



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation d'homstructures et d'hétérostructures de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure

Eva Izquierdo

► **To cite this version:**

Eva Izquierdo. Synthèse et caractérisation d'homstructures et d'hétérostructures de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLET028 . tel-02506648

**HAL Id: tel-02506648**

**<https://pastel.hal.science/tel-02506648>**

Submitted on 12 Mar 2020

**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.

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à l'École Supérieure de Physique et de  
Chimie Industrielles - Paris

Synthèse et caractérisation d'homosstructures et d'hétérostructures  
de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure

**École doctorale n°397**

Physique et Chimie des Matériaux

**Spécialité** Chimie des Matériaux

**Soutenu par Eva IZQUIERDO**  
**le 04 Octobre 2018**

Dirigée par **Sandrine Ithurria**  
**Nicolas LEQUEUX**

## COMPOSITION DU JURY :

M. LEQUEUX Nicolas  
École Supérieure de Physique et de Chimie  
Industrielles, Directeur de thèse

M. DELERUE Christophe  
Institut d'Électronique de Microélectronique et de  
Nanotechnologie, Président du jury

M. MALLAH Talal  
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux  
d'Orsay, Rapporteur

M. MEZAILLES Nicolas  
Université Paul Sabatier, Rapporteur

Mme D'ALENCON Lauriane  
Solvay, Examinatrice

M. PORTEHAULT David  
Sorbonne Université - LCMCP, Examineur

Mme ITHURRIA Sandrine  
École Supérieure de Physique et de Chimie  
Industrielles, Invitée





## Table des matières

Liste des Abréviations .....	7
INTRODUCTION .....	13
1. CHAPITRE I : Nanocristaux semiconducteurs bidimensionnels.....	15
<b>1.1. Propriétés physico-chimiques des nanocristaux semiconducteurs 2D</b> .....	15
1.1.1. Généralités sur les matériaux semi-conducteurs .....	15
1.1.2. Modèle électronique.....	16
1.1.2.1. Semiconducteur massif .....	16
1.1.2.2. Confinement quantique.....	18
1.1.2.2.1. Différents régimes de confinement quantique .....	18
1.1.2.2.2. Confinement dans un puits quantique .....	19
1.1.2.2.3. Structure de bandes plus complexes .....	20
1.1.3. Stabilité colloïdale.....	21
1.1.4. Structure cristalline.....	21
1.1.4.1. Semiconducteurs massifs .....	21
1.1.4.2. Nanoplaquettes.....	22
1.1.5. Synthèse par voie colloïdale .....	24
1.1.5.1. Mécanisme de formation de nanocristaux .....	24
1.1.5.2. Synthèse de nanocristaux bidimensionnels .....	25
1.1.5.3. Hypothèses sur la formation des nanoplaquettes .....	28
1.1.5.4. Différentes épaisseurs .....	29
1.1.5.5. Extension latérale des nanoplaquettes .....	30
1.1.6. Propriétés optiques des nanocristaux bidimensionnels .....	31
1.1.6.1. Absorption.....	31
1.1.6.2. Fluorescence.....	32
1.1.6.3. Différences avec les nanocristaux sphériques .....	33
1.1.6.4. Influence des ligands de surface.....	34
1.1.7. Hétérostructures.....	35
1.1.7.1. Synthèses de NPLs cœur/coque .....	36



1.1.7.2.	Synthèse de NPLs cœur/couronne.....	38
1.1.7.3.	Limite du paramètre de maille .....	39
<b>1.2.</b>	<b>Échange cationique</b> .....	<b>40</b>
1.2.1.	Mécanisme de l'échange cationique.....	40
1.2.2.	Échange total .....	42
1.2.3.	Échange partiel .....	43
1.2.4.	Échange sur des structures bidimensionnelles.....	44
<b>1.3.</b>	<b>Transport dans un réseau de nanoparticules</b> .....	<b>45</b>
1.3.1.	Difficultés rencontrées .....	46
1.3.2.	Chimie de surface : barrière pour le saut tunnel.....	46
1.3.3.	Intérêt des nanocristaux à 2 dimensions pour le transport .....	47
1.3.4.	Transistor à effet de champ.....	48
1.3.5.	Photoconduction.....	49
<b>1.4.</b>	<b>Nanocristaux colloïdaux pour la détection et l'émission dans l'infrarouge</b> .....	<b>50</b>
1.4.1.	Enjeux de l'infrarouge .....	50
1.4.2.	Nanoparticules existantes et leurs limites.....	51
1.4.3.	Nanoparticules bidimensionnelles dans l'infrarouge.....	53
<b>2.</b>	<b>CHAPITRE 2 : Homostructure bidimensionnelle à base de mercure</b> .....	<b>55</b>
<b>2.1.</b>	<b>Synthèse de nanoplaquettes de HgTe</b> .....	<b>56</b>
2.1.1.	Nanoparticules initiales : nanoplaquettes de CdTe.....	57
2.1.1.1.	Synthèse et caractérisations.....	57
2.1.1.2.	Limite dans l'épaisseur.....	58
2.1.2.	Échange cationique au mercure .....	59
2.1.2.1.	Introduction .....	59
2.1.2.2.	Choix des conditions expérimentales .....	60
2.1.2.3.	Synthèse et caractérisations des nanoplaquettes de HgTe .....	60
2.1.2.4.	Optimisation de l'échange cationique .....	63
2.1.2.4.1.	Variation de la quantité.....	64
2.1.2.4.1.1.	... de précurseur de mercure .....	64
2.1.2.4.1.2.	... de ligands .....	65
2.1.2.4.1.	Différents ligands.....	67

2.1.2.5.	Stabilité des propriétés optiques dans le temps .....	76
2.1.2.6.	Échange sur des nanoplaquettes plus fines .....	77
<b>2.2.</b>	<b>Synthèse de nanoplaquettes de HgSe</b> .....	<b>78</b>
2.2.1.	Nanoparticules initiales : NPLs de CdSe à 3 MCs .....	78
2.2.2.	Échange cationique au mercure .....	79
2.2.2.1.	Synthèse .....	79
2.2.2.2.	Optimisation des conditions expérimentales pour un échange plus rapide.....	80
2.2.2.3.	Influence des dimensions latérales .....	82
<b>2.3.</b>	<b>Transport dans un film de NPLs de HgTe</b> .....	<b>83</b>
2.3.1.	Chimie de surface .....	84
2.3.2.	Contrôle du dopage par la chimie de surface .....	85
<b>2.4.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>85</b>
<b>3.</b>	<b>CHAPITRE 3: Hétérostructure CdSe/HgSe (influence de la barrière de CdSe sur le puits quantique)</b> .....	<b>87</b>
<b>3.1.</b>	<b>Synthèse de nanoplaquettes de CdSe épaisses</b> .....	<b>88</b>
3.1.1.	Croissance des nanoplaquettes de CdSe dans l'épaisseur par c-ALD.....	88
3.1.1.1.	Protocole utilisé pour la croissance .....	88
3.1.1.2.	Caractérisation optique des différentes étapes de la croissance .....	90
3.1.2.	Caractérisation de populations de différentes épaisseurs de NPLs de CdSe.....	91
<b>3.2.</b>	<b>Échange cationique au mercure</b> .....	<b>94</b>
3.2.2.	Échange sur des NPLs de CdSe plus épaisses : 5 à 11 MCs.....	96
3.2.3.1.	Caractérisation de la composition (EDX) .....	97
3.2.3.2.	Images de MET à hautes résolutions .....	98
3.2.3.3.	Caractérisation structurale par DRX .....	98
3.2.4.	Limitation de la diffusion du mercure .....	99
<b>3.3.</b>	<b>Structure électronique</b> .....	<b>100</b>
3.3.1.	Spectroscopie optique.....	100
3.3.2.	Simulation des structures de bande.....	102
<b>3.4.</b>	<b>Propriétés de transport</b> .....	<b>103</b>
3.4.1.	Transistor à effet de champs.....	104
3.4.2.	Photoconduction.....	105

3.4.3.	Propriétés de transport d'un mélange de HgSe et CdSe 3 MCs .....	106
3.4.4.	Dynamique des porteurs de charge.....	107
3.4.4.1.	Protocole pour le photocourant résolu en temps .....	107
3.4.4.2.	Influence de la barrière de CdSe sur les hétérostructures CdSe/HgSe .....	108
<b>3.5.</b>	<b>Conclusion</b> .....	<b>109</b>
<b>4.</b>	<b>CHAPITRE 4 : Perspectives : Hétérostructures à base mercure.....</b>	<b>111</b>
<b>4.1.</b>	<b>Hétérostructures HgTe/CdS cœur/coque</b> .....	<b>111</b>
4.1.1.	Synthèse HgTe/CdS.....	112
4.1.1.1.	Croissance de la coque de CdSe en phase polaire.....	113
4.1.1.1.1.	Utilisation de différents précurseurs de soufre .....	113
4.1.1.1.2.	Utilisation d'un halogénure de cadmium.....	114
4.1.1.2.	Croissance de la coque de CdS en phase apolaire .....	115
4.1.2.	Résultats préliminaires de transport .....	118
4.1.3.	Conclusion et perspective pour les NPLs de HgTe/CdS.....	118
<b>4.2.</b>	<b>Hétérostructures cœur/couronne à base de mercure</b> .....	<b>119</b>
4.2.1.	Nanoplaquettes initiales de CdSe/CdTe cœur/couronne .....	120
4.2.1.1.	Nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe de 3 MCs .....	120
4.2.1.2.	Nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe de 4 MCs .....	122
4.2.2.	Échange cationique sur les nanoplaquettes cœur/couronne de 3 MCs.....	122
4.2.2.1.	Conditions expérimentales .....	123
4.2.2.2.	Caractérisation des NPLs cœur/couronne de 3 MCs obtenues.....	123
4.2.2.2.1.	Suivi cinétique en utilisant le Protocole 1 .....	123
4.2.2.2.2.	Suivi cinétique en utilisant le Protocole 2 .....	125
4.2.2.3.	Comparaison des deux protocoles sur les NPLs de 3 MCs.....	126
4.2.2.4.	Conclusion et perspectives des NPLs cœur/couronne de HgTe/CdSe de 3 MCs 128	
4.2.3.	Échange cationique les nanoplaquettes cœur/couronne de 4 MCs .....	128
4.2.3.1.	Conditions expérimentales .....	129
4.2.3.2.	Suivi cinétique en utilisant le Protocole 1 .....	130
4.2.3.3.	Suivi cinétique en utilisant le Protocole 2 .....	131
4.2.3.4.	Comparaison des deux protocoles sur les NPLs de 4 MCs.....	132

4.2.3.5. Conclusion et perspectives des NPLs de CdSe/HgSe//CdTe/HgTe cœur//couronne de 4 MCs .....	134
<b>4.3. Conclusion sur les hétérostructures à base de mercure .....</b>	<b>134</b>
CONCLUSION ET PESPCTIVES.....	137
Annexe 1 : Préparation des précurseurs .....	141
Annexe 2 : Synthèse des NPLs .....	143
Annexe 3 : Méthodes de caractérisations.....	148
Bibliographie .....	150



## Liste des Abréviations

Ac : Acétates

c-ALD : Colloidal-Atomic Layer Deposition

Carb : Carboxylates

Cd(Ac)<sub>2</sub> : Acétate de Cadmium

CdBr<sub>2</sub> : Bromure de Cadmium

CdCl<sub>2</sub> : Chlorure de Cadmium

CdI<sub>2</sub> : Iodure de Cadmium

CdMe<sub>2</sub> : Diméthylcadmium

Cd(myristate)<sub>2</sub> : Myristate de Cadmium

Cd(prop)<sub>2</sub> : Propionate de Cadmium

CdX : Chalcogénures de Cadmium (X = S : Soufre, Se : Sélénium ou Te : Tellurium)

DDT : Dodecanethiol

DO : Densité Optique

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry

EtOH : Ethanol

HAADF : High Angle Annular Dark Field scanning

HgX : Chalcogénures de Mercure (X = S : Soufre, Se : Sélénium ou Te : Tellurium)

ITO : Oxyde d'Indium-Etain

LED : Light Emitting Device

LiClO<sub>4</sub> : Perchlorate de Lithium

MEB : Microscope Électronique à Balayage

m<sub>eff</sub> : Masse Effectif

MeOH : Méthanol

MET : Microscope Électronique à Transmission

MC : Monocouche

NaBH<sub>4</sub> : Tétrahydroborate de Sodium

Na<sub>2</sub>S : Sulfure de sodium

NaSH : Hydrogénosulfure de sodium

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S : Sulfure d'ammonium

NCs : Nanocristaux

NMF : N-méthylformamide

NPLs : Nanoplaquettes

OA : Acide Oléique

OAm : Oleylamine

ODE : 1-Octadécène

PbX : Chalcogénures de Plomb (X : S : Soufre, Se : Sélénium)

PEG : Polyéthylène Glycol

PET : Polytéréphtalate d'éthylène

PL : Photoluminescence

QD : Quantum Dot

STEM : Scanning transmission Electron Microscopy

TBP : Tributylphosphine

TOA : Trioctylamine

TOP : Trioctylphosphine

TOPO : Oxyde de Trioctylphosphine

TOPSe : Séléniure de Trioctylphosphine

TOPTe : Tellure de Trioctylphosphine

XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy (Photoémission résolue en temps)

## Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier mes deux rapporteurs, **Nicolas Mézailles** et **Talal Mallah** d'avoir eu la gentillesse de lire en détail ce manuscrit. Je remercie également les examinateurs, **Lauriane d'Alençon**, **David Portehault** et le président du jury **Christophe Delerue** d'être venus évaluer ma thèse. Cela fût un réel plaisir d'échanger avec tout le jury sur mes résultats et les nanoparticules semiconductrices en général.

Je remercie sincèrement **Sandrine Ithurria** de m'avoir donné cette chance d'intégrer le LPEM et plus particulièrement l'équipe des QDs, récemment renommée SI<sup>2</sup>. Tu as su m'encadrer dès mon arrivée en stage de Master II et as toujours été disponible pour toutes mes questions (des plus basiques aux plus insensées) qui me traversaient l'esprit pendant ces presque 4 années de cohabitation. Tu as également su me motiver à différents moments de cette thèse lorsque des moments de faiblesse sont apparus. De plus, tu as égayé les déjeuners avec tous tes conseils culinaires (soupes, ananas...).

Merci **Nicolas Lequeux** pour tous les débats endiablés. Certes tu as été « obligé » d'être mon directeur de thèse du fait de ton HDR, mais tu m'as énormément aidée. Tu as toujours été disponible pour les moments compliqués que nous a fait vivre la DRX, pour les questions sur l'échange cationique, sur l'organisation des TPs...

Je souhaite aussi remercier **Emmanuel Lhuillier** de l'Institut des Nanosciences de Paris. Tu as toujours été présent pour répondre aux questions concernant le transport dans un film de nanocristaux ainsi que sur les alignements de bandes. Tes observations objectives sur la vie vont beaucoup me manquer.

Pendant ces trois années de thèse, j'ai pu rencontrer énormément de personnes dans tous les recoins du LPEM. Je commence donc à remercier le chef de ce magnifique laboratoire : **Ricardo Lobo** ; pour nous avoir encouragées à organiser ces meetings entre doctorants et postdocs ainsi que pour ses petites pointes d'humour. Je tiens à saluer les différents permanents qui contribuent tous les jours à la bonne ambiance de l'équipe : **Alexandra Fragola** pour sa bonne humeur et sa gentillesse, **Vincent Loriette** et **Thomas Pons** pour toutes les fois où tu as bien voulu répondre à mes questions et, bien sûr, pour tes fameux anniversaires (surtout celui du 30 Mars). Merci à **Xianzhen Xu** et à **Armel Descamps-Mandine** pour leur formation respective au MET et MEB. Le laboratoire ne peut fonctionner sans l'aide précieuse de **Sophie Demonchaux**, **Marie-Claude Theme** et **Francis Cassagne**. Un grand merci !

Durant plus d'un an et demi, j'ai pu côtoyer de nombreuses personnes qui sont ou ont été ingénieurs chez Nexdot. Un grand merci à **Wilfried Solo Ojo** pour ton aide à la bonne utilisation de la boîte à gants, **Michele d'Amico** pour tes avis culinaires sur la nourriture italienne en France, **Brice Nadal** pour ton aide en synthèse inorganique et **Chloé Grazon** pour ton franc-parler, **Benoît Mahler** pour tes visites régulières au laboratoire.



Je tiens à saluer tous les doctorants qui ont rendu ses 3 années de thèses inoubliables. Commençons par les anciens qui ont contribué aux légendes de ce laboratoire : un grand merci à **Michel Nasilowski** pour tes bons conseils, **Silvia Pedetti** pour l'optimisation de ces petites plaquettes qui m'ont été très utiles, **Aude Buffard** et **Anusuya Banerjee** pour l'exemple de votre courage et ténacité, **Adrien Robin** pour toutes les fois où tu as été réceptif à mon envie de discuter, **Fatima Dembele** pour toutes ses discussions où on a refait le monde et danser comme les T-Rex, **Ye Jiang** pour avoir laissé un souvenir permanent au laboratoire. Les doctorants (maintenant docteurs !) avec qui j'ai commencé ma thèse : **Djamila Kechkeche** pour ton sourire et ta joie de vivre en toute circonstance et **Alexis Kuntzmann** pour ses moments d'entraide (la recherche de l'écrou perdu par exemple). Pour finir, ceux qui sont encore en doctorat. Je souhaite un bon courage à tous ceux pour qui cette année est la dernière ligne droite : **Manon Debayle** pour ta présence de tous les jours (labo, bureau, sport, week-end, sorties... et j'en passe !) et tes horaires bien à toi, **Marion Dufour**, les réparations et les moments dans le bureau n'auraient pas été les mêmes sans toi et tes quatre mots fétiches ont désormais un tout autre sens « Non, ça va merci », **Clément Livache** pour tes luttes acharnées le bar du vendredi soir et **Bertille Martinez** pour ta disponibilité et ta gentillesse. Bon courage à ceux qui viennent de commencer : **Nicolas Moghaddam**, je te souhaite bon courage pour cette thèse, tu vas avoir le meilleur sujet au monde, **Subha Jana**, I am so glad you find a amazing lab, **Alexandra Bogicevic**, je suis désolée d'avance des surnoms que le laboratoire va te trouver, **Charlie Gréboval**, garde toujours ton dynamisme, **Audrey Chu**, ton franc parler est légendaire.

Un grand merci à tous les postdocs qui sont passés par le laboratoire pendant ces trois années : **David Santos-Cottin** pour les Starbucks avant d'entamer une longue et périlleuse journée de TPs, **Willem Rischau** pour ton expertise sur la définition de la beauté, **Nicolas Goubet** pour ton aide apportée en toutes circonstances, **Susmita Sridhar** pour ton magnifique key lime pie, **Céline Rosticher** pour tes chansons qui nous rappellent qu'il y a toujours un enfant en chacun de nous, **Mariana Tasso** pour ton sourire quotidien et **Laura Trapiella** pour ton gâteau au turrón.

N'oublions pas les stagiaires qui sont passés par le laboratoire : **Xavier, Romain, Marcellin, Vincent, Marcel, Thomas Junior, Mini Thomas...** il y en a eu tellement ! Vous nous avez rendu la vie des plus intéressantes.

Merci énormément à tous mes amis de la **130ème promotion de l'ESPCI**, nous en aurons vécu des choses durant toutes ces années. Merci également à ceux des années supérieures et inférieures. Mais aussi à ceux que j'ai pu rencontrer à l'université et durant ces années acharnées.

J'aimerais remercier ma famille : mes parents **Corinne** et **Raymond Izquierdo**, vous m'avez toujours soutenue et permis de me surpasser pendant toutes ces années d'études. Ma ténacité vous est entièrement due. Ma sœur **Rebecca Izquierdo**, tu sais prendre soin des autres comme personne, bien malgré eux parfois...

Et je ne peux terminer ses remerciements sans les exprimer à **Gabriel Paoli**. Tu as toujours été présent pour m'encourager depuis notre rencontre : supporter les sautes d'humeur, les moments de

démotivations... Quand j'avais l'impression de ne plus savoir rien faire de mes dix doigts, tu m'as toujours fait croire de nouveau en moi et en mes capacités. Je ne pourrai jamais assez te remercier !



## INTRODUCTION

Depuis quelques années, les nanocristaux de semiconducteurs ont trouvé leur application grand public grâce à leur insertion dans les écrans de télévision (Samsung). En effet, les nanocristaux de semiconducteurs, appelés quantum dots, présentent des propriétés d'absorption et d'émission dépendant de leur taille permettant ainsi de couvrir la totalité du spectre électromagnétique visible. Les premières synthèses organométalliques de nanocristaux colloïdaux monodisperses de chalcogénures de cadmium ont été mises au point par le groupe de Bawendi en 1993 [1]. Depuis, des techniques de synthèses ont été optimisées afin d'obtenir des quantum dots de compositions différentes : chalcogénures de plomb, de mercure, de zinc... En changeant la composition de ces nanocristaux, il est possible de balayer du domaine de l'UV à celui de l'infrarouge. Ces nanocristaux sont prometteurs pour de nombreuses applications telles que la photodétection, l'imagerie biomédicale, la fabrication de LED et de lasers [2]–[5].

Il est également possible de contrôler la morphologie de ces nanocristaux. Par conséquent, des nanoparticules possédant un confinement quantique dans les trois dimensions (quantum dots) [1], dans deux dimensions (nanobâtonnets) [6] et dans une dimension (nanoplaquettes) [7], peuvent être obtenues. Les premiers puits quantiques colloïdaux ont été synthétisés en 2006 par le groupe d'Hyeon. Ces particules 2D sont des nano-rubans de CdSe de structure wurtzite [8]. En 2010, Sandrine Ithurria a réalisé la première synthèse de nanoplaquettes de CdSe de structure zinc blende au sein de notre laboratoire [9]. Ce sont des nanocristaux possédant de grandes dimensions latérales et dont le confinement quantique est limité à l'épaisseur. Cette dernière étant contrôlée à la couche atomique près et homogène sur l'ensemble de la nanoplaquette, cela procure des propriétés optiques exceptionnelles à ces nanocristaux. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic en émission est de l'ordre de 40 meV ( $\sim 2k_B T$ ) ; il n'y a pas d'élargissement inhomogène. La section efficace d'absorption élevée de ces nanocristaux permet de les envisager comme candidats pour la fabrication de cellule photovoltaïques [10] ou lasers [11]. Parmi les nanoplaquettes actuellement obtenues, celles de chalcogénures de cadmium sont celles dont la synthèse est la mieux maîtrisée mais se limite à la gamme spectrale du visible.

Dans un contexte de développement de voiture autonome ou de télécommunication optique à grande distance [12], des solutions sont recherchées pour la fabrication de photodétecteurs et lasers dans l'infrarouge à bas coût. Les nanocristaux semiconducteurs colloïdaux sont des candidats encourageants pour répondre à cette problématique. En effet, il est moins coûteux de réaliser un film de nanocristaux sur un substrat par dip-coating ou spin-coating que de fabriquer des dispositifs ayant des semiconducteurs monocristallins obtenus par épitaxie, technique actuellement utilisée. Il est donc nécessaire de faire la synthèse de nanocristaux de matériaux à faible énergie bande interdite tels que les chalcogénures de plomb, le sulfure de cuivre indium ou les chalcogénures de mercure. Cependant ces matériaux étant actuellement synthétisés sous forme sphérique, ils possèdent des propriétés optiques larges [13]–[15]. En effet, la largeur à mi-hauteur des pics d'émission est supérieure à 100 meV, c'est-à-dire une largeur à mi-hauteur de 100 nm dire pour une émission centrée à 1  $\mu\text{m}$ . Par conséquent, associer un matériau de faibles énergies de bande interdite avec la forme de

nanoplaquette est une solution envisageable pour obtenir des nanoparticules possédant de bonnes propriétés optiques dans l'infrarouge. **L'objectif de cette thèse est donc de réaliser la synthèse et la caractérisation de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure ainsi que d'hétérostructure à base de mercure.** Nous utiliserons en particulier l'échange cationique pour obtenir des objets que nous ne sommes pas parvenus à obtenir par synthèse directe.

Le manuscrit se divise en quatre chapitres :

Dans le **Chapitre 1**, la synthèse ainsi que les propriétés optiques et de transport des nanoparticules bidimensionnelles à base de cadmium sont décrites. Utilisant le procédé d'échange cationique pour réaliser la synthèse de nanoplaquettes à base de mercure, j'ai également exposé les conditions nécessaires pour que cet échange se réalise.

Dans le **Chapitre 2**, je présente la synthèse de nanoplaquettes de HgX (X = Se et Te). Celle-ci se fait par échange cationique au mercure sur des nanoplaquettes fines de CdX (X = Se et Te) de 3 MCs. Les nanoplaquettes obtenues sont caractérisées par absorption, photoluminescence, microscopie électronique à transmission, diffraction au rayons X et analyse dispersive en énergie. J'étudie également l'influence de certains paramètres (quantité des précurseurs, de ligands, le solvant...) sur la synthèse et les propriétés optiques des nanoplaquettes de HgTe ainsi obtenues. Les propriétés de transport de ces dernières sont également explorées.

Dans le **Chapitre 3**, j'étudie l'influence de l'épaisseur des nanoplaquettes de CdSe sur l'échange cationique au mercure. La diffusion limitée du mercure dans l'épaisseur permet d'obtenir des hétérostructures cœur/coque de CdSe/HgSe. Une analyse plus poussée de ces matériaux a permis de mettre en évidence une décorrélation des propriétés optiques et de transport.

