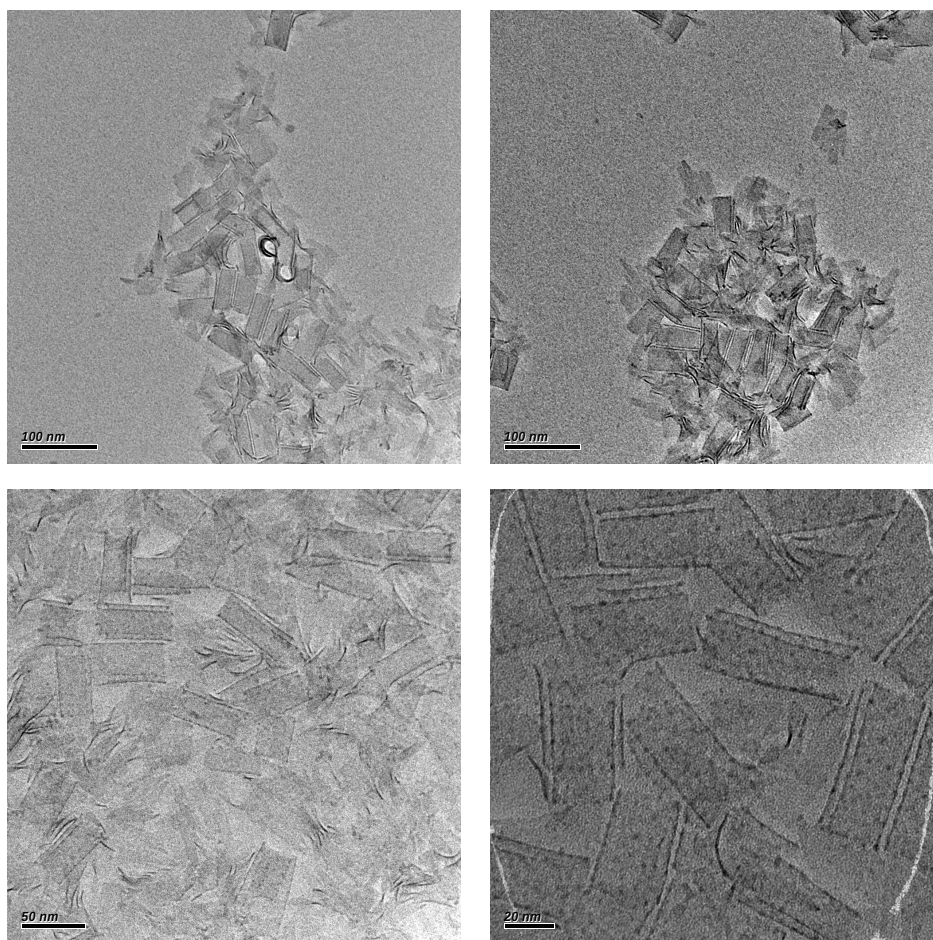


Figure 3.21 : Images en microscopie électronique à transmission du prélèvement effectué après 150 minutes de recuit à 125°C.

3.4.3.3. La phase de mûrissement

Enfin nous avons effectué un recuit à plus haute température. Sur la figure 3.22 sont présentés les spectres d'absorption à volume constant des prélèvements effectués entre la 125^{ème} et la 250^{ème} minute de réaction. C'est la phase de mûrissement.

Après 3h15' à 125°C le mélange réactionnel n'évolue plus, l'absorption à 350 nm n'augmente plus, il n'y a donc plus de croissance des plaquettes. Par contre, en augmentant la température le système évolue (figure 3.22). A 3h15', il y a un mélange de plaquettes absorbant à 462nm et de plaquettes absorbant à 393 nm. Avec le recuit, la population absorbant à 393nm disparaît au dépend de celle absorbant à 462 nm ; les pics d'absorption de la première population diminuent alors que ceux de la deuxième population augmentent. Par contre, il n'y a pas de variation de la quantité totale de CdSe présente en solution, car l'absorption à 350 nm n'évolue pour ainsi dire pas. Nous observons même un point invariant à 399 nm où tous les spectres d'absorption se croisent, c'est un point isobestique (longueur d'onde à laquelle l'absorption de deux ou plus échantillons sont identiques).

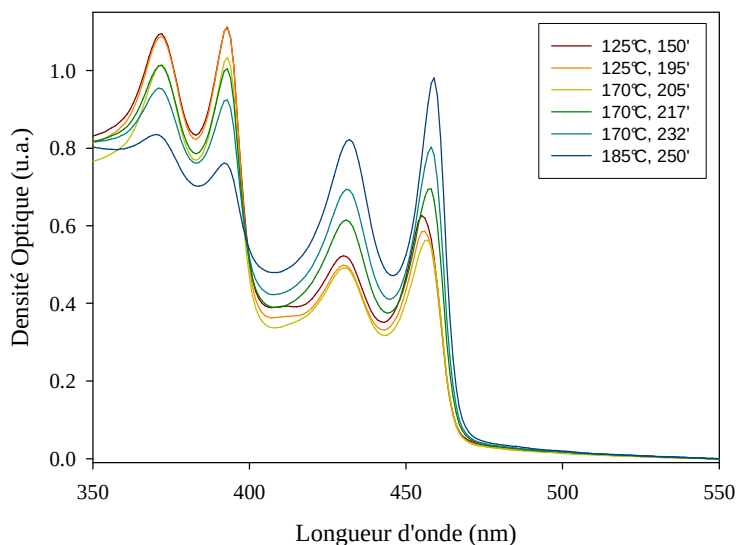


Figure 3.22 : Spectres d'absorption à volume constant des prélèvements effectués entre 150' et 250'.

Cette évolution s'apparente à un mûrissement d'Ostwald où les objets les plus petits se dissolvent au dépend des gros. Ici ce sont les plaquettes les plus minces qui fondent au dépend des plus épaisses, nous ne voyons pas par contre de pente en absorption aux grandes longueurs d'onde. Il n'y a donc pas formation de gros quantum dots au cours du mûrissement.

En fin de synthèse les nanoplaquettes ont aussi été caractérisées par TEM (figure 3.23). Les images obtenues sur cette seconde grille sont surprenantes car les dimensions des plaquettes sont très différentes des précédentes. Ainsi, là où au milieu de la réaction les plaquettes ont des dimensions latérales de l'ordre de 60 nm sur 40 nm, en fin de réaction elles font 60 nm sur 15 nm.

Nous aurions pu penser obtenir des nanoplaquettes plus grandes que sur la grille précédente car la quantité de plaquettes absorbant à 462 nm augmente. Ainsi, peut-être que le recuit a « déchiré » les plaquettes. Une seconde hypothèse serait un réarrangement des nanoplaquettes les plus minces pour gagner une monocouche, assez peu probable puisque le gain d'une monocouche entraînerait une diminution de 20% de la surface des nanoplaquette (épaisseur des 396 nm/épaisseur des 462 nm=0.8), or elle diminue de plus de 50%. Par ailleurs nous ne sommes pas parvenus à faire croître en épaisseur une nanoplaquette.

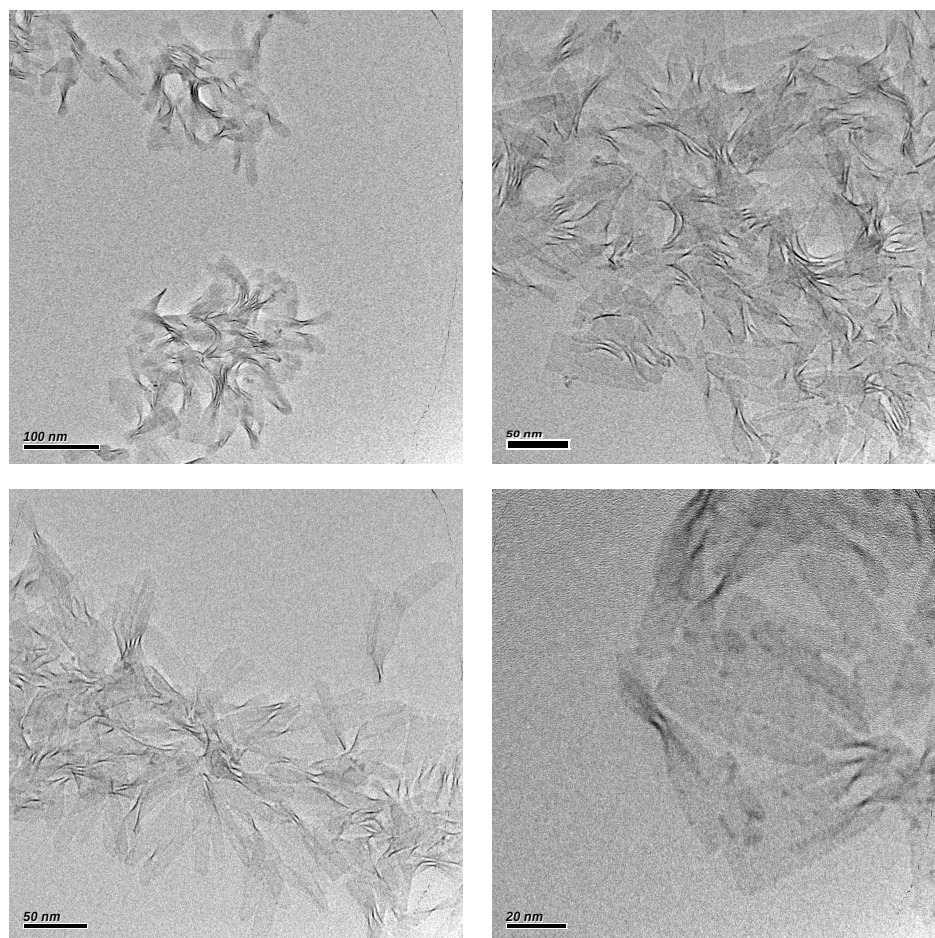


Figure 3.23 : Images en microscopie électronique à transmission du prélèvement effectué après 150 minutes de recuit à 125°C.

Les résultats obtenus lors de ce recuit poussent à croire que la croissance des plaquettes se fait par accrochage de précurseurs seuls. En effet il est peu probable qu'il y ait dissolution des plaquettes absorbant à 393 nm suivi d'une formation des briques élémentaires de la bonne épaisseur qui s'accrocheraient ensuite sur les nanoplaquettes absorbant à 462 nm. Nous pouvons par contre exclure le fait que les plaquettes absorbant à 393 nm aient gagné une monocouche car nous aurions aussi dû observer une augmentation de l'absorption à 350 nm.

3.4.4. Croissance lente simultanée de plaquettes émettant à 462 nm et 513 nm

Pour étudier la croissance des plaquettes, nous avons aussi utilisé la voie de synthèse exposée au paragraphe 3.3.2.1 permettant d'obtenir des plaquettes émettant à 513 nm en grande quantité. Cette synthèse permet de suivre, continûment, en fluorescence l'évolution des petites particules de CdSe vers les nanoplaquettes. En effet, dans cette synthèse les nanoparticules présentent beaucoup moins de pièges de surface émissifs que sur les précédentes et ont donc un meilleur rendement quantique.

Ainsi, le milieu réactionnel est composé de 170 mg de $\text{Cd}(\text{myr})_2$ (0,3mmol), 12 mg de Se (0,15 mmol) et 15 mL d'ODE. Après avoir dégazé le mélange pendant 30 minutes il est passé sous argon et est chauffé à 134°C pendant 290 minutes. Les 55 mg de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (0,3 mmol) sont alors introduits et le mélange chauffé très doucement jusqu'à 230°C. La réaction dure au total 7 heures.

En fin de synthèse, le milieu réactionnel contient deux populations de plaquettes d'épaisseurs différentes -nommées dans la suite du manuscrit pop1 et pop2- et une population de quantum dots pop3 (Figure 3.24(b)). La figure 3.25 présente des spectres d'absorption et d'émission de prélèvements effectués au long de la réaction à volume de prélèvements constants.

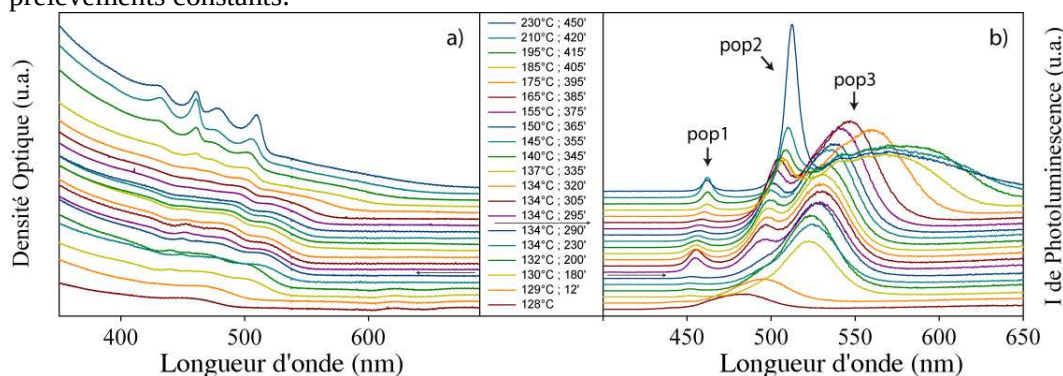


Figure 3.24 : Spectres d'absorption et d'émission effectués sur des prélèvements effectués au long de la réaction à volume constant. La flèche correspond à l'injection du $\text{Zn}(\text{Ac})_2$.

Les trois populations sont visibles en émission et en absorption par contre leurs analyses sont difficiles à cause de leurs superpositions. Pour minimiser ce problème nous avons supposé que le profil d'intensité de photoluminescence d'émission des quantum dots pouvait être assimilée à une gaussienne qui a ensuite été soustraite de chaque spectre d'émission de la figure 3.24(b). Il en résulte la figure 3.25(a). Il est ainsi plus facile de voir l'évolution de l'émission des plaquettes au cours de la réaction. Les figures 3.25 (b) et (c) donnent le suivi de la longueur d'onde d'émission ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic d'émission en fonction du temps pour les plaquettes 462 et les plaquettes 513.

Durant la synthèse, le maximum d'émission de la pop1 se décale de 452 nm à 462 nm et de 490 nm à 512 nm pour la pop2. Ce décalage vers le rouge peut-être simplement interprété comme une diminution du confinement de l'exciton pendant que la plaquette croît continument latéralement. Tout au début de la formation des plaquettes, les nanoparticules sont « sphériques » et le confinement excitonique est comme dans un quantum dot. Alors que la plaquette croît latéralement, le confinement latéral de l'exciton diminue et l'émission de l'exciton se décale vers le rouge. Dans le cas de CdSe, le rayon de Bohr de l'exciton dans le matériau massif est $r_{3D} = 5,6$ nm. Dans la limite d'un puits quantique à 2D, le rayon de Bohr de l'exciton est $r_{2D} = (3/8)^{1/2} r_{3D} = 3,4$ nm, il diminue avec la diminution de l'épaisseur du puits quantique.

Pour des plaquettes dont une des dimensions latérales est inférieure à $7 \text{ nm} = 2r_{2D}$, l'exciton est confiné suivant deux dimension de l'espace : l'épaisseur et cette dimension inférieure à 7 nm. Plus la dimension latérale est grande, plus le confinement est faible et donc l'énergie de l'exciton faible. Dans un même temps, il y a un décalage vers le rouge du maximum d'intensité de la longueur d'onde d'émission avec l'extension latérale des plaquettes. Des plaquettes de même épaisseur, mais dont les dimensions latérales sont supérieures à 7 nm doivent émettre à la même longueur d'onde. C'est pourquoi l'émission de la pop1, ne se décale plus pour les trois derniers prélèvements.

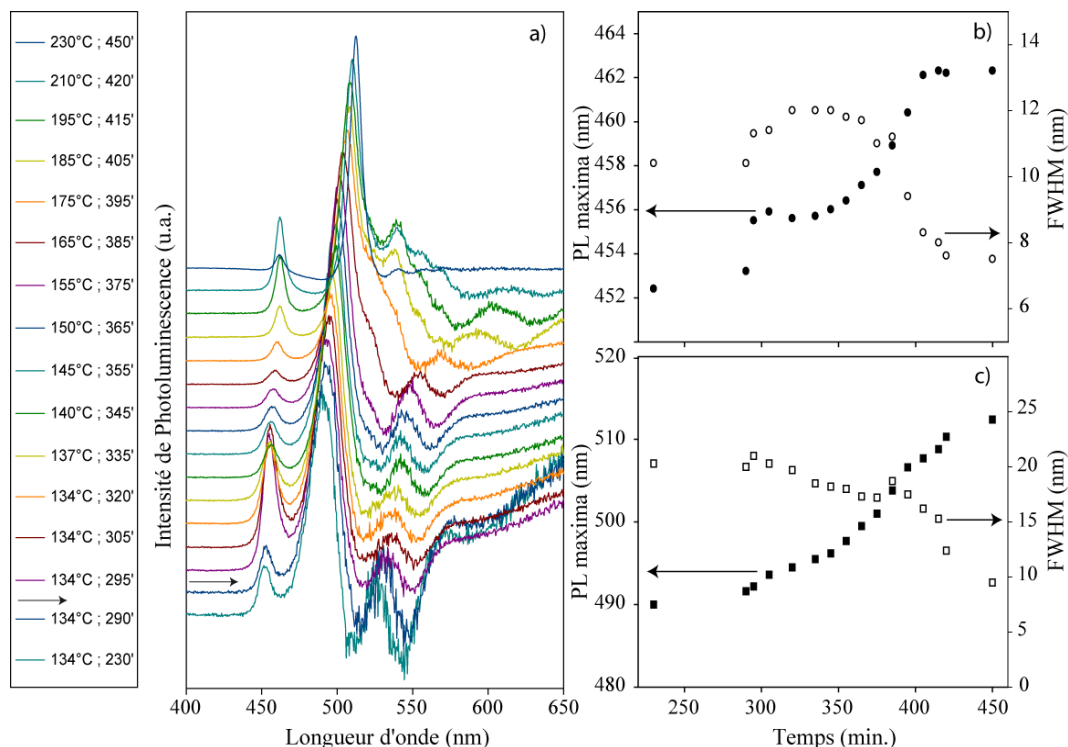


Figure 3.25 : (a) Derniers prélèvements de la figure 3.24 après soustraction du signal gaussien de l'émission des quantum dots. Les spectres ont été normés par rapport au maximum d'intensité de la population émettant à 510 nm. La flèche indique l'injection du sel d'acétate (b) Largeur à mi-hauteur (cercles vides) et longueur d'onde d'émission du maximum d'intensité (cercles pleins) des plaquettes émettant à 462 nm en fonction du temps de réaction. (c) Largeur à mi-hauteur (cercles vides) et longueur d'onde d'émission du maximum d'intensité (cercles pleins) des plaquettes émettant à 513 nm en fonction du temps de réaction.

Il est aussi possible d'étudier la variation de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission au cours de la réaction (figure 3.25 b) et c)). Elle diminue de 12 à 7 nm pour la pop1 et de 22 nm à 9 nm pour la pop2. De telles largeurs à mi-hauteur indiquent que l'élargissement inhomogène est beaucoup plus faible que pour des quantum dots de CdSe. A titre de comparaison, la largeur à mi-hauteur de la pop3 augmente de 30 nm à 50 nm durant la synthèse ce qui est caractéristique d'une augmentation de la dispersion en taille des nanoparticules. La décroissance de la largeur à mi-hauteur avec la croissance des plaquettes peut aussi s'expliquer avec la modification du confinement latéral de l'exciton. Lorsque les dimensions latérales sont supérieures à 7 nm, l'exciton est seulement confiné suivant l'épaisseur et des variations des dimensions latérales n'induiront pas de déplacement du maximum d'émission, la largeur à mi-hauteur est alors minimum. Notons cependant que la largeur à mi-hauteur de la pop1 augmente puis diminue au cours de la synthèse. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y ait coexistence de briques élémentaires précurseur de plaquettes et de petites plaquettes, ainsi la largeur à mi hauteur du pic d'émission est supérieure à celle des briques élémentaires seules ou des plaquettes étendues.

3.5. Conclusion

Plusieurs voies de synthèses ont été proposées pour la formation des nanoplaquettes et requièrent toutes des précurseurs d'anion, de cation et un sel d'acétate. Ces trois réactifs peuvent être introduits conjointement puis chauffés, ou l'un d'eux peut être introduit à haute température, par exemple le précurseur anionique ou le sel d'acétate. La majorité des synthèses produisent un mélange de plaquettes et de gros quantum dots, mais ces plaquettes restent très faciles à isoler soit par ajout d'acide oléique à chaud suivi d'une précipitation sélective soit par ajout d'acide oléique à froid suivi d'une précipitation.

La croissance des nanoplaquettes s'effectue en deux étapes : une formation de germes de formes et de dimensions extrêmement bien définies, puis une étape de croissance. La croissance se fait, *a priori*, par attachement de précurseurs et non de germes.

Dans la figure 3.26 sont présentés, une image de TEM, ainsi que les spectres d'émission et d'absorption pour chacune des quatre populations de CdSe synthétisées et isolées.

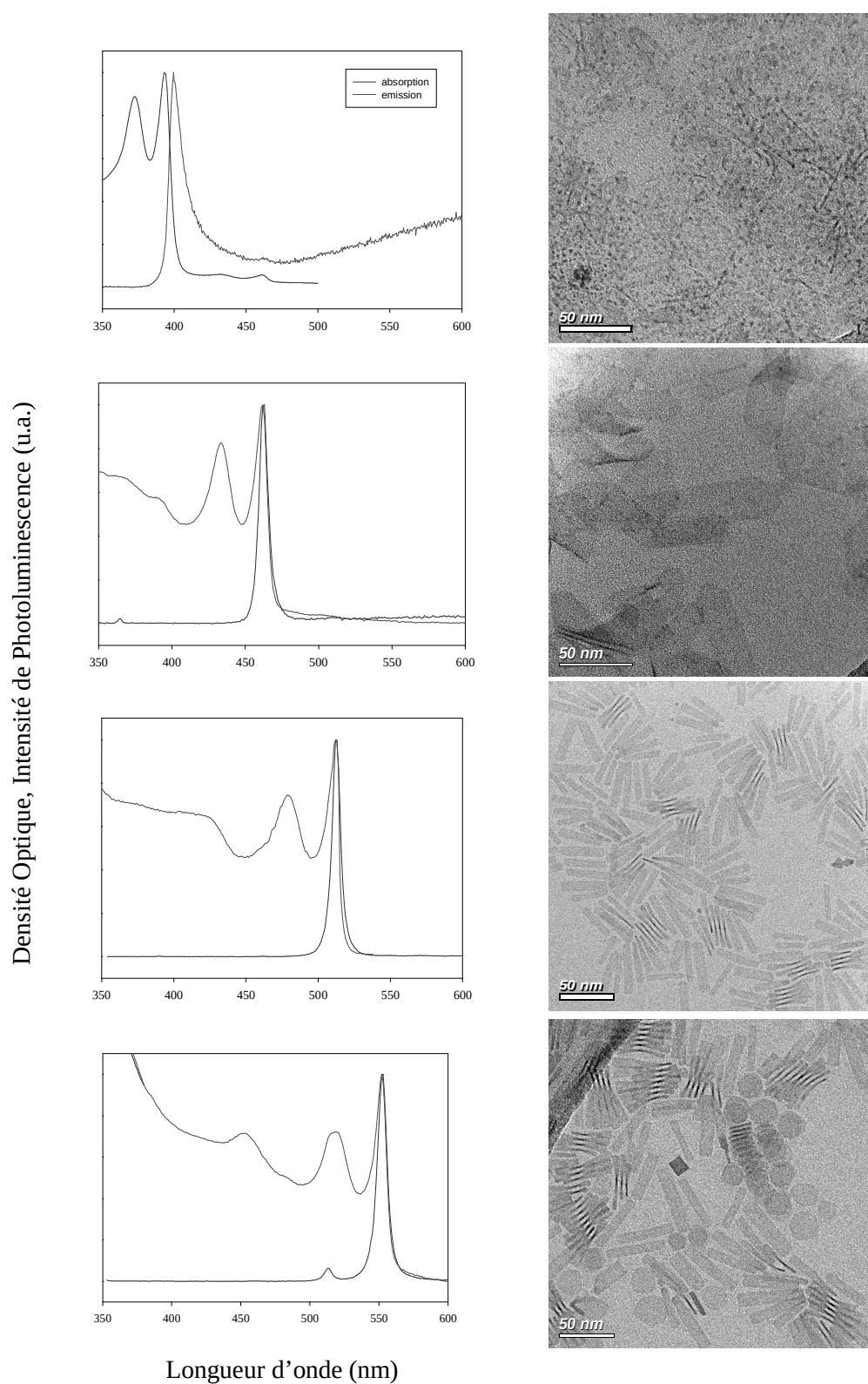


Figure 3.26 : Spectres d'émission et d'absorption et images de TEM pour les quatre populations de nanoplaquettes de CdSe.

Chapitre 4

Propriétés des nanoplaquettes de CdSe

4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à la synthèse des plaquettes. Dans ce chapitre nous étudierons les propriétés de ces objets. Ces « nouvelles » nanoparticules présentent des propriétés originales dont certaines peuvent être expliquées.