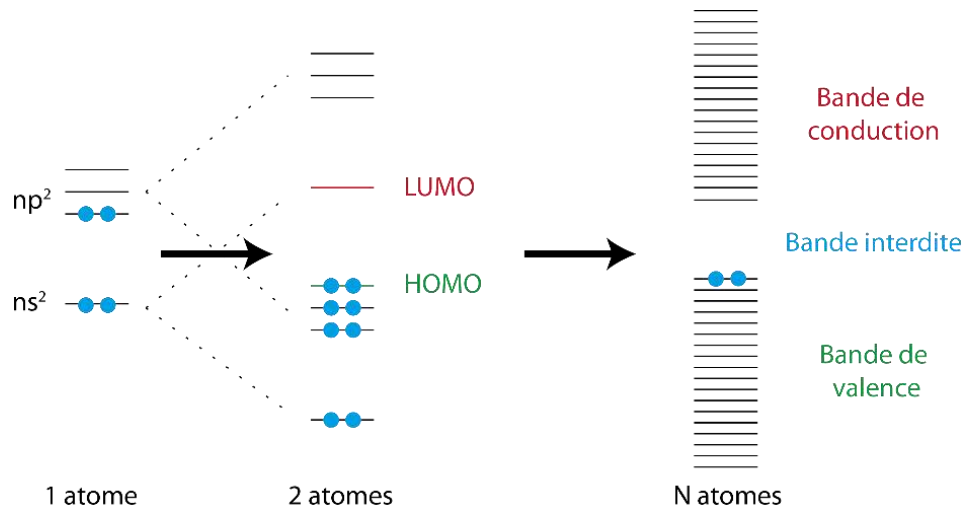
Dans le **Chapitre 4**, cet échange cationique a été utilisé pour créer de nouvelles hétérostructures permettant de jouer sur la délocalisation des fonctions d'onde des porteurs de charge au sein de la nanoparticule. La synthèse et la caractérisation de nanoplaquettes cœur/coque de HgTe/CdS et de nanoplaquettes cœur/couronne de HgSe/HgTe sont présentées. La première hétérostructure permet de confiner les porteurs de charge dans le cœur de la nanoparticule ; quant à la seconde, elle permet de séparer les charges au sein du nanocristal.

# 1. CHAPITRE I : Nanocristaux semiconducteurs bidimensionnels

## 1.1. Propriétés physico-chimiques des nanocristaux semiconducteurs 2D

### 1.1.1. Généralités sur les matériaux semi-conducteurs

Lorsque des atomes forment une molécule, il y a hybridation des orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires dont les HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sont respectivement la dernière orbitale moléculaire remplie et la première orbitale moléculaire vide d'électron. Plus le nombre d'atomes augmente dans la molécule, plus le nombre de niveaux d'énergie devient élevé. Pour un matériau massif, la densité des états est telle qu'elle crée un continuum d'énergie appelé bande. La LUMO du matériau est la bande de conduction du semiconducteur, tandis que la HOMO est la bande de valence (Figure 1). Les bandes de conduction et de valence sont séparées par une plage d'énergie interdite appelée largeur de bande interdite.



**Figure 1** : Schéma représentant la formation des bandes d'énergie dans un semiconducteur.

Dans un semiconducteur, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction par apport d'énergie au système (photon par exemple). Si cette bande d'énergie est trop importante ( $E > 2,5$  eV), le matériau est dit isolant. Il existe une troisième catégorie de matériau : les métaux. Dans ces matériaux, la bande de valence et celle de conduction se chevauchent, permettant ainsi la circulation des électrons dans tout le solide.

L'intérêt des semiconducteurs est qu'en l'absence d'apport d'énergie, ils présentent les mêmes propriétés électriques qu'un isolant, tandis que sous un stimulus extérieur (rayonnement électromagnétique, chaleur...), ils peuvent conduire les électrons.

Grace à cette propriété, les semiconducteurs ont de nombreuses applications dans les dispositifs électroniques et optoélectroniques [16] tels que les cellules photovoltaïques [10], les

transistors [17] ou les diodes électroluminescentes [18], [19]. De plus, la miniaturisation de ces matériaux leur procure de nouvelles propriétés optiques et électroniques [20]–[22]. Dans ce manuscrit, nous étudierons des nanocristaux à base de cadmium et de mercure. Les chalcogénures de cadmium sont des matériaux à grande énergie de bande interdite, ce qui leur procure des propriétés optiques dans le visible. Quant aux nanocristaux de chalcogénures de mercure, ils possèdent des propriétés optiques dans l'infrarouge, du fait de leur faible énergie de bande interdite.

### 1.1.2. Modèle électronique

#### 1.1.2.1. Semiconducteur massif

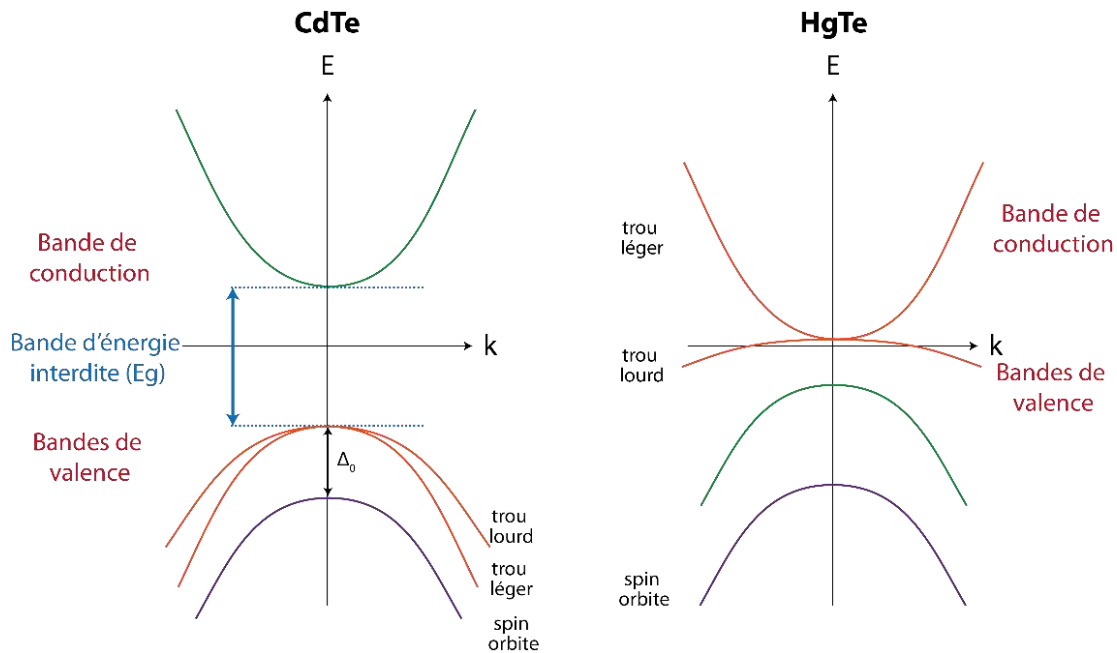
Dans un modèle à deux bandes, les expressions de l'énergie de la bande de valence et de la bande de conduction sont de la forme :

$$E_k^C = \frac{\hbar^2}{2m_{eff}^C} k^2 + E_g \quad \text{et} \quad E_k^V = \frac{\hbar^2}{2m_{eff}^V} k^2 \quad (1)$$

où  $m_{eff}^C$  et  $m_{eff}^V$  sont respectivement les masses effectives des porteurs de charge dans la bande de conduction et la bande de valence et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite.

Dans ce manuscrit, nous étudions des semiconducteurs dits II-VI. Cela signifie que le cation et l'anion présents dans ce matériau appartiennent respectivement à la colonne II ( $nd^{10}(n+1)s^2$ ) et à la colonne VI ( $nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^4$ ) du tableau périodique de Mendeleïev. Dans le cas de CdTe (Cd :  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$  et Te :  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$ ), la bande de conduction provient principalement des 2 électrons de la couche s du cadmium, ce qui en résulte une dégénérescence de degré 2. Quant à la bande de valence, elle provient majoritairement des 4 électrons de la couche p du tellurium, résultant une dégénérescence de degré 6. Du fait de la symétrie du matériau, la bande de valence est divisée en deux sous-bandes à  $k=0$  (due au couplage spin-orbite) et en trois bandes à  $k \neq 0$  : trou lourd, trou léger et spin-orbite. La structure de bande de CdTe est représentée sur la Figure 2. Il peut être noté que les masses effectives des trous lourds et trous légers sont différentes, ce qui signifie que l'expression de l'énergie  $E_k^V$  varie selon la bande de valence considérée.

Il existe des matériaux appelés semi-métaux. Ce sont des matériaux où les états d'énergie les plus bas de la bande de conduction sont situés à un niveau légèrement inférieur aux états d'énergie les plus élevés de la bande de valence, de sorte qu'ils se recouvrent partiellement. Dans ces matériaux, la bande de trou léger (resp. trou lourd) devient la bande de valence (resp. la bande de conduction). Les sélénures et tellures de mercure massifs sont par exemple des semi-métaux [23]. La structure de bande du tellure de mercure (HgTe) est représentée sur la Figure 2.



**Figure 2** : Structures de bandes de semiconducteurs massifs en structure zinc blende de CdTe et HgTe avec  $\Delta_0$  le couplage spin-orbite

Lorsque le matériau absorbe un photon d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite, un électron de la bande de valence est excité et passe dans la bande de conduction laissant ainsi un trou dans la première. Étant créées dans un même endroit de l'espace, ces deux particules de charges opposées peuvent être attirées l'une vers l'autre par une interaction coulombienne. Lorsque cette dernière est assez forte, les deux particules forment une paire électron-trou liée, appelée exciton. Le rayon de l'orbite électron-trou est donné par la formule suivante :

$$r_n = n^2 a_x \quad \text{avec} \quad a_x = \frac{m_0}{\mu} \varepsilon_r a_H \quad (2)$$

où  $a_x$  est le rayon de Bohr de l'exciton,  $n$  le nombre quantique principal,  $a_H$  le rayon de Bohr de l'hydrogène ( $\sim 0,53 \text{ \AA}$ ),  $m_0$  la masse de l'électron libre,  $\mu$  la masse effective de l'exciton qui dépend de celle de l'électron et du trou dans le matériau considéré et  $\varepsilon_r$  la constante diélectrique du matériau. Durant cette thèse, nous avons principalement travaillé avec des nanocristaux semiconducteurs CdX et HgX ( $X = \text{S, Se et Te}$ ) dont les rayons Bohr sont résumés dans le Tableau 1 [24]–[27].

Matériau	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
Rayon de Bohr (nm)	2,8	5,6	7,5	50	17	40

**Tableau 1** : Rayons de Bohr de CdX et HgX ( $X = \text{S, Se et Te}$ ).



### 1.1.2.2. Confinement quantique

En réduisant au moins une des dimensions d'un semiconducteur à une taille inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, de nouvelles propriétés optiques et électroniques apparaissent. On parle alors de confinement quantique.

Il fût observé expérimentalement pour la première fois dans les nanoparticules colloïdales en 1981 par le groupe d'Ekimov [28] et étudiés théoriquement par le groupe d'Efros en 1982 [29].

Il est possible de considérer trois limites de confinements :

- Régime de non confinement : le rayon de Bohr de l'exciton  $a_x$  est plus petit que la taille  $a$  du nanocristal ( $a < a_x$ ).
- Régime de confinement faible : le rayon  $a_x$  est de taille équivalente à  $a$  ( $a \sim a_x$ ).
- Régime de confinement fort : le rayon  $a_x$  est supérieure à la taille du nanocristal ( $a_x \gg a$ )

Nous allons voir dans la suite qu'il est possible d'avoir des confinements selon une ou plusieurs directions.

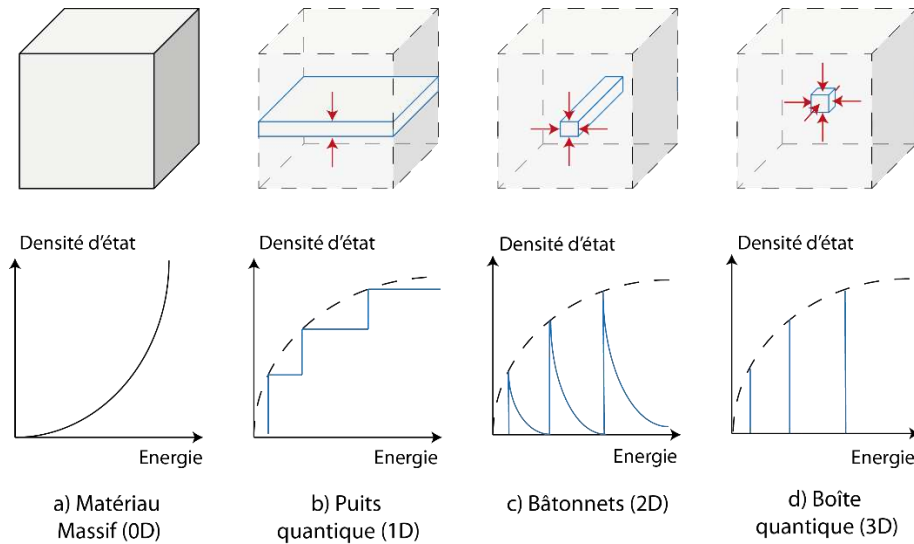
#### 1.1.2.2.1. Différents régimes de confinement quantique

Lors de la formation des nanoparticules, il est possible de contrôler la taille de chaque dimension de l'espace indépendamment. Ainsi, nous pouvons réaliser la synthèse de nanocristaux de formes et de tailles différentes. Les nano-objets obtenus peuvent être classés en trois catégories :

- Systèmes ayant un confinement sur 1 dimension (structures lamellaires, films minces , puits quantiques [30], [7])
- Systèmes ayant un confinement sur 2 dimensions (fils quantiques [31])
- Systèmes ayant un confinement sur 3 dimensions (boîtes quantiques appelées quantum dots [28], [32])

La variation du nombre de dimensions subissant un confinement quantique a une forte influence sur les propriétés optiques et électroniques pour une composition donnée. La densité d'état en est particulièrement modifiée. Par exemple, un matériau massif (sans confinement) possède une densité d'état continue proportionnelle à  $E^{1/2}$ , où  $E$  est l'énergie, alors que dans un puits quantique (confinement dans une direction) la densité d'état évolue en marche. Dans le cas d'une boîte quantique, la courbe de densité d'état évolue comme une suite de pics de Dirac, procurant des niveaux d'énergie discrets.

Les différentes catégories de nanocristaux possédant un confinement quantique selon aucune, une, deux et trois dimensions et leur densité d'état associées sont représentées sur la Figure 3.



**Figure 3** : Différents degrés de confinement quantiques sur les nanocristaux : (a.) matériau massif avec aucun confinement quantique, (b.) puits quantique avec un confinement quantique selon 1 direction, (c.) bâtonnets avec un confinement selon 2 directions et (d.) boîtes quantiques (ou quantum dots) avec un confinement dans les 3 directions.

Dans ce manuscrit, nous étudierons uniquement des nanocristaux 2D présentant un confinement quantique limité à une direction : l'épaisseur. Ce sont donc des puits quantiques, également appelés nanoplaquettes (NPLs). Dans la suite du manuscrit, nous allons nous focaliser sur la description du modèle électronique de ces systèmes à une dimension.

#### 1.1.2.2.2. Confinement dans un puits quantique

Dans un puits quantique, une seule direction est plus petite que le rayon Bohr, par conséquent les porteurs de charge sont uniquement confinés dans l'épaisseur du matériau. Depuis leur introduction dans les années 1970s [33], les puits quantiques sont synthétisés dans la plupart des cas par épitaxie : Molecular Beam Epitaxy (MBE) ou Chemical Vapor Deposition (CVD) par exemple.

Dans le modèle du puits quantique infini d'épaisseur  $a$ , la densité de probabilité de présence d'une particule est nulle à l'extérieur de ce puits. Sachant que la particule peut se déplacer dans les directions  $x$  et  $y$ , la fonction d'onde est de la forme suivante :

$$\Psi(x, y, z) = \varphi(x, y)\psi(z) \text{ avec } \varphi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{A}} e^{ikr} \text{ et } E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (3)$$

où  $A$  est une constante complexe,  $r$  la position de la particule dans le plan  $(x, y)$ ,  $k$  le vecteur d'onde,  $\hbar$  la constante réduite de Planck et  $m^*$  masse effective de la particule. Dans la direction de  $z$ , la fonction d'onde est une superposition d'ondes planes et elle s'écrit :

$$\psi(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz} \quad (4)$$

où les conditions aux limites  $\psi(0) = \psi(a) = 0$  impliquent que  $A + B = 0$  et  $\sin(ka) = 0$ . Par conséquent, les valeurs possibles du vecteur d'onde  $k$  sont :

$$k = n\frac{\pi}{a} \text{ avec } n = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

Après normalisation, les fonctions d'onde des états stationnaires s'écrivent :

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\frac{\pi z}{a}\right) \text{ avec } n = 1, 2, 3, \dots \quad (6)$$

Et les énergies associées sont de la forme :

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \text{ avec } n = 1, 2, 3, \dots \quad (7)$$

Les énergies dans un puits quantique sont donc discrètes et sont inversement proportionnelles à  $a^2$ ,

Pour appliquer le modèle du puits quantique infini à un nanocristal dont les porteurs de charge sont confinés dans l'épaisseur de l'objet, il faut considérer que l'électron et le trou sont deux particules bien distinctes, possédant chacun leur propre fonction d'onde et leur énergie et que l'interaction de Coulomb soit une perturbation. L'énergie de confinement s'écrit alors :

$$E_n = E_g + n\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_h^* a^2} + n\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* a^2} - 1,8\frac{e^2}{\kappa a} = n\frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2 \mu} - 1,8\frac{e^2}{\kappa a} \text{ avec } n \in N^* \quad (8)$$

où  $m_h^*$  et  $m_e^*$  sont respectivement les masses effectives du trou et de l'électron et  $\kappa$  la constante diélectrique du semiconducteur.

Par conséquent, en comparaison d'un matériau massif, la particularité des nanocristaux semiconducteurs est l'effet du confinement quantique sur les niveaux d'énergie. Il est possible d'ajuster l'énergie de la bande interdite, et donc les propriétés optiques, en jouant sur la taille et la composition des nanocristaux [34].

#### 1.1.2.2.3. Structure de bandes plus complexes

Pour décrire les états électroniques et la structure de bandes de façon plus précise, il est nécessaire d'utiliser un autre modèle : la méthode k.p. Suite à plusieurs théories parues, telles que Luttinger-Kohn et Kane, Pidgeon et Brown ont construit un hamiltonien à 8 bandes, ce qui permet à la méthode k.p de décrire la bande de valence et la bande de conduction des semiconducteurs à bande d'énergie interdite directe en tenant compte de la non parabolicité des bandes et de la levée de dégénérescence [35], [36].

Les propriétés électroniques des nanocristaux peuvent être aussi étudiées à l'aide de la méthode « des liaisons fortes ». Cette méthode repose sur la combinaison linéaire des orbitales

atomiques pour étudier les orbitales moléculaires du nanocrystal, donc de sa structure de bandes [37], [38].

### 1.1.3. Stabilité colloïdale

Des nanoparticules colloïdales sont généralement définies comme une dispersion de particules solides dans une matrice liquide ou solide. Les nanocristaux soumis à l'interaction de van der Waals (interaction attractive) ont tendance à s'agréger en solution. Pour éviter ce désagrément, les nanoplaquettes sont recouvertes de tensioactifs (molécules possédant une tête fonctionnalisée et une longue chaîne carbonée), appelés ligands. Les nanoplaquettes étant synthétisées et resuspendues dans un solvant apolaire, de type hexane ou toluène, la tête fonctionnalisée du ligand aura une forte affinité avec les nanoparticules tandis que la longue chaîne aliphatique permet la stabilité dans le solvant apolaire. Les ligands généralement utilisés sont des amines, des acides carboxyliques, des phosphines ou des thiols.

Sur les nanoplaquettes, il est possible d'observer de l'agrégation ainsi que de la sédimentation au cours du temps. La force de Van der Waals étant proportionnelle à la surface des nanoplaquettes, plus les largeurs latérales sont grandes, plus les nanoplaquettes ont tendance à s'agréger.

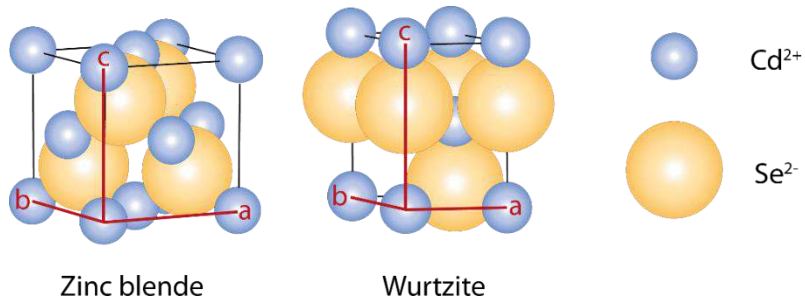
La présence de ces ligands peut être mise en évidence par DRX aux bas angles (SAXS). Lorsque les NPLs recouvertes d'oléates en surface sont déposés en film, les NPLs s'agrégent perpendiculairement à leur épaisseur et sont séparées d'une distance de 3,75 nm, ce qui est raisonnable considérant que l'épaisseur d'une nanoplaquette est d'environ 1.4 nm, que la somme de deux chaînes d'acide oléique est de 4 nm et qu'il y a du recouvrement des chaînes carbonées [39].

### 1.1.4. Structure cristalline

#### 1.1.4.1. Semiconducteurs massifs

Les semiconducteurs massifs de chalcogénures de cadmium possèdent un empilement d'atomes ordonné et périodique. Les nanoplaquettes de CdSe cristallisent sous deux structures distinctes : la structure zinc blende (cubique) et la structure wurtzite (hexagonal). La Figure 4 représente ces deux types de structures. La structure zinc blende est du groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  caractérisé par deux sous-réseaux cubiques faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart du paramètre de maille. La structure wurtzite est un système hexagonal compact de groupe d'espace  $P6_3mc$ .

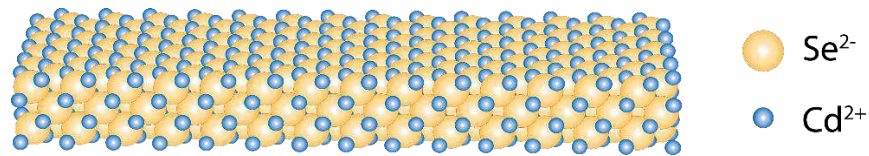
Pour un matériau massif de CdSe en zinc blende et en wurtzite, les énergies de la bande interdite sont respectivement de 1,66 eV et 1,74 eV [40]. Par conséquent, les propriétés spectroscopiques des matériaux de CdSe diffèrent selon leur structure.



**Figure 4 :** Mailles primitives des structures zinc blende et wurtzite

#### 1.1.4.2. Nanoplaquettes

Les nanoplaquettes de CdX (X= S, Se et Te) peuvent être synthétisées en structure wurtzite ou zinc blende. Celles utilisées dans ce manuscrit étant de structure zinc blende, nous nous focaliserons donc sur cette structure. Nous définissons nanoplaquettes, des nanocristaux présentant une épaisseur de l'ordre du nanomètre (plus petit que le rayon de Bohr de l'exciton) et des dimensions latérales comprises entre dix et plusieurs centaines de nanomètres (Figure 5).

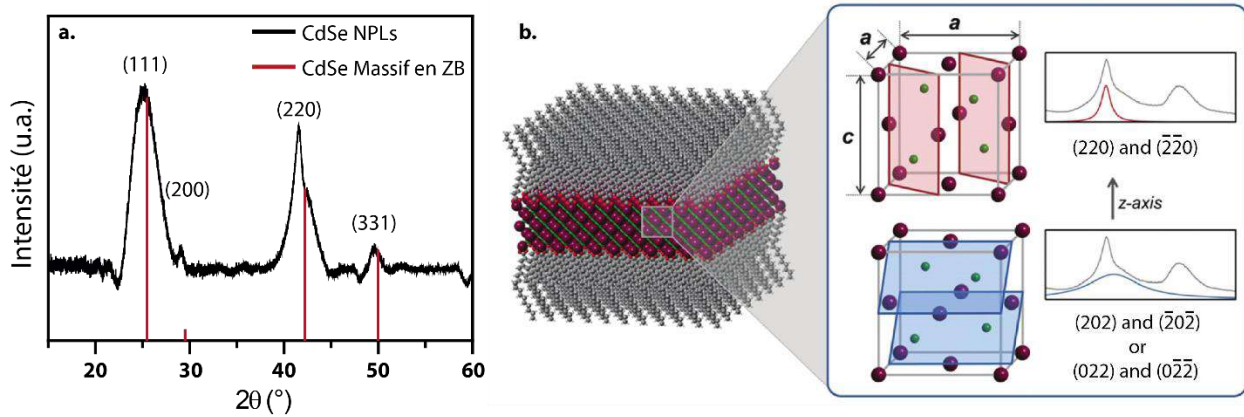


**Figure 5 :** Schéma d'une nanoplaquettes de CdSe.

Afin de déterminer la structure cristalline ainsi que le paramètre de maille des nanoplaquettes, la diffraction des rayons X peut être utilisée. En prenant le cas de NPLs de CdSe, le diffractogramme présenté sur la Figure 6a montre en effet que les nanoplaquettes possèdent une structure zinc blende. En utilisant la loi de Bragg sur le pic à (111) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{avec } n \in N \quad (9)$$

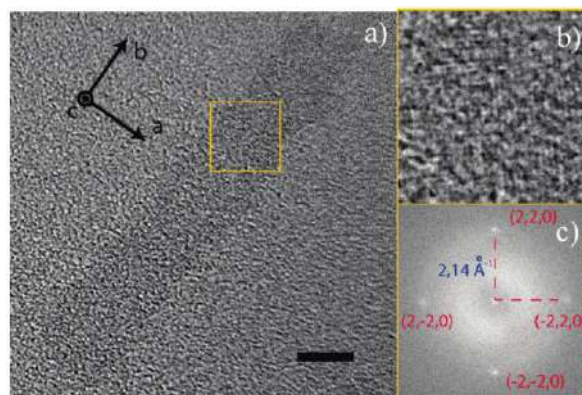
où  $d$  est la distance entre deux plans cristallographiques,  $\theta$  de demi-angle de déviation,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X, il est constaté que le paramètre de maille des nanoplaquettes est de 0,613 nm alors qu'il est de 0,608 nm pour le matériau massif de CdSe. Ce paramètre expérimental, plus élevé, est dû à la pression qu'exercent les ligands à la surface des nanoplaquettes, subissant ainsi une distorsion tétragonal [41]. Le pic (220) fait apparaître deux contributions : un pic fin qui peut être attribué à de la diffraction suivant des plans perpendiculaires aux grandes dimensions latérales (plans rouges sur la Figure 6b) tandis que, celui plus large, est attribué à la diffraction de familles de plans contenant l'épaisseur (plans bleus sur la Figure 6b).



**Figure 6 :** (a) Diffractogrammes des nanoplaquettes de CdSe en noir et des pics théoriques d'un semiconducteur massif de CdSe en rouge. (b) Schéma montrant la distorsion tétragonale sur les NPLs de CdSe et l'influence sur le diffractogramme. Figure reproduite de [41].

L'orientation des axes par rapport aux facettes de la nanoplaquette peut être déterminée par la transformée de Fourier sur une image obtenue par microscopie électronique à transmission à haute résolution (Figure 7). Sur la Figure 7c, les tâches observées sont indexées  $(2,2,0)$ ,  $(2,-2,0)$ ,  $(-2,-2,0)$  et  $(-2,2,0)$  et forment un carré. Cela signifie donc que les axes a et b sont équivalents et sont dans le plan de la nanoplaquette tandis que l'axe c se situe donc dans la direction de l'épaisseur.

Par conséquent, les nanoplaquettes sont un empilement de plans alternés de cadmium et de sélénium dont les plans externes sont composés de cadmium. Afin d'assurer la neutralité, ces plans, chargés positivement, sont passivés par des ligands à tête polaire chargés négativement (carboxylate par exemple). En théorie, chaque cadmium de surface doit être passivé par une molécule tensioactive.

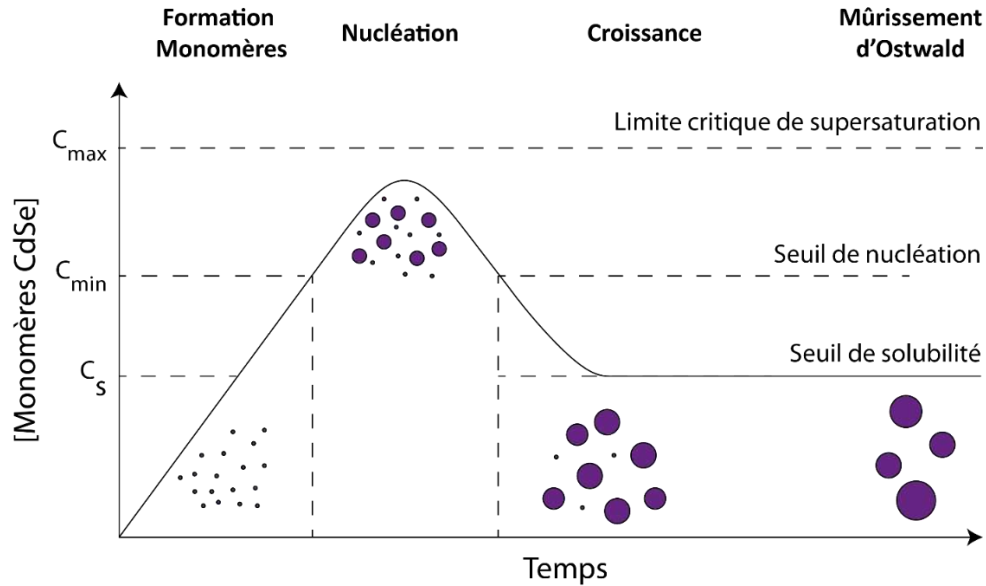


**Figure 7 :** (a) Image de MET et (b) image de MET-HR de nanoplaquettes de CdSe. (c) FFT de la zone sélection sur l'image (a). Barre d'échelle de 5 nm. Figure reproduite de [9], [42].

### 1.1.5. Synthèse par voie colloïdale

#### 1.1.5.1. Mécanisme de formation de nanocristaux

La formation de nanocristaux semiconducteurs colloïdaux suit une approche « bottom-up » et peut être décrite par le modèle de LaMer et Dinegar [43]. Celui-ci sépare en trois phases la synthèse de nanocristaux : la nucléation, la croissance et le mûrissement d'Ostwald. Ces trois phases sont représentées sur la Figure 8.



**Figure 8** : Schéma illustrant le modèle de nucléation et de croissance de cristaux

Les précurseurs solubilisés forment des monomères (plus petite sous-unité formée par le métal et le chalcogène) et leur concentration augmente au cours du temps. Lorsque cette concentration atteint une valeur de sursaturation  $C_{min}$ , des germes peuvent se former en solution ; la première étape, c'est-à-dire la nucléation, commence. Le passage de la phase liquide à la phase solide est décrit par l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre  $\Delta G$  suivante :

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = \frac{4}{3}\pi r^3 G_V + 4\pi r^2 \gamma \quad (10)$$

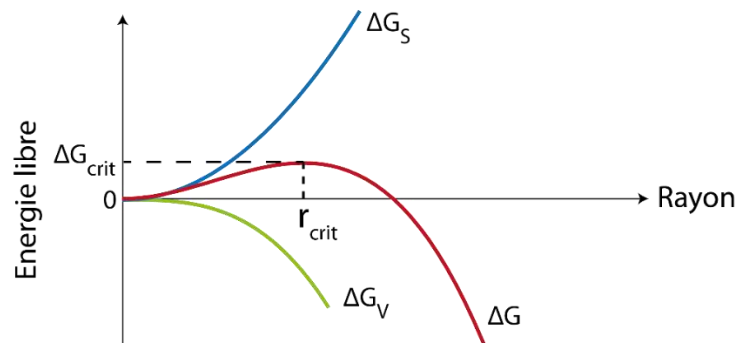
où  $r$  est le rayon du germe,  $G_V$  l'énergie libre par unité de volume et  $\gamma$  la tension de surface du germe. Pour qu'un germe reste stable en solution, il est nécessaire que le gain d'énergie dû à la création de volume ( $\Delta G_V < 0$ ) soit supérieur au coût de la création d'une interface entre la phase solide et la phase liquide ( $\Delta G_S > 0$ ). Pour cela, le germe doit atteindre le rayon critique suivant :

$$r_{crit} = - \frac{2\gamma}{G_V} \quad (11)$$

Par conséquent, la barrière d'énergie à dépasser pour la stabilisation des germes est la suivante :

$$\Delta G_{crit} = \frac{4\pi r_{crit}^2}{3} \quad (12)$$

L'énergie libre de Gibbs pour la formation de germes par voie colloïdale est représentée sur la Figure 9.



**Figure 9** : Variation de l'énergie libre de volume  $\Delta G_V$ , l'énergie libre de surface  $\Delta G_S$  et l'énergie libre total (Gibbs) en fonction de la taille du germe.

Lors de la nucléation, les monomères en solution sont consommés et leur concentration finit par être inférieure à celle de  $C_{min}$ . La formation de nouveaux germes n'est plus possible et les nanocristaux en solution peuvent croître par diffusion et incorporation des monomères restants. Cette deuxième étape s'arrête quand un équilibre se crée entre les monomères présents en solution et les nanoparticules formées. Afin d'avoir une bonne monodispersité des nanocristaux formés, les étapes de nucléation et de croissance doivent être bien séparées.

Si la réaction n'est pas arrêtée après l'étape de croissance, une dernière étape a lieu : le mûrissement d'Ostwald. Les petits cristaux, possédant une énergie surfacique élevée, vont se dissoudre et les monomères formés vont fusionner sur les nanoparticules plus grosses, qui vont ainsi croître. Cette étape favorise la polydispersité des nanoparticules en solution. Il est donc nécessaire d'arrêter la réaction avant que le mûrissement commence.

### 1.1.5.2. Synthèse de nanocristaux bidimensionnels

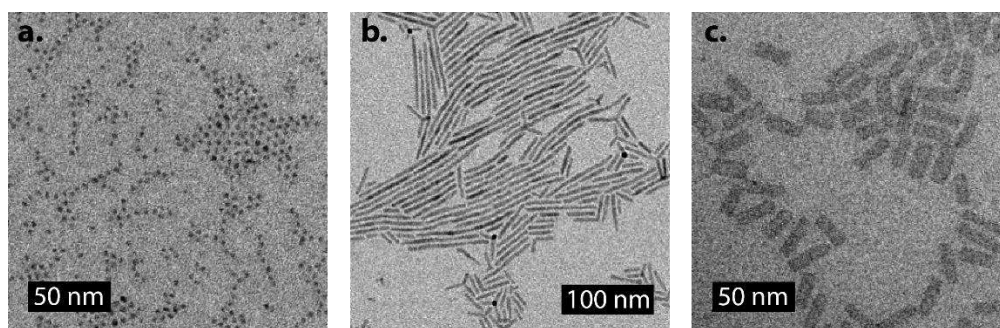
#### 1.1.5.2.1. Historique des nanocristaux semiconducteurs colloïdaux

Les premiers nanocristaux semiconducteurs synthétisés colloïdalement de grande monodispersité furent des chalcogénures de cadmium CdX (X= S, Se et Te). Réalisée par Murray *et al.*



en 1993, elle consistait en une injection à haute température de précurseurs organométalliques (diméthylcadmium  $\text{CdMe}_2$  et sélénium trioctylphosphine) dans de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) [1]. Les nanoparticules ainsi obtenues étaient monocristallines et présentaient de bonnes propriétés optiques. Le diméthylcadmium étant un réactif contraignant à utiliser, d'autres synthèses ont été mises au point. Généralement, elles ont recours à des carboxylates ou phosphonates de cadmium [44], [45], à des précurseurs de sélénium en poudre dissous dans des phosphines, dans l'octadécène ou dans des amines [46]–[48].

Les premières synthèses donnèrent des nanocristaux sphériques thermodynamiquement favorisés par minimisation de leur énergie de surface. Par la suite, des nanoparticules de taille et de formes différentes ont pu être réalisées en faisant varier la composition, la nature des ligands et la quantité de précurseurs. En effet, certains ligands favorisent la croissance de certaines facettes alors que d'autres vont bloquer la croissance d'autres facettes [6]. Ainsi il est possible de synthétiser des quantum dots (confinement à 3 dimensions), des bâtonnets et fils (confinement 2D) [31] et des nanoplaquettes (confinement 1D) [49]. Des images de microscopie électronique à transmission (MET) de ces différents nanocristaux sont présentées sur la Figure 10.



**Figure 10** : Images de MET de (a.) quantum dots, (b.) bâtonnets et (c.) nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium.

Dans ce manuscrit, nous nous focaliserons sur les nanocristaux de formes bidimensionnelles, assimilables à des puits quantiques. Ces structures à deux dimensions fournissent de nouvelles propriétés permettant par exemple l'amélioration des propriétés optique [50], [51], et la multiplication efficace des porteurs de charge [52].

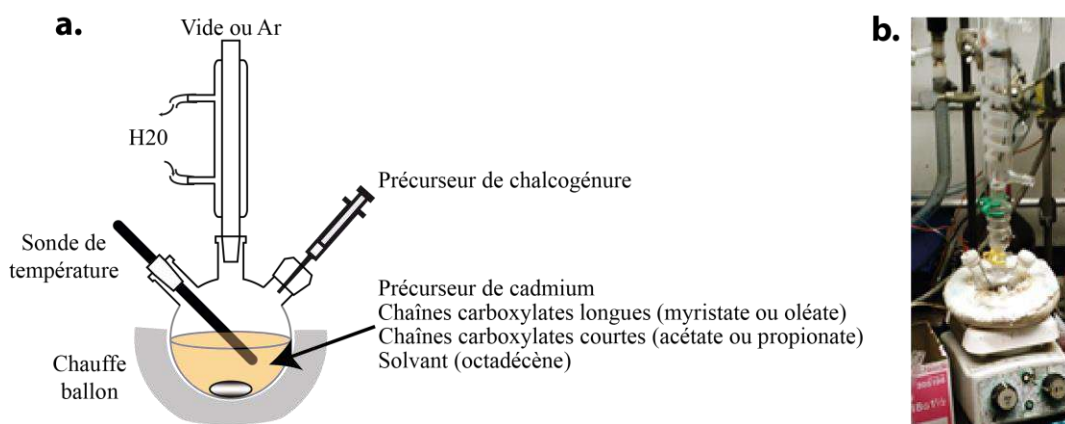
#### 1.1.5.2.2. Synthèse de nanocristaux à deux dimensions

De nombreux travaux ont reporté la synthèse et la caractérisation de nanocristaux bidimensionnels ayant différentes formes (nanofeuillets, nanorubans, nanodisques, nanoplaquettes, ...) et différentes compositions (chalcogénures de cadmium, de plomb, de cuivre...) [53]–[56]. Ces nanocristaux ont une caractéristique essentielle commune : le confinement quantique est limité à une direction.

Les premiers nanocristaux 2D à base de chalcogénures de cadmium furent reportés par le groupe de Hyeon [8]. Ces nanorubans de structure wurtzite sont synthétisés à basses températures (70°C), en mélangeant un complexe  $\text{CdCl}_2(\text{octylamine})_2$  et un précurseur de sélénium (octylammonium selenocarbamate).

Au LPEM, Sandrine Ithurria a reporté pour la première fois la synthèse de nanoplaquettes de CdSe en structure zinc blende [50]. Cette synthèse est basée sur la décomposition de précurseurs de sélénium et de cadmium (sélénium en poudre et cadmium myristate : chaîne carboxylate longue) dans un solvant non coordonnant (octadécène) avec un sel d'acétate (chaîne carboxylate courte). Le montage expérimental est présenté sur la Figure 11. Il a été montré que la température à laquelle est injecté le sel d'acétate et celle de réaction est très importante pour la qualité des nanoplaquettes finales (rendement quantique et monodispersité). Suivant le ratio entre les précurseurs et la température de la réaction, ce protocole permet de synthétiser des nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium de structure zinc blende avec différentes épaisseurs dans la direction du confinement quantique. Les différentes épaisseurs accessibles sont décrites un peu plus loin dans le manuscrit.

Suite à cette découverte, d'autres synthèses ont été mises au point pour réaliser des nanoplaquettes monodisperses de sulfure et tellure de cadmium [57], [58]. De plus, le ratio entre les chaînes carboxylates longues et courtes permettent de jouer sur les dimensions latérales. Les nanoplaquettes de CdSe, CdTe et leurs hétérostructures [59], [24] sont les nanocristaux initiaux utilisés pour obtenir des nanoplaquettes à base de mercure, qui est l'objectif de cette thèse.

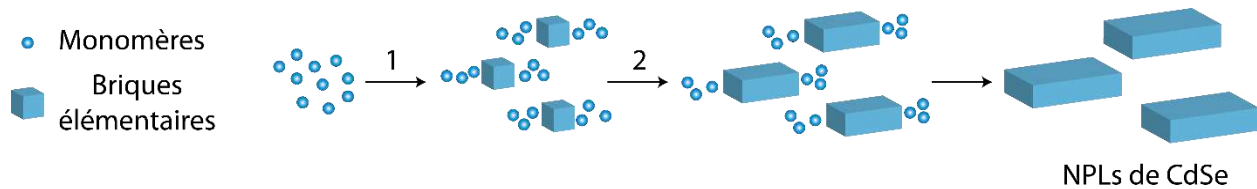


**Figure 11** : (a.) Schéma et (b.) photo du montage expérimental pour la synthèse de CdX (X = S, Se et Te).

La morphologie anisotrope des nanoplaquettes implique qu'il y a une brisure de symétrie lors de la réaction. Le mécanisme de formation n'est pas encore bien compris à ce jour. Dans la partie suivante, nous allons voir différentes suppositions émises sur ce mécanisme.

### 1.1.5.3. Hypothèses sur la formation des nanoplaquettes

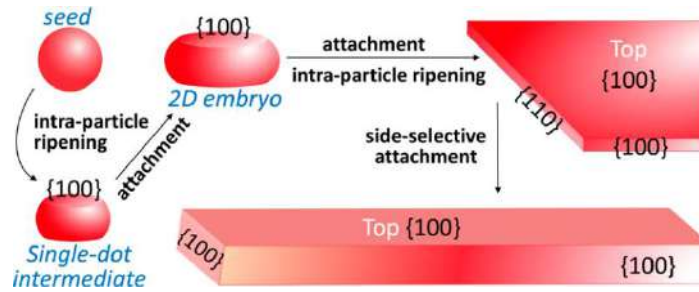
Un premier mécanisme de formation des nanoplaquettes de CdSe de structure zinc blende fut proposé en 2011 par Sandrine Ithurria utilisant la spectroscopie d'absorption et le MET [39]. Ce mécanisme est représenté sur la Figure 12. Elle proposa une croissance en deux étapes : la première étant la nucléation de briques élémentaires à partir de monomères et la deuxième la croissance latérale de ces briques par des monomères, extension initiée par des chaînes courtes de carboxylates. Ces briques élémentaires possèdent tous une même épaisseur bien définie qui reste la même durant la croissance des facettes latérales.



**Figure 12 :** Schéma représentant les deux étapes du mécanisme de croissance anisotrope des NPLs de CdSe en structure zinc blende proposé par Ithurria *et al.* Adapté de [39].

Les nanoparticules obtenues sont de structure cubique. Cela signifie donc que les 6 facettes de la maille cristalline sont identiques. Par conséquent, il est déconcertant que les nanocristaux obtenus soient anisotropes.

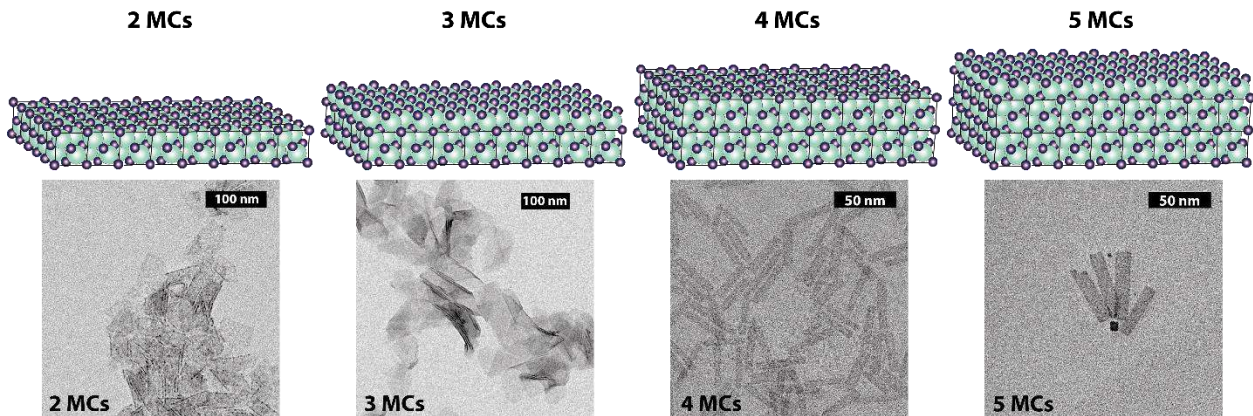
En 2017, le groupe de Peng a réalisé la synthèse de NPLs à partir de germes purifiés, c'est-à-dire sans précurseurs de cadmium et sélénium en solution, et ont obtenus des NPLs de CdSe [60]. Ces dernières n'ont donc pas été obtenues par le mécanisme ci-dessus. Par conséquent, ils ont proposé un modèle basé sur l'accrochage orienté. Un mûrissement intra-particulaire a lieu sur un germe initial formant rapidement un « single dot » intermédiaire possédant deux plans {100}, de part et d'autre d'un petit objet 2D. L'épaisseur de cet intermédiaire est réduite (1.5 nm) par rapport au germe initial (~2 nm) et est perpendiculaire au plan. L'extension latérale se fait par accrochage orienté entre deux « single dots » intermédiaires pour donner un « embryo » 2D. Par la suite, un « single dot » s'accroche à cet « embryo » 2D et ainsi de suite pour former une nanoplaquette. Dans ce modèle, deux brisures de symétrie ont lieu : une lors de la formation du « single dot » intermédiaire et une autre entre les deux dimensions latérales lors de l'accrochage orienté. Les chaînes carboxylates entrent en jeu lors de ces brisures. Le cadmium stéarate (longues chaînes carbonées) stabilise sélectivement les facettes (100) des nanocristaux (germes et NPLs), laissant les facettes (110) disponible pour l'accrochage orienté. Le cadmium acétate (chaînes courtes) favorise cet accrochage. Les différentes étapes du modèle sont représentées sur la Figure 13.



**Figure 13** : Mécanisme de nanocristaux de CdSe à 2D en structure zinc blende impliquant l'accrochage orienté proposé par Chen *et al.* Reproduite de [60].

#### 1.1.5.4. Différentes épaisseurs

Dans le cas des nanoplaquettes de CdSe en structure zinc blende, différentes épaisseurs peuvent être obtenues par voie de synthèse directe, elles vont de deux à cinq monocouches (MCs). Définissons tout d'abord ce qu'est une monocouche ; c'est un plan anionique pris en sandwich entre deux plans cationiques, ce qui signifie qu'une nanoplaquette de  $n$  MCs possède  $n$  plans anioniques et  $n+1$  plans cationiques [7],[61]. Une monocouche est donc définie comme un demi-paramètre de maille, soit 0,304 nm pour CdSe. Les différentes populations de nanoplaquettes sont représentées sur la Figure 14.

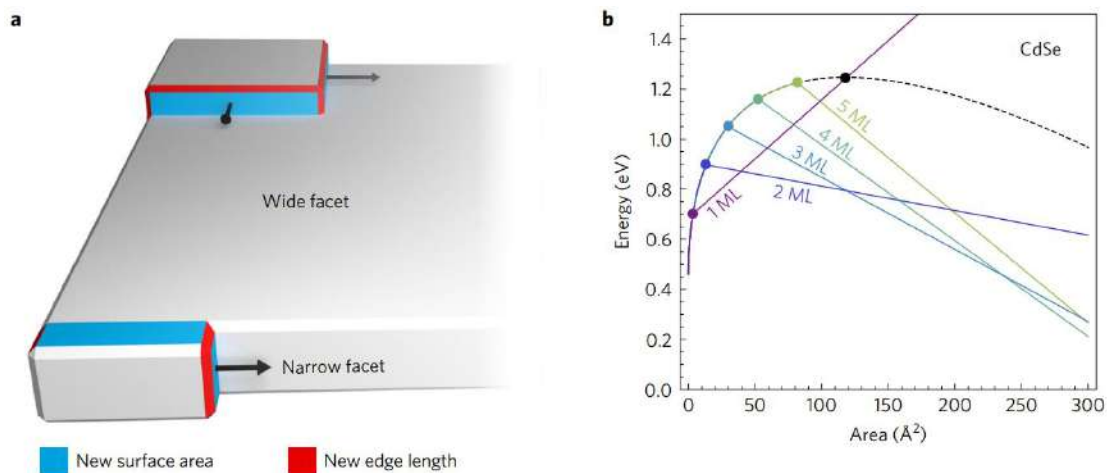


**Figure 14** : Schémas des différentes épaisseurs de nanoplaquettes : de 2 à 5 monocouches (MCs) et leur image de MET.

Il faut jouer sur plusieurs paramètres pour contrôler l'épaisseur des nanoplaquettes : la température d'injection des chaînes courtes (acétates par exemple) qui favorisent la croissance des objets 2D, du sélénium et du type de chaînes longues utilisés (myristate, oléates). Les nanoplaquettes de 2 et 3 MCs sont faciles à obtenir par injection de TOPSe à des températures relativement basses ( $T \sim 120^\circ\text{C}$  pour les 2 MCs et  $T \sim 190^\circ\text{C}$  pour les 3 MCs) dans un mélange de cadmium acétate et acide oléique dans l'ODE. Pour les 4 MCs, le myristate de cadmium ( $\text{Cd}(\text{myr})_2$ ) et le sélénium dans l'ODE sont montés à  $240^\circ\text{C}$  et le cadmium acétate est ajouté au mélange vers  $200^\circ\text{C}$  lors de la montée en température. Le milieu est ensuite recuit à  $240^\circ\text{C}$ . Pour la dernière population, le sélénium et le

cadmium acétate sont ajoutés à 250 °C au Cd(myr)<sub>2</sub> dans l'ODE. Le détail des protocoles expérimentaux se trouve en annexe de ce manuscrit. Lors de ces synthèses, le sel acétate est ajouté lorsque les nanocristaux ont atteint une taille minimum. Si ces NCs sont trop petits, des NPLs de 3 MCs seront conjointement obtenues.

En synthèse direct, le nombre de monocouches maximum pour une population monodisperse est limité à ce jour à 5. En 2017, le groupe de Norris a proposé un modèle expliquant cette limite sur le cas de nanoplaquettes de CdSe en zinc blende [62]. Ils partent des hypothèses suivantes : les ligands de surfaces sont des acétates et la formation de nanoplaquettes d'épaisseur supérieure à 5 MCs n'est pas stable. Lors de la croissance anisotrope, il peut y avoir la formation d'un îlot correspondant à une monocouche sur les côtés de la nanoplaquettes (facettes étroites) permettant l'extension latérale ou de chaque côté des facettes larges du nanocristaux permettant la croissance dans l'épaisseur (Figure 15a). Plus les nanoplaquettes sont épaisses, plus l'énergie d'activation de la nucléation d'un îlot sur les facettes larges est élevée en comparaison de celle d'un îlot sur les facettes étroites (Figure 15b). En supposant que la nucléation est l'étape limitante, il est plus rapide de croître sur les facettes étroites que sur les facettes larges.



**Figure 15 :** (a) Schémas des différents modes de croissances sur les facettes des nanoplaquettes. (b) Énergies de croissance d'un îlot sur les facettes larges (courbe noire en pointillé) et d'un îlot sur les facettes étroites (courbes de couleur) en fonction de l'aire des îlots, basé sur des paramètres obtenus par calcul de la théorie de la densité fonctionnelles. Reproduite de [62].