Ainsi, dans un premier temps, nous étudierons la structure cristallographique des nanoplaquettes. Nous déterminerons précisément leurs épaisseurs, grâce au modèle k.p, à l'origine de leur émission. Puis je présenterai l'étude des temps de vie des plaquettes et enfin des mesures de temps de vie et d'émission effectuées à températures cryogéniques.

4.2. Caractérisations structurales

4.2.2. Caractérisations cristallographiques

La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission en haute résolution sont deux techniques permettant de déterminer la structure cristalline des nanoplaquettes.

4.2.2.1. La diffraction des rayons X

D'après le diagramme de diffraction des rayons X (figure 4.1), la structure cristalline des nanoplaquettes est zinc blende. Les diagrammes de diffraction de la figure 4.1 ont été effectués sur des nanoplaquettes émettant à 462 nm et à 513 nm.

Les pics principaux de diffraction se trouvent environ aux mêmes angles que les pics théoriques du CdSe bulk en zinc blende dont le paramètre de maille est égal à 0,608 nm (représentés en bleu sur le diagramme). Cependant nous observons un léger décalage vers les petits angles des pics expérimentaux. En structure zinc blende, le décalage d'un même pic de diffraction vers des angles plus petits correspond à une augmentation du paramètre de maille, ainsi le paramètre de maille de CdSe dans les plaquettes peut être légèrement plus grand que le théorique. D'après le pic (400), il serait de 0,614 nm. En vert, sur les diagrammes de diffraction, nous avons représenté le diffractogramme théorique pour un massif de CdSe dont le paramètre de maille serait de 0,614 nm. Les diagrammes se superposent mieux.

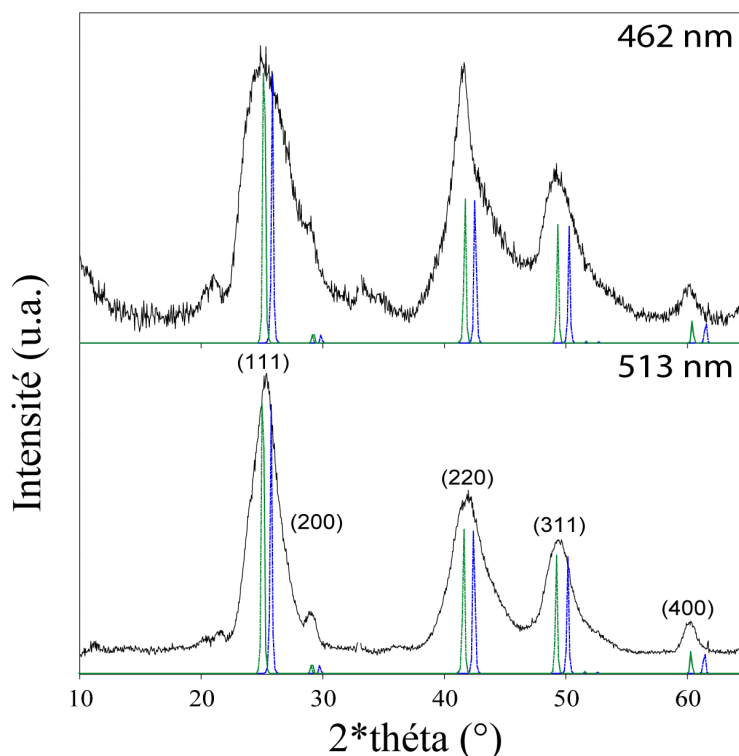


Figure 4.1 : Diagrammes de diffraction de plaquettes émettant à 462 nm et à 513 nm en noir, d'un massif de CdSe zinc blende en bleu de paramètre de maille 0.608 nm et d'un massif de CdSe zinc blende en vert de paramètre de maille 0.614 nm.

Par ailleurs, sur le diagramme des plaquettes émettant à 462 nm, le pic correspondant à la diffraction du plan (220) semble résulter de la superposition de deux pics, l'un fin, l'autre plus large dont les maxima ne seraient pas aux mêmes angles. Ceci peut venir d'une légère distorsion dans la maille de CdSe dans les plaquettes. La structure cristalline ne serait donc pas zinc blende mais orthorhombique, c'est-à-dire que suivant une des directions le paramètre de maille serait légèrement plus grand que suivant les autres. La conséquence sur le diagramme de diffraction est un dédoublement des pics de diffraction (200), (220), (311) et (400) dont l'écart entre les deux pics dépend de la différence de paramètre de maille suivant les deux directions et qui augmente avec l'angle. Nous devrions donc voir un dédoublement important pour le pic (400). Ceci n'étant pas le cas, le décalage des pics de diffraction peut aussi venir de réarrangement cristallographique à la surface des nanoplaquettes^[110].

Enfin, comme nous l'avons dit dans le chapitre 1, dans les diagrammes de poudre la loi de Scherrer lie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction et la taille des cristallites. Or les nanoplaquettes sont des nanoparticules très anisotropes dont les dimensions varient beaucoup suivant les trois dimensions de l'espace. Cependant, nous ne sommes pas parvenu à revenir à l'orientation générale des plaquettes. Il aurait fallu faire des simulations numériques pour obtenir les diffractogrammes théoriques des nanoplaquettes en fonction de leurs dimensions latérales et de leurs épaisseurs et du paramètre de maille.

Dans la suite du manuscrit nous supposons que la structure cristalline des plaquettes est zinc blende.

Finalement, c'est la microscopie électronique à transmission qui nous a permis de revenir à l'orientation complète des axes dans les nanoplaquettes.

Enfin, il est important de noter que nous sommes la seule équipe à synthétiser des nanoplaquettes en zinc blende. En effet, les équipes de Buhro^[79] et Hyeong^[77, 109, 110] synthétisent des nano-feuilles et nano-rubans de structure cristalline wurtzite.

4.2.2.2. La microscopie électronique à transmission haute résolution

4.2.2.2.1. Confirmation de la structure cristalllographique

Comme nous le verrons dans la suite du chapitre, les nanoplaquettes synthétisées ont des épaisseurs de seulement quelques monocouches, faire de la haute résolution c'est avérée difficile. La figure 4.2 présente une image effectuée en haute résolution sur une plaquette unique émettant à 513 nm.

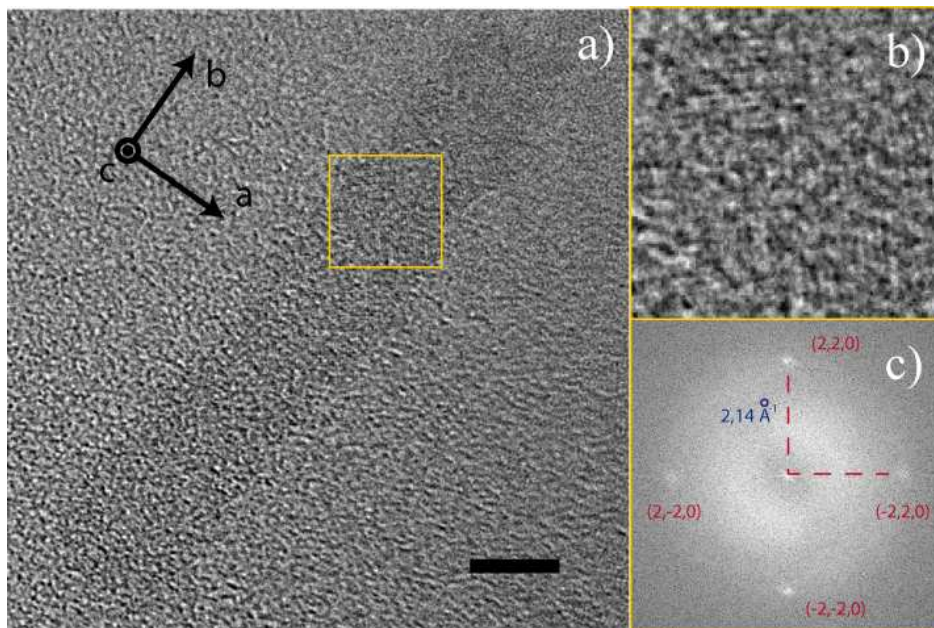


Figure 4.2 : a) Image d'une plaquette en TEM haute résolution, barre d'échelle : 5 nm, b) zoom d'une partie de la plaquette et c) transformée de Fourier de l'image a)

Grâce à la transformée de Fourier de la figure 4.2 a), il est possible de déterminer la structure cristalline et l'orientation complète des axes de la nanoplaquette. La figure 4.2 c) confirme que deux des axes sont équivalents et font un angle de 90° comme dans une structure zinc blende. Les tâches forment un carré dont les distances par rapport au centre sont caractéristiques du système cubique zinc blende. Les tâches sont indexées (2,2,0), (-2,2,0), (-2,-2,0) et (2,-2,0), et leur distance par rapport au centre est de 2,14Å⁻¹. Nous pouvons en déduire un paramètre de maille de 0,605nm (moins de 1% de différence par rapport au paramètre théorique). Il peut y avoir une légère elongation d'un paramètre de maille non visible en haute résolution si elle est suivant l'épaisseur de la nanoplaquette. Et, suivant les positions et l'indexation des taches de diffraction obtenues en effectuant la transformée de Fourier de l'image a), nous pouvons affirmer que les longueurs et largeurs des plaquettes sont suivant les axes *a* et *b* et que l'épaisseur des plaquettes est suivant l'axe *c*. Même si le paramètre suivant l'axe *c* est légèrement différent des deux autres, nous ne pouvons expliquer le fait que les épaisseurs, longueurs et largeurs aient des tailles si différentes. Par ailleurs, généralement, les plans les plus denses sont les plus stables, ainsi

l'épaisseur des plaquettes aurait dû être suivant un axe (111). Ici les faces des plaquettes sont perpendiculaires à l'axe (001) et exhibent des plans peu denses.

4.2.2.2.2. Difficultés de la haute résolution

Les images de TEM en haute résolution sont d'autant plus difficiles à effectuer que c'est lorsque le contraste est minimum que l'on obtient la vraie orientation des nanoplaquettes. En effet, il suffit que la grande face des plaquettes ne soit pas perpendiculaire au faisceau électronique pour que la longueur de pénétration du faisceau soit plus importante que l'épaisseur réelle de la plaquette. Si la plaquette est suffisamment bien orientée il y aura alors diffraction. Nous avons donc veillé, pour trouver l'orientation des plaquettes, à prendre des nanoparticules isolées ne faisant pas partie d'agrégats.

La figure 4.3 représente le schéma d'une nanoplaquette à plat et inclinée de 45°. Les axes de zones sont déterminés en effectuant la transformée de Fourier et ne sont pas les mêmes pour les deux orientations. Il faut donc être vigilant avant d'affirmer l'orientation générale des axes dans une plaquette.

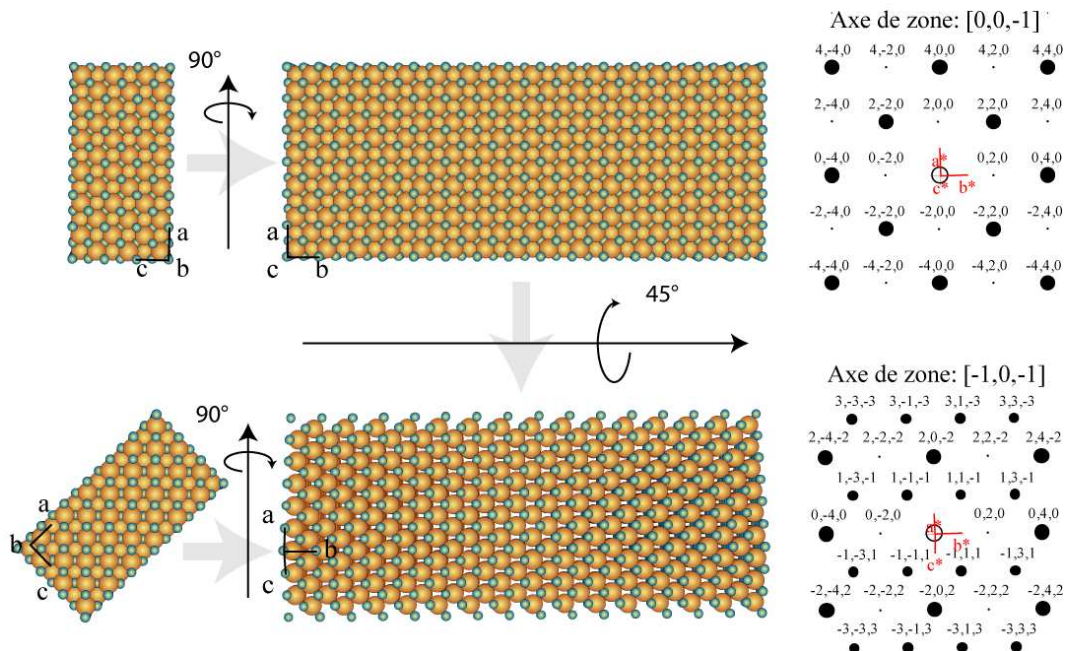


Figure 4.3 : Schéma d'une plaquette avec les tâches de diffraction correspondant à deux orientations distinctes par rapport à l'incidence du faisceau électronique.

Une plaquette, seule, orientée à 45° sera difficile à distinguer d'une autre qui sera normale au faisceau d'électrons. Si une plaquette présente une largeur de 10 nm, cette dimension ne fera plus que 8,5 nm lorsque la plaquette sera inclinée de 45°. Or ces deux longueurs sont tout à fait dans l'ordre de grandeur de la dispersion des largeurs de nos échantillons. Mais, le plus souvent, ces inclinaisons surviennent sur des plaquettes empilées qui peuvent être distinguées des plaquettes seules. Je discuterai ce point dans le paragraphe suivant.

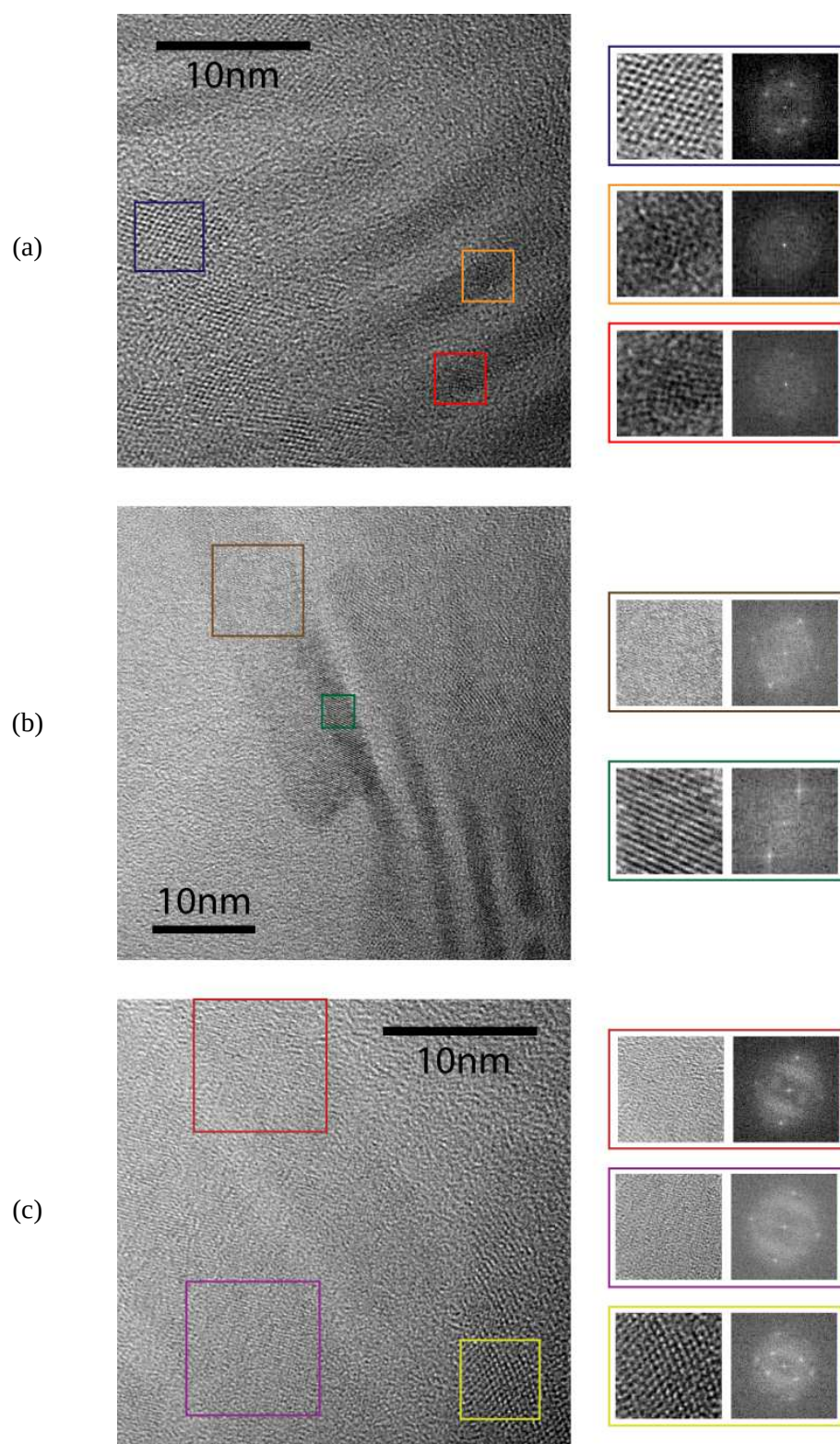


Figure 4.4 : Images de microscopie en haute résolution et transformée de Fourier de certaines zones de chacune des images.

Sur la figure 4.4 trois images effectuées en haute résolution au microscope électronique à transmission montrent plusieurs orientations de plaquettes différentes. Ces images ont été effectuées sur un échantillon émettant à 513 nm. Les transformées de Fourier sont associées à des zones de haute résolution présentant au moins une série de plans de diffraction. Ces images confirment l'orientation des axes et la structure cristallographique déduite de la figure 4.2.

La figure 4.4(a) présente des plaquettes sur la tranche sur lesquelles il est possible de faire de la haute résolution. On observe les mêmes séries de plan que sur une plaquette à plat sur la grille. Il n'y a donc pas eu d'erreurs sur l'orientation générale des plaquettes déduites, dont l'axe de l'épaisseur est environ équivalent à ceux suivant la largeur et la longueur. La précision des mesures n'est pas suffisante pour distinguer une petite variation des paramètres de maille.

La figure 4.4(b) permet aussi de confirmer cela, avec une plaquette sur la tranche par-dessus laquelle se trouve une plaquette à plat. La zone de recouvrement présente une série de plans dont la transformée de fourrier donne des tâches distantes du centre similaires à celles d'une structure cubique d'axe de zone $[0,0,1]$.

Enfin la figure 4.4(c), présente une image de deux plaquettes à plat ainsi qu'une plaquette faisant un angle d'environ 45° avec la normale.

4.3. Stabilités colloïdales

Les nanoplaquettes synthétisées en milieu colloïdal sont stabilisées par des ligands, cependant leur stabilité est faible en comparaison avec des quantum dots. Après quelques semaines, certaines solutions de nanoplaquettes apparaissent turbides révélant l'agrégation des nanoplaquettes.

Les forces responsables de l'agrégation sont les forces attractives de Van der Waals. En effet, l'interaction entre deux plaquettes est plus importante qu'entre deux sphères^[113]. De plus l'interaction de Van Der Waals entre deux plans est proportionnelle à la surface des plaquettes et plus ces dernières sont étendues plus les interactions seront fortes. C'est pourquoi les plaquettes émettant à 462 nm qui sont souvent les plus grandes sont aussi les moins stables. Donc même s'il y a des ligands en surface des plaquettes, elles s'agrégeront plus ou moins en fonction de leur concentration et leur taille.

Ainsi j'ai pris l'habitude de faire les grilles de TEM rapidement après la synthèse, pour éviter tant que possible l'empilement.

Sur la figure 4.5, il y a deux images prises en microscopie électronique à transmission, la première grille a été faite juste après la synthèse et la seconde un mois après.

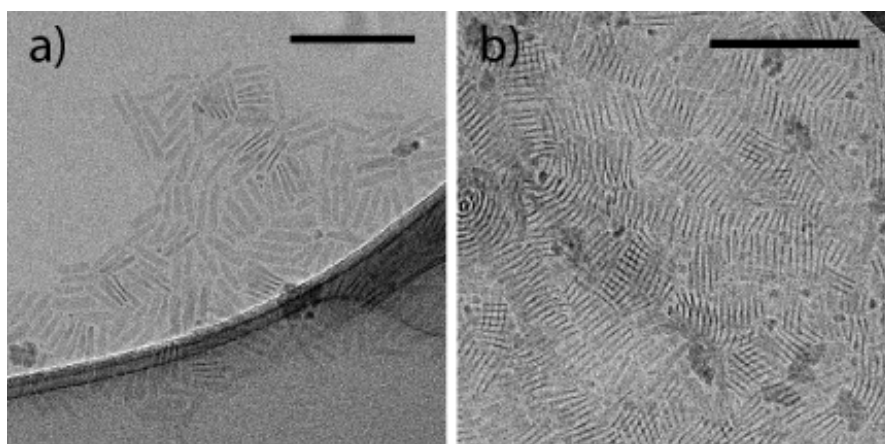


Figure 4.5 : Images faites par microscopie électronique à transmission de nanoplaquettes émettant à 513 nm a) Le dépôt a été effectué juste après la fin de la synthèse b) Le dépôt a été effectué avec la même solution que pour (a) mais un mois après. Barres d'échelle : 100 nm

Sur la figure 4.5 a), la majorité des plaquettes sont à plat alors que sur la figure 4.5 b) les plaquettes sont empilées par paquets. Nous avons veillé à faire les grilles de TEM sur la même solution pour être à la même concentration de plaquettes sur les deux grilles.

Ainsi les plaquettes s'empilent dans le temps et forment ce que nous appelons quelques fois des « papillons » ou des « pagaies ». Les pagaies sont des nanoplaquettes qui se vrillent suivant la longueur, une partie de la plaquette est sur la tranche alors que l'autre semble à plat. Un « papillon » est une plaquette dont les deux extrémités sont vrillées.

Sur la figure 4.6 sont représentées schématiquement les « pagaies » telles que nous les observons sur les clichés de microscopie électronique à transmission.

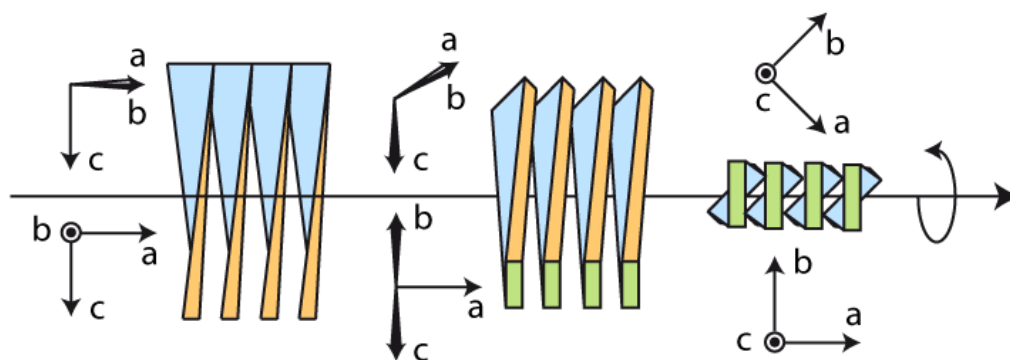


Figure 4.6 : Schéma de nanoplaquettes empilées les unes avec les autres. Les plaquettes sont aussi vrillées comme nous l'observons régulièrement en microscopie électronique à transmission.

Cette interprétation de la torsion des nanoparticules, peut être confirmée avec les images de microscopie électronique à transmission en haute résolution. Sur une même particule vrillée, il est possible, le plus souvent, d'observer deux zones présentant des plans cristallins très distincts. Ces zones permettent de remonter à une même structure zinc blende mais à deux axes de zones différents correspondant aux deux orientations de la plaquette par rapport au faisceau incident.

4.4. Les propriétés optiques

4.4.1. Introduction

La propriété, la plus remarquable des plaquettes, est leur émission. En effet, il est possible de synthétiser quatre populations de plaquettes dont les longueurs d'onde d'émission sont très bien définies et dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à 10 nm. Des quantum dots émettant aux mêmes longueurs d'onde présentent des largeurs de pic à mi-hauteur d'environ 25 nm. Quelques soit les synthèses mises en œuvre il n'est pas possible de synthétiser des nanoplaquettes dont les émissions sont intermédiaires à 396 nm, 462 nm, 513 nm et 553 nm.

4.4.2. Calcul théorique de l'épaisseur des plaquettes

Dans le chapitre 1, nous avons vu que dans un puits quantique de barrières infinies, les niveaux d'énergie peuvent être donnés par l'équation suivante (équation (1.7)):

$$E_{he} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2L_z^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (4.1)$$

Où E_g est la largeur de la bande interdite, L_z l'épaisseur du puits quantique, m_e^* (resp. m_h^*) la masse effective de l'électron (resp. du trou). Dans CdSe zinc blende, $E_g=1,66$ eV $m_e^*=0,12 m_0$, $m_{hh}^*=0,9 m_0$ et $m_{lh}^*=0,18 m_0$ ^[18]. Il est, ainsi, possible de déterminer les valeurs approximatives des épaisseurs des plaquettes synthétisées. Ce modèle tient compte, ni de la non parabolicité des bandes, ni de l'interaction coulombienne électron-trou autrement appelée énergie de liaison de l'exciton. Le tableau 4.1 résume les résultats des épaisseurs obtenues, pour les quatre populations de plaquettes, pour les deux transitions : électron-trou lourd et électron-trou léger.