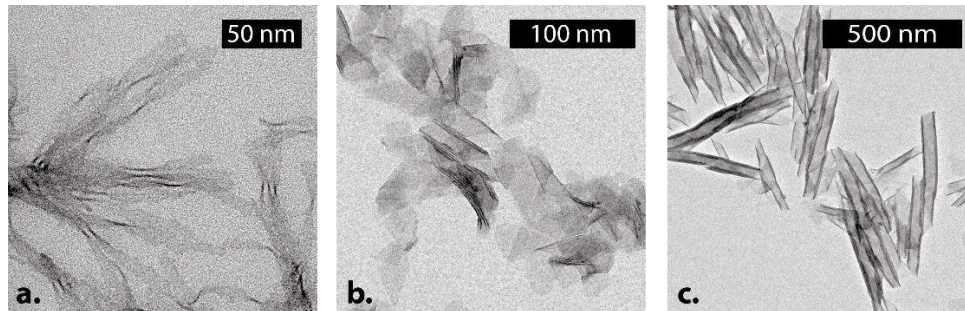
Cependant, il est possible d'observer des populations plus épaisses à faibles concentrations lors de synthèse de nanoplaquettes de 5 MCs.

#### 1.1.5.5. Extension latérale des nanoplaquettes

Les dimensions latérales des nanoplaquettes peuvent être modifiées en jouant sur les conditions expérimentales. En prenant comme référence des nanoplaquettes à 3 MCs de CdSe de dimensions latérales « normales » (Figure 16b), augmenter la quantité d'acide oléique dans le



protocole de synthèse permet de diminuer les dimensions latérales (Figure 16a). De grandes nanoplaquettes de CdSe à 3 MCs peuvent être obtenue par injection lente de précurseurs dans un mélange de nanoplaquettes préformées (Figure 16c). Cette injection lente permet un apport constant de précurseurs qui croient uniquement sur les facettes latérales, tout en minimisant la nucléation secondaire. Notons que lorsque les dimensions latérales sont supérieures à 100 nm, les nanoplaquettes s'enroulent (Figure 16). De plus, Bouet *et al.* ont reporté un protocole expérimental permettant d'obtenir des nanofeuillets de CdSe de 3 MCs pouvant avoir des dimensions latérales atteignant 700 nm [63].



**Figure 16** : Images de MET de NPLs de CdSe à 3 MCs possédant des dimensions latérales (a.) faibles, (b.) « normales » et (c.) grandes.

#### 1.1.6. Propriétés optiques des nanocristaux bidimensionnels

Après avoir étudié la structure des nanoplaquettes, nous allons nous intéresser aux propriétés optiques et électroniques de ces dernières.

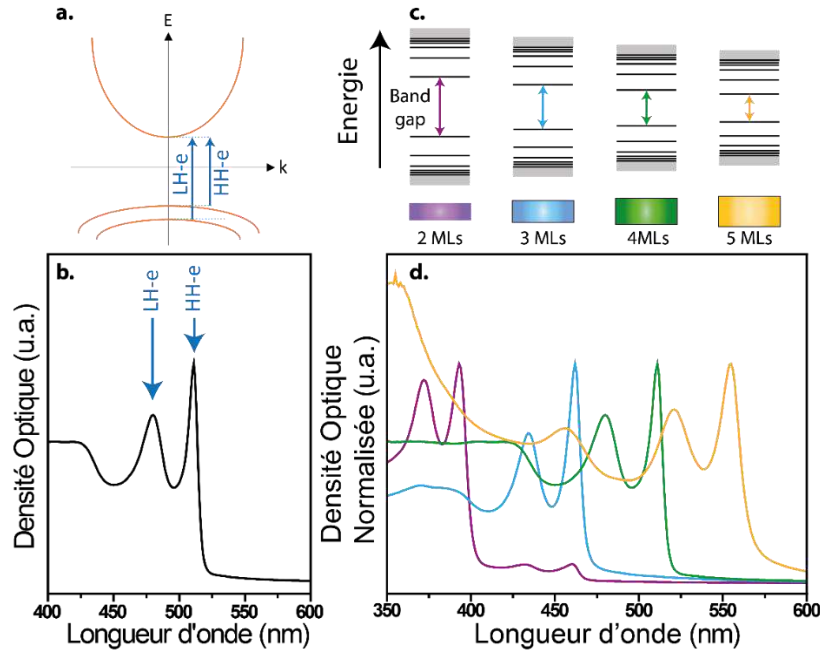
##### 1.1.6.1. Absorption

Sous éclairage, les électrons de la bande de valence sont excités par absorption de photons d'énergie équivalente à celle de la bande interdite et forment ainsi une paire électron-trou liée. La spectroscopie d'absorption permet donc de sonder les niveaux d'énergie excités des matériaux présents en solution, ce qui révèle les structures excitoniques. Cette technique donne des informations sur la nature des nanoparticules qui se trouvent dans notre échantillon. La composition et la taille moyenne des nanoparticules sont renseignées par l'énergie du pic et la dispersion en taille par la largeur à mi-hauteur. Dans le cas des nanoplaquettes, les spectres d'absorption montrent deux transitions bien définies correspondant aux transitions électron-trou lourd (HH-e) (1<sup>er</sup> pic excitonique) et électron-trou léger (LH-e) (2<sup>nd</sup> pic excitonique). Ces transitions et le spectre d'absorption correspondant aux nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs sont représentés sur la Figure 17a et b.

Le confinement quantique étant uniquement suivant l'épaisseur de ces nanocristaux, et contrôlant cette épaisseur à la monocouche, les spectres d'absorption possibles sont donc discrets. Pour les populations de 2 à 5 MCs, les énergies discrètes de bande interdite sont 3,17 eV (390 nm),

2,69 eV (462 nm), 2,42 eV (513 nm) et 2,25 eV (555 nm) (Figure 17c et d). Cette discrétisation permet de vérifier qu'il n'y a pas plusieurs populations de nanoplaquettes formées lors de la même synthèse. Sur la Figure 17d (courbe violette), nous pouvons voir la présence en faible quantité de nanoplaquettes de 3 MCs dans la synthèse de celles de 2 MCs.

Cette caractérisation est donc primordiale et est utilisée systématiquement pendant et après chaque synthèse afin de contrôler les paramètres liés à la composition et à la structure excitonique des nanocristaux en solution.

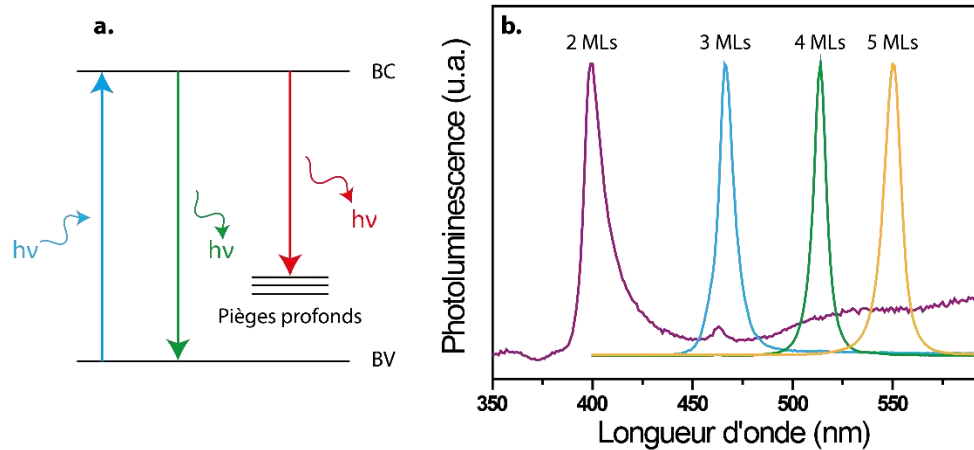


**Figure 17** : Schéma de la structure de bandes (a.) et spectre d'absorption (b.) faisant apparaître les transitions excitoniques dans des nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs. (c., d.) Évolution de la structure excitonique en fonction de l'épaisseur des nanoplaquettes.

### 1.1.6.2. Fluorescence

Après absorption d'un photon de haute énergie formant un exciton, les porteurs de charge atteignent rapidement les bords de la bande de conduction et la bande de valence. L'électron se désexcite ensuite et retourne à son état fondamental par recombinaison avec le trou, ce phénomène est appelé émission de fluorescence. Lors de la désexcitation, un électron peut se recombiner radiativement ou non radiativement. Dans le premier cas, l'émission de fluorescence se produit à partir des bords de bandes ou des pièges plus ou moins profonds ayant des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite. Ces pièges proviennent des défauts se trouvant à la surface. Il n'est pas rare d'observer de l'émission de pièges profonds (« deep trap ») sur le spectre de fluorescence et il se caractérise par un pic très large et peu intense aux grandes longueurs d'onde. La Figure 18a schématise les deux types de recombinaison radiative. Plusieurs causes sont à l'origine de la recombinaison non radiative : défauts de surface, liaisons pendantes ou par effet Auger [64], [65].

Tout comme sur le spectre d'absorbance, la largeur à mi-hauteur du pic témoigne de la monodispersité. Lors d'une synthèse de nanoplaquettes, les nanocristaux possèdent tous la même épaisseur. Cela implique qu'il n'y a pas de d'élargissement inhomogène et que la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 40 meV, correspondant à  $\sim 2kT$  (agitation thermique). C'est une des grandes caractéristiques des puits quantiques colloïdaux : le spectre d'émission d'une particule unique est identique à celui d'un ensemble de ces objets en suspension [66]. La Figure 18b montre les spectres d'émission de nanoplaquettes de 2 à 5 MCs. De l'émission de pièges profonds est observable sur le spectre des nanoplaquettes de 2 MCs.



**Figure 18** : (a.) Représentation de la formation, de la recombinaison radiative ou non radiative d'un exciton dans un nanocristal semiconducteur. (b.) Spectres d'émission pour des nanoplaquettes allant de 2 à 5 MCs.

Pour estimer la quantité de recombinaison radiative par rapport à celle non radiative, il y a le rendement quantique (RQ) qui se définit par le rapport suivant :

$$RQ = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}} \quad (13)$$

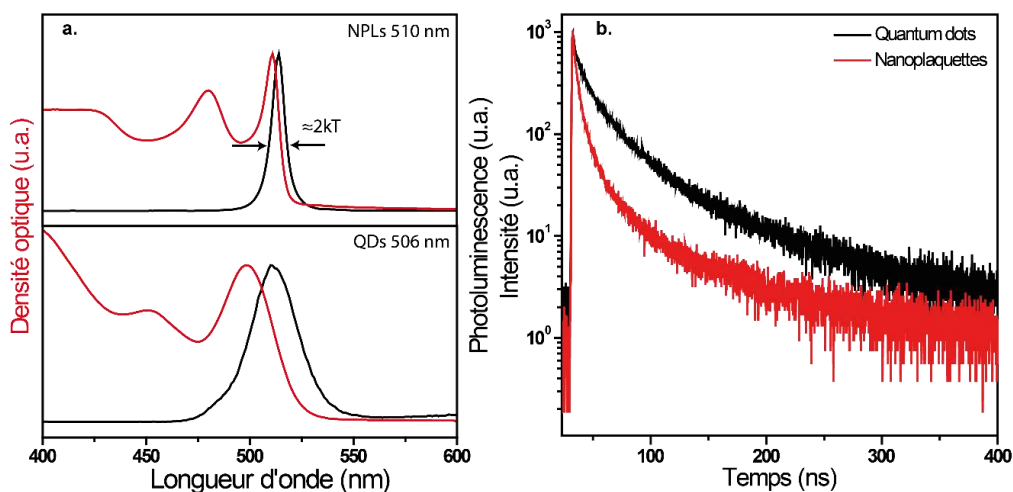
où  $k_R$  est le taux de recombinaison radiative et  $k_{NR}$  le taux de recombinaison non radiative [67]. Ce rendement quantique peut être déterminé à partir du spectre d'absorption et de fluorescence de l'échantillon et ceux d'une référence dont on connaît le rendement quantique.

### 1.1.6.3. Différences avec les nanocristaux sphériques

Contrairement aux nanoplaquettes, les spectres d'absorption et d'émission des nanocristaux sphériques présentent un décalage continu vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la taille des cristaux croît [68], [69]. Possédant un confinement quantique suivant les trois dimensions, les synthèses de quantum dots ne sont pas aussi monodisperses que celles des nanoplaquettes, ce qui se traduit par un élargissement des pics [70]. La différence des spectres d'absorption et d'émission entre des quantum dots et des nanoplaquettes peut être observée sur la Figure 19a. Pour CdSe, le



diamètre des quantum dots peut aller de 2 à 11 nm [32], permettant d'avoir un large panel de longueurs d'onde : du bleu (hautes énergies) au rouge (basses énergies). Il est possible d'observer un décalage entre le 1<sup>er</sup> pic excitonique du spectre d'absorbance et le spectre de fluorescence, appelé décalage de Stokes. Celui-ci est la conséquence de la désexcitation légère de l'électron d'un « état brillant » vers un « état noir » qui sont la conséquence de la dégénérescence de l'énergie de l'exciton [71]. L'électron a par conséquent perdu un peu d'énergie, ce qui explique le décalage du spectre de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde. Pour finir, le temps de vie des NPLs est beaucoup plus court par rapport à celui des nanocristaux sphériques (Figure 19b) [72], [73]. Cette différence est due à l'énergie de liaison de l'exciton ; elle est beaucoup plus importante dans les nanoplaquettes que dans les quantum dots.

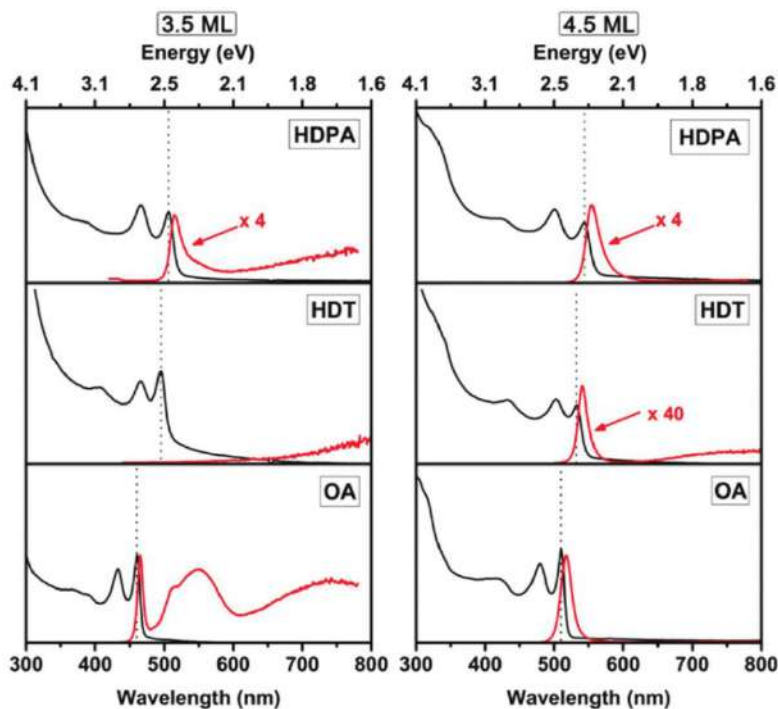


**Figure 19 :** (a.) Comparaison des spectres d'absorbance et de photoluminescence de nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs et de nanoparticules de CdSe sphériques. (b.) Temps de vie de ces nanocristaux.

#### 1.1.6.4. Influence des ligands de surface

En 2017, Antanovich *et al.* ont reporté l'impact des ligands organiques sur les propriétés optiques et structurales de nanoplaquettes de CdSe en structure blende [41]. Ils partaient de nanoplaquettes de 3 et 4 MCs ayant des oléates en surface (OA) et ont fait un échange de ligands avec du thiol aliphatique (1-hexadecanethiol HDT) et de l'acide phosphonique (acide n-hexadecylphosphonique HDPA). Ces échanges ont pour conséquence un large décalage de la transition énergétique de l'exciton de plus de 240 meV, normalement située à 2,42 eV pour les NPLs de 3 MCs et 2,69 eV pour les 4 MCs (Figure 20). À l'aide de la diffraction des rayons X, ils ont pu observer que la structure zinc blende des NPLs subit une forte distorsion due à la contrainte induite par les ligands de surface. Par conséquent, cette contrainte induit un changement de la largeur du puits quantique, donc une variation de l'énergie de l'exciton. Les contraintes induites sont liées à la nature du ligand de surface (fonction chimique) et à l'épaisseur de la NPL.

Les ligands de surface permettent donc de faire varier les propriétés optiques des nanocristaux semiconducteurs à deux dimensions.



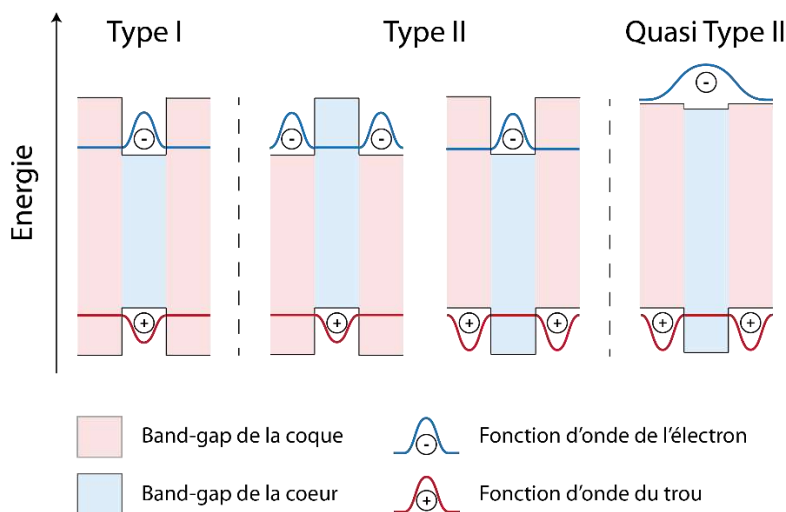
**Figure 20** : Spectres d'absorbance et de PL de NPLs à 3 MCs (3.5 ML sur la figure) et 4 MCs (4.5 ML sur la figure) en fonction des ligands de surface : acide oléique (OA), thiol (HDT) et acide phosphonique (HDPa). Reproduite de [41].

### 1.1.7. Hétérostructures

Du fait de leurs propriétés optiques uniques, ces nanoplaquettes sont de bons candidats pour des diodes électroluminescentes [4] ou le marquage en imagerie biomédicale [74]. Cependant, les nanocristaux présentent des pièges de surface ce qui diminue le rendement quantique et entraîne un phénomène de clignotement [75]. Le confinement de la paire électron-trou dans le cœur du matériau permet de limiter ces défauts. Cela est possible en faisant croître un nouveau matériau à la surface de la nanoplaquette. Réaliser des hétérostructures permet également de séparer les porteurs de charge dans les cristaux, ce qui permet d'envisager ces nanocristaux pour des applications photovoltaïques.

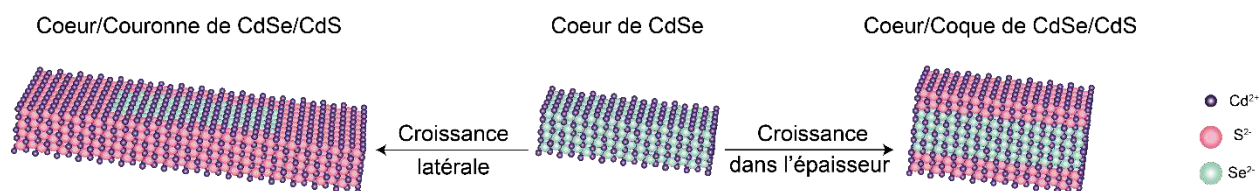
Le choix des différents matériaux composant l'hétérostructure permet d'obtenir différentes configurations de l'alignement de bandes. Nous pouvons jouer ainsi sur la délocalisation des fonctions d'onde des électrons et des trous dans le matériau. Les différents types d'hétérostructures sont représentés sur la Figure 21. Dans un matériau de type I, la coque possède une barrière interdite plus élevée que le matériau de cœur, les fonctions d'onde de l'électron et du trou se situent donc dans ce matériau. Dans le cas d'un type II, les porteurs de charge ne sont pas confinés dans le même

matériau. Par conséquent, l'exciton se recombine à l'interface, ce qui produit un décalage vers le rouge de la photoluminescence lors de la croissance de la coque sur le cœur. De plus, le temps de vie est plus long dû au faible recouvrement entre les fonctions d'onde de l'électron et du trou. Un quasi type II présente une faible différence entre les bandes de conduction (ou de valences), ce qui signifie que l'un des porteurs de charge est délocalisés dans toute l'hétérostructure tandis que l'autre est localisé dans un des matériaux.



**Figure 21** : Représentation schématique des différents alignements de bandes pour des NPLs de cœur/coques. Adaptée de [24].

L'avantage des nanoplaquettes est qu'ils ont deux directions de croissance : celle dans l'épaisseur et celle des dimensions latérales. Cela permet d'obtenir deux types d'hétérostructures : cœur/coque et les cœur/couronne (Figure 22).



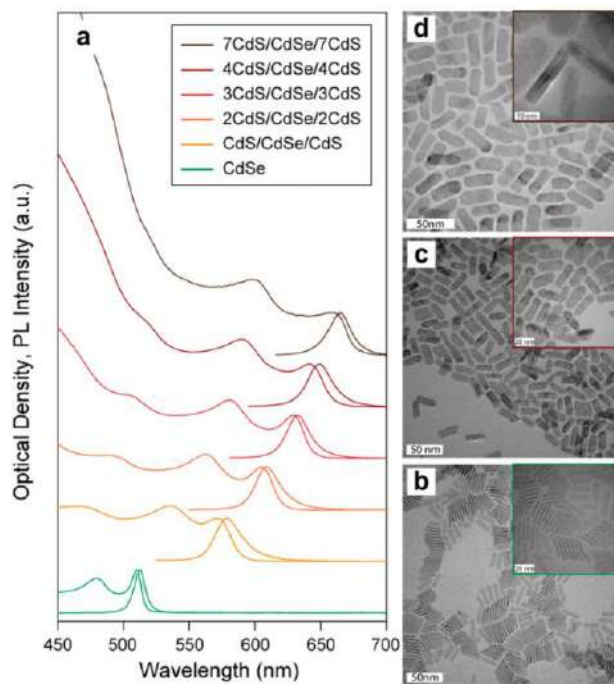
**Figure 22** : Schéma des voies possibles de croissance sur des NPLs de cœur de CdSe : croissance dans les dimensions latérales de CdS pour former des NPLs cœur/couronne et croissance dans l'épaisseur de CdS pour obtenir des NPLs de cœur/coque.

### 1.1.7.1. Synthèses de NPLs cœur/coque

Il existe deux techniques pour faire croître une coque sur un matériau à température ambiante : la croissance *in situ* et celle par c-ALD (colloidal atomic layer deposition).

La première technique a été reportée pour la première fois par Mahler *et al.* pour faire croître du CdS sur un cœur de CdSe [76]. Elle consiste à générer, suite à la formation des cœurs de CdSe, une source de soufre par réaction entre le thioacétamide et l'octylamine. Puis, un précurseur de cadmium est ajouté pour finir la formation d'une monocouche de CdS. Cependant, cette technique ne permet ni de faire des coques épaisses, ni de contrôler proprement la croissance de la coque.

La seconde méthode a été développée par Ithurria *et al.* sur les nanocristaux de CdSe sphériques et à deux dimensions pour former CdSe/CdS [77]. Cette technique consiste à déposer alternativement une couche anionique puis une couche cationique. Les nanoplaquettes possédant deux surfaces externes riches en cadmium, il est possible d'échanger les ligands de surface par un excès de précurseurs inorganiques tels que NaSH, Na<sub>2</sub>S ou (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S [78], dans le cas de cœur/coque CdSe/CdS. Possédant des sulfures en surface, les nanoplaquettes sont transférées dans un solvant polaire (N-méthylformamide par exemple) et l'excès de précurseurs est enlevé par précipitation. Pour faire croître la couche cationique, un sel de cadmium est ajouté à la solution. Ce même cycle peut être répété pour former une nouvelle couche de CdS de part et d'autre de la nanoplaquette. Les spectres d'absorption et des images de MET de cœur/coque possédant différentes épaisseurs de coque sont représentés sur la Figure 23.



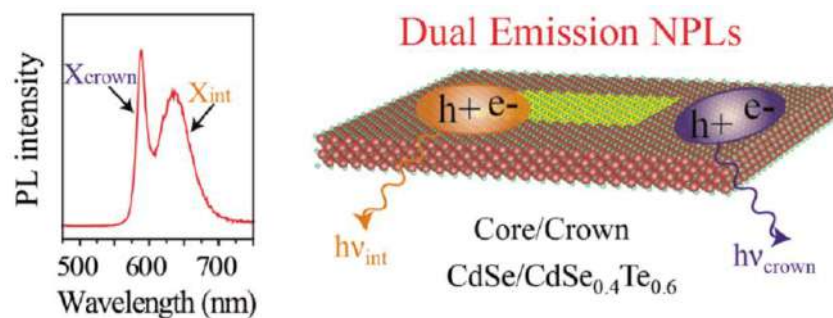
**Figure 23 :** (a) Spectres d'absorption et d'émission de CdSe/CdS pour différentes épaisseurs de coque de CdS. Images de MET de NPLs de (b) CdSe de 4 MCs, (c) de CdSe/4CdS et (d) CdSe/7CdS.

Il est également possible de faire croître à haute température une coque sur des nanoplaquettes. En 2017, le groupe de Norris a proposé un protocole de synthèse permettant d'obtenir des cœur/coque de CdSe/CdS [79]. Les cœur de CdSe et le Cd(oléate)<sub>2</sub> sont dans l'ODE et sont mis à

dégazer. De l'oleylamine, dégazée séparément, est ensuite ajoutée. Lors de la montée en température, le goutte-à-goutte du 1-octanethiol est commencé. La température est stabilisée à 300°C. Les nanoplaquettes CdSe/CdS finales présentent de bonnes propriétés de luminescence : la largeur à mi-hauteur est de 20 nm et le rendement quantique est élevé (60 %) pour des coques épaisses, c'est-à-dire supérieure à 4 nm.

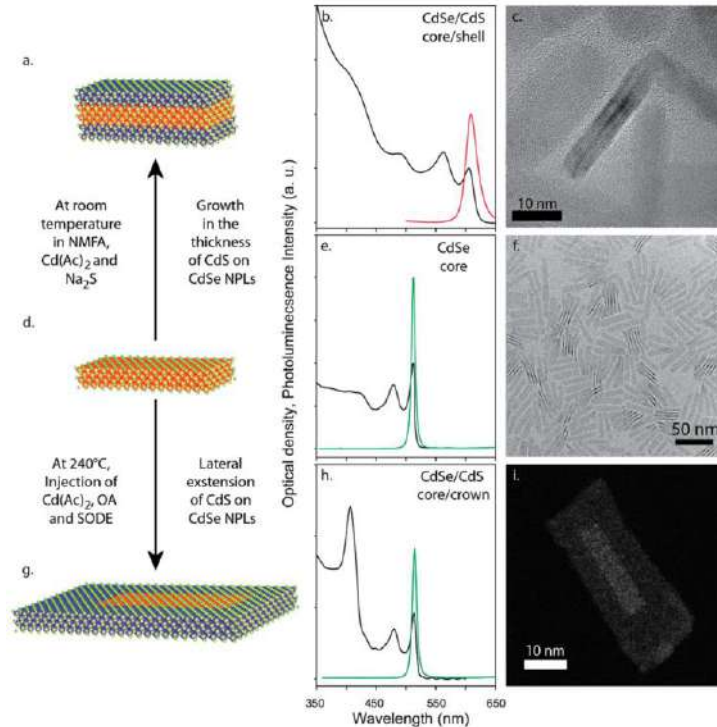
### 1.1.7.2. Synthèse de NPLs cœur/couronne

Le deuxième type d'hétérostructure possible est le cœur/couronne. Celle-ci consiste à faire croître un nouveau matériau sur les dimensions latérales. Les premiers cœur/couronne CdSe/CdS ont été reportés par Prudnikau *et al.* [80] et par Tessier *et al.* [81]. La croissance se fait par ajout des précurseurs de métaux composant la couronne, des ligands et les nanoplaquettes de cœur. Cela se fait de la même façon que l'extension latérale d'une homostructure. La couronne obtenue possède donc la même épaisseur que le cœur initial. Grace à ce type de croissance, les cœur/couronne CdSe/CdS de type I permettent d'augmenter la recombinaison radiative dans le cœur de CdSe. Cette augmentation est due à l'écart des bandes valences de CdSe/CdS induisant une localisation de la fonction d'onde du trou dans le matériau de cœur ainsi qu'à la haute énergie de liaison de l'exciton, caractéristique des nanoplaquettes. Cette recombinaison dans le cœur de l'hétérostructure explique l'absence de décalage dans le rouge de l'émission de fluorescence (Figure 25h). Par la suite, d'autres systèmes cœur/couronne ont été développés. Pedetti *et al.* a reporté la synthèse de cœur/couronne CdSe/CdTe de type II où la recombinaison de l'électron se fait à l'interface des deux matériaux [59] et Dufour *et al.* a développé une hétérostructure CdSe/CdSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub> où la recombinaison a lieu à l'interface et dans la couronne, réalisant ainsi une émission bicolore [82] (Figure 24).



**Figure 24 :** Photoluminescence et schéma de l'émission bicolore d'une hétérostructure cœur/couronne CdSe<sub>0.4</sub>Te<sub>0.6</sub>. Image reproduite de [82].

La Figure 25 résume les différentes propriétés optiques et structurales d'un cœur de CdSe seul, un cœur/coque et un cœur/couronne CdSe/CdS [83].



**Figure 25 :** (a.) Schéma d'une hétérostructure cœur/coque CdSe/CdS avec ses spectres d'absorption et d'émission associés (b.) et son image TEM (c.). (d., e., f.) Le même ensemble de données pour le cœur de CdSe seul. (g., h., i.) Le même ensemble de données pour le système cœur/couronne. Figure reproduite de [83].

### 1.1.7.3. Limite du paramètre de maille

Tous les matériaux ne peuvent pas être mélangés pour former une hétérostructure. En effet, un paramètre important qu'il faut prendre en compte est la différence de paramètre de maille entre les deux matériaux. Cette différence engendre des contraintes dans le matériau donc plus elle est faible, plus la croissance de la coque se fait facilement. Dans le cas de CdSe par exemple, la différence de relative de 4.3% entre CdSe et CdS permet de faire croître une coque de plusieurs nanomètres d'épaisseur, tandis qu'avec ZnS (différence relative de 11%) il est possible de ne faire croître que d'une ou deux monocouches [76]. Le Tableau 2 ci-dessous résume les paramètres de maille des matériaux les plus utilisés dans ce manuscrit [84]. De plus, l'interface entre les deux matériaux peut être difficile à contrôler à cause de la diffusion des cations et des anions dans le matériau de cœur [85], [86]. Pour finir, la nature des ligands utilisés pour la croissance peut avoir une influence sur les propriétés optiques et structurales des hétérostructures [87], [88].

Matériau	CdS	CdSe	CdTe	HgS	HgSe	HgTe
Paramètre de maille (nm)	0,583	0,608	0,648	0,585	0,607	0,646

**Tableau 2 :** Paramètres de maille de CdX et HgX (X=S, Se et Te)

Dans la partie suivante, nous allons voir qu'il est possible d'obtenir des hétérostructures par un autre moyen : l'échange cationique.

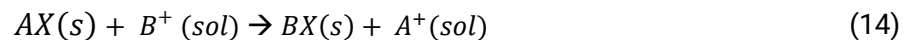
## 1.2. Échange cationique

Quand il est difficile, voire même impossible de faire la synthèse directe de composés ou de former des hétérostructures par croissance de coque à froid (c-ALD) ou à chaud (injection *in situ*), il est possible d'utiliser un procédé alternatif : l'échange cationique. Cela signifie échanger tous les cations des nanocristaux sans modifier la morphologie externe par conservation de la structure du réseau anionique. Les premiers travaux sur l'échange cationique sur les nanocristaux étaient centrés sur les matériaux II-VI [85], mais cette méthodologie a été étendue à un plus grand panel de matériaux tels que les semi-conducteurs I-III-VI [89] et ceux III-V [90].

Nous verrons dans la suite du manuscrit que ce procédé est à l'origine de nanoplaquettes à base de chalcogénures mercure.

### 1.2.1. Mécanisme de l'échange cationique

Une réaction d'échange cationique, dans laquelle les cations  $A^+$  d'un nanocristal ionique AX sont exposés à une solution de cation  $B^+$  pour donner une structure finale BX, s'écrit de la façon suivante :



et peut être représentée comme sur la Figure 26a. L'échange cationique entre des ions bivalents ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ...) ou hétérovalents se fait de la même façon. L'échange cationique se fait par diffusion des nouveaux cations au sein de la structure cristalline et peut être divisé en quatre étapes : la dissolution de A-X, la désolvatation de  $B^+$ , l'association de B-X, et la solvatation de  $A^+$  [91]. L'échange cationique se base sur les énergies impliquées pendant ces quatre étapes. L'association et la dissociation peuvent être définies en termes d'énergie de surface et d'énergie de structure des cristaux AX et BX, tandis que les énergies impliquées dans la désolvatation et la solvatation sont définies par l'affinité des cations avec le solvant et les ligands utilisés pendant l'échange cationique. Par conséquent, pour qu'un échange cationique se fasse, quelques paramètres sont importants :

La solubilité : le cation entrant et celui sortant doivent être solubles dans le même solvant et la solubilité du premier doit être supérieure ou égale à celle du second.

L'énergie du cristal : celle du NC initial doit être supérieure ou égale à celle du NC final.

Le rayon ionique : les rayons ioniques des cations entrant et sortant doivent être proches. De plus, ils doivent être faibles en comparaison de celui de l'anion. Cela permet une grande mobilité dans la structure cristalline.

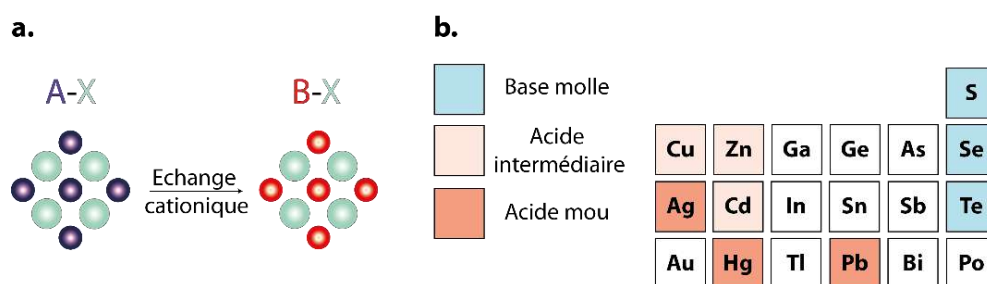
Le paramètre de maille : tout comme nous l'avons vu pour la croissance de coque ou de couronne, la différence de paramètre de maille doit être faible (moins de 15%). De plus dans certains cas, des



changements phases peuvent être observés. Le groupe d'Alivisatos a montré qu'il est possible d'échanger les atomes de cadmium de nanobâtonnet de CdS de structure wurtzite par du plomb à l'aide d'un intermédiaire au cuivre [92]. Les nanocristaux initiaux sont de structures wurtzite tandis que celles obtenues de PbS sont de structure cubique (rock salt).

Taille de la zone de réaction: la taille du nanocristal doit être supérieure à la taille de la zone de réaction. Celle-ci définit le périmètre pour lequel les cations sont mobiles. Si la zone de réaction est plus grande que la taille du cristal, celui-ci perd sa forme initiale et forme des nanoparticules sphériques (énergétiquement favorable) [85]. La taille de cette zone dépend de nombreux paramètres : la vitesse d'échange, le solvant, les ligands, la nature des cations (homovalents ou hétérovalents) ...

Afin de déterminer rapidement si un échange de cations est énergétiquement favorable, la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) de Pearson peut être utilisée [93], [94]. Cette théorie est basée sur le concept chimique des acides et bases de Lewis durs et mous. La dureté d'un atome représente la résistance à la déformation et au changement. D'une part, une base molle (respectivement dure) est caractérisée par un atome donneur de haute (resp. faible) polarisabilité et de faible (resp. haute) électronégativité. D'autre part, les acides mous (respectivement durs) ont un atome accepteur qui est de faible (resp. haute) charge positive et de grande (resp. petite) taille. Selon cette théorie, les acides durs préfèrent se lier aux bases dures pour former un complexe ionique, tandis que les acides mous préfèrent se lier aux bases molles pour donner des complexes covalents. Elle permet donc de prédire l'affinité d'ions métalliques aux ligands/solvants et donc d'ajuster la solubilité des cations impliqués dans l'échange cationique. La dureté des cations le plus souvent impliqués dans les échanges cationiques sur les nanocristaux sont indiquées sur la Figure 26b.



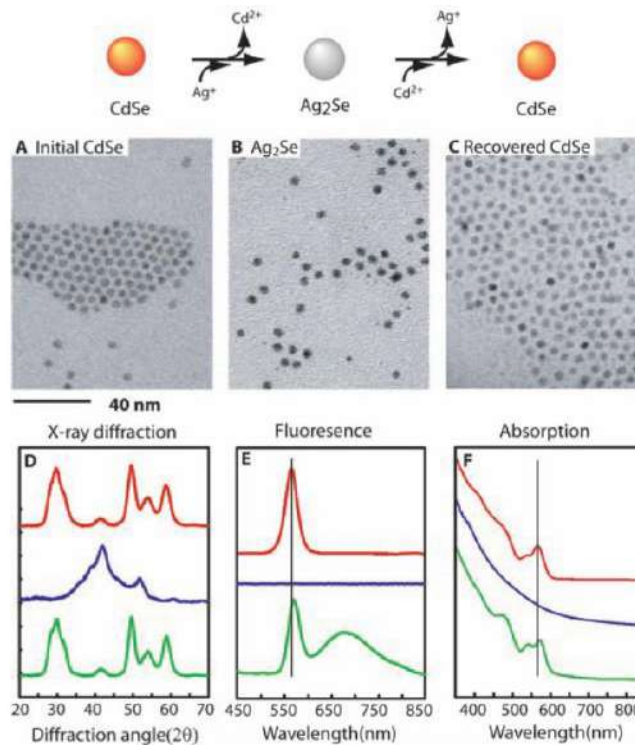
**Figure 26** : (a.) Schéma de l'échange cationique. (b.) Théorie HSAB d'une partie du tableau périodique.

Quelques travaux sur l'échange anionique ont été rapportés [95], [96]. Cependant les anions ont des rayons atomiques plus élevés. Cela implique qu'ils ont souvent une faible mobilité, ce qui nécessite des températures ou des temps de réactions élevés. Cette très lente diffusivité anionique assure la rigidité structurale pour l'échange cationique.



### 1.2.2. Échange total

Le premier échange cationique total sur des nanocristaux colloïdaux a été démontré par le groupe d' Alivisatos [85]. Cet échange a été réalisé à température ambiante sur des nanocristaux sphériques de CdSe par des ions  $\text{Ag}^+$  pour ainsi former des NCs de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Pour les obtenir, ils ont ajouté aux NCs de CdSe suspendus dans du toluène, un excès de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) dissous dans du méthanol. Étant une base dure, ce solvant a une forte affinité avec le  $\text{Cd}^{2+}$  qui est un acide plus dur que  $\text{Ag}^+$ . Par conséquent, le cadmium est tiré vers l'extérieur du nanocristal pour laisser entrer l'argent dans la structure. De plus, ils ont réussi à rééchanger l'argent incorporé dans les nanocristaux par du  $\text{Cd}^{2+}$ , ce qui a permis de retourner à des nanocristaux de CdSe. La trioctylphosphine ayant une forte affinité avec l'argent, elle a été utilisée pour favoriser l'extraction de ce cation. Les images de MET, les spectres d'absorption et de photoluminescence, ainsi que les diffractogrammes correspondant aux NCs de CdSe initiaux, aux  $\text{Ag}_2\text{Se}$  obtenus et aux NCs de CdSe récupérés sont représentés sur la Figure 27. Le groupe d'Alivisatos a aussi réalisé un échange cationique avec  $\text{Ag}^+$  sur des nanobâtonnets de CdSe.



**Figure 27** : Échange cationique sur des NCs de CdSe par  $\text{Ag}^+$ . Images de MET de (A) CdSe, (B) NCs après échange cationique à l' $\text{Ag}^+$  et (C) des NCs de CdSe récupérés par échange cationique au  $\text{Cd}^{2+}$ .

Caractérisations de ces NCs par (D) DRX, (E) photoluminescence et (F) absorption. Les courbes rouges correspondent aux NCs de CdSe initiaux, les bleues à  $\text{Ag}_2\text{Se}$  et les vertes au retour de CdSe.

Reproduite de [85].

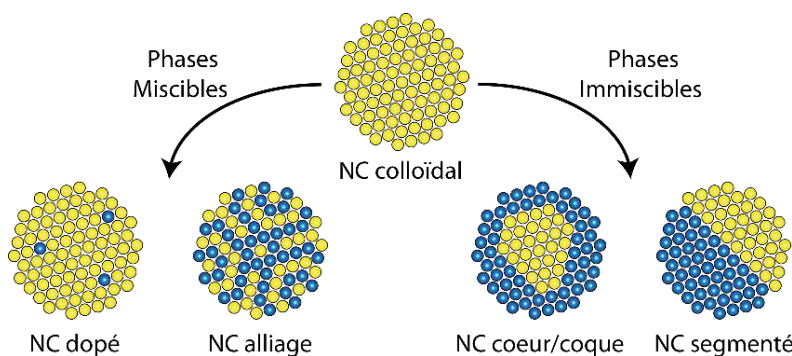
Le groupe de Manna a rapporté la conversion de nanocristaux de CdSe de taille, de forme (sphérique ou forme de bâtonnet) et de structure cristalline (cubique ou hexagonal) données en

nanocristaux de ZnSe par échange cationique en deux étapes : le cadmium est échangé par du cuivre qui est par la suite échangé par du zinc [97]. Le passage par une étape intermédiaire est indispensable pour obtenir un échange complet du cadmium. En effet, les ions zinc ne diffusent pas suffisamment à l'intérieur des nanocristaux de CdSe pour permettre un échange complet. Les particules de ZnSe obtenues conservent les mêmes caractéristiques structurales que celles initiales. Or, il n'a pas encore été possible de former par synthèse directe des nanoparticules de ZnSe en empilement hexagonal compact. Par conséquent, le groupe de Manna a montré pour la première fois que l'échange cationique est un procédé alternatif pour des synthèses difficilement réalisables.

En 2008, Wark *et al.* ont étudié l'effet de l'environnement et du volume d'échange sur l'équilibre et l'efficacité de l'échange cationique. Ils ont montré l'importance de la solvation des cations pour former des nanoparticules de chalcogénures de palladium et de platine à partir de chalcogénures de cadmium [98]. Contrairement aux échanges réalisés par les groupes d'Alivisatos et de Manna, celui-ci est réalisé à l'aide d'un mélange biphasique.

### 1.2.3. Échange partiel

Lorsque l'échange cationique est partiel, plusieurs types de nanohétérostructures sont possibles : alliages, cœur/coques, nanocristaux segmentés (particules de Janus) et des nanoparticules dopées. Ces différentes possibilités sont résumées sur la Figure 28. En contrôlant différents paramètres tels que la concentration en précurseurs, les ligands et la température, il est possible de sélectionner un type d'hétérostructure plutôt qu'un autre.



**Figure 28** : Schéma des hétérostructures possibles par échange cationique. Adapté de [99].

Le premier échange cationique fût réalisé par le groupe de Weller en 1994 pour la formation d'un cœur/coque de type I : un puits quantique de CdS/HgS/CdS [100]. Cela consistait à échanger la surface de nanocristaux de CdS par du mercure et de faire croître des couches de CdS par-dessus par la suite.

Des alliages à base de mercure et de cadmium peuvent être obtenus par échange cationique partiel. En effet, Taniguchi *et al.* ont reporté la formation d'alliage de  $Hg_xCd_{1-x}Te$  et  $Hg_xCd_{1-x}Se$  à partir nanoparticules de CdTe et CdSe en solvant organique (mélange toluène/méthanol) [101]. La variation

du ratio entre le cadmium et le mercure permet d'ajuster les propriétés optiques dans l'infrarouge. Ils ont observé que la diffusion du mercure dans les nanocristaux est limitée. Quant à Kershaw *et al.*, ils ont montré que la concentration en mercure influence sur le type d'hétérostructure obtenu [102]. À forte concentration, des cœur/coques ou gradient sont favorisés tandis que des alliages sont avantageux à basse concentration.

Pour finir, le groupe de Donega a réussi à former des nanoparticules sphériques de ZnSe/CdSe possédant un gradient à l'interface en échangeant le  $Zn^{2+}$  de surface par du  $Cd^{2+}$  [103]. La température de réaction peut être utilisée pour jouer sur l'efficacité de l'échange cationique (plus la température est élevée, plus l'échange est efficace) ou sur la distribution de cations échangés dans le cristal. En effet, à relativement basse température ( $T = 150^{\circ}C$ ), un cœur/coque ZnSe/CdSe est formé, tandis qu'à haute température ( $T = 220^{\circ}C$ ) un gradient est obtenu. Des températures encore plus élevées ( $T > 240^{\circ}C$ ) permettent de produire des alliages  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ .

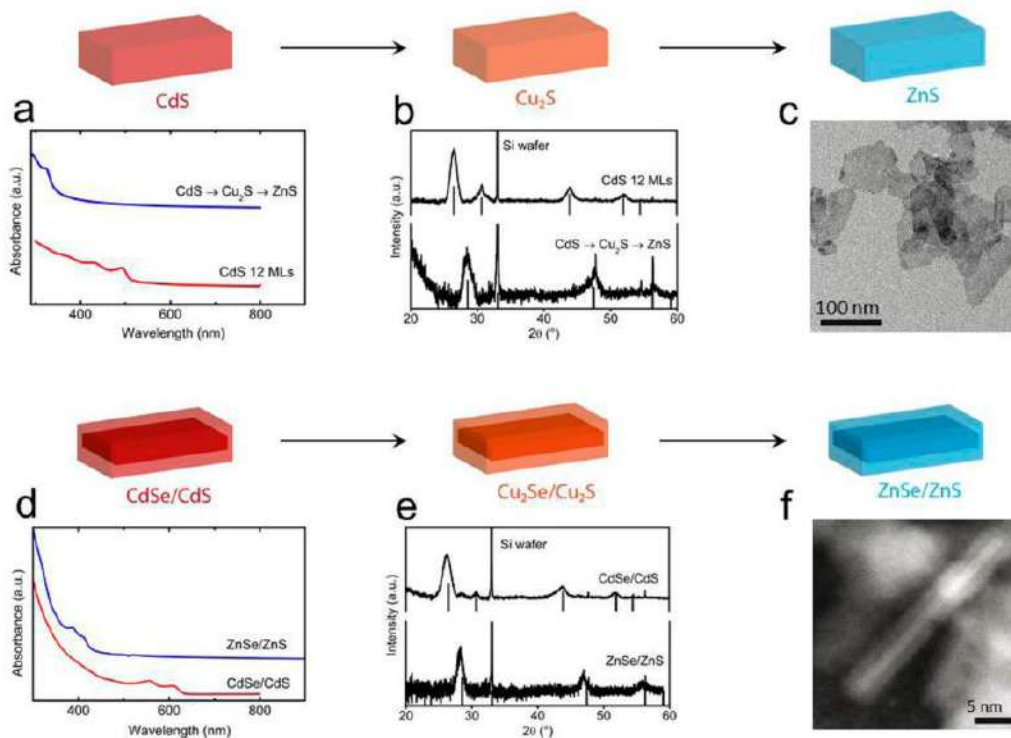
#### 1.2.4. Échange sur des structures bidimensionnelles

De nombreuses publications présentent des échanges cationiques sur des nanocristaux sphériques ou des nanobâtonnets. Cependant, très peu relatent ces échanges sur les nanoplaquettes. Cela est dû au fait que cette géométrie est relativement récente [50]. De plus, leur fine épaisseur (de 1 ou 2 nanomètres) les rend plus sensible à la réorganisation et par conséquent à la non conservation de leur géométrie.

Par exemple, Bouet *et al.* se sont inspirés des travaux du groupe de Manna [97] pour réaliser la synthèse de nanoplaquettes de ZnS et ZnSe/ZnS à partir de nanoplaquettes épaisses de CdS et CdSe/CdS par une étape intermédiaire d'échange au cuivre [104]. La Figure 29 montre les caractérisations des objets obtenus. De la même façon, ils ont rapporté la synthèse de NPLs de PbS et PbSe/PbS. Par l'analyse dispersive en énergie (EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry), ils ont montré que lors de l'échange au cuivre, les ions  $Cu^+$  diffuse uniformément de l'extérieur vers l'intérieur des nanoplaquettes. Peu de temps après, le groupe de Kuno a montré que l'échange cationique du cuivre sur des nanoplaquettes très fines de CdSe de 3 MCs ( $\sim 1.6$  nm d'épaisseur) est possible, tout en conservant la morphologie et la structure cubique [105]. Pour cela, il est nécessaire d'introduire très lentement le précurseur de cuivre.

De plus, des alliages sous forme de nanoplaquettes ont pu être synthétisés à partir d'un échange cationique partiel. En 2014, le groupe de Manna a montré que des nanoplaquettes de CdSeS pouvaient être transformées en un alliage quaternaire de type CdZnSnSeS sans en modifier la morphologie [106].

Pour finir, en contrôlant l'insertion de cations dans la structure, le groupe de Demir a reporté le dopage de nanoplaquettes de CdSe par le cuivre. Ces matériaux sont de bons candidats pour les concentrateurs solaires luminescents (LSCs) car ils ont une section efficace d'absorption et un rendement quantique élevés [107].



**Figure 29** : Échange cationique sur des NPLs de CdS : (a.) spectre d'absorption, (b.) diffraction des rayons X avant et après l'échange et (c.) image de MET des NPLs de ZnS. Échange cationique sur des NPLs de CdSe/CdS : (d.) spectre d'absorption, (e.) diffraction des rayons avant et après échange cationique et (f.) image de MET des NPLs de ZnSe/ZnS. Reproduite de [83].

De nombreuses études prometteuses sont encore à réaliser sur l'échange cationique des structures bidimensionnelles. Les chapitres suivants de ce manuscrit relatent une infime partie des possibilités qu'offre l'échange cationique sur les nanoplaquettes.

Que les nanocristaux soient obtenus par synthèse directe ou par échange cationique, ils présentent tous des propriétés optiques intéressantes et sont prometteurs pour l'optoélectronique. En effet lorsqu'ils sont sous forme de film, il est possible d'effectuer du transport de charges à travers ce réseau de nanoparticules. La partie suivante introduit les propriétés de transport dans un film de nanocristaux semiconducteurs.

### 1.3. Transport dans un réseau de nanoparticules

Ces nanocristaux colloïdaux aux propriétés optiques très intéressantes sont envisagés pour de nombreuses applications. Leur propriété d'émission permet de les utiliser comme marqueurs pour l'imagerie biomédicale [74], luminophores dans des écrans LCD (Liquid Crystal Display) [108] ou pour réaliser des lasers par pompage optique [11]. Quant à leur propriété d'absorption, elle permet de les considérer pour des cellules photovoltaïques ou de la détection dans l'infrarouge [109]–[111].

L'intérêt de réaliser des dispositifs avec des nanocristaux colloïdaux est le faible coût de fabrication. En effet, le dépôt des nanoparticules se fait par des techniques peu coûteuses (dip

coating, spray coating, drop casting) en comparaison de la fabrication de dispositifs composés de semiconducteurs massifs où la croissance du matériau monocristallin se fait sur le substrat. Cependant, des problèmes sont rencontrés pour obtenir un transport efficace dans un réseau de nanocristaux semiconducteurs.