	Transition e→hh			Transition e→lh		
	$\lambda_{abs(ehh)}(nm)$	$E_{abs(ehh)}(eV)$	$L_z(nm)$	$\lambda_{abs(elh)}(nm)$	$E_{abs(elh)}(eV)$	$L_z(nm)$
Pop. 1 396 nm	393	3,17	1,53	372	3,25	1,76
Pop. 2 462 nm	462	2,69	1,85	433	2,87	2,07
Pop. 1 513 nm	513	2,42	2,16	478	2,59	2,36
Pop. 1 553 nm	553	2,25	2,45	518	2,39	2,67

Tableau 4.1 : Epaisseurs des plaquettes théoriques déterminées grâce aux transitions électron-trou lourd (ehh) et électron-trou léger (elh)

D'après ce tableau deux résultats principaux peuvent être extraits.

Tout d'abord, nous observons qu'il y a un assez bon accord entre les deux épaisseurs déterminées, complètement indépendamment, grâce aux valeurs des masses

effectives des trous lourds et trous légers. Ces épaisseurs sont faibles et bien inférieures au rayon de Bohr de l'exciton de CdSe égal à 5,6 nm, limite du confinement électronique.

Enfin la différence d'épaisseurs entre deux populations de plaquettes d'émission successives est seulement de $0,30 \pm 0,02$ nm. Cette valeur correspond environ à un demi paramètre de maille de CdSe zinc blende égal à 0,304 nm ($a_{CdSe}=0,608$ nm). Ce résultat est en accord avec l'orientation cristalline des plaquettes déterminée précédemment. Si l'épaisseur des plaquettes avait été suivant un axe (110) ou un axe (111), nous aurions dû trouver une augmentation de l'épaisseur multiple de $a\sqrt{2}/2$ soit 0,430 nm ou une augmentation multiple de $a\sqrt{3}/3$ soit 0,287 nm, en supposant qu'il y ait augmentation de l'épaisseur d'une monocouche pour chacune des quatre populations.

Ceci suggère donc que les épaisseurs des nanoplaquettes sont précises à la monocouche atomique près, et qu'il y a une augmentation de l'épaisseur d'une monocouche entre chacune des quatre populations de plaquettes.

4.4.2. Affinement du modèle du puits quantique infini

4.4.2.1. Energie de l'exciton

D'après les paragraphes précédents, l'épaisseur des plaquettes est suivant l'axe (001) ainsi, l'épaisseur des plaquettes doit être un multiple de $a/2$ avec a le paramètre de maille de CdSe en zinc blende^[18]. D'après les valeurs trouvées expérimentalement en supposant un puits quantique infini, les valeurs exactes les plus proches des épaisseurs devraient être 1,520 nm, 1,824 nm, 2,128 nm et 2,432 nm.

Le modèle d'un puits quantique surévalue les valeurs des épaisseurs car il ne tient pas compte de l'énergie de l'exciton et de la non-parabolicité des bandes. Ainsi, on pourrait noter l'énergie de la première transition :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2L_z^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) + E_{exc} \quad (4.2)$$

Dans un quantum dot, l'énergie de l'exciton dépend du rayon de ce dernier et est égale à $-1,79 \frac{e^2}{\epsilon R} - 0,248 E_{Ry}^*$ ^[114, 115]. Dans un puits quantique en première approximation il ne dépend pas de l'épaisseur du puits et est égal à $E_b = 4 \cdot E_{Ry}^*$ ^[32].

	CdSe	
	Energie de Rydberg (meV)	Energie de liaison de l'exciton (meV)
e-hh	20,9	83,6
e-lh	14,2	66,8

Tableau 4.2 : Résumé des valeurs de l'énergie de Rydberg et de l'énergie de l'exciton dans un puits quantique pour les deux excitons : trou lourd-électron et trou léger-électron.

D'après ces hypothèses, le nombre de monocouches constituant les épaisseurs des quatre populations de plaquettes devraient être respectivement de 5, 6, 7 et 8.

Nous allons voir dans la suite du chapitre si ces valeurs peuvent être validées.

4.4.2.3. La théorie k.p : prise en compte de la non-parabolicité des bandes

4.4.2.3.1. Introduction

Pour gagner en précision sur le modèle nous avons utilisé la méthode k.p qui permet de revenir aux niveaux d'énergie dans un semiconducteur en tenant compte de la non parabolicité des bandes.

En effet, en réalité les structures de bande sont bien plus complexes que celles décrites précédemment. Pour avoir une meilleure description des niveaux d'énergies dans une nanoparticule il est nécessaire d'incorporer les résultats obtenus sur la théorie des bandes dans le semiconducteur massif. De nombreuses méthodes^[116-118] (tight binding, pseudo potentiel,...) peuvent être utilisées mais c'est la théorie k.p qui est la plus utilisée pour décrire les semiconducteurs II-VI. Cette théorie est née dans les années cinquante. Elle utilise les propriétés qu'engendrent la symétrie d'un certain nombre de points de la zone de Brillouin sur les énergies. Les premiers articles^[119, 120] décrivent en détails le sommet de la bande de valence, via des perturbations du second ordre appliquées à un état dégénéré. Le couplage de la bande de valence et de la bande de conduction est pour la première fois décrit en détail par Kane, qui relie la masse effective, la bande interdite et le couplage spin-orbite. Les deux théories de Luttinger-Kohn et de Kane^[121] seront combinées par Pidgeon et Brown^[122], qui définiront les paramètres Luttinger et construiront un hamiltonien à 8 bandes. Cette théorie permet ainsi de décrire les bandes de valence et de conduction au voisinage du centre de la zone de Brillouin. Les paramètres de type Luttinger simulent l'influence des bandes plus profondes non prises en compte. Il est par ailleurs possible d'étendre cette théorie à plus de bandes pour être plus précis sur les calculs d'énergies. Nous nous contenterons des huit bandes.

Le travail qui suit a été mené en collaboration avec Alexander Efros qui est venu au laboratoire de début mai à fin juin 2010. Pour plus de détails sur cette partie, je me suis appuyée sur le livre de Chuang^[123] intitulé « Physics of Optoelectronic Devices ».

4.4.2.3.2. La théorie k.p à 8 bandes

La théorie k.p est donc en réalité une méthode de résolution de l'équation de Schrödinger qui s'apparente à un développement limité de la structure de bande à partir du centre de la zone de Brillouin. En d'autres termes, certains calculs nous permettent de connaître les valeurs des énergies et des fonctions d'onde pour des points de haute symétrie de la zone de Brillouin (typiquement Γ) ; et en faisant un développement limité autour de ce point, dont l'élément perturbatif est k.p, il est possible de calculer les énergies et fonctions d'onde en tous points de la zone de Brillouin. Le nombre de paramètres ajustables dépend du nombre de bandes que l'on veut décrire et de la précision recherchée. Typiquement, 5 à 6 paramètres sont nécessaires au voisinage de la bande interdite, une vingtaine si plusieurs bandes sont utiles. Les modèles peuvent considérer, 2, 6, 8, 14, 20, 30 bandes...

Nous considérerons un système à huit bandes : la bande de conduction dégénérée deux fois ainsi que les bandes de trou lourd, trou léger et de spin-orbit chacune dégénérées deux fois. La première bande de conduction est de symétrie « s ». La bande de valence, quant à elle, est de symétrie « p ». Sans le couplage spin-orbite, cette bande se divise en trois niveaux dégénérés en $k=0$ notés $|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$. Ce couplage modifie les fonctions de base qui deviennent des mélanges des fonctions $|X\rangle, |Y\rangle$ et $|Z\rangle$, et lève en partie la dégénérescence en $k=0$.

Ainsi, les fonctions périodiques des bandes de valence et de conduction $u_{J,J_z}^{c,v}$ sont données par :

$$\begin{aligned} u_{1/2}^c &= S \uparrow, & u_{-1/2}^c &= S \downarrow, \\ u_{3/2,3/2}^v &= \frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY) \uparrow, & u_{3/2,-3/2}^v &= \frac{i}{\sqrt{2}}(X - iY) \downarrow, \\ u_{3/2,1/2}^v &= \frac{i}{\sqrt{6}}[(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow], & u_{3/2,-1/2}^v &= \frac{1}{\sqrt{6}}[(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow] \\ u_{1/2,1/2}^v &= \frac{1}{\sqrt{3}}[(X + iY) \downarrow + Z \uparrow], & u_{1/2,-1/2}^v &= \frac{i}{\sqrt{3}}[-(X - iY) \uparrow + Z \downarrow] \end{aligned}$$

Où J est le moment angulaire de la fonction de Bloch au bord de bande. Il est de 1/2 pour la bande de conduction, de 3/2 pour les bandes de trou lourd et de trou léger et de 1/2 pour la bande de couplage spin-orbite.

L'équation de Schrödinger vérifiée par les fonctions d'onde s'écrit^[124] :

$$H\Psi = \left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} (\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \right] \Psi = E\Psi$$

Où $\vec{p}$ est l'opérateur quantité de mouvement : $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$, m_0 la masse de l'électron libre, $V(\vec{r})$ le potentiel périodique vu par l'électron dû aux atomes du réseau cristallin. Le troisième terme provient du couplage spin-orbit avec $\vec{\sigma}$ l'ensemble des trois matrices de Pauli. Dans le vide, les solutions de l'hamiltonien $H = \frac{p^2}{2m_0}$ sont des ondes planes $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$.

Dans le cristal, les solutions de l'équation de Schrödinger sont les fonctions de Bloch, produits d'ondes planes par des fonctions périodiques $u_{n,k}(\vec{r})$:

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(\vec{r})$$

Si l'on projette l'Hamiltonien sur la base des $u_{n,k}(\vec{r})$, pour le terme de couplage spin-orbit nous obtenons :

$$(\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,k}(\vec{r})) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} [(\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} + \hbar(\vec{\nabla}V \times \vec{k}) \cdot \vec{\sigma}] u_{n,k}(\vec{r})$$

Le second terme dépendant de k (linéaire en k) est d'habitude négligé et c'est le premier qui est pris en compte pour obtenir l'équation vérifiée par les $u_{n,k}(\vec{r})$ ^[125] :

$$Hu_{n,k}(\vec{r}) = \left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \left[\frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} \right] + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} (\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \right] u_{n,k}(\vec{r}) = E_{n,k} u_{n,k}(\vec{r})$$

Le troisième terme entre crochets, en fonction de k, p , donne son nom à la méthode. La base des $u_{n,k}(\vec{r})$ étant infinie, la résolution des états propres de cet Hamiltonien ne peut être qu'approchée : on projette cet hamiltonien sur une base restreinte des $u_{n,0}(\vec{r})$ (n est l'indice de bande et $k=0$). Les valeurs propres de cet hamiltonien fourniront alors les énergies propres $E_{n,k}$ et les vecteurs propres fourniront les coefficients c_i tels que : $u_{n,k}(\vec{r}) = \sum_i c_i u_{i,0}(\vec{r})$

La projection sur la base restreinte donne donc :

$$\langle u_n | H | u_n \rangle = \left(E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \right) \delta_{n,n'} + \langle u_n | \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} | u_n \rangle + \langle u_n | \frac{\hbar^2}{4m_0^2 c^2} (\vec{\nabla} V \times \vec{p}) \vec{\sigma} | u_n \rangle$$

Et, pour finir l'Hamiltonien huit bandes s'écrit de la façon suivante (Tableau 4.3), où Δ est le décalage en énergie entre les bandes de trou lourd et léger et la bande « spin-orbit ». Il est défini par l'expression suivante :

$$\Delta = \frac{3\hbar^2}{4m_0 c^2} \langle X | \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x | Y \rangle$$

Dans notre cas, nous nous intéresserons aux valeurs propres de cette matrice pour différentes valeurs d'épaisseurs du puits quantique. Des travaux similaires ont déjà été effectués par Efros^[30] sur des quantum dots sphériques.

	$u_{1/2}^c$	$u_{-1/2}^c$	$u_{3/2,3/2}^v$	$u_{3/2,1/2}^v$	$u_{3/2,-1/2}^v$	$u_{3/2,-3/2}^v$	$u_{1/2,1/2}^v$	$u_{1/2,-1/2}^v$
$u_{1/2}^c$	$E_g + \frac{\alpha}{2m_0} p^2$	0	$\frac{i}{\sqrt{2}} V_{p+}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} V_{p_z}$	$\frac{i}{\sqrt{6}} V_{p-}$	0	$\frac{i}{\sqrt{3}} V_{p_z}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} V_{p-}$
$u_{-1/2}^c$	0	$E_g + \frac{\alpha}{2m_0} p^2$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}} V_{p+}$	$i\sqrt{\frac{2}{3}} V_{p_z}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} V_{p-}$	$\frac{i}{\sqrt{3}} V_{p+}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} V_{p_z}$
$u_{3/2,3/2}^v$	$-\frac{i}{\sqrt{2}} V_{p-}$	0	$-(P+Q)$	$-L$	$-M$	0	$-i\sqrt{\frac{1}{2}} L$	$i\sqrt{2} M$
$u_{3/2,1/2}^v$	$\sqrt{\frac{2}{3}} V_{p_z}$	$-\frac{1}{\sqrt{6}} V_{p-}$	$-L^*$	$-(P-Q)$	0	$-M$	$i\sqrt{2} Q$	$-i\sqrt{\frac{3}{2}} L$
$u_{3/2,-1/2}^v$	$-\frac{i}{\sqrt{6}} V_{p+}$	$-i\sqrt{\frac{2}{3}} V_{p_z}$	$-M^*$	0	$-(P-Q)$	L	$i\sqrt{\frac{3}{2}} L^*$	$i\sqrt{2} Q$
$u_{3/2,-3/2}^v$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} V_{p-}$	0	$-M^*$	L^*	$-(P+Q)$	$i\sqrt{2} M^*$	$i\sqrt{\frac{1}{2}} L^*$
$u_{1/2,1/2}^v$	$-\frac{i}{\sqrt{3}} V_{p_z}$	$-\frac{i}{\sqrt{3}} V_{p-}$	$i\sqrt{\frac{1}{2}} L^*$	$-i\sqrt{2} Q$	$-i\sqrt{\frac{3}{2}} L$	$-i\sqrt{2} M$	$-\Delta - P$	0
$u_{1/2,-1/2}^v$	$\frac{1}{\sqrt{3}} V_{p+}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} V_{p_z}$	$-i\sqrt{2} M^*$	$i\sqrt{\frac{3}{2}} L^*$	$-i\sqrt{2} Q$	$-i\sqrt{\frac{1}{2}} L$	0	$-\Delta - P$

Tableau 4.3 : Hamiltonien de Luttinger-Kohn à huit bandes décrivant l'électron et le trou dans un semiconducteur.

Où les opérateurs de l'Hamiltonien sont exprimés en fonctions des projections de l'opérateur moment :

$$p_{x,y,z} = -i\hbar \nabla_{x,y,z}, \quad p_{\pm} = p_x \pm i p_y, \quad P = \frac{\gamma_1}{2m_0} p^2,$$

$$Q = \frac{\gamma}{2m_0} (p_x^2 + p_y^2 - 2p_z^2), \quad L = \frac{-i\sqrt{3}\gamma}{m_0} p_z p_-, \quad M = \frac{\sqrt{3}\gamma}{2m_0} p_-^2.$$

Cet Hamiltonien prend en compte le couplage entre les six bandes de valence et les deux bandes de conduction séparées d'une énergie E_g (la largeur de bande interdite). L'amplitude du couplage est décrite par la matrice éléments de Kane $V = -i\langle S | \hat{p}_z | Z \rangle / m_0$ et Δ est le couplage spin-orbite de la bande de valence. Le modèle de Pidgeon-Brown prend en compte la contribution des bandes éloignées dans les masses effectives des électrons et des trous dans la théorie des perturbations au second ordre. Le paramètre $\alpha = 1 + 2f$ inclut une contribution $2f$ dans la masse effective de l'électron.

La masse effective de l'électron dépendant de l'énergie se note :

$$\frac{1}{m_e(E)} = \frac{1}{m_0} \left(\alpha + \frac{E_p}{3} \left[\frac{2}{E_g + E} + \frac{1}{E_g + \Delta + E} \right] \right) \quad (4.3)$$

Où m_0 est la masse de l'électron libre, $E_p = 2m_0V^2$ est le paramètre de Kane, et E l'énergie de l'électron calculée du bas de la bande de conduction. La nonparabolicité de la bande de valence peut être prise en compte grâce aux paramètres de Luttinger dépendants de l'énergie :

$$\gamma^L(E) = \gamma + \frac{E_p}{6(E_g - E)} \quad (4.4) \quad \text{et} \quad \gamma_1^L(E) = \gamma_1 + \frac{E_p}{3(E_g - E)} \quad (4.5)$$

Où γ et γ_1 sont les contributions des autres bandes sur les masses effectives de trou et E est l'énergie du trou qui est calculée depuis le haut de la bande de valence.

Les masses effectives du trou lourd et du spin-orbit sont alors :

$$\frac{1}{m_{lh}(E)} = \frac{1}{m_0} \left(\gamma_1 + 2\gamma + \frac{2E_p}{3(E_g - E)} \right) = \frac{1}{m_0} (\gamma_1^L + 2\gamma^L) \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{m_{so}(E)} = \frac{1}{m_0} \left(\gamma_1 + \frac{E_p}{3(E_g - E)} \right) \quad (4.7)$$

La diagonalisation de l'hamiltonien donne la dispersion des bandes de conduction et de valence.

Pour le trou lourd :

$$E_{hh}(p) = (\gamma_1 - 2\gamma)E_K \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{m_{hh}} = \frac{1}{m_0} (\gamma_1 - 2\gamma) = \frac{1}{m_0} (\gamma_1^L - 2\gamma^L) \quad (4.9)$$

Où $E_K = p^2/2m_0$ est l'énergie cinétique de l'électron libre. Pour les bandes de trous légers, de spin-orbite et d'électron la dispersion de l'énergie E est décrite par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} & \left[E - E_g - \alpha E_K \right] \left\{ \left[E + \gamma_1 E_K + \Delta \right] \left[E + (\gamma_1 + 2\gamma) E_K \right] - 8(\gamma E_K)^2 \right\} \\ & - E_p E_K (E + 2\Delta/3) - E_p (\gamma_1 - 2\gamma) E_K^2 = 0 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Si l'on néglige la contribution des bandes profondes sur la dispersion de la bande de valence ($\gamma=0$ et $\gamma_1=0$), cette équation équivaut à l'équation du modèle de Kane pour la dispersion du trou léger et de l'électron^[126] où la dispersion du trou lourd est négligée :

$$(E - E_g - \alpha E_K)(E + \Delta)E - E_p E_K (E + 2\Delta/3) = 0 \quad (4.11)$$

L'équation (4.10) décrit la dispersion de la bande de valence dans les semiconducteurs à large bande quand $\alpha=0$, prenant ainsi en compte la nonparabolicité du trou léger, elle devient :

$$\left[E + \gamma_1^L(E) E_K + \Delta \right] \left[E + (\gamma_1^L(E) + 2\gamma^L(E)) E_K \right] - 8(\gamma^L(E) E_K)^2 = 0 \quad (4.12)$$

Pour calculer les niveaux d'énergie les plus bas de l'électron et du trou il faut utiliser les conditions aux limites. Dans le cas simple d'un puits quantique, on peut utiliser l'approximation suivante :

$$E_K = E_{L_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_0 L_z^2} \quad (4.16)$$

Pour résumer, nous nous servons de l'équation (4.10) pour déterminer les énergies de la bande de conduction ainsi que celle de la bande de spin-orbit. L'équation (4.8) nous donnera l'énergie de la bande de trou lourd et l'équation (4.12) l'énergie de la bande de trou léger.

Ainsi pour la première transition $E_{ehh}=E_{hh}-E_e$ et pour la deuxième transition $E_{elh}=E_{lh}-E_e$.

Pour les chapitres 4 et 5, nous noterons : $L_z = \sqrt{\left(\frac{1000}{QM}\right)} \cdot 3,04$ et donc

$$QM = \frac{1000}{L_z^2} \cdot 3,04^2.$$

Où L_z est l'épaisseur du puits quantique exprimée en Angström, 3,04 correspond à un demi-paramètre de maille de CdSe et $\sqrt{1000/QM}$ est le nombre de monocouche du puits quantique.

4.4.2.4. Application aux plaquettes de CdSe

Ainsi il est possible de résoudre les équations précédentes pour déterminer théoriquement les valeurs des énergies de transition correspondant aux deux premiers excitons en fonction de QM (dépendant du nombre de monocouches du puits quantique). Je noterai transition1, la transition électron-trou lourd, et transition2, la transition électron-trou léger. Nous ne nous intéresserons pas à la transition électron-spin-orbit, cet exciton n'apparaissant pas clairement dans les spectres d'absorption des plaquettes.

Bien que le CdSe soit un matériau modèle dans la croissance de nanoparticules en milieu colloïdal, ses paramètres physiques ne sont pas connus précisément. Or, pour résoudre les équations (4.8), (4.10) et (4.12), nous avons besoin de connaître au moins six paramètres : E_g l'énergie de la bande interdite, E_p le paramètre de Kane, Δ l'énergie du couplage spin-orbit, m_e la masse effective de l'électron, α le paramètre rendant compte de l'influence des autres bandes, et m_{hh} et m_{lh} les masses effectives des trous lourd et léger (ou les paramètres de Luttinger γ_1 et γ ou γ_1^L et γ^L)

Dans un premier temps, sur la figure 4.8, j'ai tracé les énergies des deux premières transitions théoriques et expérimentales en fonction de QM (figure 4.8(a)) ainsi que la différence d'énergies entre les deux premières transitions théoriques et expérimentales en fonction de QM (figure 4.8(b)) pour les valeurs de 5, 6, 7 et 8 monocouches. Cette deuxième courbe permet de valider ou non la valeur du paramètre E_p , puisque la différence d'énergie est proportionnelle à E_p . Nous avons tenu compte de l'énergie de liaison de l'exciton pour tracer les courbes.

J'ai utilisé les paramètres suivants :

- $E_g=1.66$ eV^[18]
- $E_g+\Delta=2.05$ eV^[18]
- $E_p=17.5$ eV^[127]
- $m_{hh}(001)=0.9$ m_0 ^[18]

- $m_h(001)=0,18 m_0^{[18]}$ et
- $m_e(001)=0,12 m_0^{[18]}$.

Les valeurs des masses effectives induisent donc $\alpha=-1.54$, $\gamma=-0.65$ et $\gamma_1=-0.18$. Notons que la valeur de E_p , qui traduit le couplage entre la bande de conduction et la bande de valence en dehors de Γ , est donnée pour le matériau en wurtzite. Nous n'avons pas trouvé de valeur pour le matériau en zinc blende.

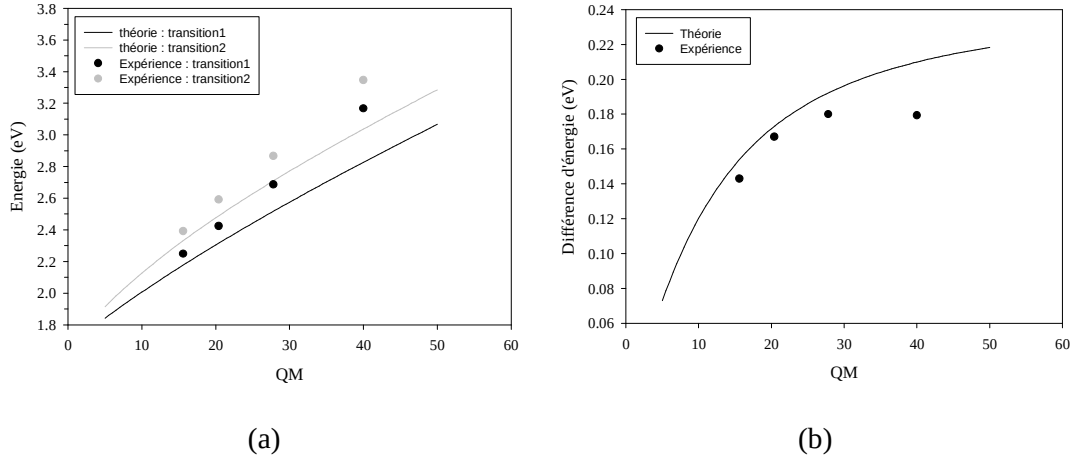


Figure 4.8 : (a) Energies théoriques des deux premières transitions (trait plein) et énergies expérimentales pour les quatre populations de plaquettes en fonction de QM et (b) Différence d'énergie théorique entre les deux premières transitions théorique (trait plein) et expérimentales pour les quatre populations de plaquettes en fonction de QM.

Sur la figure 4.8, il apparaît deux points importants.

Tout d'abord sur la figure 4.8(a), les résultats expérimentaux sont au dessus des valeurs théoriques, avec un écart croissant pour les nanoplaquettes les plus minces. Puis sur la figure 4.8(b) la différence d'énergie théorique entre les deux transitions est supérieure à la différence d'énergie expérimentale.