### 1.3.1. Difficultés rencontrées

Comme nous l'avons vu au début de ce manuscrit, les nanocristaux sont synthétisés en solution et sont recouverts de ligands. Lors du dépôt, les particules sont donc séparées d'une distance d'au moins la longueur des ligands ( $\sim 2$  nm). Par conséquent, le transport doit se faire par saut tunnels ou par saut thermiquement activé [112]. La Figure 30a nous illustre ces sauts tunnels. Cependant, les molécules assurant la stabilité colloïdale en milieu apolaire constituent donc une barrière isolante, empêchant ainsi un transfert efficace des porteurs de charge entre nanocristaux et limitant le transport électrique [113]. Nous avons également vu précédemment que les ligands amènent des pièges de surface qui peuvent capter les porteurs de charge et donc diminuer l'efficacité du transport.

La synthèse des NCs étant imparfaite, ils ne possèdent donc pas tous exactement le même nombre d'atomes. Par conséquent, la polydispersité en taille est contraignante pour la conduction des charges dans le réseau de nanoparticules [114]. Les gros objets possédant une énergie plus faible que celles des petits, le transport se fera donc à travers les nanocristaux à petites bandes d'énergie interdite. Cela rend le transport percolatif à travers le film (Figure 30a) [115].

Les méthodes de dépôt actuellement utilisées ne permettent pas d'obtenir un film de nanoparticules ordonnées. Cela favorise la formation de fissures ce qui rallonge le chemin percolatif. Des techniques alternatives permettent l'auto-assemblage de nanoparticules. Ces assemblages se font par évaporation lente du solvant dans lequel les NCs sont en suspension. Cette évaporation doit être suffisamment lente pour permettre aux nanoparticules de s'organiser en structure ordonnée. L'auto-organisation peut également se faire à l'interface entre deux liquides non miscibles.

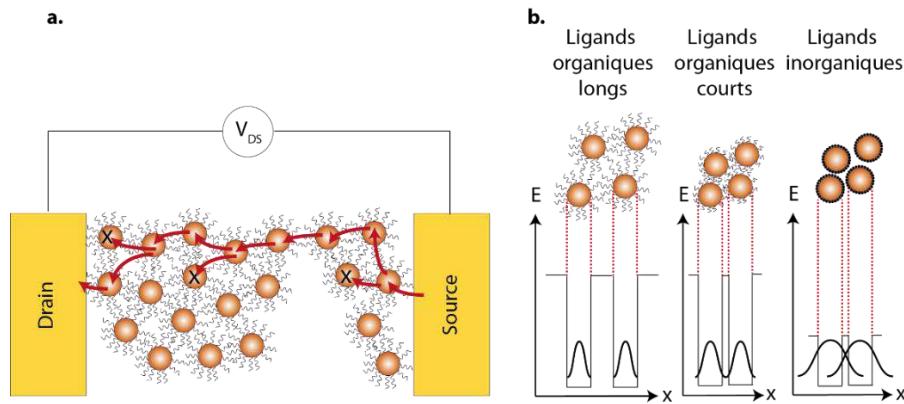
Un moyen d'améliorer les performances des dispositifs est de changer la chimie de surface pour diminuer la hauteur et la largeur de la barrière tunnel.

### 1.3.2. Chimie de surface : barrière pour le saut tunnel

Pour augmenter l'efficacité des propriétés de transport, il faut échanger les ligands de surface qui sont, à la base, de longues chaînes carbonées par de courtes chaînes. La largeur de la barrière tunnel est ainsi diminuée et le saut tunnel facilité [116]. En 2009, le groupe de Talapin a montré qu'il est possible de favoriser d'avantage le transport en échangeant les ligands de surface par de courts ligands ioniques ou métalliques [117]. Cela permet de baisser la hauteur de la barrière tunnel, en plus de diminuer sa longueur (Figure 30b). Ces ligands inorganiques peuvent être de plusieurs natures : ions à base de chalcogénures ( $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$ , ...), d'hydroxyde ( $OH^-$ ) ou d'amines ( $NH_2^-$ ) par exemple [78]. Cela permet une augmentation de la mobilité de  $10^{-6}$   $cm^2/Vs$  à  $1-10^2$   $cm^2/Vs$ .

Pour échanger les ligands de surface, deux techniques sont utilisées :

- Echange en suspension : cette technique consiste à transférer les nanocristaux ayant des ligands inorganiques en surface dans un solvant polaire tel que le N-méthylformamide (NMF), le formamide ou le N, N-diméthylformamide (DMF). La répulsion électrostatique entre les surfaces chargées des nanocristaux donne la stabilité colloïdale [118]. Le protocole d'échange de ligands est le même que dans le procédé de la c-ALD que nous avons vu dans la partie « hétérostructure » [77].
- Echange sur film : les nanocristaux possédant de longues carbonées en surface sont déposés sur le substrat. Celui-ci est ensuite plongé dans une solution contenant les ligands organiques courts ou inorganiques. Après avoir enlevé le surplus de ligands, nous recommençons les étapes de dépôt, échange et rinçage pour obtenir un film d'épaisseur souhaitée. Réaliser plusieurs fois ce cycle permet de combler les fissures créées par la contraction du film due au passage de ligands longs aux ligands courts.



**Figure 30** : (a.) Principe du transport percolatif par sauts, avec une possibilité d'être capté par des pièges de surface (croix sur le schéma). (b.) Évolution de la longueur de séparation et de la hauteur de la barrière tunnel entre deux nanoparticules en fonction des ligands de surface. Adapté de [119].

### 1.3.3. Intérêt des nanocristaux à 2 dimensions pour le transport

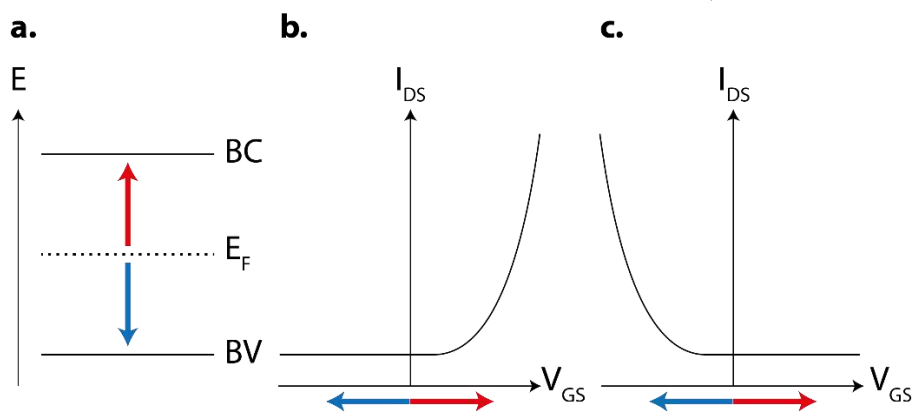
Nous avons vu précédemment que le transport est percolatif en partie à cause de la polydispersité des nanoparticules. L'épaisseur des NPLs étant identique pour toutes les NPLs, cela favorise le transport des porteurs de charge à travers le film de nanocristaux. De plus le saut tunnel étant l'étape limitante dans le transport, diminuer la taille des dispositifs électroniques ou augmenter la taille des nanocristaux sont deux solutions envisageables pour diminuer le nombre de saut et donc augmenter l'efficacité du transport dans un film de nanoparticules. Pour la diminution de la taille des dispositifs, nous sommes limités par la précision de la lithographie pour la fabrication des électrodes. Par conséquent, les nanoplaquettes sont de bons candidats pour augmenter l'efficacité du transport. Par exemple, le groupe de Klinke ont reporté la fabrication d'un dispositif optoélectronique à base d'un unique nanofeuillet de PbS de dimensions latérales de 3  $\mu\text{m}$  synthétisé par voie colloïdale et n'ayant

subi aucun traitement de surface [120], [121]. La géométrie à deux dimensions des nanoplaquettes est donc un avantage pour la diminution des sauts tunnels.

#### 1.3.4. Transistor à effet de champ

Il est connu que la mobilité des porteurs de charge est faible dans un film de nanocristaux. Dans le meilleur des cas, elle est de  $1 \cdot 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  tandis que la mobilité dans du silicium monocristallin est de  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [111], [122]. Par conséquent, un bon moyen pour étudier le transport dans un réseau de nanoplaquettes est le transistor à effet de champ, appelé aussi FET (Field Effect Transistor).

Les transistors sont composés d'un matériau semiconducteur, d'un diélectrique et de trois contacts électriques (drain, source et grille). Des charges peuvent être générées dans le canal du semiconducteur en appliquant une tension  $V_{GS}$  (tension grille-source), tandis que leur circulation est possible en appliquant une tension  $V_{DS}$  (tension drain-source) de part et d'autre du film de nanoplaquettes. Le signe et l'amplitude de  $V_{GS}$  permettent de faire varier le niveau de Fermi du matériau, ce qui contrôle le type et la quantité de porteurs injectés. Plus la tension est élevée, plus le nombre de porteur de charges est élevé. De plus, si la conductance du film augmente sous une tension de grille positive, les porteurs de charge majoritaires sont des électrons et le semiconducteur est de type n. Tandis que si la conductance du film augmente sous une tension de grille négative, les porteurs de charge majoritaires sont des trous et le semiconducteur est de type p. La Figure 31 est une représentation de l'évolution de la conductance en fonction de la tension  $V_{GS}$  appliquée dans le cas d'un matériau de type n et d'un autre de type p. La tension à partir de laquelle la conductance augmente est appelée tension de seuil et est une indication sur la position intrinsèque du niveau de Fermi dans le matériau : dans le cas d'un SC de type n (respectivement p), plus la tension de seuil est faible (resp. élevée), plus le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction (resp. bande de valence).



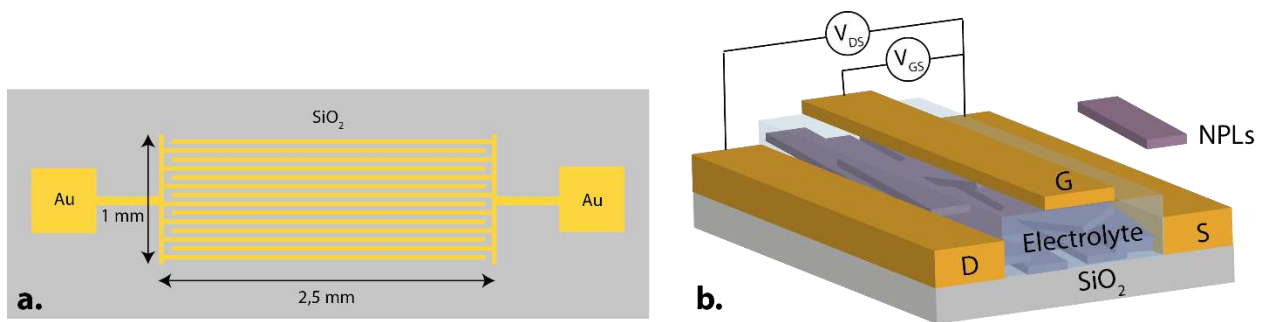
**Figure 31** : (a.) Déplacement du niveau de Fermi en fonction de la tension  $V_{GS}$  appliquée (flèche rouge : tension positive, flèche bleue : tension négative). Courbes de transfert de semiconducteurs dopés (b.) de type n et (c.) de type p. Adapté de [119].

Il existe plusieurs types de transistors à effet de champ, mais nous utilisons ceux ion-gel pour étudier efficacement les propriétés de transport des nanoplaquettes [123], [124]. Les nanocristaux sont déposés sur un substrat isolant et les électrodes utilisées pendant cette thèse sont interdigitées

et séparées de  $20\ \mu\text{m}$  (Figure 32a). Dans ces dispositifs, la couche diélectrique est en contact avec le film de nanocristaux et est sous forme d'électrolyte polymérique (mélange de PEG 6k et d'ions perchlorate de lithium  $\text{LiClO}_4$ ) dont la grille est placée au-dessus (Figure 32b). Cette géométrie de transistor présente plusieurs avantages :

- Injection de grandes densités de charges dans le canal [125]
- Mesures sous air
- Application de faibles tensions ( $< 3\ \text{V}$ ) [123]
- Effet de grille sur film épais

Cependant, le polymère étant visqueux, le temps de réponse de l'effet de champ de ces transistors est lent. Le but est donc d'utiliser le transistor à effet de champ comme sonde des porteurs de charge impliqués dans le transport de films de nanocristaux et non de concurrencer la technologie basée sur le silicium.

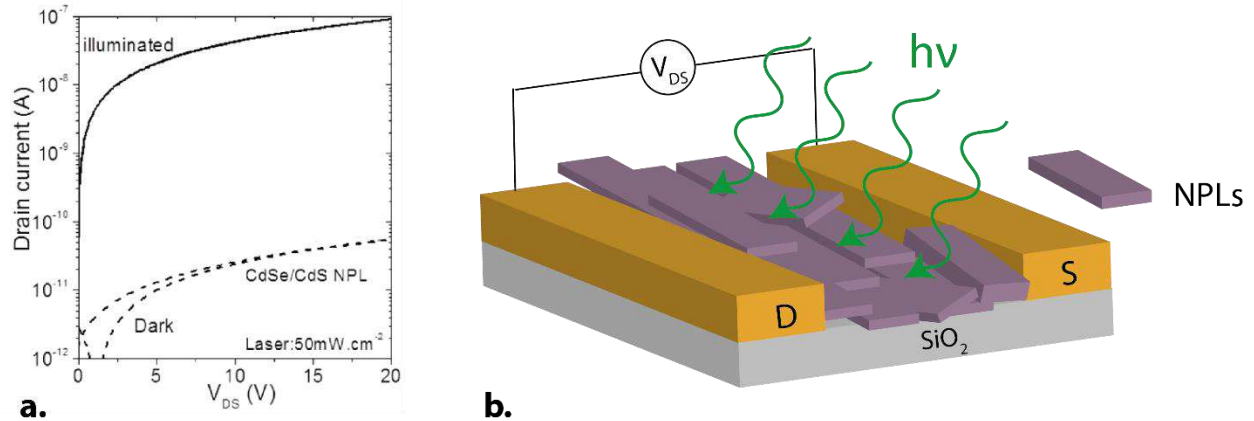


**Figure 32 :** (a.) Représentation d'une électrode interdigitée sur substrat de silice. (b.) Schéma d'un transistor électrolytique.

### 1.3.5. Photoconduction

Afin de réaliser des photodétecteurs allant de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain [126], il faut que les nanoparticules aient une bonne photoconduction. Cela signifie que la conduction des porteurs de charge dans un échantillon est significativement différente sous éclaircissement et dans le noir. Pour étudier la photoconduction, un film de nanocristaux est déposé sur une électrode interdigitée et la conductance est regardée en fonction de la tension  $V_{DS}$  appliqué aux bornes de l'échantillon. Cette mesure est faite dans le noir et sous excitation d'une source électromagnétique. Celle-ci est généralement un laser dont le photon est d'énergie plus élevée que la bande d'énergie interdite de l'échantillon. Par exemple, Lhuillier et al. ont étudié la photoréponse d'un film de nanoplaquettes de CdSe/CdS cœur/coque et ont montré que la conductance sous illumination augmente de plusieurs ordres de grandeur (Figure 33) [2].





**Figure 33 :** (a.) Conductance en fonction de  $V_{DS}$  d'un film de CdSe/CdS dans le noir et sous illumination. (b.) Schéma d'un photodétecteur. Adapté de [2].

Pour réaliser de la photodétection dans l'ultraviolet, le matériau principalement utilisé est l'oxyde de zinc. Les chalcogénures de cadmium et de zinc possédant des propriétés optiques dans le visible sont employés comme matériau composant les photodétecteurs dans cette gamme de longueur d'onde. Pour les photodétecteurs dans l'infrarouge, les technologies actuelles sont à base de monocristaux dont la fabrication est coûteuse. De nombreuses recherches sont consacrées à la synthèse de nanocristaux colloïdaux ayant des propriétés optiques dans l'infrarouge et possédant une bonne photoconduction, c'est-à-dire ayant une grande modulation de courant entre sous et sans éclairage. Cela permettrait de réaliser des photodétecteurs performants à moindre coût [127].

#### 1.4. Nanocristaux colloïdaux pour la détection et l'émission dans l'infrarouge

Depuis 25 ans, de nombreuses recherches se font sur les applications des nanocristaux colloïdaux dans le domaine médical [3], la photodétection [2] et les diodes électroluminescentes [4]. Ces recherches étaient dirigées pendant longtemps sur le domaine du visible. Cependant les nanocristaux colloïdaux sont d'un grand intérêt pour le domaine de l'infrarouge.

##### 1.4.1. Enjeux de l'infrarouge

La gamme de l'infrarouge est de plus en plus exploitée pour l'optoélectronique. En effet, la photodétection permet plusieurs applications suivant les différentes gammes de l'infrarouge. Tout d'abord, le proche infrarouge (0,7  $\mu\text{m}$  à 1  $\mu\text{m}$ ) est utilisé pour des applications dans l'imagerie médicale. Pour des télécommunications à grandes distances, l'infrarouge court (1 à 3  $\mu\text{m}$ ) est quant à lui employé. L'infrarouge moyen (3 à 5  $\mu\text{m}$ ) est associé à l'imagerie thermique à haute température (détection pour les missiles par exemple). Pour finir, l'infrarouge lointain (8 à 12  $\mu\text{m}$ ) est utilisé pour l'imagerie thermique à température ambiante (vision de nuit, thermographie d'un bâtiment).

Les matériaux ayant des propriétés optiques dans l'infrarouge ont d'autres applications que la photodétection. Il est possible de combiner un matériau possédant des propriétés optiques dans le

visible et un autre ayant des propriétés dans l'infrarouge pour réaliser des cellules photovoltaïques. Cette association permet de rentabiliser au maximum le spectre du Soleil [128]. De plus, si ces matériaux possèdent de bonnes propriétés de photoluminescence, ils sont envisagés comme laser pour des applications dans les communications optiques directes [12] ou la détection de particules polluantes dans l'air [129].

Pour toutes ces applications, les technologies actuelles sont composées de semiconducteurs formés par épitaxie, ce qui est onéreux à la fabrication. De plus, les alternatives peu coûteuses telles que les matériaux organiques sont inefficaces dans l'infrarouge. Les nanocristaux colloïdaux sont des candidats de choix pour des applications optoélectroniques dans ce domaine de longueurs d'onde. En effet, les propriétés optiques de ces matériaux sont ajustables de l'UV au THz [109], [126] et ils combinent la robustesse des matériaux inorganiques avec la facilité d'utilisation des matériaux organiques, ce qui rend leur usage peu coûteux. Ainsi, fabriquer des photodétecteurs à base de nanocristaux colloïdaux permettrait, par exemple, de développer et de populariser des voitures autonomes à moindre coût.

#### 1.4.2. Nanoparticules existantes et leurs limites

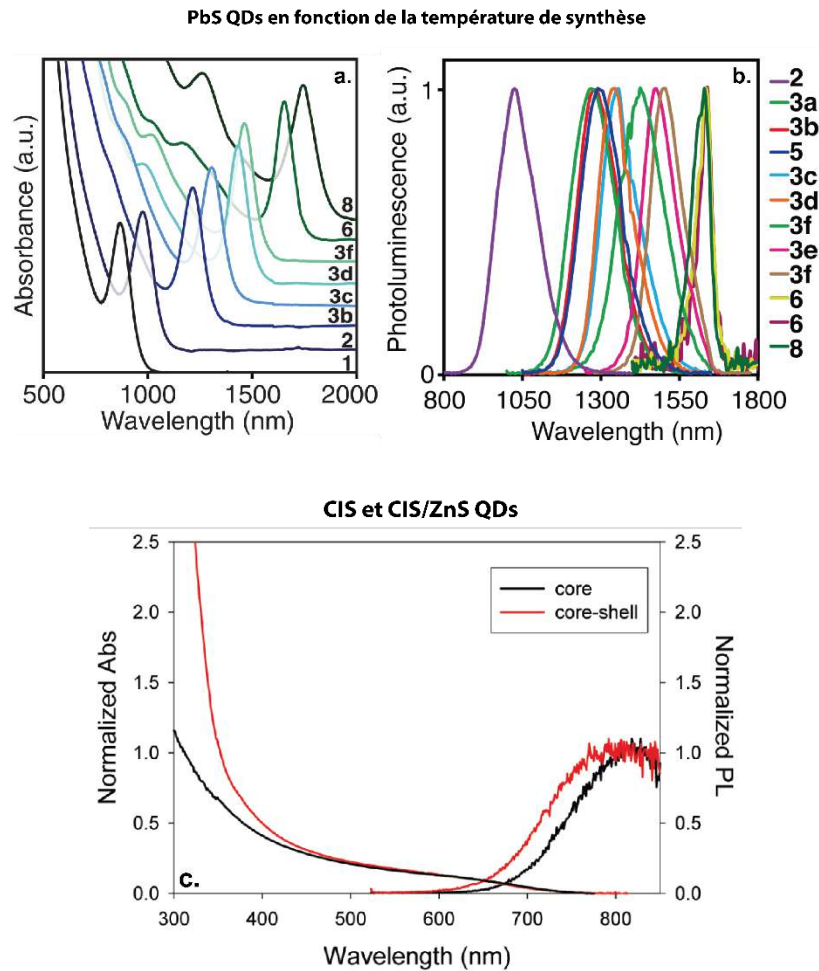
Les synthèses des nanoparticules les mieux contrôlées sont celles de composés de chalcogénures de cadmium. Cependant, les bandes d'énergie interdite des matériaux massifs de CdS, CdSe et CdTe sont respectivement 2,42 eV [130], 1,66 eV [40] et 1,49 eV [131], ce qui ne permet pas de les envisager comme matériau pour le proche-infrarouge. Des matériaux possédant des bandes interdites plus faibles doivent donc être considérés.

Dans le proche infrarouge, les chalcogénures de plomb (PbX avec X = S, Se et Te) et les sulfures d'indium cuivre (CIS) sont des nanoparticules ayant reçu le plus d'attention. PbX est un des matériaux les plus étudiés et sont de bons candidats pour les cellules solaires [127]. Malgré des synthèses permettant une polydispersité en dessous de 5 %, la largeur à mi-hauteur des spectres de photoluminescence est large, plus particulièrement pour les petites particules émettant à 800 nm [13] (Figure 34a et b). Le spectre de fluorescence d'une particule unique de PbS montre une largeur à mi-hauteur de 100 meV, ce qui signifie que le spectre large d'un ensemble de ces particules est intrinsèque au nanocristal [132]. Le groupe de Bawendi ont montré que l'émission de PbS résulte de deux transitions : celle de bord de bande et celle d'états de piège. Cela laisse très peu de marge pour l'amélioration de la synthèse. De plus, pour des longueurs d'ondes très élevées (plus de 5  $\mu\text{m}$ ), ces matériaux sont limités par la bande interdite du matériau massif. Dans le cas des nanocristaux de CIS, en plus d'avoir des propriétés optiques dans le proche-infrarouge, ces particules ont l'avantage d'être faiblement toxiques. Cela permet donc de faire l'imagerie *in vivo*. Cependant, la photoluminescence résulte d'état de piège dépendant, ce qui donne une luminescence extrêmement large [14] (Figure 34c).

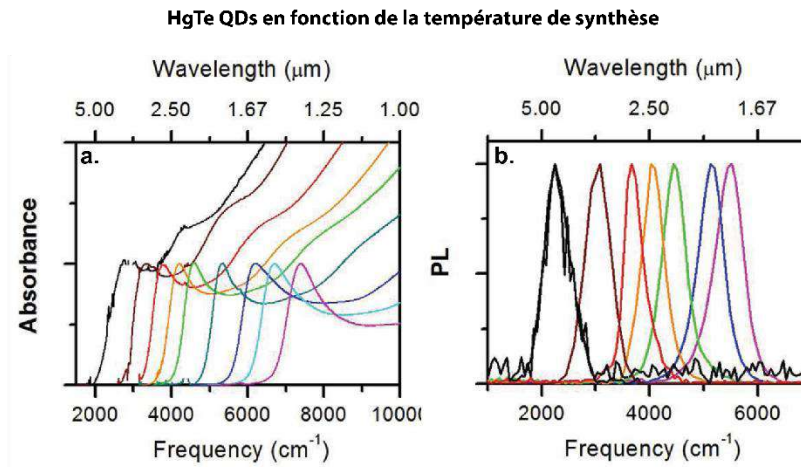
Pour des longueurs d'onde plus grandes que le proche infrarouge, il est nécessaire de synthétiser des matériaux à bande d'énergie interdite plus faible que celles de PbX et CIS. Une première stratégie consiste à utiliser un matériau à bande interdite très faible ou un semi-métal pour obtenir des transitions interbandes dans l'infrarouge. De nombreux progrès ont été réalisés sur des

nanocristaux de chalcogénures de mercure. Par exemple, HgTe est un semi-métal sous forme massive, ce qui signifie que la transition excitonique observée résulte d'un pur effet de confinement quantique. Cependant, la taille et la forme de ces nanocristaux sphériques ne sont pas encore bien contrôlées, ce qui leur confère des propriétés optiques assez larges [133] (Figure 35a et b). La deuxième stratégie opte pour des semiconducteurs dopés à grande bande interdite qui présentent de l'intrabande ou des propriétés plasmoniques dans l'infrarouge moyen et lointain. Certains matériaux tels que HgS [134], HgSe [135], Ag<sub>2</sub>Se [136]... sont auto-dopés.

Pour toutes ces nanoparticules sphériques, le temps de vie de fluorescence est long. Par exemple, les chalcogénures de plomb [137]–[139] et CIS [140] présente des temps de vie de l'ordre de la  $\mu$ s. Pour des applications de laser pulsé, il est nécessaire que le temps de vie soit court (de l'ordre de la ns).



**Figure 34** : Spectres d'absorbance et de photoluminescence pour des QDs de PbS (a. et b.) et CIS/ZnS (c.). Reproduits de [14] et [13].