La différence d'énergie théorique entre les deux premières transitions est proportionnelle à E_p , donc un abaissement de sa valeur induira une meilleure superposition entre les données expérimentales et théoriques. Ainsi au lieu de prendre le paramètre de Kane égal à 17,5 eV, nous le prendrons égal à 16,5 eV. Le paramètre de Kane est mal connu, et abaisser sa valeur d'une unité est raisonnable étant donné les variations observées sur certains matériaux d'une publication à l'autre.

Pour augmenter la pente des énergies de transition en fonction de QM, il suffirait d'augmenter la valeur de α , en d'autres termes de diminuer la valeur de la masse effective de l'électron, sûrement surévaluée pour le cas de puits quantiques en comparaison au bulk de CdSe.

Une autre raison pouvant expliquer ce décalage est une mauvaise évaluation des épaisseurs des nanoplaquettes. Ainsi les quatre populations ne feraient pas cinq, six, sept et huit monocouches d'épaisseurs mais une monocouche de moins, soit quatre, cinq, six et sept monocouches. Nous pouvons donc retracer l'énergie des deux premières transitions en fonction des nouvelles valeurs de QM et en utilisant $E_p=16,5$ eV.

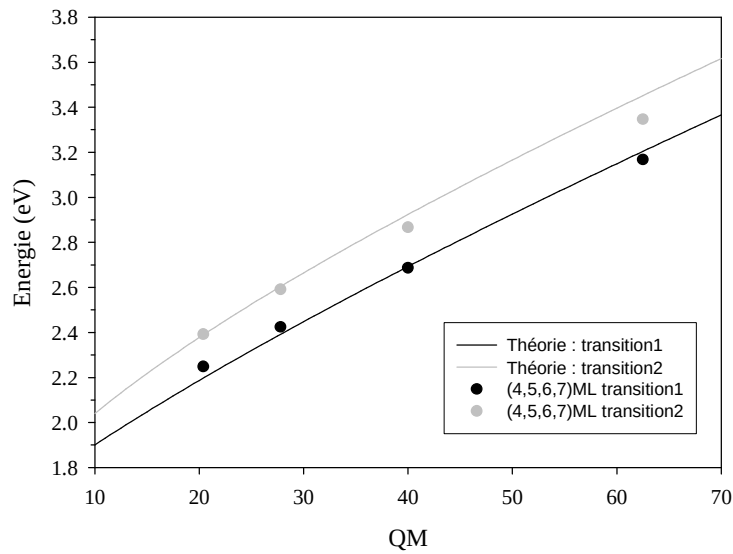


Figure 4.9 : Energies théoriques des deux premières transitions en trait plein et énergies expérimentales pour les quatre populations de plaquettes en fonction de QM

Les résultats expérimentaux et théoriques sont très proches. L'écart entre le modèle et l'expérience est la plus grande pour les nanoplaquettes les plus minces absorbant à 393 nm. Pour ces nanoplaquettes qui font 4 monocouches d'épaisseur, plus de 22% des atomes se trouvent en surface, zone dont on néglige les effets dans le modèle. Nous supposons que les deux faces principales présentent des atomes en leur surface ($2/9=0,22$). En outre, les autres données expérimentales sont en excellente accord avec la théorie. Ceci, en tenant compte de l'énergie de liaison de l'exciton qui est de 88 meV pour l'exciton trou lourd-électron et de 61 meV pour l'exciton trou léger-électron (Figure 4.9(c)). Ces valeurs sont déterminées avec la nouvelle valeur de E_p qui modifie les masses effectives de l'électron et du trou léger qui passent de $0,12 m_0$ à $0,13 m_0$ et de $0,18 m_0$ à $0,19 m_0$.

En utilisant ce modèle nous prédisons que les plaquettes plus épaisses d'une et deux monocouches devraient présenter leur maximum d'absorption à 576 nm et 603 nm.

4.5. Les expériences à basse température

4.5.1. L'émission

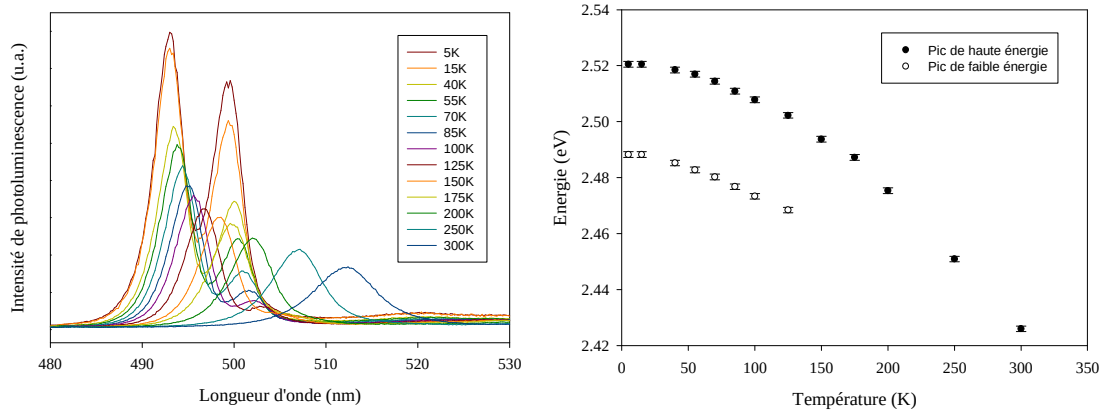
Le pic d'émission des nanoplaquettes de CdSe présente une largeur à mi-hauteur extrêmement mince qui n'avait pas, jusqu'alors, été observée sur des nanoparticules en solution. A température ambiante, nous pouvons comparer la largeur à mi hauteur à kT et dans les cas des nanoplaquettes émettant à 513 nm, elle n'est que de $1,2 kT$. C'est donc l'agitation thermique qui domine dans l'émission des nanoplaquettes et non la polydispersité des nanoparticules en solution.

Nous avons donc effectué des expériences à basse température pour voir la variation du spectre d'émission des nanoplaquettes et du temps de vie avec la température sur des nanoplaquettes émettant à 513 nm et 553 nm.

Sur la figure 4.10, sont présentés les spectres d'émission en fonction de la température ainsi que l'énergie des transitions en fonction de la température de

nanoplaquettes émettant à 512 nm et de nanoplaquettes émettant à 553 nm. Les échantillons sont préparés en déposant une goutte de solution de nanoplaquettes sur une lamelle de saphire.

(a) Nanoplaquettes émettant à 512 nm



(b) Nanoplaquettes émettant à 553 nm

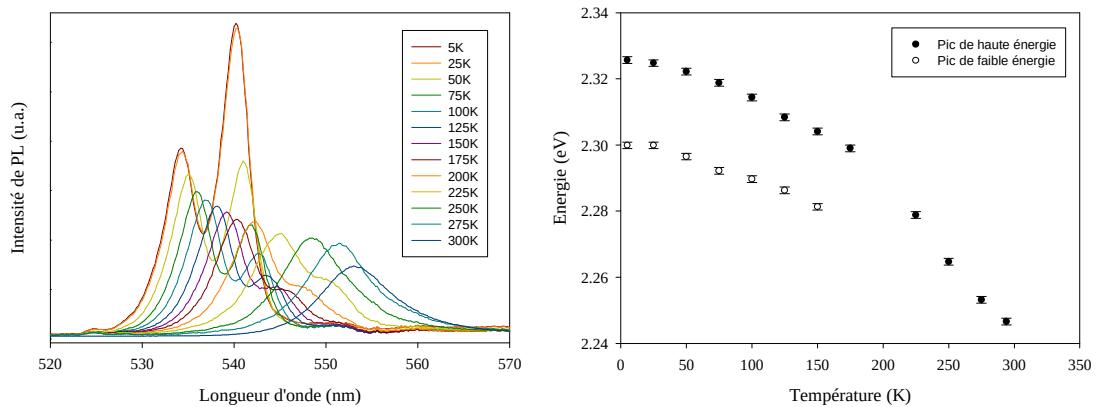


Figure 4.10 : Spectres d'émission de plaquettes (à gauche) pour différentes températures comprises entre 5K et 300K et énergies des raies d'émission en fonction de la température (à droite) pour (a) des nanoplaquettes émettant à 512 nm et (b) des nanoplaquettes émettant à 553 nm.

De la figure 4.10 plusieurs observations peuvent être faites.

Tout d'abord nous observons un décalage vers le bleu au fur et à mesure de la descente en température. En effet à basse température, il y a contraction du paramètre de maille du cristal, et par conséquent une augmentation de l'énergie interbande : d'où un décalage de l'émission vers le bleu. L'émission du pic principal de la population émettant à température ambiante à 512 nm se décale de 19,2 nm soit de 95 meV alors que celui de la population émettant à 553 nm se décale de 19 nm soit de 79 meV. La variation de l'énergie de l'émission en fonction de la température peut être ajustée avec une loi (loi de Varshni^[128]) de type : $E_g - \alpha T^2 / (\beta + T)$ où $E_g = 2,52$ eV (resp. 2.32 eV), $\alpha = 0,006$ eV/K (resp.

0,006 eV/K) et $\beta=1161$ K (resp. 8441 K) pour la population de nanoplaquettes émettant à 512 nm (resp. 553 nm).

Avec ce décalage vers le bleu, nous observons un affinement du pic d'émission. En effet, l'agitation thermique qui régit, entre autres, la largeur à mi hauteur des pics d'émission diminue avec la température. Conjointement, l'intensité d'émission des raies augmente ; le rendement quantique a triplé. Et, pour finir le temps de vie de l'exciton diminue avec la température (figure 4.13).

Nous observons aussi un dédoublement du pic d'émission aux basses températures. Le rapport d'intensité entre les deux pics augmente avec la température. La différence d'énergie entre ces deux pics est de l'ordre de 33 ± 1 meV pour les nanoplaquettes émettant à 512 nm et de 24 ± 2 meV pour celles émettant à 553 nm. Les spectres d'excitation effectués (Annexe 4), à une même température, sur les deux pics de longueurs d'onde d'émission différentes sont identiques. Ainsi les niveaux d'énergie excités sont les mêmes pour les deux raies d'émission. La raie aux grandes énergies correspond au mono-exciton car il n'y a pas de décalage de Stokes entre le maximum d'émission et le premier pic excitonique. Enfin, les temps de vie de la raie d'émission aux faibles énergies est plus long que celui aux hautes énergies d'environ un facteur 2 (Annexe 4).

Quatre hypothèses peuvent être faites sur l'origine de ce second pic d'émission :

- Il existe un niveau d'énergie dans la bande interdite proche de la bande de conduction. Une fois excité l'électron dans la bande de conduction peut, par agitation thermique, atteindre ce niveau d'où il se désexcitera avec une émission d'énergie différente de celle du bord de bande.
- Il existe un niveau d'énergie dans la bande interdite proche de la bande de valence dans lequel peut se désexciter l'électron qui regagnera finalement son état fondamental par agitation thermique.
- Après avoir formé un premier exciton dans une nanoplaquette, avant qu'il ne se désexcite, il se forme un deuxième exciton dans cette même plaquette (le « biexciton »). L'énergie de ces deux excitons ne sont pas les mêmes car leurs énergies de liaison sont différentes.
- Il y a formation d'un trion dans la nanoplaquette. C'est-à-dire qu'en plus de la paire électron trou, il y aura un électron ou un trou dans la nanoparticule. La nanoparticule sera chargée. Généralement, dans un quantum dot, une recombinaison Auger intervient. C'est à dire que l'énergie de la paire électron trou est cédée à l'électron (resp. au trou) qui se trouve transféré à un niveau supérieur (resp. inférieur) de la bande de conduction (resp. valence). Dans un quantum dot le temps de vie de la recombinaison Auger (de la centaine de ps) est plus rapide que la recombinaison radiative (quelques ns). L'énergie de la paire est transférée sans émission radiative vers la charge. Par contre, si le temps de vie de recombinaison de l'exciton est du même ordre de grandeur que le temps de vie de la recombinaison Auger, les deux processus peuvent rentrer en compétition et il peut y avoir de la recombinaison radiative. Nous avons fait quelques mesures de temps de vie sur les nanoplaquettes et il semblerait qu'elles présentent un temps de vie radiatif de l'ordre de la nanoseconde.

Nous pouvons d'ores et déjà exclure les deux premières hypothèses. En effet, l'intensité du second pic est amplifiée au fur et à mesure de la descente en température. Or l'agitation thermique diminue aussi ; et avec, la probabilité pour l'électron de passer dans un niveau intermédiaire par thermalisation.

En faveur du biexciton, l'énergie de liaison du biexciton qui correspond à la différence d'énergie entre les maxima des deux raies, augmente lorsque l'épaisseur de la

nanoplaquette diminue^[129]. Par contre, si le pic aux faibles longueurs d'onde vient de l'émission d'un biexciton son temps de vie devrait être deux fois plus court que celui de l'exciton, or nous observons le contraire^[130]. De la même façon le temps de vie du trion doit être plus court que celui de l'exciton^[131].

A l'heure actuelle, nous ne savons pas si ce second pic vient d'un biexciton, d'un trion ou d'une autre émission. Des expériences complémentaires telles que l'absorption à deux photons, la mesure de temps de vie et l'émission sur particules uniques à température ambiante et cryogéniques pourraient nous apporter des données complémentaires.

D'autant, qu'il est difficile de comparer nos résultats avec ceux obtenus sur des puits quantiques fabriqués par MBE. En effet, ces derniers sont souvent encadrés par des barrières épaisses de ZnSe, matériau qui présente une différence de paramètre de maille de plusieurs pourcents avec CdSe ; le puits quantique est donc sous contrainte, présente souvent des défauts et il est donc difficile d'obtenir des données sur des puits quantiques d'épaisseurs comprises entre 1,2 nm et 2,2 nm.

4.5.2. Le temps de vie des nanoplaquettes

Dans une nanoparticule dont le confinement est faible ou nul suivant au moins une de ses dimensions (longueur d'onde d'émission $\gg$ taille du nanocristal $\gg$ rayon de Bohr de l'exciton), il peut y avoir apparition de la « force d'oscillateur géante »^[132]. La fonction d'onde du centre de masse de l'exciton est délocalisée sur l'ensemble du volume du nanocristal. Un exciton seul peut absorber et émettre comme s'il s'agissait d'une émission cohérente de n sites atomiques (la puissance rayonnée est alors proportionnelle à n^2). En outre, cette force d'oscillateur géante est visible dans la limite où la cohérence est perdue à cause des phonons. La force d'oscillateur géante a été observée la première fois sur des nanoparticules de CuCl en 1990^[133] alors que ce concept a été introduit dans les années 50s par Rashba^[134]. Elle se traduit par un temps de vie de l'exciton inférieur à la nanoseconde.

D'après les dimensions des nanoplaquettes, nous pouvons espérer observer une force d'oscillateur géante. Les expériences de mesure de temps de vie que nous avons faites jusqu'à maintenant ne sont pas concluantes. Mais, un des meilleurs moyens de montrer la force d'oscillateur géante, est d'effectuer des mesures de temps de vie au fur et à mesure de l'extension latérale des nanoplaquettes. Etant donné que le volume de la nanoparticule augmente, son temps de vie devrait diminuer. Le problème est que le temps de vie de l'exciton diminue lorsque le rendement quantique de l'échantillon diminue. En effet le rendement quantique peut être défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photon absorbés, mais aussi comme le rapport entre les taux radiatifs et l'ensemble des taux (radiatifs et non-radiatifs). Les mesures que nous avons effectuées ne se sont donc pas avérées concluante car durant la croissance latérale il y a une diminution du rendement quantique.

Par exemple, la figure suivante représente le temps de vie de l'émission de quatre solutions de nanoplaquettes de rendements quantiques différents en fonction du temps (figure 4.12 (a)) et le temps de vie de l'émission de nanoplaquettes en solution et déposées sur un substrat (figure 4.12 (b)). L'épaisseur des nanoplaquettes étant définie à la monocouche atomique, on pourrait croire que la désexcitation de fluorescence est monoexponentielle, or il faut l'ajuster avec au moins quatre exponentielles.

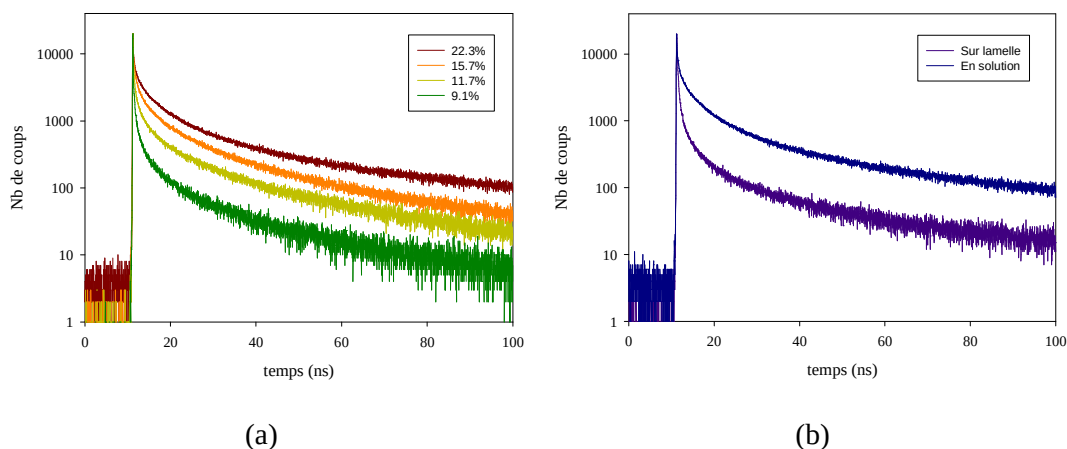


Figure 4.12 : Désexcitation de la fluorescence en fonction du temps pour (a) des plaquettes émettant à 513nm à température ambiante avec quatre rendements quantiques différents (22.3%, 15.7%, 11.7% et 9.1%)(b) Plaquettes émettant à 513nm en solution et sur lamelle.

Les plaquettes utilisées pour toutes ces données sont issues d'une même synthèse. Le rendement quantique des nanoplaquettes a été diminué en ajoutant du chloroforme dans la solution de nanoplaquettes dans l'hexane. Comme je l'ai écrit quelques lignes plus haut, la diminution du rendement quantique est accompagnée d'une diminution du temps de vie. De la même façon nous observons une diminution du temps de vie lorsque les nanoplaquettes sont déposées sur une lamelle (pour les expériences à basse température). Cette diminution équivaut à une réduction par deux du rendement quantique.

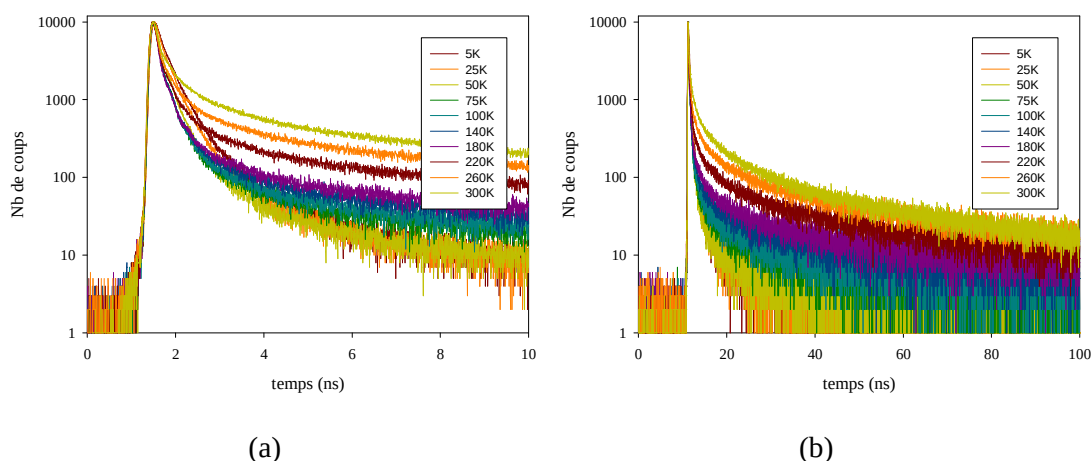


Figure 4.13 : Désexcitation de la fluorescence en fonction du temps pour 10 températures différentes sur des nanoplaquettes émettant à 553 nm (a) sur 10 nanosecondes et (b) sur 100 nanosecondes

Lorsque les plaquettes sont déposées sur une lamelle, elles s'agrègent le milieu diélectrique dans lequel elles se trouvent change et leur temps de vie diminue^[135].

Nous avons quand même effectué des mesures de temps de vie de l'exciton pour différentes températures, puisque le temps de vie diminue avec la température^[136, 137]. La figure 4.13 présente les désexcitations de la fluorescence en fonction du temps pour 10

températures différentes sur des nanoplaquettes émettant à 553 nm. Nous observons une diminution du temps de vie alors que le rendement quantique augmente. A 5K, plus de 90% des photons émis présentent un temps de vie inférieur à la nanoseconde. Peut-être que dans ces conditions il y a de la « force d'oscillateur géante ».

4.6. Conclusions

Nous avons montré, dans ce chapitre, que les nanoplaquettes de CdSe présentent une structure cristalline cubique dont les axes sont équivalents suivant les trois directions : épaisseur, largeur et longueur. Des calculs approximatifs des épaisseurs résultent une augmentation d'une seule monocouche entre chaque population. L'épaisseur des nanoplaquettes est donc contrôlée à la monocouche atomique. Enfin, la théorie k.p huit bandes appliquée aux nanoplaquettes, permet de déterminer précisément les épaisseurs des quatre populations de nanoplaquettes sans avoir à faire intervenir de paramètres ajustables. Les nanoplaquettes peuvent être assimilées à des puits quantiques colloïdaux.

Nous avons aussi effectué, des expériences de mesure de temps de vie et d'émission à température cryogéniques qui ont donné des résultats dont nous ne savons pas encore expliquer l'origine. Des expériences complémentaires pourront surement nous permettre de conclure.

Chapitre 5

Perspectives : Extensions latérales de plaquettes et applications des synthèses à d'autres matériaux.

Dans ce chapitre je présenterai une partie des travaux que j'ai commencés et qui ont été poursuivis par des personnes du laboratoire : Benoît Mahler et Camille Grossetête. Ainsi, j'exposerai dans un premier temps, quelques synthèses permettant une croissance latérale des plaquettes. Puis je traiterai de l'extension des synthèses du chapitre 3 à d'autres semiconducteurs II-VI : CdS et CdTe ainsi que leurs propriétés optiques.

5.1. Extension latérales de plaquettes

5.1.1. Introduction

De la même façon qu'il est possible de synthétiser des systèmes cœur/coque, nous avons souhaité étendre les plaquettes, soit latéralement, soit suivant l'épaisseur. Le but étant de former des nanoparticules dont on pourrait choisir les dimensions latérales pour les étendre jusqu'à des dimensions de l'ordre du micromètre ; ou des plaquettes dont on pourrait faire varier la longueur d'onde d'émission en les faisant croître suivant l'épaisseur.

Très rapidement, nous nous sommes rendu compte que l'augmentation de l'épaisseur était difficile. En effet, il faudrait pour cela, fortement, augmenter la réactivité des facettes planes des plaquettes qui, lors de la formation des nanoplaquettes, sont bloquées.

Nous nous sommes donc focalisés sur l'extension latérale des plaquettes et plus particulièrement sur les plaquettes émettant à 513 nm. La synthèse de ces plaquettes étant plus difficile à mettre en œuvre que celles plus minces, nous avons préféré mettre au point un protocole fonctionnant sur cette population pour l'appliquer, ensuite, aux autres nanoplaquettes.

Nous avons majoritairement travaillé sur la croissance de CdSe sur des nanoplaquettes de CdSe afin d'éviter les contraintes menant à des défauts en utilisant un second matériau.

5.1.2. Protocoles

Je n'ai pas réussi à faire de croissance latérale sur les plaquettes 513 par la technique de réinjection qui consiste, comme son nom l'indique, en la réinjection de précurseurs directement dans le milieu réactionnel initial. La formation des plaquettes est accompagnée de la formation de quantum dots, nanoparticules sphériques sur lesquelles la croissance est plus simple. Ainsi, seuls les quantum dots grossissaient lors des réinjections.

Nous avons donc dû effectuer une synthèse en trois étapes. Dans un premier temps la synthèse des plaquettes. Elles sont ensuite séparées des quantum dots co-synthétisés, puis resuspendues dans l'hexane. Enfin les plaquettes sont introduites dans un nouveau milieu réactionnel pour leur extension.

Pour suivre l'extension latérale des plaquettes, il est nécessaire de faire de l'imagerie en microscopie électronique à transmission (TEM) en début et en fin de réaction. Cette extension peut aussi être accompagnée d'un léger décalage de l'absorption et de l'émission vers le rouge dans le cas où le confinement latéral n'était pas négligeable.

Le milieu réactionnel doit nécessairement contenir un précurseur d'acétate au risque de nucléer en parallèle des quantum dots. Il faut ensuite, éviter la synthèse de plaquettes plus minces. J'ai utilisé dans un premier temps des précurseurs de $\text{Cd}(\text{myristate})_2$, de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ et du SeODE à 1 mol.L^{-1} pour le sélénium. Le $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ est sonicé dans la TOA pour former un gel injectable en goutte-à-goutte. Ainsi, les précurseurs et les conditions de synthèses sont assez proches du milieu réactionnel initial.

Afin d'éviter la nucléation de nanoplaquettes secondaires, il est nécessaire de limiter la cinétique en diminuant la vitesse d'injection des précurseurs et de travailler dans un milieu réactionnel où les plaquettes ne sont pas trop diluées.

Les plaquettes utilisées pour la croissance latérales, sont celles séparées après ajout d'acide oléique à chaud car elles sont plus pures que celles séparées après ajout d'acide oléique à froid. Il est, par ailleurs, nécessaire de les précipiter à l'éthanol et au méthanol puis de les resuspendre dans l'hexane au moins deux autre fois après l'extraction au butanol pour éliminer les traces de précurseurs et d'acide oléique n'ayant pas réagi.

5.1.3. Synthèses et caractérisations

Usuellement pour la croissance d'une coque sur un cœur, il est nécessaire de connaître la quantité de nanoparticules introduites pour en déduire les quantités des précurseurs à injecter. Malheureusement, nous n'avons pas, à l'heure actuelle, de techniques précises pour déterminer la concentration en plaquettes dans une solution. En outre, il est possible de soustraire à un spectre d'absorption contenant des plaquettes et des quantum dots, le spectre d'absorption de plaquettes seules et d'en déduire grâce à l'absorption à 350 nm la proportion de précurseurs rentrant dans la formation des plaquettes. Ainsi, nous estimons que 80% des précurseurs de sélénium introduits dans le mélange réactionnel rentrent dans la formation des plaquettes (cf. § 3.3.1.4).

5.1.3.1. Premières synthèses au $\text{Zn}(\text{Acétate})_2$

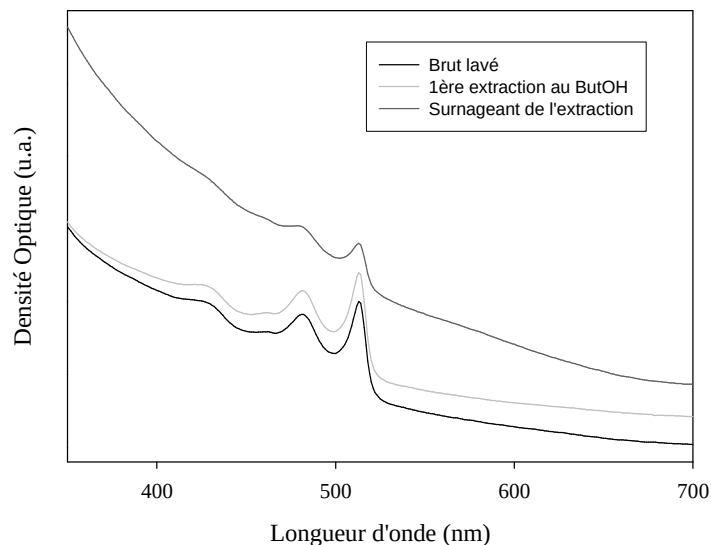


Figure 5.1 : Spectres d'absorption des nanoplaquettes étendues, précipitées et resuspendues dans l'hexane (noir), des nanoplaquettes étendues et séparées par précipitation sélective au butanol (gris clair) et du surnageant de la précipitation sélective (gris foncé).

Je présenterai dans un premier temps un des premiers protocoles expérimental permettant l'extension latérale de plaquettes de CdSe absorbant à 513nm.

Dans un ballon sont introduits, environ, un cinquième des plaquettes produites lors d'une synthèse (§ 3.3.1.4) et 55 mg de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (0,3 mmol) dans 5 mL d'ODE. Après un dégazage de 30 minutes, le mélange est chauffé à 200°C sous flux d'argon. Une seringue contenant 3,0 mL de SeODE à 0,1 mol.L⁻¹, 170 mg de $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ (0,3 mmol) et 7 mL de TOA est ensuite injectée en goutte-à-goutte à la vitesse de 5 mL/h. L'injection est donc faite en deux heures.

La figure 5.1, présente les spectres d'absorption de nanoplaquettes étendues, ainsi que les spectres d'absorption des produits d'une séparation au butanol. Par cette voie de synthèse il n'y a pas seulement extension latérale mais aussi nucléation de quantum dots visibles en absorption avec une pente non nulle aux grandes longueurs d'onde. Il est donc nécessaire une fois de plus de les séparer pour mieux caractériser les nanoplaquettes obtenues.

Sur la figure 5.2 sont présentées, des images de microscopie électronique à transmission de nanoplaquettes avant et après extensions latérales. Les nanoplaquettes initiales ont des dimensions latérales comprises entre 10 et 40 nm. Après la croissance, les dimensions latérales des nanoplaquettes sont comprises entre 40 et 50 nm.

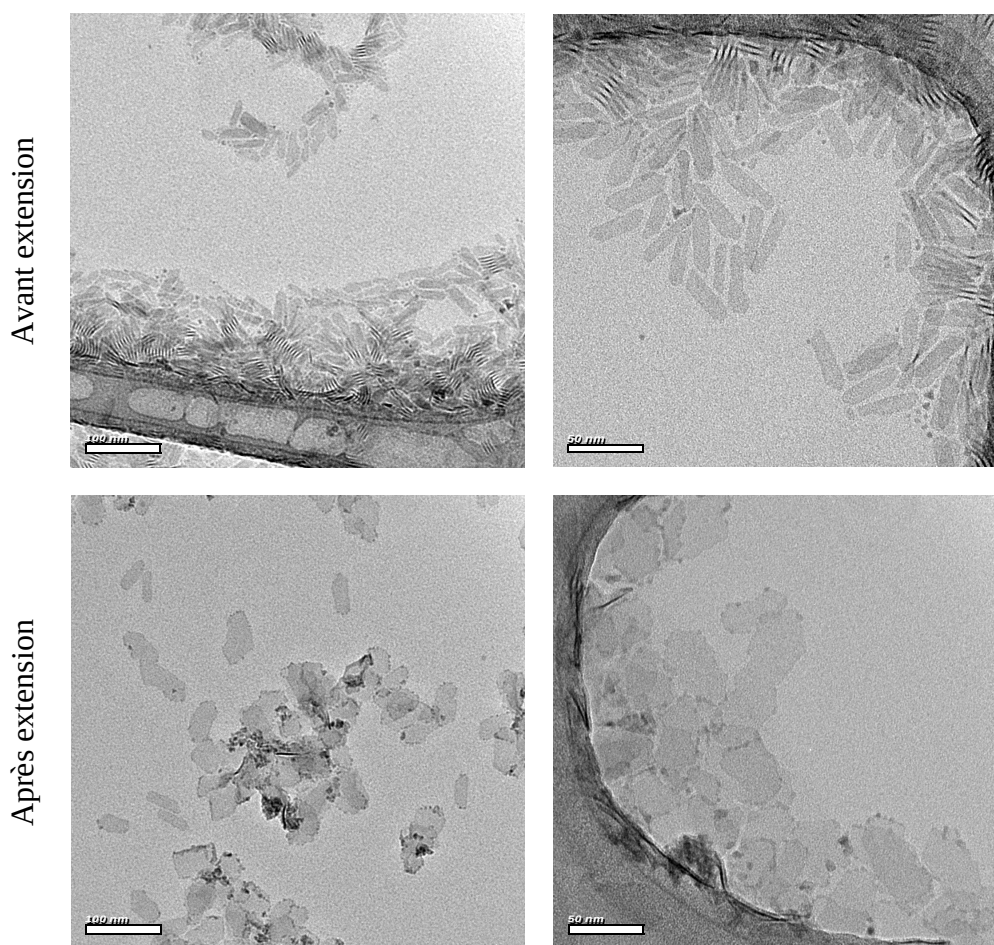


Figure 5.2 : Images de microscopie électronique de nanoplaquettes de CdSe avant et après extension latérale.

5.1.3.2. Synthèses au Cd(Acétate)₂

Pour finir, Camille Grossetête a mis au point, avec l'aide de Benoît Mahler, une synthèse permettant l'extension des nanoplaquettes sans avoir de nucléation secondaire et permettant l'obtention de nanoplaquettes monodisperses dont les dimensions latérales peuvent atteindre quelques centaines de nanomètres.

Le précurseur d'acétate utilisé cette fois-ci est de Cd(Acétate)₂ ; il peut aussi servir de précurseur de cadmium. Le protocole expérimental reste assez proche du précédent.

Dans un ballon sont introduits environ un cinquième des plaquettes produites lors d'une synthèse et 40 mg de Cd(Ac)₂ (0,15 mmol) dans 5 mL d'ODE et mis à dégazer pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite chauffé à 200°C sous flux d'argon. Enfin, une seringue contenant 1,0 mL de SeODE à 0,1 mol.L⁻¹, 58 mg de Cd(myristate)₂ (0,1 mmol) et 4 mL de TOA est injectée en goutte-à-goutte à la vitesse de 1,25 mL/h. L'injection est donc faite en quatre heures. Pour plus étendre les plaquettes, il suffit d'injecter à la même vitesse que précédemment une quantité de précurseurs plus importante. Ainsi, nous avons effectué des injections en vingt heures de 0,5 mmol de Cd(myristate)₂ et 0,5 mmol de SeODE.

Les spectres d'émission et d'absorption, qui ne sont pas présentés ici, se décalent d'un ou deux nanomètres durant la croissance pour atteindre au maximum 514 nm. Le

*CHAPITRE 5 – PERSPECTIVES : EXTENSIONS LATÉRALES DE PLAQUETTES
ET APPLICATIONS DES SYNTHÈSES A D'AUTRES MATÉRIAUX*

confinement de la paire électron-trou suivant l'épaisseur, augmente avec l'extension des dimensions latérales. Nous observons, par ailleurs, une très forte diminution du rendement quantique.

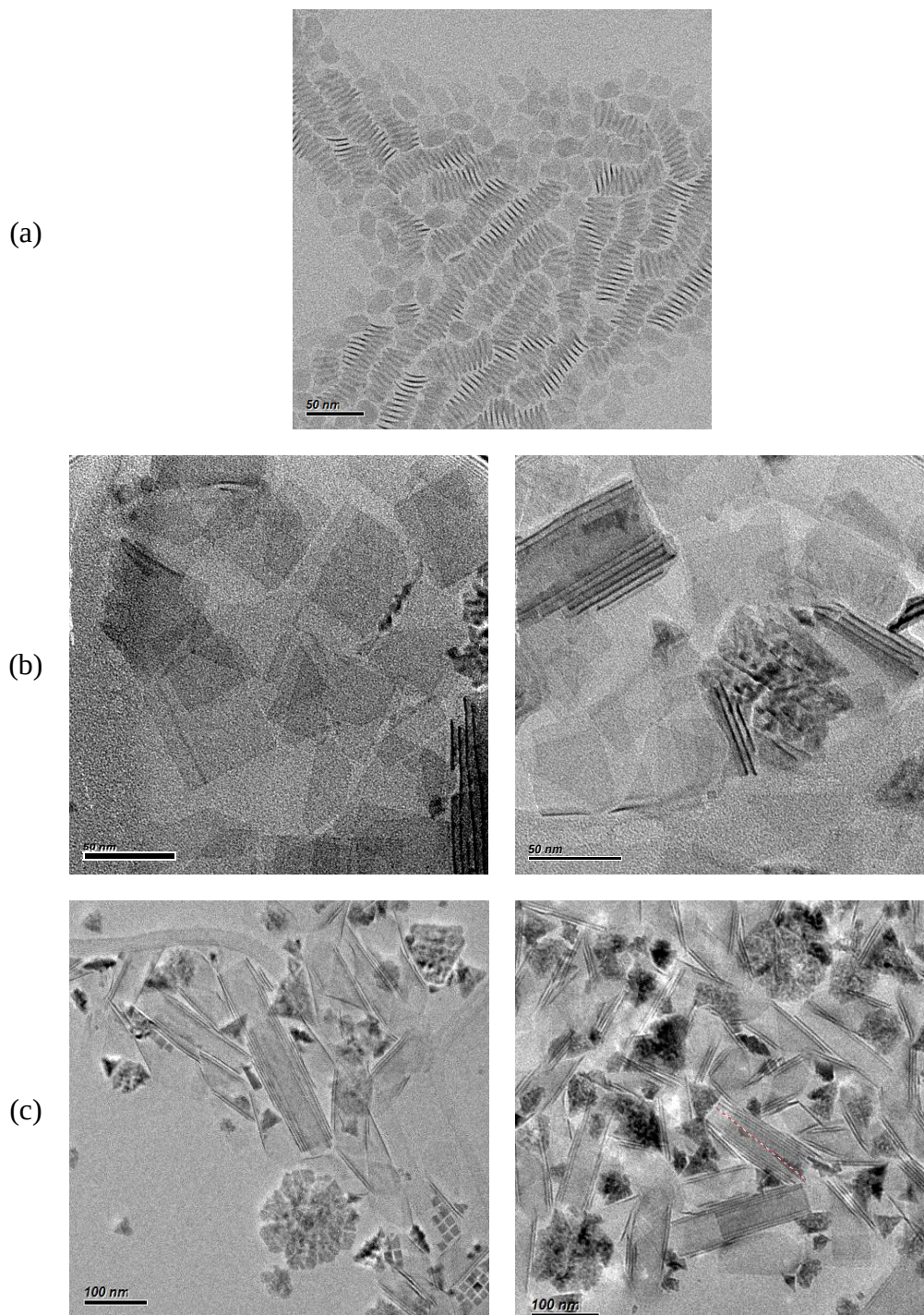


Figure 5.3 : Images de microscopie électronique à transmission (a) de nanoplaquettes avant extension latérale (b) de nanoplaquettes avec extension latérale en 4h (c) de nanoplaquettes avec extension latérale en 20h.

Sur la figure 5.3 sont présentées, des images de microscopie électronique à transmission de nanoplaquettes sans extensions (a), avec extension latérale en quatre heures (b) et avec extension latérale en vingt heures (c).

Les plaquettes initiales (figure 5.3 (a)) ont des dimensions latérales de l'ordre de 20 nanomètres. Le protocole utilisé est le même qu'au paragraphe 3.3.4.1 avec introduction de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ à la place de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$. Les plaquettes ainsi obtenues sont légèrement plus petites que celles obtenues au $\text{Zn}(\text{Ac})_2$. Elles sont faciles à séparer des quantum dots et peu de gros objets sont produits.

Les plaquettes obtenues après une extension latérale en quatre heures ont des dimensions latérales qui se situent entre 40 et 50 nanomètres (figure 5.3 (b)). La surface des plaquettes a environ été multipliée par quatre ou cinq. Ce résultat est tout à fait raisonnable puisque 1/5 des plaquettes séparées après une synthèse sont utilisées pour l'extension latérale. Or nous pouvons estimer à 80% les précurseurs ayant réagis pour la synthèse des plaquettes. Ainsi lorsque dans le ballon initial contient 0,15 mmol de sélénium, seulement 0,024 mmol de sélénium sont contenues dans les plaquettes pour l'extension latérale ($0,15 \times 80\% \times 1/5 = 0,024$ mmol). Pour l'extension latérale 0,1 mmol ($4 \times 0,025 = 0,1$) de sélénium sont injectées, ainsi la surface totale devrait être multipliée par quatre.

Enfin les plaquettes de la figure 5.3 (c) présentent des dimensions latérales de plusieurs centaines de nanomètres. Lorsque les dimensions latérales sont aussi importantes les plaquette s'empilent grâce aux interactions de Van der Waals et s'enroulent. Des gros objets ont aussi été co-synthétisés. Ces objets sont cristallins et sont en CdSe.

Enfin, une synthèse identique sans nanoplaquettes dans le mélange initial permet de former des nanoplaquettes émettant à 462 nm dont les dimensions latérales font plusieurs centaines de nanomètres. Elles peuvent s'empiler, se corner et former des tubes.

Pour injecter le $\text{Cd}(\text{acétate})_2$, ce dernier peut être moulu à l'aide d'un mortier pour le réduire en poudre mince.

5.2. Extension aux autres matériaux.

D'après le chapitre 3, nous avons vu que les synthèses de nanoplaquettes de CdSe étaient très robustes et que l'introduction d'un sel d'acétate dans une synthèse suffisait pour faire croître des nanoplaquettes. Dans les paragraphes précédents nous nous sommes intéressés à l'extension latérale des plaquettes. Dans la suite du chapitre nous nous intéresserons à la synthèse de nanoplaquettes de tellure de cadmium CdTe et de sulfure de cadmium CdS.

5.2.1. Le tellure de cadmium : CdTe

5.2.1.1. La synthèse

La voie de synthèse retenue pour la croissance de plaquettes de CdTe est celle consistant en l'introduction du précurseur d'anions à haute température. Nous avons préféré éviter les synthèses où l'injection du précurseur d'acétate est effectuée durant la montée en température.

Dans un ballon sont introduits 240 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (0,9 mmol) ainsi que 150 μL d'acide oléique (0,45 mmol) et 15 mL d'octadécène. Le mélange est mis à dégazer pendant 60 minutes à 80°C pour former un précurseur de $\text{Cd}(\text{Ac})(\text{OA})$. Le contenu est ensuite passé

sous argon et la température de consigne fixée à 120°C, où 150 µl de TOPTe à 1 mol.L⁻¹ sont introduits.

La figure 5.4 présente les spectres d'émission et d'excitation de six prélèvements effectués au cours de la synthèse. Les spectres d'excitation ont été effectués sur les pics principaux d'émission.

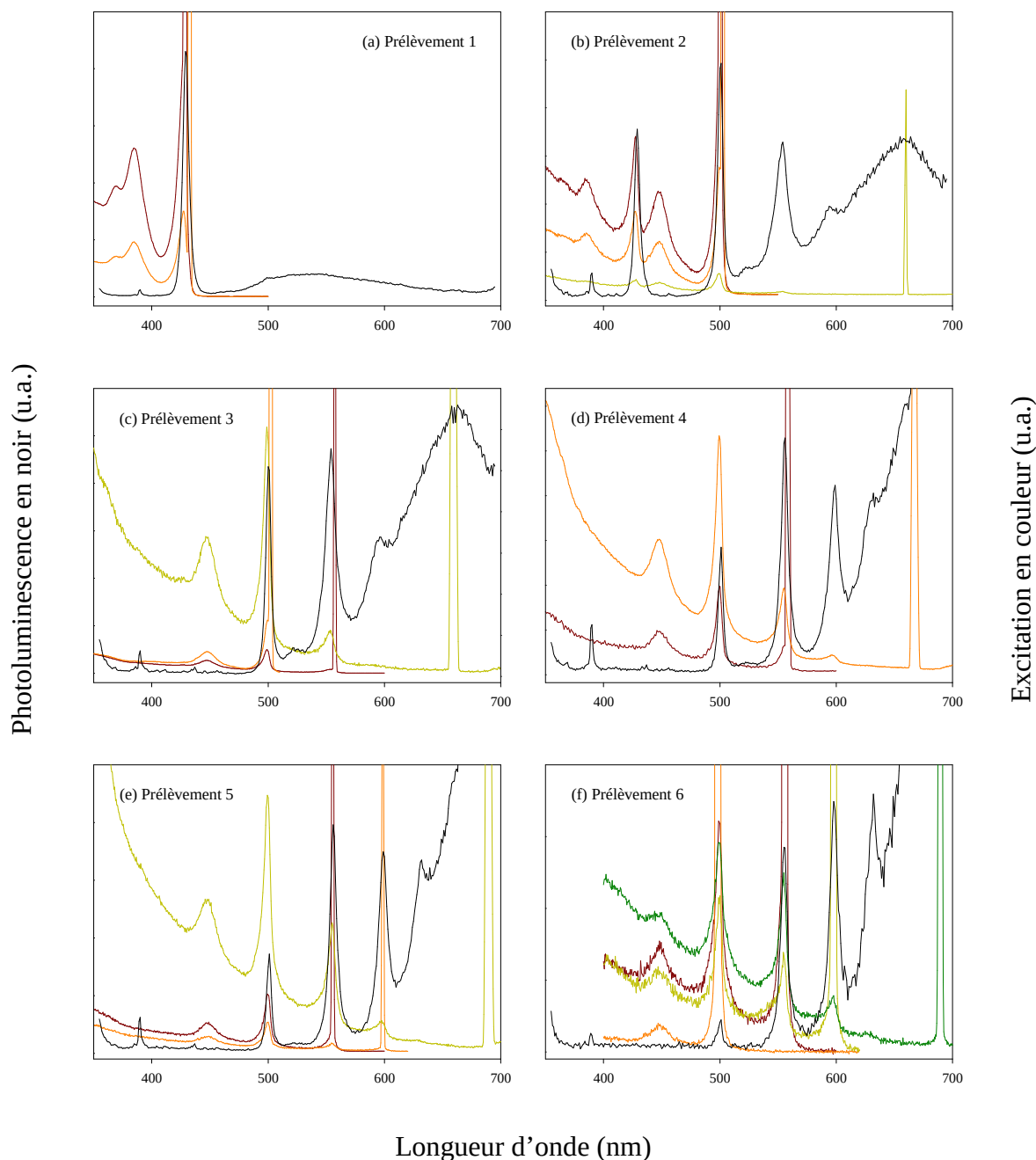


Figure 5.4 : Spectres d'émission (en noir) et d'excitation (en couleur) de six prélèvements effectués au cours d'une synthèse de nanoplaquettes de CdTe.

Sur les spectres d'émission (noir), nous pouvons distinguer cinq pics minces émettant respectivement aux longueurs d'onde : 428 nm (prélèvements 1 et 2), 501 nm

CHAPITRE 5 – PERSPECTIVES : EXTENSIONS LATÉRALES DE PLAQUETTES ET APPLICATIONS DES SYNTHÈSES A D'AUTRES MATERIAUX

(prélèvements 2, 3, 4 et 5), 555 nm (prélèvements 2, 3, 4, 5 et 6), 599 nm (prélèvements 4, 5 et 6) et 623 nm (prélèvement 6). Il n'y a qu'un très faible (quelques nanomètres) décalage des pics d'émission et d'absorption d'une population au cours de la synthèse. En poussant les synthèses un peu plus loin il est possible de distinguer deux populations de plus dont les longueurs d'onde d'émission sont 651 nm et 677 nm.

En comparant les spectres d'émission (noir) aux spectres d'excitation (couleur), nous observons que, comme pour CdSe, il n'y a pas de décalage de Stokes, comme dans le cas de puits quantiques.

Les spectres d'émission des plaquettes de CdTe sont extrêmement minces et atteignent des élargissements dont la valeur est inférieure à kT à température ambiante. Il serait intéressant, dans le futur, d'observer l'amincissement du pic d'émission avec la température.

Nous avons donc réussi à déterminer les valeurs des énergies de la première transition pour sept populations de plaquettes et sur les quatre populations les plus minces pour la deuxième transition grâce aux spectres d'excitation (figure 5.4). En effet pour les plaquettes plus épaisses, l'énergie d'absorption du deuxième exciton se situe entre les absorptions des premiers et deuxièmes excitons de la population précédente. Cette observation est faite dès la troisième population et il devient difficile de déterminer des énergies précises à cause du recouvrement des raies.

Contrairement à CdSe, il est possible par un simple recuit d'obtenir des plaquettes de plus en plus épaisses. En outre, il est difficile de synthétiser des plaquettes d'une seule épaisseur.

La figure 5.5 représente une série de photos obtenues en microscopie électronique à transmission

Les plaquettes synthétisées présentent des dimensions latérales supérieures à 50 nm suivant la largeur et la longueur. Elles sont donc bien supérieures aux $\sqrt{3/8}a_B$ nécessaires pour négliger le confinement électronique suivant ces dimensions sachant que le rayon de Bohr a pour valeur 7,4 nm. Nous observons, par ailleurs, des nano-objets, qui ne sont pas des plaquettes. Nous pensons que ces nanoparticules sont en CdTe.