**Figure 35** : Spectres d'absorbance (a.) et de photoluminescence (b.) pour des QDs de HgTe. Reproduits de [15].

#### 1.4.3. Nanoparticules bidimensionnelles dans l'infrarouge

Rappelons que le développement récent des nanoplaquettes ont permis d'obtenir des nanocristaux possédant des propriétés optiques exceptionnelles pour des chalcogénures de cadmium [50], [7]. En effet, grâce au contrôle à la monocouche près des nanoplaquettes, l'absorbance et la photoluminescence de ces objets ne possèdent pas d'élargissement inhomogène et ont une largeur à mi-hauteur équivalente à l'agitation thermique.

**Par conséquent, combiner un matériau à faible bande interdite ou semi-métal (HgTe par exemple) avec une forme bidimensionnelle permettrait d'améliorer les propriétés optiques dans l'infrarouge.** Il est important de noter que des chalcogénures de plomb à 2 dimensions ont été développés par attachement organisé de nanocristaux [121], [141]. Cependant, la polydispersité de ces nanoparticules rend inhomogène l'épaisseur des nanoplaquettes obtenues. De plus, il a été montré précédemment que pour un composé de CdSe sous forme de plaquette, les temps de vie sont beaucoup plus courts que sous forme sphérique [72], [73]. Par conséquent, réaliser des nanoplaquettes de matériaux à faible bande interdite permettrait d'obtenir des temps de vie courts, ainsi il serait possible de les envisager dans des applications de laser pulsé.

**Par conséquent, l'objectif de ma thèse est de réaliser la synthèse et la caractérisation de nanoplaquettes à base de mercure.** Il est important de noter que nous sommes conscients que les réglementations actuelles tendent à totalement supprimer les éléments toxiques de tous dispositifs. Cependant, il n'a pas encore été montré qu'il est possible de réaliser la synthèse de nanoparticules à base d'éléments non toxiques présentant des propriétés optiques telles que vous pouvez observer dans ce manuscrit.



## **2. CHAPITRE 2 : Homostructure bidimensionnelle à base de mercure**

### **Articles**

- “Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near Infrared Emitters”, *Journal of the American Chemical Society*, 138, pp 10496–10501, 2016 [142].
- “Charge Dynamics and Optoelectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells”, *Nano Letters*, 17, pp 4067–4074, 2017 [143].

### **Communications**

- Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near Infrared Emitters, Journées de la Matière Condensée 2016, Talence, France.
- Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near Infrared Emitters, Material Research Society Winter 2017, Boston, Massachusetts, Etats-Unis.

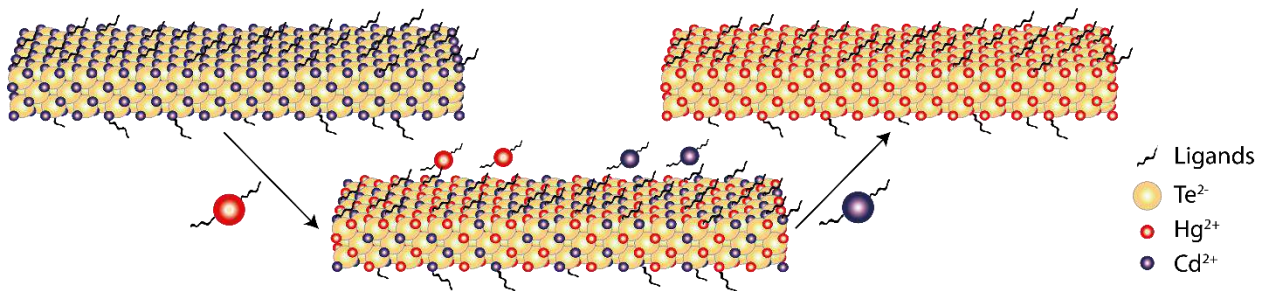
### **Poster**

- Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near Infrared Emitters, Summer School, Bahn Off, Allemagne

Actuellement, les semiconducteurs de chalcogénures de plomb PbX et les semiconducteurs III-V tels que CIS (sulfure de cuivre indium) sont des candidats prometteurs pour la détection et l'émission dans le proche infrarouge. Cependant, la largeur à mi-hauteur de la photoluminescence de ces matériaux est extrêmement large ( $> 100$  nm). Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, des nanoparticules à deux dimensions, appelées nanoplaquettes, ont été récemment développées. Ces nanocristaux de chalcogénures de cadmium fournissent un très grand contrôle des propriétés optiques dans l'UV-visible. Par conséquent, des nanoplaquettes de chalcogénures de mercure sont envisagées comme nanocristaux colloïdaux absorbant et émettant dans le proche infrarouge. Néanmoins, ces matériaux ne peuvent actuellement pas être obtenus par synthèse directe. L'échange cationique apparaît donc comme un procédé alternatif. De ce fait, des nanoplaquettes de CdTe de 3 MCs sont utilisées comme matériaux initiaux et l'échange cationique se fait à l'aide un complexe aminé de mercure. Dans ce chapitre, je vais décrire la synthèse et la caractérisation des nanoplaquettes de HgTe obtenues ainsi que l'influence de paramètres tels que le précurseur de mercure, les ligands de surface et les concentrations en précurseurs et en ligands. J'étudierai également l'échange au mercure sur des nanoplaquettes de CdTe de 2 MCs. De plus, je rapporterai la synthèse de nanoplaquettes de HgSe par échange cationique sur des nanocristaux de CdSe. Dans un dernier temps, nous verrons leurs propriétés électroniques étudiées par Clément Livache, doctorant de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) [143].

## 2.1. Synthèse de nanoplaquettes de HgTe

La synthèse des chalcogénures de mercure est moins étudiée pour des raisons de toxicité et de conditions de synthèse qui sont très différentes des nanocristaux habituellement étudiés. Par exemple, les nanoparticules sphériques de chalcogénures de mercure se font entre 60 et 100 °C et sont très sensibles à la température [15]. Cela est dû à la haute réactivité des précurseurs de mercure. Cette dernière est la cause des difficultés actuellement rencontrées pour réaliser la synthèse directe de nanoplaquettes à base de mercure. Une alternative est d'utiliser l'échange cationique. Nous nous sommes inspirés de divers travaux sur l'échange cationique au mercure sur des nanocristaux sphériques de CdTe [144]–[148] pour le réaliser sur des nanoplaquettes de CdTe de 3 MCs, dont la synthèse est bien connue [58]. Le principe de l'échange cationique au mercure sur les nanoplaquettes de CdTe est représenté sur la Figure 36.



**Figure 36** : Représentation schématique de l'échange cationique de NPLs de CdTe par du mercure.

## 2.1.1. Nanoparticules initiales : nanoplaquettes de CdTe

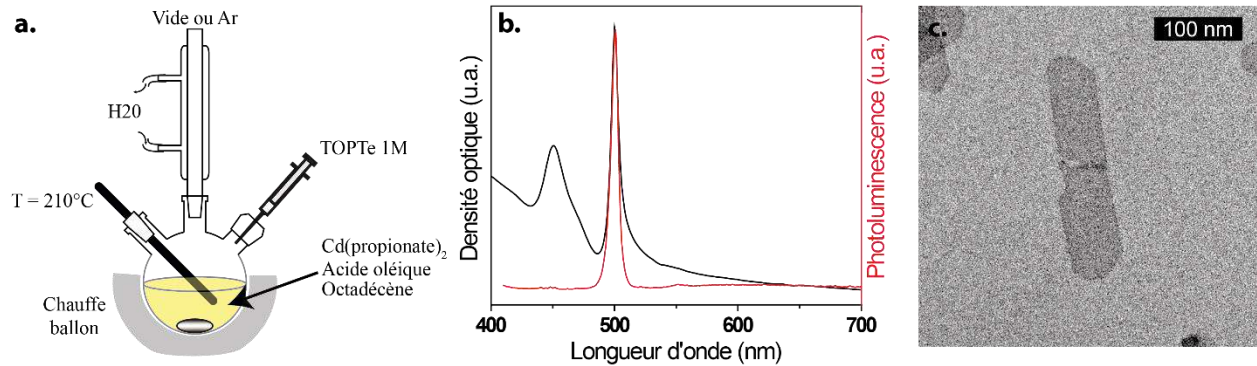
### 2.1.1.1. Synthèse et caractérisations

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour la synthèse de nanocristaux colloïdaux de CdTe avec différentes formes : sphères, bâtonnets et des tubes [149]–[151]. Des synthèses de NCs semiconducteurs de CdTe à deux dimensions ont été également rapportées. Des nanofeuillets de CdTe ont été obtenus par auto-assemblage de nanoparticules de CdTe de forme tétraédrique [152]. Et, plus récemment, la synthèse de nanorubans de CdTe en structure wurtzite a été rapportée par le groupe de Hyeon [153].

Au sein de notre laboratoire, la synthèse de nanoplaquettes de CdTe de structure zinc blende et la modélisation de leurs transitions électroniques ont été présentées par Sandrine Ithurria en 2011 [7]. Cependant, les protocoles de synthèse n'étant pas optimisés, des mélanges de populations de différentes épaisseurs de NPLs étaient obtenus. De plus, le milieu réactionnel contenait des sous-produits tels que des agrégats de CdTe. En 2013, au LPEM, Silvia Pedetti a optimisé pendant son doctorat le protocole de synthèse de NPLs de CdTe monodisperses [58].

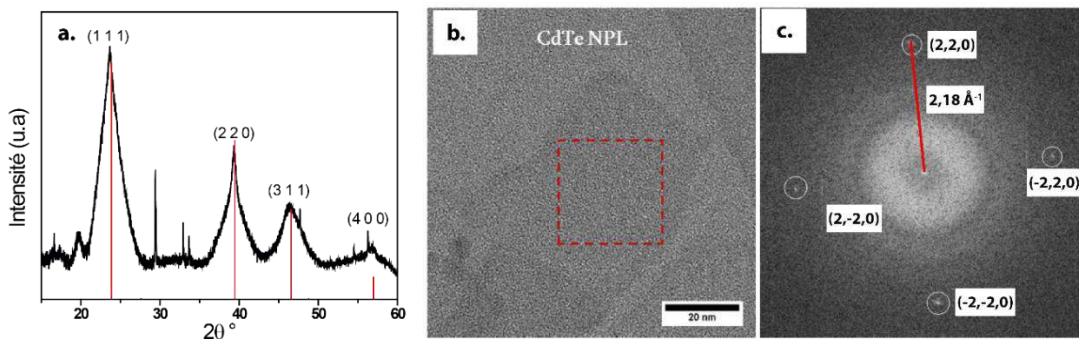
La synthèse optimisée de NPLs de CdTe implique de dégazer un précurseur de cadmium ( $\text{Cd}(\text{prop})_2$ ) et un ligand à longues chaînes carbonées (l'acide oléique) dans un solvant non coordinant tel que l'octadécène (ODE). Sous flux d'argon, le mélange est monté en température (entre 120 °C et 200 °C) et le précurseur de tellurium (TOPTe) est injecté (Figure 37a). Une rapide conversion des précurseurs en monomères est constatée, permettant la nucléation et la croissance par la suite. La température de recuit dépend de la population de NPLs de CdTe désirée. Comme il a été vu dans le chapitre précédent pour la synthèse des NPLs de CdSe, la présence de longue et courte chaînes carbonées, respectivement l'oléate et le propionate dans la synthèse des NPLs de CdTe favorise une croissance anisotrope. À la fin de la réaction, les NPLs sont précipitées à l'aide d'un mélange hexane/éthanol et resuspendues dans l'hexane. En fin de synthèse, un spectre d'absorption et d'émission permettent de constater qu'une seule population de NPLs a été obtenue. La Figure 37b montre une structure excitonique composée de deux pics fins à 500 nm et 449 nm, correspondant respectivement aux transitions trou lourd-électron et trou léger-électron dans le cas de NPLs de CdTe possédant 3 MCs. Les images de MET des NPLs obtenues montrent qu'elles possèdent des dimensions latérales très larges (de l'ordre de la centaine de nanomètres) (Figure 37c). Ces dimensions étant comparables aux longueurs optiques, de la diffusion est observable sur les spectres d'absorbance.





**Figure 37 :** (a.) Montage expérimental pour la synthèse de NPLs de CdTe. (b.) Spectres absorption et d'émission de NPLs de CdTe dont la transition trou lourd-électron est à 500 nm. (c.) Image de MET de NPLs de CdTe de 3 MCs. Adapté de [24].

Les NPLs de CdTe présentent une structure cubique en zinc blende où les axes **a** et **b** sont dirigés selon les dimensions latérales tandis que l'axe **c** est selon l'épaisseur. Ces caractérisations structurales sont montrées sur la Figure 38.

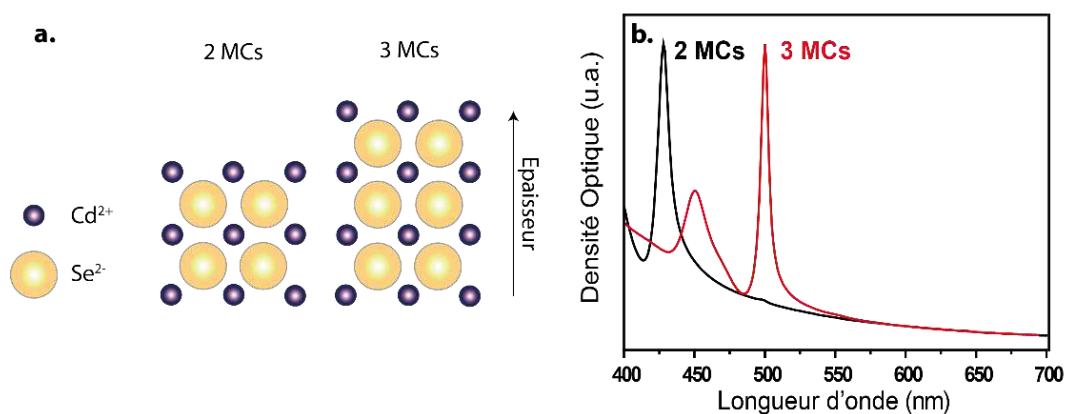


**Figure 38 :** (a.) Diffractogramme des NPLs de CdTe (courbe noire) et les pics théoriques correspondant au semiconducteur massif de CdTe (pics rouges) (code de référence 03-065-8879). (b.) Image de MET à haute résolution d'une NPL de CdTe et (c.) sa FFT sur le carré délimité par le carré rouge. Reproduite de [24].

#### 2.1.1.2. Limite dans l'épaisseur

Le groupe de Norris a montré qu'il est possible théoriquement d'obtenir par synthèse directe des NPLs de CdTe de 2 à 8 MCs [62]. Ils ont déterminé cette limite grâce aux synthèses de NPLs de CdTe réalisées par Ithurria *et al.* [7]. Cependant, synthétiser des populations d'épaisseurs monodisperses est une tâche beaucoup plus délicate. En effet, Pedetti *et al.* ont reporté la synthèse de trois types de populations de NPLs de CdTe : de 2 à 4 MCs. Cependant, la synthèse correspondant aux NPLs de CdTe à 4 MCs donne également, en petite quantité, des populations d'épaisseurs supérieures. Par conséquent, la population pour laquelle les échanges cationiques au mercure seront

optimisés, est celle de NPLs de CdTe à 3 MCs, c'est-à-dire celles qui ont leur 1<sup>er</sup> pic excitonique à 500 nm. Par la suite, l'échange cationique sera testé sur la population la plus fine (Figure 39).



**Figure 39** : (a.) Représentation et (b.) Spectres d'absorption des NPLs de CdTe de 2 MCs (428 nm) et 3 MCs (500 nm).

## 2.1.2. Échange cationique au mercure

### 2.1.2.1. Introduction

L'échange cationique sur des nanocristaux de CdTe avec Hg<sup>2+</sup>, pour former des matériaux Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te à faibles énergies de bande interdite, a été proposé comme un moyen de pousser l'absorption du domaine visible vers celui de l'infrarouge [144]. Cependant, les méthodes proposées ne permettent pas un échange complet, ce qui limite le décalage dans le rouge des propriétés optiques et engendre de l'élargissement inhomogène dû à une inhomogénéité spatiale des ions échangés [148].

Pour réussir l'échange cationique au mercure sur des NPLs fines de CdTe, tout en conservant la forme à deux dimensions, nous devons considérablement ralentir la vitesse de l'échange. Habituellement, les échanges cationiques à l'argent ou au cuivre sont réalisés dans un milieu homogène où les nanoparticules sont en suspension dans du toluène et dans lequel les sels d'argent ou de cuivre, préalablement solubilisés dans le méthanol, sont ajoutés [85], [154]. Dans ces conditions, un rapide échange cationique est observé mais il n'y a aucun contrôle de la vitesse de la réaction, à moins que le sel soit introduit par injection lente [53]. Utiliser cette méthode avec un sel de mercure donne un échange trop rapide et les NPLs se dissolvent ou perdent leur forme bidimensionnelle pour former des nanocristaux « sphériques » difformes. Nous utilisons donc un précurseur encombré pour ralentir la réaction. L'étude plus approfondie de l'impact des ligands sera développée plus tard dans le manuscrit.

### 2.1.2.2. Choix des conditions expérimentales

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'échange cationique peut être expliqué par la théorie HSAB de Pearson dans laquelle les acides mous vont préférentiellement se lier à des bases molles.  $\text{Hg}^{2+}$  est un acide mou comparé à  $\text{Cd}^{2+}$ , et en choisissant un solvant et des ligands adéquats, l'échange du cadmium par le mercure devient favorable. Quand un acide mou tel que  $\text{Hg}^{2+}$  complexé avec une base dure de type amine ou acide carboxylique, est introduit dans une solution de nanocristaux de CdTe, l'échange cationique est favorisé. Par conséquent, notre choix s'est porté sur un sel de  $\text{Hg}^{2+}$  dissous dans des amines à longues chaînes (oleylamine) afin de former un complexe encombré. L'oleylamine a l'avantage de déstabiliser la chimie de surface des nanoparticules, favorisant l'échange cationique. Par ailleurs, le précurseur obtenu est miscible avec une solution de nanoplaquettes de CdTe dans un solvant apolaire tel que l'hexane ou l'octadécène, ce qui forme un mélange homogène. Pour finir, l'acétate de mercure est choisi comme sel de  $\text{Hg}^{2+}$  car l'acétate est une base plus dure que d'autres anions tels que des halogénures.

### 2.1.2.3. Synthèse et caractérisations des nanoplaquettes de HgTe

Des nanoplaquettes de CdTe de 3 MCs sont synthétisées selon la procédure développée par Pedetti *et al.* [58], que nous avons décrite précédemment. Quand les NPLs en suspension dans l'hexane sont mélangées avec l'acétate de mercure ( $\text{Hg}(\text{acétate})_2$ ) dans de l'oleylamine, il se produit un échange cationique dont le temps caractéristique de réaction est une heure. Cette réaction se fait à température ambiante et sous air. Ce processus d'échange est suivi par spectroscopie d'absorption. Sur le spectre d'absorption de la Figure 40a, les NPLs initiales de CdTe présentent deux pics caractéristiques à 450 nm et 500 nm. Pendant l'échange, ces deux pics commencent par disparaître et deux nouveaux pics réapparaissent lentement avec un grand décalage dans le proche infrarouge. Après une heure d'échange, nous observons une stabilisation de la structure excitonique et les pics se situent à 735 nm et 881 nm. Nous attribuons respectivement ces deux pics aux transitions trou léger – électron et trou lourd – électron aux NPLs obtenues après échange cationique.

La densité optique (DO) aux faibles longueurs d'onde nous donne des informations supplémentaires sur l'échange cationique [155]. L'absorbance est définie par la relation suivante :

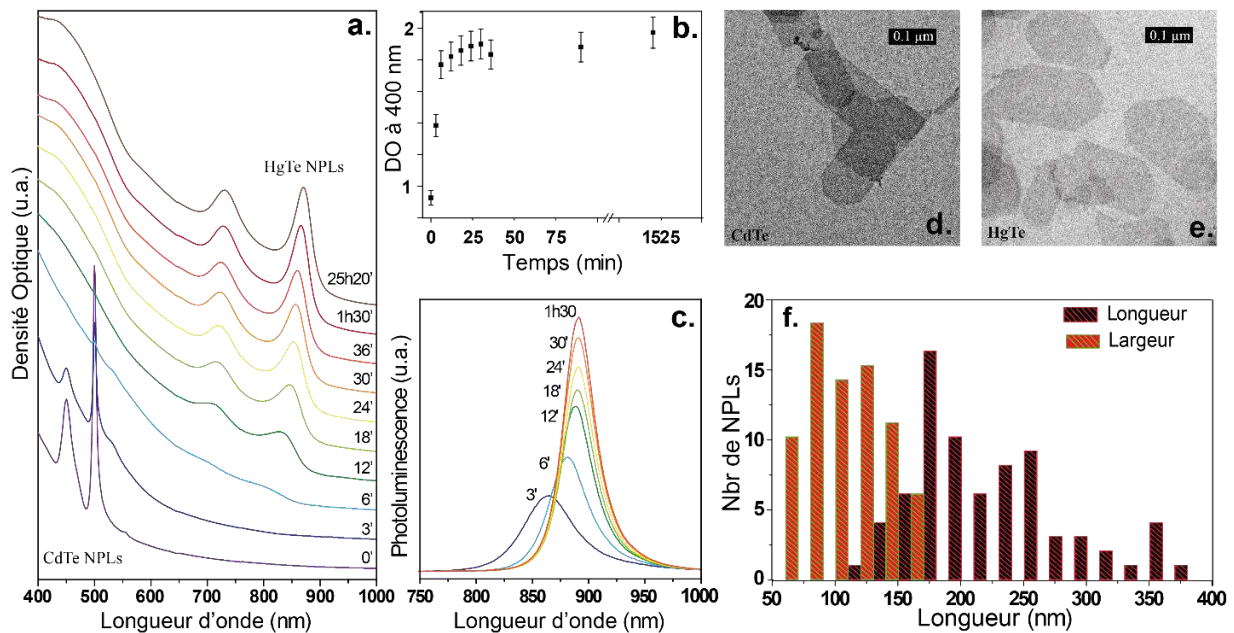
$$A = \varepsilon Cl \quad (15)$$

où C est la concentration en nanoparticules, l la largeur de la cuve et  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire. Ce dernier dépendant de la section efficace d'absorption du matériau et du matériau [156], l'absorbance est donc différente entre CdTe et HgTe. En supposant la concentration en nanoplaquettes constante, l'échange cationique doit donc se voir sur la densité optique aux faibles longueurs d'onde. Cette densité optique à 400 nm est représentée en fonction du temps sur la Figure 40b. Nous observons que la densité optique augmente au cours des dix premières minutes puis se stabilise par un plateau. L'obtention des nouvelles nanoplaquettes se ferait donc en deux temps. Nous supposons que l'augmentation de la densité optique durant les dix premières minutes correspond à l'échange des atomes de Cd par ceux du Hg alors que le plateau suggère que l'échange est suivi par

une étape de cristallisation des nouvelles NPLs de HgTe, ainsi que de réorganisation des ligands à la surface.

L'échange cationique est également suivi par spectroscopie de photoluminescence (Figure 40c). Le suivi cinétique montre un décalage du maximum de l'émission de 865 nm à 890 nm avec une augmentation d'intensité et un affinement du pic. Lorsque le spectre est stabilisé, la largeur à mi-hauteur est de 57 meV ( $< 40$  nm), ce qui équivaut à  $2k_bT$ . Cette largeur à mi-hauteur est tout à fait exceptionnelle dans la gamme du proche infrarouge.

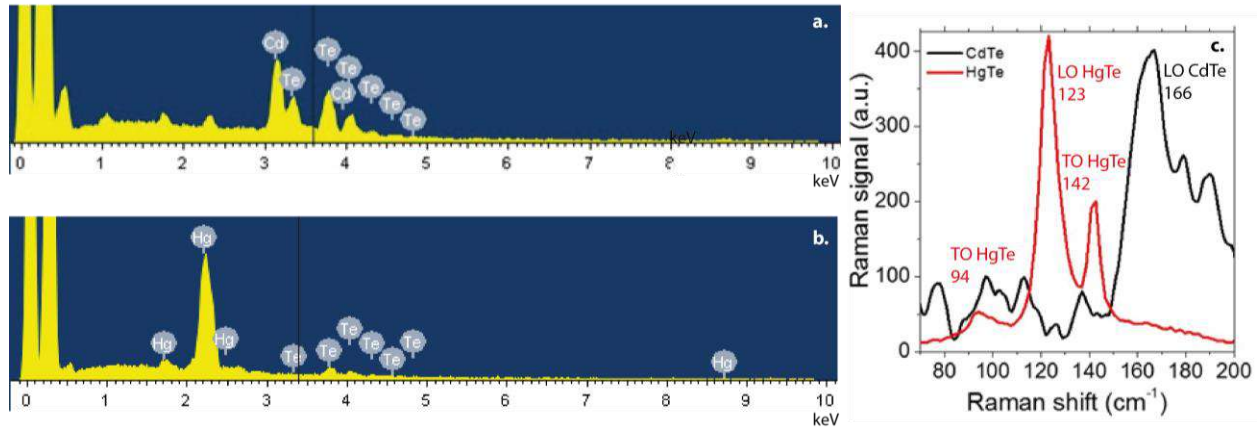
Les images de MET des nanocristaux obtenus révèlent que la morphologie de NPLs est préservée (Figure 40d et e) et elles ont des dimensions de 200 nm de longueur et 100 nm de largeur (Figure 40f).



**Figure 40 :** Suivi cinétique de l'échange cationique par spectroscopie d'absorbance (a.) avec l'évolution de la DO à 400 nm (b.) et par spectroscopie de photoluminescence (c.). Images de MET des NPLs initiales de CdTe 3 MCs (d.) et des NPLs de HgTe 3 MCs (e.). (f.) Histogramme des NPLs de HgTe 3 MCs montrant la longueur (200 nm) et la largeur (100 nm) moyennes.

De l'analyse EDX est réalisée sur un film de NPLs obtenues. Sur la Figure 41b, le spectre d'EDX montre qu'il n'y a plus de traces de cadmium suite à la réaction d'échange. Par conséquent, l'échange cationique au mercure est complet sur les NPLs initiales de CdTe de 3 MCs (Figure 41a).