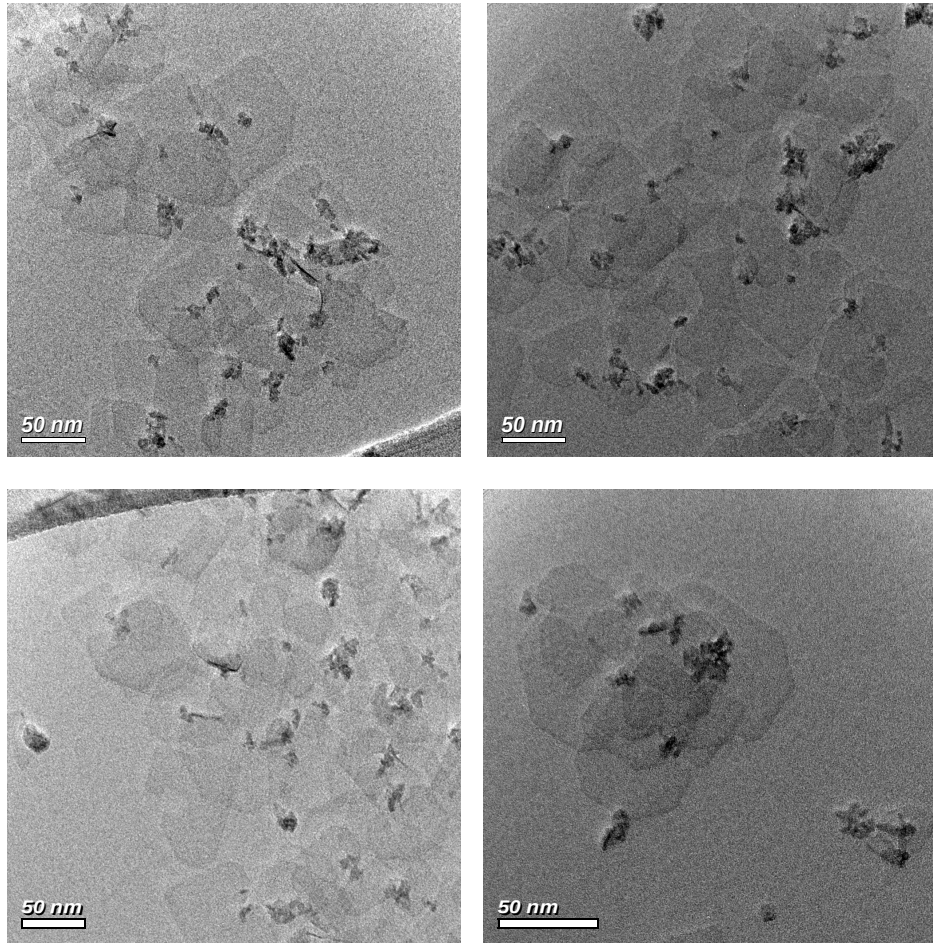


Figure 5.5 : Images en microscopie électronique à transmission de nanoplaquettes de CdTe

5.2.1.2. Les propriétés optiques

5.2.1.2.1. Caractéristiques du matériau CdTe

Pour le tellure de cadmium, les paramètres liés à la structure de bande sont connus à la température de l'hélium liquide et ont pour valeurs : $E_g=1,60$ eV^[138], $\Delta_0=0,953$ eV^[30], $\gamma^L=1,67$ ^[30], $\gamma_1^L=5,37$ ^[30], $E_p=21$ eV^[139] et $m_e=0,088m_0$. Nous pouvons ainsi déduire les valeurs de $\alpha=-0,13$, $\gamma=-0,52$ et $\gamma_1=0,99$ à température de l'hélium liquide que nous utiliserons aussi à 300K. Les paramètres sont beaucoup moins bien définis à température ambiante.

Les paramètres connus à température ambiante sont ceux de la largeur de bande interdite, du couplage spin-orbit et du paramètre de maille en zinc-blende: $E_g=1,49$ eV^[24, 140], $E_g+\Delta_0=2,1$ eV^[141] et $a_{CdTe}=0,648$ nm.

Ainsi, nous utiliserons les valeurs suivantes :

- $E_g=1,49$ eV
- $\Delta_0=0,600$ eV
- $\alpha=-0,13$
- $\gamma_1=0,99$

- $\gamma = -0,52$ et,
- $E_p = 21$ eV.

Il est ainsi possible d'en déduire les valeurs des masses effectives des trous lourd et léger et de l'électron : $m_{hh} = 0,49 m_0$, $m_{lh} = 0,11 m_0$ et $m_e = 0,088 m_0$. Les valeurs des énergies de liaison des deux excitons qui en résultent sont, 38 meV pour la paire électron-trou lourd et 24 meV pour la paire électron-trou léger. Le rayon de Bohr a pour valeur 7,4 nm.

5.2.1.2.2. Détermination des épaisseurs approximatives

Comme dans le chapitre précédent, il est intéressant de déterminer de façon approximative les valeurs des épaisseurs pour les sept populations de nanoplaquettes synthétisées pour ensuite affiner les valeurs grâce au modèle k.p (Tableau 5.1). En utilisant l'équation, où E^* est l'énergie d'interaction coulombienne :

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{hh}^*} \right) - E^* \quad (5.1)$$

Le tableau 5.1 présente aussi l'augmentation de l'épaisseur entre deux populations successives. Théoriquement elle devrait être de 0,32 nm. Mais cet écart n'est pas aussi constant que dans le cas de CdSe notamment entre la quatrième et la cinquième population et entre la cinquième et la sixième population. Ces écarts viennent entre autres de l'approximation sur la parabolicité des bandes. Ils confirment, cependant, bien l'orientation de l'épaisseur suivant un axe de croissance (100), car suivant un axe (110) ou (111) il y aurait eu une augmentation de l'épaisseur de 0,458 nm ou 0,374 nm entre chaque population de plaquettes.

Populations	1	2	3	4	5	6	7
Energie de la 1 ^{ère} transition (eV)	2,9009	2,4782	2,2371	2,0727	1,9929	1,9072	1,8339
Epaisseur L_z (nm)	1,86	2,21	2,54	2,85	3,05	3,32	3,63
Nombre de ML $2L_z/a_{CdTe}$	5,7	6,8	7,8	8,8	9,4	10,2	11,2
Augmentation de L_z (nm)	0,35	0,33	0,31	0,20	0,27	0,31	

Tableau 5.1 : Energies de la première transition pour les sept populations de CdTe, épaisseurs calculées correspondant à ces sept populations et augmentation de l'épaisseur entre deux populations successives.

Comme pour CdSe le nombre de monocouches de CdTe constituant l'épaisseur des plaquettes ne correspond pas à un nombre entier. Il semble difficile de trancher entre les valeurs (5,6,7,8,9,10,11) ou (6,7,8,9,10,11,12) avec un modèle si simple.

5.2.1.2.3. Le modèle k.p

Pour discriminer les véritables épaisseurs des plaquettes nous allons utiliser le modèle k.p. De la même façon que pour CdSe dans le chapitre précédent, en utilisant le

modèle k.p, nous pouvons déterminer les énergies des transitions trou lourd-électron et trou léger-électron en fonction de QM.

QM étant défini par l'expression suivante :

$$QM = \frac{1000}{M^2} \quad (5.2)$$

Avec M le nombre de monocouches de CdTe. Nous avons donc testé les deux séries de valeurs (5,6,7,8,9,10,11) ou (6,7,8,9,10,11,12).

Sur la figure 5.6 sont donc représentés, en trait plein, les énergies des deux premières transitions théoriques en tenant compte de l'énergie de liaison de l'exciton et les résultats expérimentaux pour les nombres de monocouches suivants (5,6,7,8,9,10,11) en noir et gris et (6,7,8,9,10,11,12) en rouge et orange.

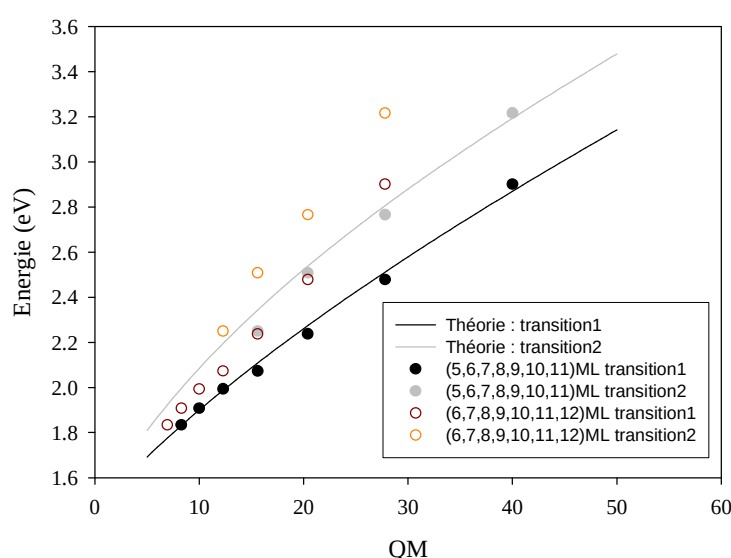


Figure 5.6 : Energies des deux premières transitions théoriques en tenant compte de l'énergie de liaison de l'exciton et les résultats expérimentaux pour les nombres de monocouches suivants (5,6,7,8,9,10,11) en noir et gris et (6,7,8,9,10,11,12) en rouge et orange.

D'après la figure 5.6, les résultats obtenus à partir du modèle k.p sont en très bon accord avec ceux obtenus expérimentalement pour les nombres de monocouches (5,6,7,8,9,10,11) sans avoir à modifier les paramètres de la littérature. Les populations d'épaisseurs suivantes devraient émettre à 699 nm et 717 nm mais nous ne sommes pas encore parvenus à les synthétiser ou à les observer en spectroscopie.

5.2.2. Le sulfure de cadmium : CdS

Etant donnée la simplicité des synthèses nous avons aussi appliqué ces synthèses, avec introduction d'un précurseur d'acétate, à la synthèse de nanoplaquettes de sulfure de cadmium. Le sulfure de cadmium est un matériau beaucoup moins étudié que le CdTe ou le CdSe.

5.2.2.1. La synthèse et la caractérisation

5.2.2.1.1. Synthèse « one pot » à 180°C

Dans un ballon sont dégazés pendant 30 minutes, 170 mg de $\text{Cd}(\text{myr})_2$ (0,3 mmol), 55 mg de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ (0,3 mmol), 1,5 mL de SODE à 0,1 mol.L⁻¹ (0,15 mmol) et 13,5 mL d'ODE. Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à 180°C. Le mélange est recuit pendant 30 minutes à 180°C.

La figure 5.7 (a) présente les spectres d'absorption pour les prélèvements effectués à 160°C, 175°C, 180°C et 1, 5, 11, 20 et 30 minutes de recuit et la figure 5.7 (b) les spectres d'émission des prélèvements effectués à 180°C et 1, 11, 20 et 30 minutes de recuits.

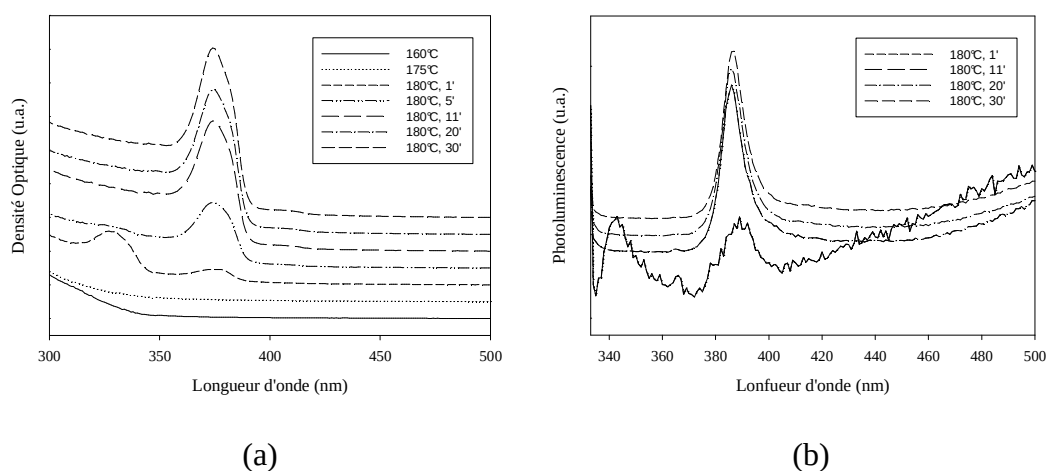


Figure 5.7 : (a) Spectres d'absorption et (b) spectres d'émission de prélèvements effectués à 160°C, 175°C et 180°C après 1, 5, 11, 20 et 30 minutes.

Sur la figure 5.7 (a), nous observons deux pics principaux aux alentours de 335 nm et 375 nm. Leur absorption et leur émission ne se décalent que de quelques nanomètres au cours du recuit, c'est un phénomène que nous avons déjà observé pour les plaquettes de CdSe et de CdTe. Il apparaît en réalité sur les spectres d'absorption que les simples pics sont dédoublés. On observe, en effet, un épaulement aux plus grandes longueurs d'ondes. Pour déterminer les maxima des pics d'absorption, nous avons approximé les pics avec la somme de deux gaussiennes. Ainsi, pour la population la plus mince les maxima sont situés à 340,5 nm pour le premier exciton et à 331,5 nm pour le second exciton et pour la seconde population à 373,5 nm et 382,5 nm.

En émission (figure 5.7 (b)), nous observons deux pics larges pour le prélèvement effectué à 180°C et une minute qui correspondent aux émissions des deux populations de plaquettes les plus minces. Le rendement quantique étant très faible, les signaux sont donc très bruités. Cependant pour les prélèvements suivants, nous observons un pic d'émission pour la seconde population beaucoup mieux défini. Son maximum d'émission est situé à 387nm et sa largeur à mi-hauteur du pic est d'environ 15 nm. Contrairement aux autres matériaux, les nanoplaquettes de CdS présentent un décalage de Stokes qui est pour la seconde population de 4,5 nm et une largeur à mi-hauteur « importante » supérieure à 10 nm.

Sur la figure 5.8 sont présentées quatre images, obtenues en microscopie électronique à transmission, de nanoplaquettes de CdS émettant à 387 nm. Les nanoplaquettes ainsi synthétisées présentent un moins bon contraste que les nanoplaquettes de CdSe ou de CdTe. Ceci s'explique, simplement, par le fait que le soufre est un élément plus léger que le sélénium ou le tellure. Les plaquettes sont regroupées en agrégats et il est difficile de distinguer les bords des plaquettes et d'en donner les dimensions latérales. Cependant, puisqu'elles sont agrégées, elles sont souvent sur la tranche et il semblerait que les dimensions latérales soient de l'ordre de la trentaine de nanomètres.

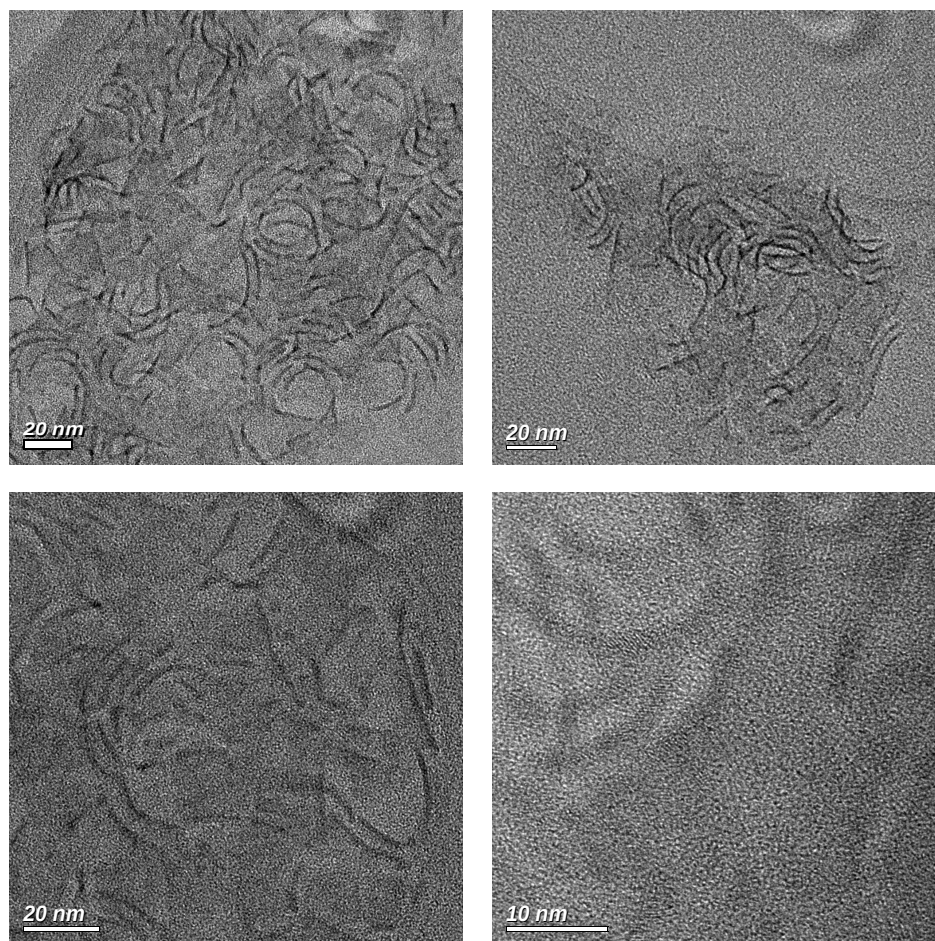


Figure 5.8 : Images de microscopie électronique à transmission sur des nanoplaquettes de CdS.

5.2.2.1.2. Synthèses « tout dans le ballon » à 240°C

Le protocole expérimental présenté au paragraphe précédent peut être utilisé pour synthétiser des nanoplaquettes de CdS plus épaisses. Il suffit pour cela d'imposer une température de recuit supérieure à 180°C.

Nous avons donc effectué une rampe de température entre 170°C et 235°C. Sur la figure 5.9 sont présentés les spectres d'absorption des nanoparticules ainsi synthétisées. Le rendement quantique est très faible et nous ne présenterons pas les spectres d'émission.

Au cours de cette synthèse nous observons la formation de quatre populations de nanoplaquettes. Nous observons quatre pics principaux en absorption qui ne se décalent

pas au cours de la synthèse. En outre les populations les plus minces apparaissent en premier puis disparaissent au dépend des plaquettes les plus épaisses. En fin de synthèses les deux populations les plus épaisses sont présentes, elles n'avaient pas été observées dans la synthèse précédente avec une température de recuit inférieure.

De la même façon que précédemment, les pics d'absorption peuvent être approximés avec deux pics au lieu d'un seul. Ainsi les maxima des deux pics excitoniques pour la troisième population la plus épaisse sont 414,5 nm et 407,4 nm pour la première et la deuxième transition et pour la quatrième population la plus épaisse ces valeurs sont environ situées à 437,4 nm et 429,8 nm.

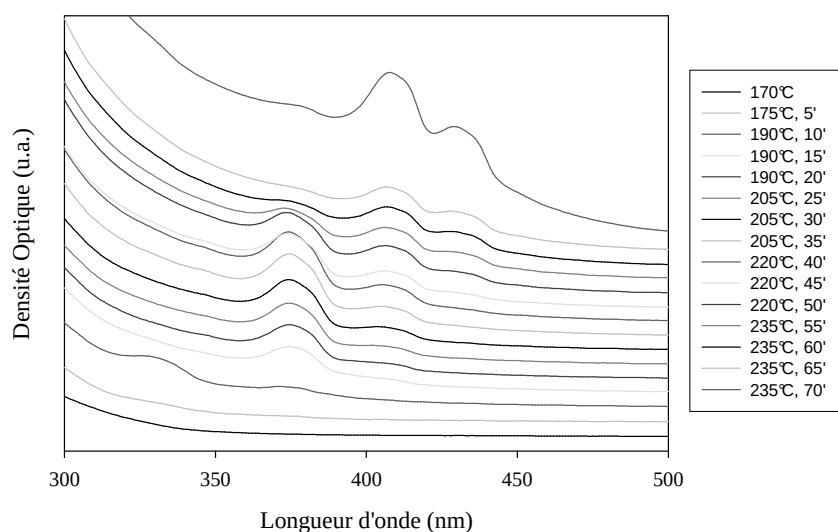


Figure 5.9 : Spectres d'absorption de prélèvements effectués au cours d'une synthèse de nanoplaquettes de CdS.

Des images effectuées en microscopie électronique à transmission ont aussi été faites sur le dernier prélèvement présentant un mélange de deux populations de plaquettes. La figure 5.10 présente deux clichés de ces nanoplaquettes.

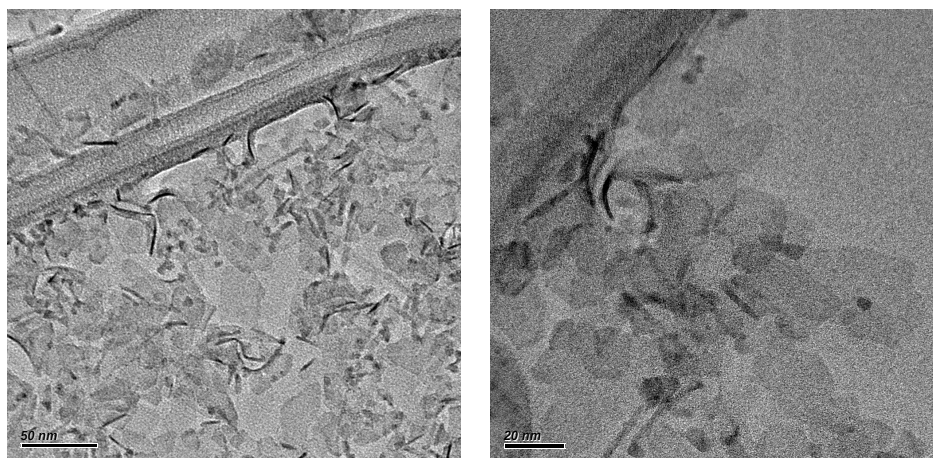


Figure 5.10 : Images en microscopie électronique à transmission de nanoplaquettes de CdS (prélèvement 235°C, 70').

Les images de la figure 5.10 montrent des objets légèrement différents de ceux que nous avons pu observer jusqu'à maintenant. Les formes des nanoplaquettes ne sont pas régulières et les dimensions latérales varient entre 10 et 40 nanomètres environ. Par ailleurs il apparaît aussi des espèces de grosses nanoparticules qui peuvent être à l'origine de l'absorption importantes aux grandes longueurs d'onde sur le spectre d'absorption de la figure 5.9.

5.2.2.1.3. Synthèse avec injection du précurseur anionique.

Enfin pour finir, nous avons utilisé une synthèse identique à celle utilisée pour le CdSe, consistant en l'injection du précurseur anionique après avoir préparé in-situ le précurseur de cadmium.

Dans un ballon tricol, sont dégazés pendant 60 minutes à 80°C, 240 mg de Cd(Ac)₂ (0,9 mmol), 150 µL d'acide oléique (0,45 mmol) et 15 mL d'ODE. Le mélange est ensuite mis sous argon puis chauffé jusqu'à 200°C. Lorsque le mélange réactionnel atteint la température de 200°C, 75µL de TOPS à 2 mol.L⁻¹ sont introduits.

La figure 5.11 (a) présente les spectres d'absorption de prélèvements effectués à 200°C au cours du recuit et la figure 5.11 (b) présente les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation du prélèvement effectué à 200°C après 50 minutes de recuit.

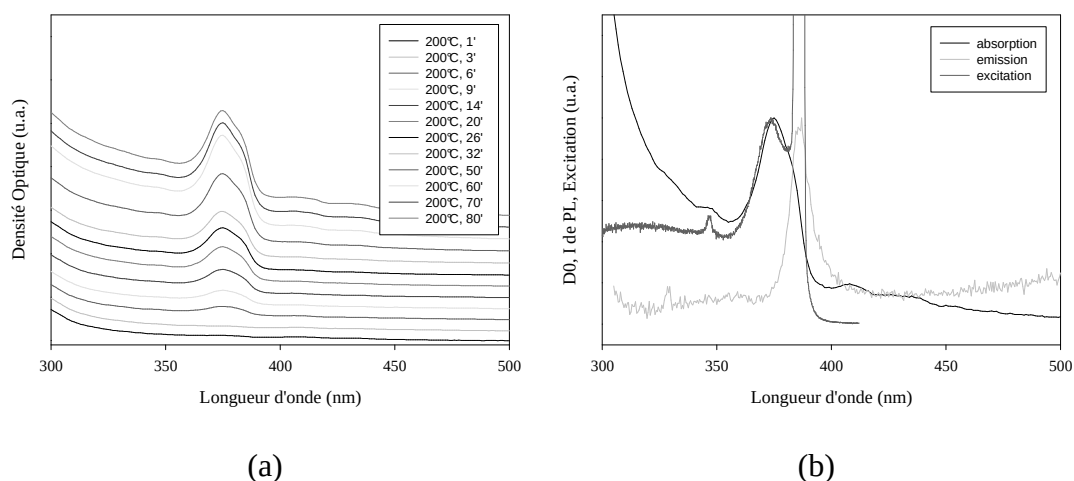


Figure 5.11 : (a) Spectres d'absorption de prélèvements effectués au cours de la réaction. Les spectres sont effectués à volume de prélèvements constants (b) Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de l'échantillon 200°C, 50'.

D'après les spectres d'absorption nous synthétisons très majoritairement la deuxième population la plus épaisse, comme pour le sélénure de cadmium. A partir de 50 minutes, les deux populations suivantes sont visibles en absorption, mais ne sont pas en émission. Le rendement quantique des nanoplaquettes est toujours très faible et c'est l'émission du deep-trap qui domine. Nous avons quand même pu effectuer un spectre d'excitation (figure (b)) qui se superpose bien avec le spectre d'absorption. Le spectre d'excitation fait aussi apparaître une transition à 345 nm qui était à peine visible en absorption.

Cette transition n'est pas celle d'ordre supérieure ($n=2$), ni celle correspondant à la transition électron-spin-orbit. Elle peut donc être due à une transition interdite. Nous avons aussi observé un pic similaire en excitation pour la population d'épaisseur supérieure. La

différence d'énergie entre la transition trou léger-électron et cette transition est de 260 meV pour la deuxième population la plus épaisse et de 290 meV pour la troisième population la plus épaisse.

Contrairement aux autres synthèses présentées précédemment, il semble que ce type de synthèse ne permette pas d'explorer les populations les plus épaisses.

Pour finir ces nanoplaquettes ont aussi été caractérisées par microscopie électronique à transmission (figure 5.12).

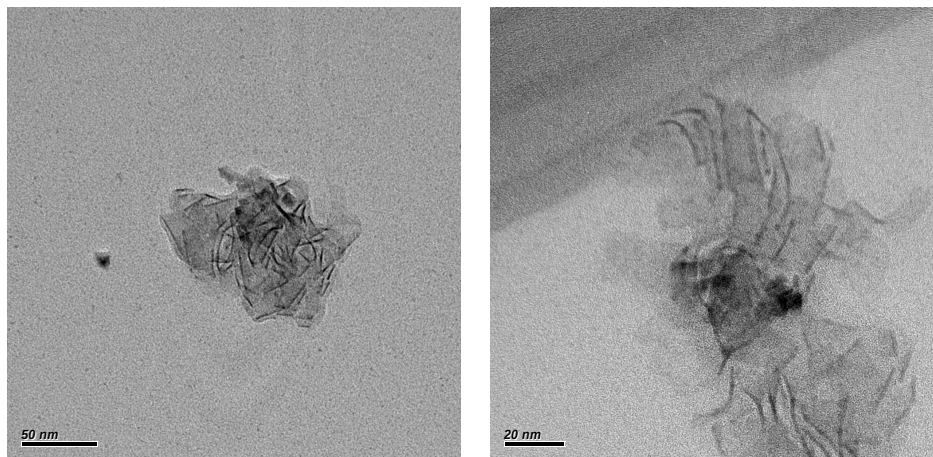


Figure 5.12 : Images de microscopie électronique à transmission de nanoplaquettes de CdS.

Les plaquettes synthétisées sont agrégées, nous n'observons pas de plaquettes isolées et il reste donc très difficile d'effectuer des images en haute résolution. Les nanoplaquettes ont des dimensions latérales qui varient entre la dizaine et la quarantaine de nanomètres.

Les diagrammes de diffraction des Rayons X montrent une structure zinc blende pour ces nanoparticules.

Pour conclure sur la synthèse de sulfure de cadmium, nous avons réussi pour l'instant à synthétiser quatre populations de nanoplaquettes dont les énergies des deux premières transitions sont très proches. Nous n'avons pas mis au point de synthèses permettant l'obtention de nanoplaquettes avec un rendement quantique supérieur à 5%.

Enfin, comme pour CdSe et pour CdTe, nous avons cherché à déterminer les épaisseurs des nanoplaquettes.

5.2.2.2. Les propriétés optiques

5.2.2.2.1. Caractéristiques du matériau CdS

Avant de déterminer les épaisseurs approximatives des nanoplaquettes il est nécessaires de connaître les paramètres physiques du sulfure de cadmium, et comme pour le sélénure de cadmium ces paramètres ne sont pas bien connus et varient d'une publication à une autre.

Nous prendrons comme valeur de largeur de bande interdite $E_g=2,4$ eV^[21, 22, 142, 143], les différentes publications donnent des valeurs comprises entre 2,4 eV et 2,5 eV et la différence de largeur de bande interdite entre le CdS en structure zinc blende et en structure wurtzite est très faible. Pour l'énergie de Kane et le couplage spin-orbit nous avons pris $E_p=21$ eV et $\Delta=0,062$ eV^[30]. Le paramètre de maille de CdS est de 0,582 nm.

Enfin les valeurs utilisées pour les masses effectives ont été déterminées de façon théoriques par calcul Ab initio en 2005 par Karazhanov^[143], nous pouvons les comparer aux valeurs expérimentales:

- $m_{e(théo)}= 0,196 m_0$ et $m_{e(exp)}=0,191 m_0$
- $m_{hh(théo)}= 0,962m_0$ et $m_{hh(exp)}=1,433 m_0$
- $m_{lh(théo)}= 0,227 m_0$ et $m_{lh(exp)}= 0,218 m_0$

Les valeurs théoriques et expérimentales sont assez proches pour les masses effectives de l'électron et du trou léger, elles varient par contre énormément pour la masse effective du trou lourd. Nous pouvons ainsi déduire les valeurs de $\alpha_{(théo)}= -3,57$, $\gamma_{(théo)}= -0,62$ et $\gamma_{1(théo)}= -0,19$ et $\alpha_{(exp)}= -3,44$, $\gamma_{(exp)}= -0,49$ et $\gamma_{1(exp)}= -0,27$.

Les énergies de liaison des excitons trou lourd-électron et trou léger-électron ont pour valeurs 112 meV et 78 meV.

5.2.2.2. Détermination des épaisseurs

Pour déterminer les épaisseurs des nanoplaquettes de CdS, nous avons utilisé l'extension latérale de CdS sur des nanoplaquettes de CdSe (Protocole an Annexe 4).

La figure 5.13 présente les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de nanoplaquettes CdSe/CdS émettant à 462 nm (figure 5.13 (a)) et 513 nm (figure 5.13 (b)).

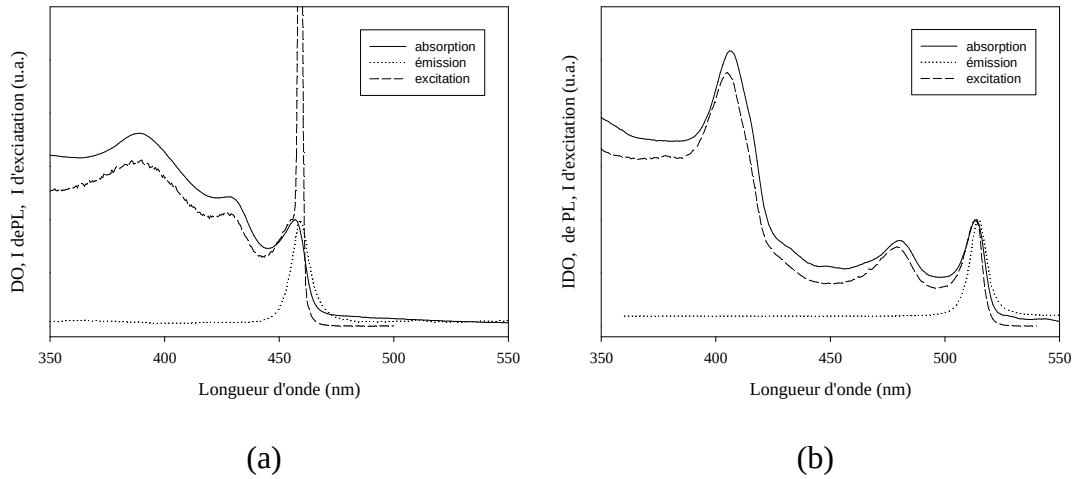


Figure 5.13 : Extension. Spectres d'émission, d'absorption et d'excitation d'un prélèvement d'une extension latérale de nanoplaquettes de CdS sur des nanoplaquettes de CdSe absorbant (a) à 462 nm et (b) à 513 nm

Sur les spectres nous n'observons pas de décalage des pics d'absorption ou d'émission durant l'extension latérale car la paire électron trou reste confinée suivant l'épaisseur du CdSe. Nous observons, par contre, une bosse visible en absorption et en excitation située aux alentours de 380 nm pour la population émettant à 462 nm et à 410 nm pour la population émettant à 513 nm. Ces bosses sont dues au matériau CdS et sont situées environ aux mêmes longueurs d'onde que les nanoplaquettes de CdS correspondant aux deux épaisseurs intermédiaires dont les synthèses ont été décrites dans

les paragraphes précédents. Les spectres d'excitation se superposant bien avec les spectres d'absorption, nous sommes sur qu'il y a bien eu extension latérale des nanoplaquettes.

Nous pouvons donc en déduire que les quatre populations de CdS présentent le même nombre de monocouches que les quatre populations de CdSe.

Ainsi, a priori, comme pour CdSe, les quatre populations de CdS font 4, 5, 6 et 7 monocouches d'épaisseur.

Le modèle k.p va nous permettre de confirmer le nombre de monocouches des quatre populations de nanoplaquettes de CdS ainsi que les valeurs des paramètres utilisés. Nous avons donc représenté les énergies théoriques des deux premières transitions en fonction de QM , un paramètre dépendant du nombre de monocouches du puits quantique pour (4,5,6,7) monocouches et (5,6,7,8) monocouches (figure 5.14).

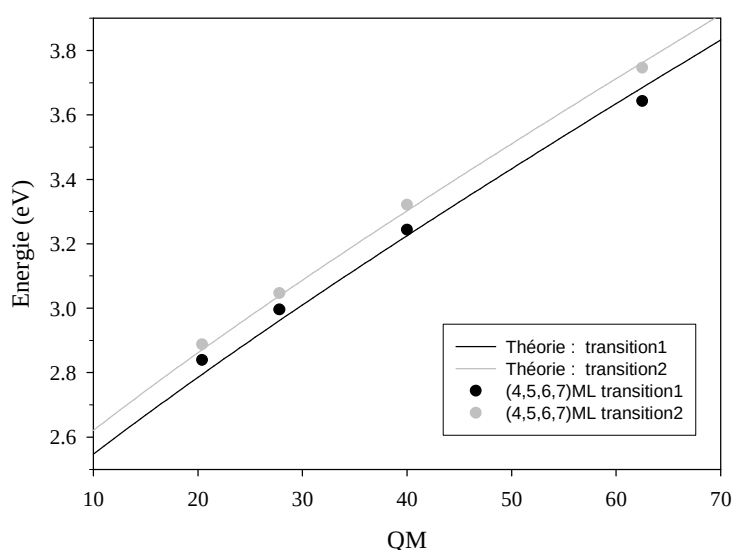


Figure 5.14 : Energies des deux premières transitions théoriques en tenant compte de l'énergie de liaison de l'exciton et les résultats expérimentaux pour (4,5,6,7) monocouches.

Les résultats obtenus avec le modèle non parabolique de bande confirment bien les épaisseurs de quatre, cinq, six et sept monocouches prédites grâce à l'extension latérale de CdS sur CdSe. Il n'est pas nécessaire d'ajuster les paramètres pour que les résultats théoriques s'accordent avec les résultats expérimentaux. Dans le paragraphe précédent, nous avons cité des valeurs expérimentales pour les paramètres α , γ et γ_1 . Si elles sont utilisées pour le modèle k.p donnent des résultats théoriques très proches des expérimentaux, mais sans tenir compte de l'énergie de l'exciton.

Les longueurs d'onde d'absorption des nanoplaquettes de huit et neuf monocouches (soit 2,328 nm et 2,619 nm) devraient théoriquement se situer à 444 nm et 455 nm.

5.3. Conclusion

Pour conclure les synthèses présentées au chapitre 3 étant robustes et faciles à mettre en œuvre, nous avons aisément pu les appliquer à deux autres semiconducteurs II-VI : CdTe et CdS.

CHAPITRE 5 – PERSPECTIVES : EXTENSIONS LATÉRALES DE PLAQUETTES ET APPLICATIONS DES SYNTHÈSES A D'AUTRES MATÉRIAUX

Pour CdTe nous avons réussi à synthétiser sept populations d'épaisseurs croissantes, présentant des largeurs à mi hauteur de pic en émission extrêmement minces. Les longueurs d'onde d'émission varient ainsi entre 428 nm et 655 nm. Par contre, les rendements quantiques restent encore faibles.

Pour le sulfure de cadmium, nous ne sommes parvenus à synthétiser que quatre populations de nanoplaquettes de quatre, cinq, six et sept monocouches. Même si les deux premières transitions sont beaucoup moins distinctes que pour les autres matériaux, comme pour CdTe et CdSe, ces longueurs d'onde d'absorption ne varient pas une fois la croissance latérale entamée.

Le modèle k.p associé à des puits quantiques permet une fois de plus de valider les paramètres des matériaux en structure zinc blende.

Enfin, il est dorénavant possible d'étendre latéralement des nanoplaquettes de CdSe et d'atteindre des dimensions latérales de plusieurs centaines de nanomètres. Nous synthétisons des puits quantiques à moindre coût comparé à d'autres techniques de croissance telles que la MBE ou la MOCVD. Avec de telles dimensions latérales, la section efficace d'absorption devient très importante et nous pourrions très rapidement effectuer des mesures de conductivité sur particules uniques.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Ces travaux m'ont permis d'explorer et de développer la synthèse de nanocristaux cœur/coque et de nanoplaquettes ; mais aussi de les caractériser physiquement par modélisation en utilisant dans un cas le modèle d'une sphère élastique sous contraintes isotropes et dans l'autre cas le modèle k.p dans un puits quantique. Ce travail de thèse a donc abouti à deux résultats principaux. Le premier est la détermination de la pression radiale dans des systèmes cœur/coque. Nous y sommes parvenus grâce au dopage de nanoparticules de CdS/ZnS au manganèse. Et, le deuxième est la synthèse en milieu colloïdale de nanoplaquettes dont les propriétés peuvent être comparées dans une certaine mesure à celles de puits quantiques.

Le dopage de nanoparticules de CdS/ZnS au manganèse Mn^{2+} suivant différentes positions radiales nous a permis d'observer des variations de l'émission de phosphorescence du manganèse. Nous avons pu expliquer ces déplacements de l'émission grâce à des variations de la pression locale subite par l'élément dopant. En effet nous avons apposé, aux résultats expérimentaux, le modèle d'une sphère élastique continue sous contrainte isotrope qui donne des résultats en très bons accords sans avoir à introduire de paramètres ajustables. Ainsi de façon surprenante un modèle macroscopique mécanique peut être utilisé pour décrire des particules de taille nanométrique même si les pressions mises en jeu sont supérieures au GPa. Le modèle a pu être validé sur des nanoparticules de CdS/ZnS mais peut aussi être utilisé pour décrire d'autres structures cœur/coque. Ainsi il confirme le fait qu'il est possible de faire croître un nombre quasi illimité de couches de CdS sur des cœurs de CdSe alors que seulement deux couches de ZnS sur des cœurs de CdSe suffisent à atteindre une pression telle qu'il y aura création de défauts. Ce modèle, prédictif permet de valider, avant fabrication, la faisabilité mécaniques de structures cœur/coques.

Le principal résultat de ces travaux de thèse a été la synthèse et la caractérisation de nanoplaquettes de semiconducteurs II-VI. La synthèse colloïdale de nanoparticules de semiconducteurs II-VI présentant une telle anisotropie n'avaient été jusqu'alors observé qu'une seule fois, en 2006 par l'équipe de Hyeon. Après les avoir synthétisées, nous les avons séparés des quantum dots co-synthétisés et caractérisés par spectroscopie et imagerie. Nous nous sommes finalement intéressés à la synthèse et à la façon d'obtenir des nanoplaquettes d'épaisseurs et de dimensions latérales variables. La condition nécessaire à l'obtention de nanoplaquettes est l'introduction d'un sel d'acétate au début ou en milieu de synthèse.

Nous avons ainsi synthétisé quatre populations de nanoplaquettes de CdSe émettant à quatre longueurs d'onde définies par leur épaisseur. Les dimensions latérales atteintes sont telles que le confinement latéral de l'exciton peut être négligé. Nous avons synthétisé des « puits quantiques » colloïdaux. Les quatre populations de nanoplaquettes émettent respectivement à 396 nm, 462 nm, 513 nm et 553 nm pour des épaisseurs de

quatre, cinq, six et sept monocouches. Les épaisseurs déterminées dans un premier temps avec l'approximation des masses effectives ont ensuite été affinées grâce au modèle $k.p$ huit bandes qui prend en compte la non parabolicité des bandes de conduction et de valence. Par ailleurs les épaisseurs trouvées sont en accord avec l'orientation cristallographique déterminée par microscopie électronique à transmission. Les dimensions latérales des nanoplaquettes varient entre dix et quelques centaines de nanomètres.

Les synthèses de nanoplaquettes de CdSe étant robustes et simples à mettre en œuvre, nous avons synthétisé des nanoplaquettes de CdS et de CdTe. De la même façon que pour le sélénure de cadmium nous avons exploré les synthèses et avons ainsi mis en valeurs quatre populations de CdS de quatre, cinq, six et sept monocouches et sept populations de CdTe de cinq, six, sept, huit, neuf, dix et onze monocouches. Le modèle $k.p$ permet une fois de plus de déterminer précisément les épaisseurs des nanoplaquettes et de confirmer les paramètres physiques tels que les paramètres de Luttinger, l'énergie de Kane, la valeur de la largeur de bande interdite et de l'énergie du couplage spin-orbit trouvés dans la littérature.

Enfin, nous avons réussi dans certaines conditions à étendre ces nanoplaquettes latéralement et atteindre des dimensions latérales de plusieurs centaines de nanomètres tout en conservant une épaisseur contrôlée à la monocouche atomique.

La caractérisation de ces nanoplaquettes n'est pas encore terminée et certains phénomènes observés tels que le dédoublement du pic d'émission restent encore à comprendre. De même il serait intéressant de faire de la caractérisation de particules uniques en temps de vie pour voir s'il y a de la force d'oscillateur géante à température ambiante.

La fabrication de puits quantiques colloïdaux ouvre de nouvelles perspectives :

- Jusqu'à maintenant leurs fabrications étaient limitées à des techniques lourdes et chères. Avec les progrès effectués sur les synthèses, nous pouvons espérer d'ici peu de temps faire de la croissance dans l'épaisseur et ainsi créer des hétérojonctions en utilisant deux semiconducteurs différents. Les applications peuvent être multiples : lasers à cascade quantiques,...
- Etant donnée les dimensions des nanoparticules, nous pouvons penser que la section efficace d'absorption (rapport entre l'énergie absorbé et le flux d'énergie reçu) est bien supérieure à celle de quantum dots sphériques. Une des applications serait la fabrication de cellules photovoltaïque.
- Enfin, nous pouvons espérer obtenir des propriétés de conduction supérieures à celles obtenues sur des films de nanocristaux.

Annexe 1 : Formulaire et synthèses des précurseurs

- ODE : 1-Octadécène
- TOP : TriOctylPhosphine $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$
- TOA : TriOctylAmine $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$
- $\text{Cd}(\text{Ac})_2$: Cadmium(Acétate)₂ $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$
- $\text{Na}(\text{myristate})$: Sodium Myristate $\text{C}_{14}\text{O}_2\text{H}_{27}\text{Na}$
- AO : Acide oléique

Les précurseurs utilisés pour les synthèses peuvent être commerciaux ou synthétisés au laboratoire.

$\text{Cd}(\text{myristate})_2$

Dans 40 mL de méthanol sont dissous 4 mmol de $\text{Cd}(\text{nitrate})_2$ soit 1,23 mg et dans 250 mL de méthanol sont dissous 12,5 mmol de myristate de sodium soit 3,13 mg. Une fois tous les précurseurs dissous, environ une heure pour le sodium myristate et seulement 20 minutes pour le $\text{Cd}(\text{nitrate})_2$, les deux solutions sont mélangées et il y a formation instantanée d'un précipité blanc de $\text{Cd}(\text{myristate})_2$ qui est alors filtré et lavé sur Büchner. La poudre est alors séchée sous vide durant une nuit. Cette synthèse peut être utilisée pour former d'autres carboxylates de cadmium ou de zinc stœchiométriques

TOPSe

La préparation consiste simplement en la dissolution de sélénium en poudre dans de la TOP à température ambiante. La dissolution est faite dans la boîte à gants afin d'être sous atmosphère inerte et de s'affranchir de tout risque d'oxydation de la TOP en TOPO et du Se en SeO_2 . On peut aussi fabriquer des solutions stœchiométriques de concentration $2,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Ce protocole peut aussi être utilisé pour des solutions de TOPS ou de TOPTe.

SODE

La concentration limite de la solution obtenue sera de 1 mol.L^{-1} . Dans un ballon tricol de 250 mL sont mis à dégazer 100 mL d'ODE et 320 mg (0,01 mol) de soufre élémentaire en poudre. La solution est alors portée sous atmosphère inerte jusqu'à 180°C jusqu'à dissolution complète du soufre. Cette solution stable peut être conservée à l'air pendant plusieurs semaines.

SeODE

De la même façon que pour le SODE, il est possible de dissoudre du sélénium en poudre dans de l'octadécène à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant la solubilité du sélénium est moins bonne que celle du soufre ainsi la préparation du précurseur demande un peu plus de

patience. Dans un ballon tricol de 250 mL sont mis à dégazer 70 mL d'ODE à 70°C. Le ballon est ensuite porté à 180°C sous atmosphère d'Argon. Une partie du sélénium mis dans 10 mL d'ODE est passée au bain à ultra-sons puis injectée très doucement dans le ballon. Cette étape sera répétée autant de fois que nécessaire pour injecter l'ensemble du sélénium. Après injection totale du sélénium, la température est fixée à 220°C durant 30 minutes pour assurer la dissolution totale du sélénium. La solution obtenue est limpide et jaune vif.

Annexe 2 : Méthodes de caractérisations

L'absorbance

Les spectres d'absorption sont effectués sur un spectromètre Cary 5^E Varian. Les spectres d'absorption donnent des informations d'ensemble sur les matériaux présents en solution. Ils révèlent entre autres les structures excitoniques des populations de nanoparticules présentes. Ils permettent, aussi, de revenir à la taille moyenne des nanoparticules, à leur dispersion, à la concentration et à la structure cristalline pour des nanoparticules sphériques. Cette méthode de caractérisation donne une information complète sur l'ensemble des particules qui absorbent. Ainsi, cette technique est nécessaire et sera utilisée systématiquement au cours des synthèses plus particulièrement pour les nanoplaquettes qui sont issus le plus souvent d'un mélange.

Pour les quantum dots sphériques, la taille moyenne D des particules peut être déduite de la mesure de la longueur d'onde λ du premier pic excitonique. La formule utilisée est la suivante dans le cas de quantum dots de CdS^[144] :

$$D = -\left(6.6521 \cdot 10^{-8}\right) \cdot \lambda^3 + \left(1.9557 \cdot 10^{-4}\right) \cdot \lambda^2 - \left(9.2352 \cdot 10^{-2}\right) \cdot \lambda + 13.29$$

De cette taille nous pouvons déduire la concentration en quantum dots dans la cuve. Peng a trouvé une relation empirique reliant le coefficient d'extinction molaire ϵ au diamètre de la particule^[144]:

$$\epsilon = 21536 \cdot D^{2,3}$$

D'après la loi de Beer-Lambert, nous pouvons en déduire la concentration en particule pour une cuve de 1 cm de large :

$$C(\text{mol.L}^{-1}) = \frac{A_{350\text{nm}}}{\epsilon} = \frac{A_{350\text{nm}}}{21536 \cdot D^{2,3}}$$

Où, $A_{350\text{nm}}$ est la densité optique mesurée à 350nm, ϵ le coefficient d'extinction molaire et D le diamètre de la particule. Utiliser l'absorption à 350nm permet de s'affranchir de la polydispersité de l'échantillon et des effets de confinement quantique.

Des lois empiriques ont aussi été évaluées pour CdSe et pour CdTe.

L'émission

Les spectres de fluorescence sont réalisés grâce à un Fluoromax-3 de Jobin Yvon Horiba. Depuis peu de temps, nous disposons aussi d'un fluoromètre Edimbourg permettant de déterminer le temps de vie de l'exciton des quantum dots en solution ou sur lamelle de verre.

La mesure de la fluorescence vient en complément de la mesure d'absorption. Elle permet entre autres de rendre compte de la polydispersité de l'échantillon synthétisé. Ainsi on observe la largeur à mi-hauteur des nanoparticules ; plus cette dernière est mince plus les nanoparticules synthétisées sont monodisperses. Notons que cette technique permet certaines fois d'observer des populations non visibles en absorption. Lors de mes premières synthèses de nanoplaquettes, j'observais un pic fin en émission mais ces pics excitoniques étaient noyés au milieu de ceux des quantum dots en absorption.

Enfin, la fluorescence couplée à l'absorption permet de revenir au rendement quantique des nanoparticules synthétisées, par comparaison avec une référence de type fluorophore organique (fluorescéine, Rhodamine,...).

L'excitation

Les spectres d'excitation sont également réalisés avec les spectromètres d'émission.

La spectrométrie d'excitation consiste à mesurer l'intensité du pic de fluorescence en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. Cette technique permet donc de sonder une population émettant à une longueur d'onde d'observation.

En toute rigueur si la population sondée est monodisperse et que le rendement quantique des nanoparticules ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, les spectres d'excitation et d'absorption doivent être identiques. Les quantum dots sphériques synthétisés ayant le plus souvent une certaine dispersion en taille, les spectres d'excitation ressemblent bien aux spectres d'absorption mais avec une structure excitonique souvent mieux résolue. Ce n'est cependant pas le cas pour les nanoplaquettes monodisperses en épaisseur qui présentent des spectres d'excitation et d'absorption identiques. Elle permet entre autres de séparer les structures excitoniques de deux populations de nanoparticules d'émission très proches mais de conformation différentes.

Cette technique permet aussi de suivre la croissance d'une coque. Par exemple l'absorption aux faibles longueurs d'onde augmente lorsque l'on fait croître une coque de ZnS sur un cœur de CdS. En effet, la largeur de la bande interdite de ZnS est de 3,68 eV et est donc visible en absorption et en excitation.

En outre, cette technique présente des limites, car il faut se méfier des mélanges de nanoparticules, notamment du « deep-trap » qui peut émettre au même endroit qu'une autre population.

La diffraction des Rayons X

Cette technique permet d'accéder au système cristallin des quantum dots synthétisés, à savoir si leur structure est zinc blende ou wurtzite. Nous pouvons aussi déterminer de manière très approximative la taille des nanocristaux D (diamètre) grâce à la formule de Scherrer appliquée à un pic du diagramme de diffraction:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où K est le facteur de forme (dans notre cas égal à 0,9), λ est la longueur d'onde du tube utilisé exprimée en Angström (Å) ici 1,5418 Å (la raie K_α du cuivre), β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré et θ , l'angle du maximum du pic considéré.

L'échantillon est préparé en déposant une quantité importante de nanoparticules en solution par évaporation du solvant sur un « wafer » de silicium. Il faut environ six heures pour acquérir un diagramme. Nous avons utilisé un diffractomètre de rayons X automatique Philips (modèle X'Pert Pro) θ - 2θ par réflexion. Les pics de diffraction pour les structures zinc blende et wurtzite ont des positions très proches mais dans un diagramme de diffraction de particules en wurtzite il apparaît plus de pics.

La Microscopie Electronique à Transmission

Durant cette thèse, je me suis servi du microscope électronique à transmission JEOL 2010.

La microscopie électronique par transmission permet d'observer la taille, la forme et la monodispersité des nanoparticules synthétisées ainsi que leur structure cristalline. Cette technique a, entre autres, été indispensable dans le cas de synthèses de nanoplaquettes puisqu'il n'existe aucun moyen, ni par la fluorescence ni par l'absorption de connaître les dimensions latérales des nanoparticules synthétisées.

Les clichés à faible grossissement (entre $\times 30000$ et $\times 100000$) donnent des informations d'ensemble sur la taille, la forme, la géométrie et la dispersion en taille des nanoparticules observées. Les clichés à fort grossissement (entre $\times 150000$ et $\times 500000$) dits de haute résolution donnent des informations plus précises sur la forme mais surtout sur la cristallinité des nanoparticules. Ainsi il est possible de confirmer la structure cristalline déterminée par la diffraction des rayons X mais aussi, dans certains cas, d'observer les défauts intrinsèques à un nanocristal ou du polytypisme (présence de deux formes cristalline dans une même nanoparticule).

La préparation des échantillons est aisée, elle consiste en un dépôt d'une goutte de solution de nanoparticules sur une grille de cuivre avec une couche de carbone mince (d'environ 3 nm d'épaisseur), elle-même sur un « filet » de carbone plus épais déposée sur un papier absorbant. Normalement il est d'usage de déposer une goutte de solution de nanoparticules à la concentration $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$. Les grilles doivent ensuite être dégazées sous vide durant une nuit avant observation, afin de ne pas contaminer la colonne du microscope.

Le contraste dépend principalement de la densité électronique des matériaux observés ainsi que de leur taille. Plus l'élément est léger et plus les particules observées sont petites, plus elles seront difficile à observer.

La Microscopie Electronique à Balayage

Enfin, plus rarement, nous utilisons la microscopie à balayage (MEB) pour l'analyse élémentaire, grâce à la détection des Rayons X par dispersion d'énergie (EDS). Un faisceau d'électrons primaires à haute énergie balaie la surface de l'échantillon de dots qui peut ioniser un atome. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de Rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome. Les photons X propres à chacun des éléments sont détectés d'après leurs énergies. La sonde utilisée est une OXFORD-Instrument Inca

Cette technique nous intéresse d'autant plus qu'il est possible de faire de l'analyse quantitative des éléments. Le seuil de détection en EDS est de l'ordre de 0.1% massique. La préparation de l'échantillon consiste juste au dépôt par évaporation d'une grande quantité de nanoparticules sur un plot recouvert d'une pastille de carbone.

Nous avons aussi collaboré avec l'équipe de Bruno Grandidier à l'ISEN qui possède un MEB à effet de champ permettant dans certaines conditions d'observer les nanoparticules les plus grosses. Ils ont ainsi pu observer les nanoplaquettes au MEB.

Annexe 3 : Tableau des injections pour CdS/ZnS

Voici typiquement une feuille de calcul (tableau 3) rendant compte des injections à effectuer avec leur quantité. Notons que les paramètres de maille utilisés supposent que le ZnS croît épitaxialement sur le cœur CdS en zinc blende.

	ML	a (nm)	c (nm)	Rdot initial	Cd (mol/L)	Vd (L)	N1 (mol)	r Final	en mL (0.1M)		T°C
CdS	0	0.582	0.582	1.707673	7.79E-05	0.001			S	Zn	
ZnS	1	0.541	0.541				1.13E-05	1.978	0.13	0.13	220
ZnS	2	0.541	0.541				1.51E-05	2.249	0.18	0.18	280
ZnS	3	0.541	0.541				1.95E-05	2.519	0.23	0.23	280
ZnS	4	0.541	0.541				2.45E-05	2.79	0.29	0.29	280
ZnS	5	0.541	0.541				3.01E-05	3.06	0.36	0.36	280
ZnS	6	0.541	0.541				3.62E-05	3.331	0.43	0.43	280
ZnS	7	0.541	0.541				4.29E-05	3.601	0.51	0.51	280

Tableau A3.1 : Tableau des injections de précurseurs pour une croissance de la coque par SILAR

Annexe 4 : PLE et temps de vie

Spectres d'excitation (nanoplaquettes émettant à 512 nm)

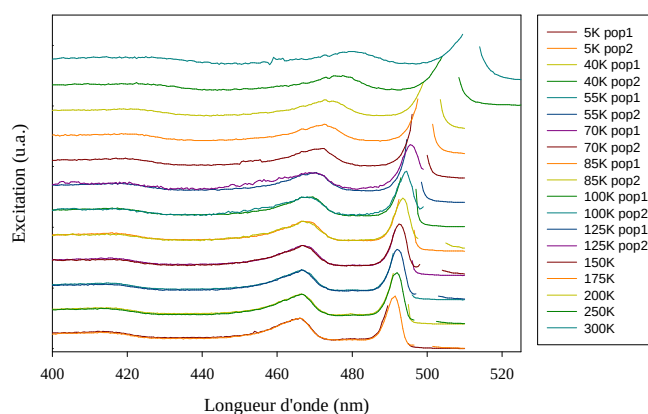


Figure A4.1 : Spectres d'excitation effectués entre 5K et 300K sur une population de nanoplaquettes émettant à 512 nm à température ambiante. Entre 5K et 125K les spectres ont été effectués sur les deux populations visibles. Entre 150K et 300K, un seul pic d'émission était visible. Les spectres sont normés par rapport au deuxième pic excitonique.

Mesure de temps de vie à 5K

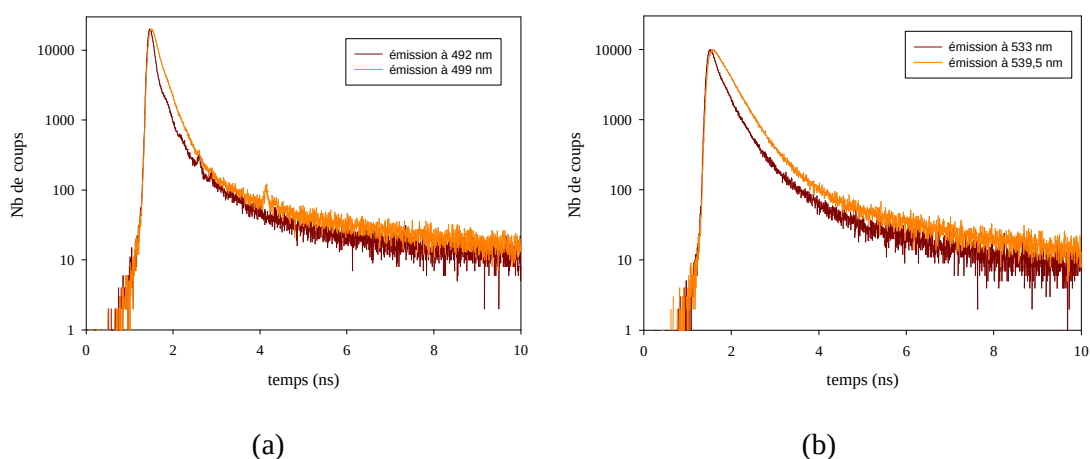


Figure A4.2 : Desexcitation de la fluorescence en fonction du temps à 5K pour (a) les deux raies d'émission à 492 nm et 499 nm (population 513 à température ambiante) et (b) les deux raies d'émission à 533 nm et 539,5 nm (population 513 à température ambiante)

Bibliographie

- [1] M. A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* **2001**, 34, 257.
- [2] A. L. Efros, *Soviet Physics Semiconductors-Ussr* **1982**, 16, 772.
- [3] R. Rossetti, L. Brus, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 4470.
- [4] R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *Journal of Chemical Physics* **1983**, 79, 1086.
- [5] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, 307, 538.
- [6] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 8706.
- [7] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1025.
- [8] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 468.
- [9] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J. P. Hermier, B. Dubertret, *Nature Materials* **2008**, 7, 659.
- [10] V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, 370, 354.
- [11] A. J. Nozik, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures* **2002**, 14, 115.
- [12] M. Gratzel, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 6841.
- [13] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. G. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nature Materials* **2005**, 4, 138.
- [14] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science* **2002**, 298, 1759.
- [15] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nature Materials* **2005**, 4, 435.
- [16] S. Ninomiya, S. Adachi, *Journal of Applied Physics* **1995**, 78, 4681.
- [17] U. Lunz, J. Kuhn, F. Goschenhofer, U. Schussler, S. Einfeldt, C. R. Becker, G. Landwehr, *Journal of Applied Physics* **1996**, 80, 6861.
- [18] Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth, J. K. Furdyna, *Physical Review B* **1994**, 49, 7262.
- [19] A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **2001**, 50, 1.
- [20] A. Boukourt, B. Abbar, H. Abid, M. Sehil, Z. Bensaad, B. Soudini, *Materials Chemistry and Physics* **2003**, 82, 911.
- [21] D. W. Nilas, H. Höchst, *Physical Review B* **1990**, 41, 12710.
- [22] D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, *Physical Review B* **1996**, 54, 5495.
- [23] N. I. Fainer, M. L. Kosinova, Y. M. Rumyantsev, E. G. Salman, F. A. Kuznetsov, *Thin Solid Films* **1996**, 280, 16.
- [24] G. L. Hansen, J. L. Schmit, T. N. Casselman, *Journal of Applied Physics* **1982**, 53, 7099.
- [25] H. M. Brown, D. E. Brodie, *Canadian Journal of Physics* **1972**, 50, 2502.
- [26] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *Jetp Letters* **1981**, 34, 345.
- [27] L. Esaki, R. Tsu, *Ibm Journal of Research and Development* **1970**, 14, 61.
- [28] A. Y. Cho, J. R. Arthur, *Prog. Solid State Chem* **1975**, 10, 157.
- [29] A. Y. Cho, W. C. Ballamy, *Journal of Applied Physics* **1975**, 46, 783.
- [30] A. L. Efros, M. Rosen, *Physical Review B* **1998**, 58, 7120.
- [31] A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **2002**, 51, 799.
- [32] R. J. Elliott, *Physical Review* **1957**, 108, 1384.

BIBLIOGRAPHIE

- [33] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, M. Bawendi, *Physical Review B* **1996**, 54, 4843.
- [34] D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen, M. G. Bawendi, *Physical Review B* **1996**, 53, 16347.
- [35] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *Soviet Physics Semiconductors-Ussr* **1982**, 16, 775.
- [36] A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko, *Solid State Communications* **1985**, 56, 921.
- [37] D. Dung, J. Ramsden, M. Graetzel, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 2977.
- [38] K. Kalyanasundaram, E. Borgarello, D. Duonghong, M. Gratzel, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1981**, 20, 987.
- [39] Z. Alfassi, D. Bahnemann, A. Henglein, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 4656.
- [40] A. Henglein, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 2291.
- [41] Z. A. Peng, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 3343.
- [42] W. W. Yu, X. Peng, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, 46, 2559.
- [43] Z. A. Peng, X. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 123, 183.
- [44] L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng, *Nano Letters* **2001**, 1, 333.
- [45] P. I. Archer, S. A. Santangelo, D. R. Gamelin, *Nano Letters* **2007**, 7, 1037.
- [46] P. I. Archer, S. A. Santangelo, D. R. Gamelin, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 9808.
- [47] Y. C. Cao, J. H. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 14336.
- [48] O. Chen, X. Chen, Y. A. Yang, J. Lynch, H. M. Wu, J. Q. Zhuang, Y. C. Cao, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, 47, 8638.
- [49] P. Reiss, M. Protière, L. Li, *Small* **2009**, 5, 154.
- [50] H. Kim, M. Achermann, L. P. Balet, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 127, 544.
- [51] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 9463.
- [52] R. Xie, U. Kolb, J. Li, T. Basché, A. Mews, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 7480.
- [53] L. Manna, E. C. Scher, L. S. Li, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 7136.
- [54] X. Y. Wang, X. F. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, T. D. Krauss, *Nature* **2009**, 459, 686.
- [55] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [56] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *Journal of Chemical Physics* **1984**, 81, 3322.
- [57] V. Kumar, Y. Kawazoe, *Physical Review Letters* **2001**, 87.
- [58] O. Stephan, Y. Bando, A. Loiseau, F. Willaime, N. Shramchenko, T. Tamiya, T. Sato, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **1998**, 67, 107.
- [59] G. Seifert, P. W. Fowler, D. Mitchell, D. Porezag, T. Frauenheim, *Chemical Physics Letters* **1997**, 268, 352.
- [60] V. Platschek, T. Schmidt, M. Lerch, G. Muller, L. Spanhel, A. Emmerling, J. Fricke, A. H. Foitzik, E. Langer, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **1998**, 102, 85.

BIBLIOGRAPHIE

- [61] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. A. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Sundararajan, Y. Kawazoe, *Nature Materials* **2004**, 3, 99.
- [62] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933.
- [63] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603.
- [64] D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. H. Hafner, D. W. Owens, P. G. Kotula, C. B. Carter, J. H. Weaver, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *Science* **1994**, 266, 1218.
- [65] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, *Science* **1996**, 274, 1701.
- [66] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **1996**, 273, 483.
- [67] J. Y. Marzin, J. M. Gerard, A. Izrael, D. Barrier, G. Bastard, *Physical Review Letters* **1994**, 73, 716.
- [68] C. G. Wu, T. Bein, *Science* **1994**, 266, 1013.
- [69] W. Q. Han, S. S. Fan, Q. Q. Li, Y. D. Hu, *Science* **1997**, 277, 1287.
- [70] C. M. Lieber, *Solid State Communications* **1998**, 107, 607.
- [71] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 12700.
- [72] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, 404, 59.
- [73] V. F. Punties, D. Zanchet, C. K. Erdonmez, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 12874.
- [74] R. Si, Y.-W. Zhang, L.-P. You, C.-H. Yan, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 3256.
- [75] M. B. Sigman, A. Ghezelbash, T. Hanrath, A. E. Saunders, F. Lee, B. A. Korgel, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 16050.
- [76] A. Ghezelbash, M. B. Sigman, B. A. Korgel, *Nano Letters* **2004**, 4, 537.
- [77] J. Joo, J. S. Son, S. G. Kwon, J. H. Yu, T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 5632.
- [78] N. Pradhan, H. Xu, X. Peng, *Nano Letters* **2006**, 6, 720.
- [79] Y.-H. Liu, V. L. Wayman, P. C. Gibbons, R. A. Loomis, W. E. Buhro, *Nano Letters* **2009**, 10, 352.
- [80] S. Ithurria, B. Dubertret, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 16504.
- [81] J. Ouyang, M. B. Zaman, F. J. Yan, D. Johnston, G. Li, X. Wu, D. Leek, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, K. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 13805.
- [82] J. Ouyang, M. Vincent, D. Kingston, P. Descours, T. Boivineau, M. B. Zaman, X. Wu, K. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 5193.
- [83] J. Ouyang, C. I. Ratcliffe, D. Kingston, B. Wilkinson, J. Kuijper, X. Wu, J. A. Ripmeester, K. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 4908.
- [84] F. S. Riehle, R. Bienert, R. Thomann, G. A. Urban, M. Krüger, *Nano Letters* **2009**, 9, 514.
- [85] K. Yu, J. Ouyang, M. B. Zaman, D. Johnston, F. J. Yan, G. Li, C. I. Ratcliffe, D. M. Leek, X. Wu, J. Stupak, Z. Jakubek, D. Whitfield, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 3390.

BIBLIOGRAPHIE

- [86] Y. A. Yang, H. M. Wu, K. R. Williams, Y. C. Cao, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 6712.
- [87] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Z. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. G. Peng, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12567.
- [88] S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, B. Mahler, B. Dubertret, *Physical Review Letters* **2007**, 99.
- [89] Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, Y. C. Cao, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 15649.
- [90] Y. A. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, Y. C. Cao, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12428.
- [91] G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, J. P. Boilot, *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 20021.
- [92] H. J. Zhou, D. M. Hofmann, H. R. Alves, B. K. Meyer, *Journal of Applied Physics* **2006**, 99.
- [93] R. Beaulac, P. I. Archer, X. Liu, S. Lee, G. M. Salley, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, D. R. Gamelin, *Nano Lett* **2008**, *8*, 1197.
- [94] W. Chen, G. H. Li, J. O. Malm, Y. N. Huang, R. Wallenberg, H. X. Han, Z. P. Wang, J. O. Bovin, *Journal of Luminescence* **2000**, *91*, 139.
- [95] L. S. Whatley, A. Vanvalkenburg, C. E. Weir, E. R. Lippincott, *Science* **1964**, *144*, 968.
- [96] A. S. Saada, *Elasticity Theory and Applications*, Pergamon Press, Inc., New York, **1973**.
- [97] J. Rockenberger, L. Troger, A. L. Rogach, M. Tischer, M. Grundmann, A. Eychmuller, H. Weller, *Journal of Chemical Physics* **1998**, *108*, 7807.
- [98] D. Berlincourt, H. Jaffe, L. R. Shiozawa, *Physical Review* **1963**, *129*, 1009.
- [99] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, *Physica B-Condensed Matter* **2006**, *373*, 124.
- [100] R. H. Bube, *Physical Review* **1953**, *90*, 70.
- [101] Z. H. Yu, L. Guo, H. Du, T. Krauss, J. Silcox, *Nano Letters* **2005**, *5*, 565.
- [102] S. Ves, U. Schwarz, N. E. Christensen, K. Syassen, M. Cardona, *Physical Review B* **1990**, *42*, 9113.
- [103] A. L. Edwards, H. G. Drickamer, *Physical Review* **1961**, *122*, 1149.
- [104] A. M. Smith, A. M. Mohs, S. Nie, *Nature nanotechnology* **2009**, *4*, 56.
- [105] Y. H. Li, X. G. Gong, S. H. Wei, *Physical Review B* **2006**, *73*.
- [106] B. t. Mahler, N. Lequeux, B. t. Dubertret, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *132*, 953.
- [107] T. J. Schoch, *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 2957.
- [108] T. Vossmeier, L. Katsikas, M. Giersig, I. G. Popovic, K. Diesner, A. Chemseddine, A. Eychmueller, H. Weller, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 7665.
- [109] J. H. Yu, X. Liu, K. E. Kweon, J. Joo, J. Park, K.-T. Ko, D. W. Lee, S. Shen, K. Tivakornsasithorn, J. S. Son, J.-H. Park, Y.-W. Kim, G. S. Hwang, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, T. Hyeon, **2010**, *9*, 47.
- [110] J. S. Son, X.-D. Wen, J. Joo, J. Chae, S.-i. Baek, K. Park, J. H. Kim, K. An, J. H. Yu, S. G. Kwon, S.-H. Choi, Z. Wang, Y.-W. Kim, Y. Kuk, R. Hoffmann, T. Hyeon, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6861.
- [111] C. Schliehe, B. H. Juarez, M. Pelletier, S. Jander, D. Greshnykh, M. Nagel, A. Meyer, S. Foerster, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller, *Science*, *329*, 550.
- [112] K. Yu, J. Ouyang, M. B. Zaman, D. Johnston, F. J. Yan, G. Li, C. I. Ratcliffe, D. M. Leek, X. Wu, J. Stupak, Z. Jakubek, D. Whitfield, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *112*, 3390.

BIBLIOGRAPHIE

- [113] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, Second edition ed., Academic Press, **1991**.
- [114] L. Brus, *Ieee Journal of Quantum Electronics* **1986**, 22, 1909.
- [115] Y. Kayanuma, *Solid State Communications* **1986**, 59, 405.
- [116] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, F. Bassani, *Physical Review B* **1998**, 57, 6493.
- [117] L.-W. Wang, A. Zunger, *Physical Review B* **1996**, 54, 11417.
- [118] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, J. D. Dow, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1983**, 44, 365.
- [119] G. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Kittel, *Physical Review* **1955**, 98, 368.
- [120] J. M. Luttinger, W. Kohn, *Physical Review* **1955**, 97, 869.
- [121] E. O. Kane, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1957**, 1, 249.
- [122] C. R. Pidgeon, R. N. Brown, *Physical Review* **1966**, 146, 575.
- [123] S. L. Chuang, *Physics of Optoelectronic Devices*, Wiley-Interscience, **1995**.
- [124] J. M. Luttinger, *Physical Review* **1956**, 102, 1030.
- [125] M. Cardona, N. E. Christensen, G. Fasol, *Physical Review B* **1988**, 38, 1806.
- [126] E. O. Kane, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1956**, 1, 82.
- [127] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanneklein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, A. L. Efros, *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1993**, 10, 100.
- [128] Y. P. Varshni, *Physica* **1967**, 34, 149.
- [129] Y. Z. Hu, M. Lindberg, S. W. Koch, *Physical Review B* **1990**, 42, 1713.
- [130] D. S. Citrin, *Physical Review B* **1994**, 50, 17655.
- [131] P. P. Jha, P. Guyot-Sionnest, *ACS Nano* **2009**, 3, 1011.
- [132] Y. Wang, N. Herron, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 525.
- [133] T. Itoh, M. Furumiya, T. Ikehara, C. Gourdon, *Solid State Communications* **1990**, 73, 271.
- [134] E. I. Rashba, G. E. Gurgenishvili, *Soviet Physics-Solid State* **1962**, 4, 759.
- [135] T. D. T. Ung, T. T. Pham, Q. L. Nguyen, L. Li, P. Reiss, *Applied Physics Letters* **2010**, 96.
- [136] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Gobel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R. J. Elliott, *Physical Review Letters* **1987**, 59, 2337.
- [137] L. C. Andreani, F. Tassone, F. Bassani, *Solid State Communications* **1991**, 77, 641.
- [138] C. Neumann, A. Nothe, N. O. Lipari, *Physical Review B* **1988**, 37, 922.
- [139] R. Dornhaus, G. Nimtz, W. Richter, *Solid-State Physics*, Vol. 78, **1976**.
- [140] C. Vazquezlopez, H. Navarro, R. Aceves, M. C. Vargas, C. A. Menezes, *Journal of Applied Physics* **1985**, 58, 2066.
- [141] M. Cardona, K. L. Shaklee, F. H. Pollak, *Physical Review* **1967**, 154, 696.
- [142] J. G. Diaz, J. Planelles, G. W. Bryant, J. Aizpurua, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 17800.
- [143] S. Z. Karazhanov, L. C. L. Yan Voon, *Semiconductors* **2005**, 39, 161.
- [144] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo, X. G. Peng, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 2854.

Résumé

Nous avons déterminé la pression locale dans des nanocristaux de CdS/ZnS grâce à la phosphorescence de l'ion manganèse. Cet élément dopant a été placé suivant des positions radiales contrôlées dans une coque de ZnS formée couches par couches. Les mesures de pression expérimentales sont remarquablement proches de celles déterminées en utilisant le modèle simple de mécanique d'une sphère élastique isotrope. Ainsi le modèle de la sphère élastique isotrope peut servir à la compréhension de certains phénomènes observés tels que les changements de phases cristallines, ou la rupture sous contraintes de certaines coques et peut permettre une meilleure conception des nanoparticules cœur/coque.

Dans un deuxième temps, nous avons mis au point la synthèse de puits quantiques colloïdaux de CdSe, CdS et CdTe. L'épaisseur de ces nanoparticules est contrôlée à la monocouche atomique près et elles présentent des propriétés physiques exceptionnelles. Nous citerons, notamment, leur émission avec des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de kT à température ambiante.

Enfin, nous montrons qu'il est possible d'étendre latéralement ces nanoparticules et le modèle k,p appliqué aux puits quantiques permet de revenir aux vraies épaisseurs des nanoplaquettes et de vérifier les paramètres physiques pour les trois matériaux.

Mots clefs :

Nanocristaux – Semiconducteurs – nanoplaquettes – dopage – puits quantiques – fluorescence – modèle k,p

Abstract

We have determined the local pressure in CdS/ZnS nanocrystals, thanks to the manganese phosphorescence signal. A few dopant atoms per nanoparticle were placed at controlled radial positions in a ZnS shell formed layer by layer. The experimental pressure measurements are in good agreement with a simple spherically symmetric elastic continuum model. Using spherically symmetric elastic continuum model could be used to better understand some structural phenomena observed in these nanocrystals, such as changes in crystalline phases, or cracking of some shells and could be used to design better core/shell nanoparticles.

In a second step, we developed the colloidal synthesis of CdSe, CdS and CdTe quantum wells. The thicknesses of these nanoparticles are tuned at the atomic level and they present some new physical properties. We cite, in particular, their emission with a full width half maximum of the order of kT at room temperature.

Finally, we show that it is possible to laterally extend these nanoparticles and we used the k.p model applied to quantum wells to determine the real values of nanoplatelets thicknesses and to verify the physical parameters for the three materials.

Keywords :

Nanocrystals – Semiconductors – nanoplatelets – doping – quantum wells – fluorescence – k.p model