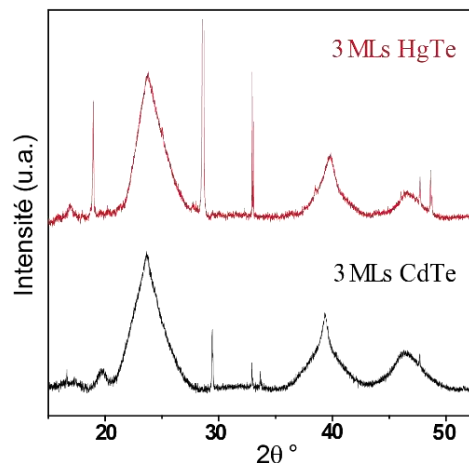
J'ai également utilisé la spectroscopie Raman pour confirmer la transformation complète du matériau (Figure 41c). Initialement, les NPLs de CdTe présentent un pic principal à  $166\text{ cm}^{-1}$ , qui est attribué à un mode longitudinal de phonon optique de CdTe [157], [158]. Après l'échange cationique, ce mode disparaît complètement et nous observons des pics qui sont assignés à HgTe [159]–[161] : à  $94\text{ cm}^{-1}$  (mode  $E_{TO}$  du Te),  $123\text{ cm}^{-1}$  (mode  $A_1$  du Te) et  $142\text{ cm}^{-1}$  (mode  $E_{TO}$  du Te).



**Figure 41** : Spectres EDX d'un film de NPLs de CdTe (a.) et d'un film de NPLs de HgTe (b.). (c.) Comparaison des spectres Raman de films de NPLs de CdTe et de NPLs de HgTe. Illumination par un laser à 532 nm.

L'échange cationique permet d'obtenir des NPLs de HgTe de 3 MCs. Les dimensions des NPLs étant supérieures à 100 nm, elles sont donc plus grandes que le rayon de Bohr de l'exciton dans HgTe, qui est de 40 nm [162]. Par conséquent, le confinement quantique est toujours limité à une unique dimension : l'épaisseur.

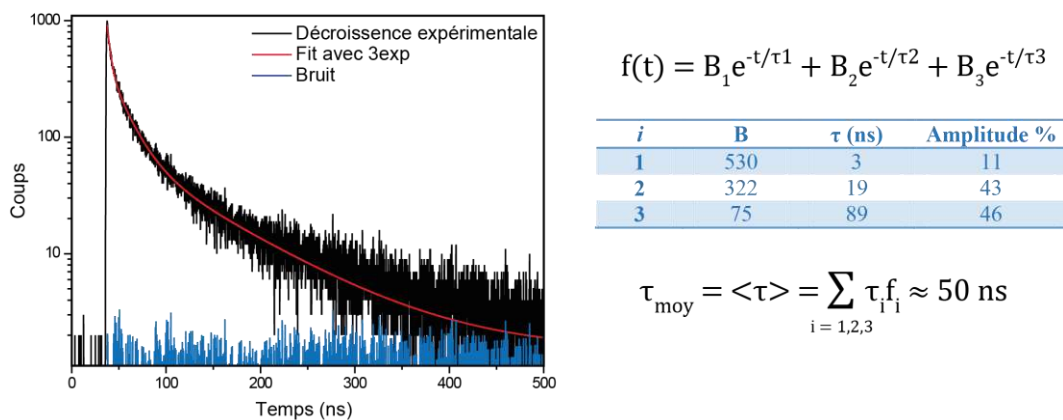
La diffraction des rayons X aux grands angles révèle que ces objets ont conservé la structure cubique de type zinc blende des NPLs initiales (Figure 42). De plus, les paramètres de mailles sont pratiquement identiques à ceux correspondant aux matériaux massifs de CdTe et HgTe ( $a_{\text{CdTe}} = 0,648$  nm et  $a_{\text{HgTe}} = 0.646$  nm) [84]. L'orientation des axes ne peut malheureusement pas être vérifiée car les NPLs se dégradent sous le faisceau du MET.



**Figure 42** : Diffractogramme des NPLs de CdTe et HgTe de 3 MCs.

La Figure 43 nous donne le temps de vie de fluorescence résolue en temps des NPLs de HgTe obtenues. La courbe obtenue est mise en accord avec une triple exponentielle. Malgré leur

monodispersité, les nanoplaquettes montrent une décroissance multiexponentielle de la fluorescence. Cela provient de plusieurs états d'émission présents dans une particule unique ainsi qu'à des transferts vers des niveaux qui peuvent être non radiatifs [66]. Pour les NPLs de HgTe, le temps de vie moyen trouvé est de 50 ns. Ce dernier est beaucoup plus court que ceux des nanoparticules sphériques de chalcogénures de plomb [137]–[139] ou de CIS [140], qui ont des temps de vie de l'ordre de la microseconde. Cela est en accord avec les observations déjà faites sur le temps de vie de luminescence entre des nanoparticules sphériques et des nanoplaquettes de CdSe ayant la même énergie de bande interdite [7]. L'énergie de recombinaison de l'exciton étant plus élevée dans les nanoparticules bidimensionnelles que dans celles sphériques, le temps de vie est plus court. Par ailleurs, en comparant à une référence de vert d'indocyanine (ICG) dans le diméthylsulfoxyde, les NPLs de HgTe présentent un rendement quantique d'environ 10%.



**Figure 43** : Temps de vie de fluorescence résolue en temps des NPLs de HgTe où la courbe est mise en accord par une triple exponentielle.

**J'ai montré qu'il est possible d'obtenir un échange complet au mercure des atomes de cadmium des NPLs de CdTe de 3 MCs, sans dégrader la forme bidimensionnelle. Nous obtenons ainsi des NPLs de HgTe de 3 MCs avec des propriétés optiques exceptionnelles dans le proche infrarouge. Dans de tels matériaux, le confinement est comme dans les NPLs de chalcogénures de cadmium, c'est-à-dire limité à une dimension.**

La partie suivante présente la mise au point des conditions expérimentales et l'influence de différents paramètres sur les propriétés optiques.

#### 2.1.2.4. Optimisation de l'échange cationique

Afin de contrôler au mieux l'échange cationique et de comprendre l'impact de la chimie de surface sur les propriétés optiques, nous avons optimisé ce procédé en faisant varier différents paramètres : les concentrations en précurseur et ligands, le précurseur de mercure, les différents types de ligands et le solvant.



#### 2.1.2.4.1. Variation de la quantité...

##### 2.1.2.4.1.1. ... de précurseur de mercure

Dans un premier temps, je vais présenter l'influence de la quantité de mercure ajoutée sur l'échange cationique.

Pour une même concentration de NPLs de CdTe de 3 MCs suspendues dans l'hexane, j'ai fait varier la concentration en acétate de mercure dans l'oleylamine. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 3. La concentration en cadmium de la solution initiale de NPLs est déterminée à partir d'un calcul décrit en annexe.

<b>Ratio Hg:Cd</b>	<b>10:1</b>	<b>5:1</b>	<b>2:1</b>	<b>1:1</b>
Cd dans les NPLs	0,5 $\mu\text{mol}$	0,5 $\mu\text{mol}$	0,5 $\mu\text{mol}$	0,5 $\mu\text{mol}$
Hg(Ac) <sub>2</sub>	5 $\mu\text{mol}$	2,5 $\mu\text{mol}$	1 $\mu\text{mol}$	0.5 $\mu\text{mol}$
OAm	300 $\mu\text{mol}$ (100 $\mu\text{L}$ )	300 $\mu\text{mol}$ (100 $\mu\text{L}$ )	300 $\mu\text{mol}$ (100 $\mu\text{L}$ )	300 $\mu\text{mol}$ (100 $\mu\text{L}$ )
[Hg] dans l'OAm	0.05 M	0.025 M	0.01 M	0.005 M

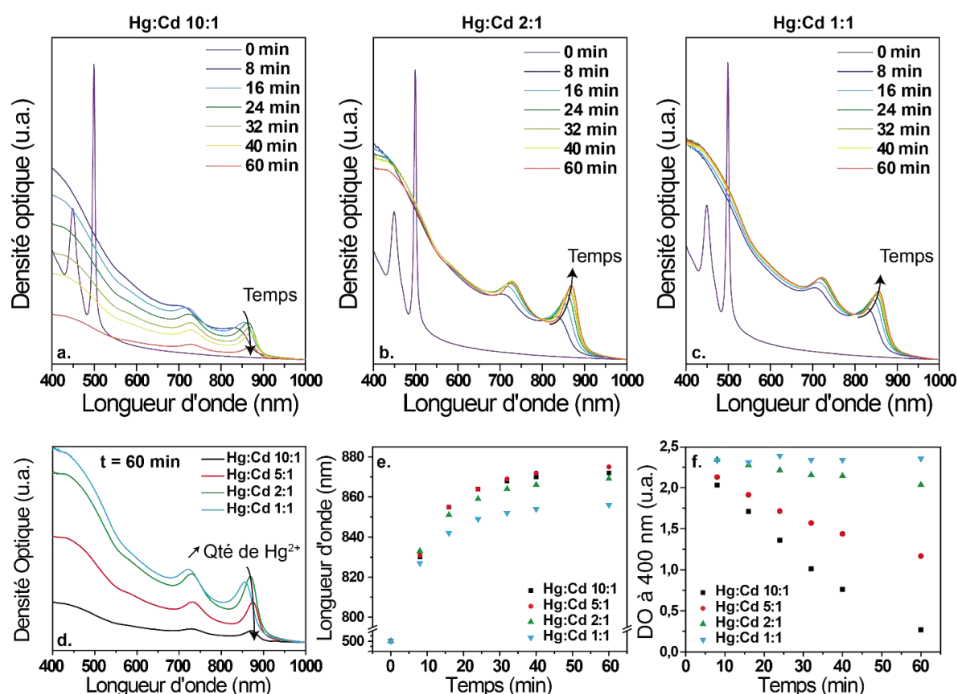
**Tableau 3 :** Conditions expérimentales utilisées pour étudier l'échange cationique en fonction de la quantité en précurseur de mercure.

Le Figure 44a, b et c représente les suivis cinétiques en absorption des échanges cationiques dont les ratios Hg:Cd sont respectivement 10:1, 2:1 et 1:1. Pour ces trois ratios, nous observons l'apparition des structures excitoniques correspondant à HgTe. Lorsque la quantité de mercure est élevée par rapport à celle du cadmium (Figure 44a), nous constatons une diminution rapide de l'intensité de cette structure. Quant aux ratios Hg:Cd 2:1 et 1:1, aucune décroissance n'est observée mais la structure excitonique du ratio Hg:Cd 1:1 ne s'affine pas autant que celle du ratio 2:1. Ces observations sont mises en évidence sur la Figure 44d. Elle rassemble les spectres d'absorption pour chaque ratio Hg:Cd après 60 min d'échange.

La Figure 44e montre l'évolution de la longueur d'onde du 1<sup>er</sup> pic excitonique en fonction du temps pour les différentes quantités de mercure. Nous notons que les longueurs d'onde atteintes pour les ratios Hg:Cd 10:1, 5:1 et 2:1 ne diffèrent que de quelques nanomètres. Le confinement quantique étant très fort dans les NPLs de HgTe, cette différence n'est pas significative. Cependant pour le ratio Hg:Cd 1:1, la longueur d'onde atteinte est plus faible (855 nm). Nous attribuons cette différence au fait qu'il reste du cadmium dans les NPLs. En effet, le groupe de Rogach a montré que la formation d'alliages est favorisée pour de faibles concentrations en mercure [102].

Pour finir, nous avons vu précédemment que la DO à 400 nm est proportionnelle à la quantité de NPLs dans l'échantillon et est un moyen de suivre l'échange cationique. La DO à 400 nm pour chaque ratio Hg:Cd est donc représentée en fonction du temps sur la Figure 44f. Plus la quantité de mercure ajoutée est élevée, plus la densité optique à 400 nm diminue au cours de l'échange

cationique. Cela signifie que lorsque la quantité de mercure est trop élevée, l'échange se fait trop rapidement et les NPLs se dégradent.



**Figure 44** : Spectres d'absorbance pour un ratio Hg:Cd de 10:1 (a.), 2:1 (b.) et 1:1 (c.). (d.) Spectres d'absorbance à t = 60 min pour les différents ratios Hg:Cd utilisés. Évolution de la longueur d'onde du 1<sup>er</sup> pic excitonique (e.) et de la densité optique à 400 nm (f.) en fonction du temps.

**Par conséquent, il est nécessaire de mettre assez de mercure afin de pouvoir échanger tout le cadmium. Cependant, la quantité ne doit pas être trop élevée pour éviter la dégradation des NPLs. Le ratio Hg:Cd le plus approprié est deux cations Hg<sup>2+</sup> pour un cation Cd<sup>2+</sup>.**

#### 2.1.2.4.1.2. ... de ligands

Dans un second temps, je me suis intéressée à l'influence de la quantité de ligands sur l'échange cationique. Pour cela, les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment et j'ai fait varier la concentration de la solution d'acétate de mercure dilué dans l'oleylamine (Tableau 4). Le ratio Hg:Cd est celui optimisé précédemment, c'est-à-dire 2:1.

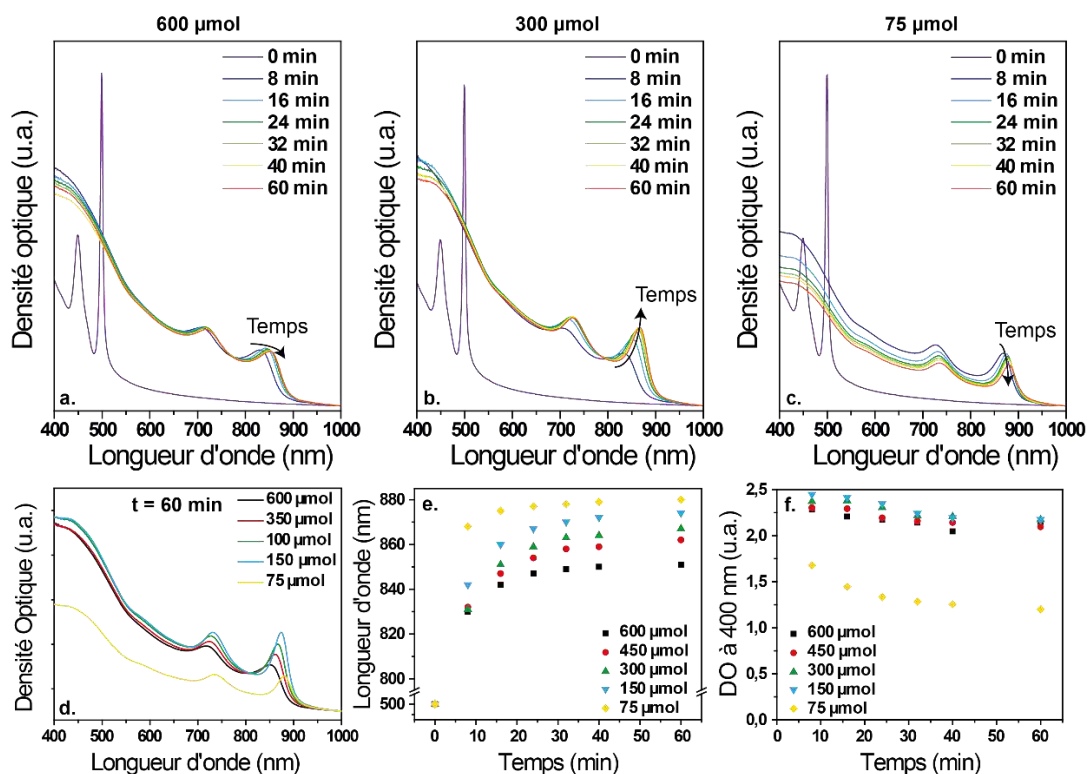
OAm	600 µmol (200 µL)	450 µmol (150 µL)	300 µmol (100 µL)	150 µmol (50 µL)	75 µmol (25 µL)
Cd dans les NPLs	0,5 µmol	0,5 µmol	0,5 µmol	0,5 µmol	0,5 µmol
Hg(Ac) <sub>2</sub>	1 µmol	1 µmol	1 µmol	1 µmol	1 µmol
[Hg] dans l'OAm	0,005 M	0,0075 M	0,01 M	0,02 M	0,04 M

**Tableau 4** : Conditions expérimentales utilisées pour étudier l'échange cationique en fonction de la quantité d'oleylamine.



La Figure 45a, b et c montre les suivis cinétiques en absorption des échanges cationiques pour différentes quantités d'oleylamine. Elles sont respectivement de 600  $\mu\text{mol}$  (200  $\mu\text{L}$ ), 300  $\mu\text{mol}$  (100  $\mu\text{L}$ ) et 75  $\mu\text{mol}$  (25  $\mu\text{L}$ ). La quantité de ligands est toujours en fort excès par rapport à celle de mercure. Pour ces trois quantités différentes d'OAM, la structure électronique correspondant au NPLs de HgTe apparaît. Pour de très grandes quantités de ligands (Figure 45a), la structure excitonique se stabilise rapidement et ne s'affine pas au cours du temps. Tandis que pour des quantités plus faibles (Figure 45c), l'intensité de la structure diminue pendant l'échange. Ces observations sont mises en évidence sur la Figure 45d. Elle rassemble les spectres d'absorption pour chaque quantité de ligands après 60 min d'échange.

Plus la quantité de ligands est élevée, plus la longueur d'onde atteinte est petite. Par conséquent, nous pouvons supposer que la diffusion du précurseur est limitée en présence d'un très fort excès d'oleylamine. La Figure 45e souligne cette limitation. La Figure 45f représente la densité optique à 400 nm en fonction du temps. Pour les quantités de ligands suivantes : 600  $\mu\text{mol}$ , 450  $\mu\text{mol}$ , 300  $\mu\text{mol}$  et 150  $\mu\text{mol}$ , la densité optique ne diminue pas pendant l'échange cationique. Pour 75  $\mu\text{mol}$ , elle diminue au fur et à mesure de la réaction. Par conséquent, pour des quantités de ligands trop faibles, l'échange cationique se fait trop rapidement et la dégradation des NPLs est observée.



**Figure 45** : Spectres d'absorbance pour une quantité d'OAM de 600  $\mu\text{mol}$  (200  $\mu\text{mL}$ ) (a.), 300  $\mu\text{mol}$  (100  $\mu\text{L}$ ) (b.) et 75  $\mu\text{mol}$  (25  $\mu\text{L}$ ) (c.). (d.) Spectres d'absorbance à  $t = 60$  min pour les différentes quantités de matières d'OAM utilisées. Évolution de la longueur d'onde du 1<sup>er</sup> pic excitonique (e.) et de la densité optique à 400 nm (f.) en fonction du temps.

**Il est donc nécessaire d'ajouter une quantité suffisante de ligands pour ralentir l'échange et ainsi éviter la dégradation des NPLs. Cependant, une quantité trop élevée de ligands limite la réaction d'échange. La quantité d'oleylamine optimale est de 300  $\mu\text{mol}$  (100  $\mu\text{L}$ ).**

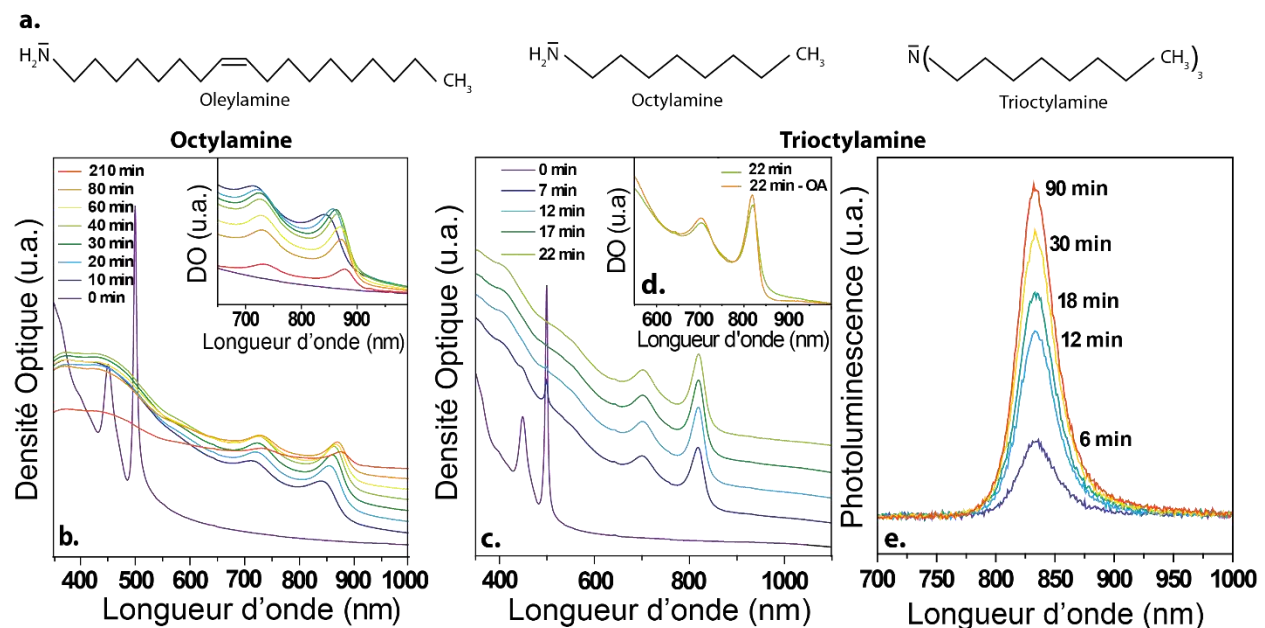
#### 2.1.2.4.1. Différents ligands

Dans cette partie, je décris l'étude de l'impact de la nature des ligands/solvants dans lesquels l'acétate de mercure est dissout avant son injection dans la solution de NPLs de CdTe. Pour passiver la surface des NPLs, il doit y avoir un élément chargé négativement pour tout cadmium de surface. Cela peut venir de ligands longs tels que des oléates ou de ligands courts tels que des acétates ou des halogénures. Ayant une petite taille, ces derniers ne suffisent pas à stabiliser les NPLs dans un solvant apolaire. Un co-ligand peut être utilisé pour obtenir une stabilité colloïdale. Dans notre cas, le co-ligand sera le solvant du sel de mercure (ex : oleylamine). Dans la suite du manuscrit, j'utiliserai la syntaxe HgTe-ligands ou HgTe-ligands/co-ligands pour désigner les NPLs de HgTe possédant une certaine chimie de surface. Par exemple, pour désigner les NPLs de HgTe dont les ligands sont de l'acétate et les co-ligands l'oleylamine, j'écrirai : HgTe-Ac/OAm.

Tout d'abord, afin de montrer l'intérêt d'un précurseur de mercure encombré, j'ai utilisé l'octylamine qui est une amine primaire possédant une chaîne plus courte ( $C_8$ ) que celle de l'oleylamine ( $C_{18}$ ) (Figure 46a). La Figure 46b montre le suivi cinétique en absorption de l'échange cationique obtenu après ajout du précurseur de mercure solubilisé dans l'octylamine. Nous observons l'apparition de la structure excitonique correspondant aux NPLs de HgTe et une rapide décroissance de son intensité. Cela est dû à la dégradation des NPLs de HgTe obtenues. Les ligands octylamine étant plus courts que l'oleylamine, l'acétate de mercure est moins encombré et réagit donc plus vite. Il est donc nécessaire que le précurseur soit assez encombré pour ralentir suffisamment l'échange cationique afin de conserver la morphologie de nanoplaquette.

J'ai également réalisé l'échange cationique en dissolvant le sel de mercure dans la trioctylamine (Figure 46a). Ce ligand possède des chaînes plus courtes ( $C_8$ ) que l'oleylamine mais c'est une amine tertiaire. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption (Figure 46c) et de photoluminescence (Figure 46e). En comparaison de l'échange cationique avec l'oleylamine, l'évolution du spectre d'absorbance montre que l'échange est plus rapide et que la structure excitonique est décalée vers les hautes énergies. En effet à la fin de l'échange cationique, le premier pic excitonique se situe à 820 nm. Quant à la photoluminescence, le maximum d'émission est situé à 828 nm. Par ailleurs lors de l'échange, nous observons que les NPLs ne sont pas stables en solution. La trioctylamine étant volumineuse, elle ne permet pas de stabiliser les NPLs de HgTe-Ac en solution. Afin de retrouver une stabilité colloïdale, j'ajoute de l'acide oléique à la fin de l'échange cationique induisant un échange partiel ou complet des acétates par des carboxylates à plus longues chaînes (Figure 46d). La chimie de surface de ces NPLs est donc composée de carboxylates (mélange acétates/oléates). Pour assurer la neutralité de l'ensemble, il y a un carboxylate par cadmium de surface. Pour désigner ces NPLs de HgTe obtenue, j'écrirai HgTe-Carb.

Le matériau massif de HgTe est un semi-métal, ce qui signifie que l'énergie de la bande interdite dans les nanocristaux de HgTe résulte entièrement du confinement quantique [155]. Ce confinement est si fort que la chimie de surface peut être utilisée pour faire varier la longueur effective de délocalisation des fonctions d'onde. Le choix du ligand affecte donc les propriétés optiques. Lorsque nous ajoutons de l'acide oléique pour stabiliser les NPLs dans le cas de l'échange avec la trioctylamine, la structure excitonique ne s'en trouve pas modifiée (Figure 46d). Cela signifie donc que la trioctylamine n'interagit pas avec la surface des NPLs. De plus, le fait que les oléates et les acétates se lient aux NPLs grâce à leur fonction carboxylate et qu'il n'y ait pas de modification des propriétés optiques après ajout de l'acide oléique, suggère que les NPLs ont en surface des acétates pendant l'échange cationique. Dans le cas de l'échange avec l'acétate de mercure dans l'oleylamine, la longueur d'onde est décalée vers le rouge. Bien que les NPLs soient liées à une fonction carboxylate, le fait que l'acétate soit stabilisé par l'oleylamine suffit à décaler les propriétés spectrales. Pour désigner ces NPLs de HgTe obtenue, j'écrirai HgTe-Ac/OAm.



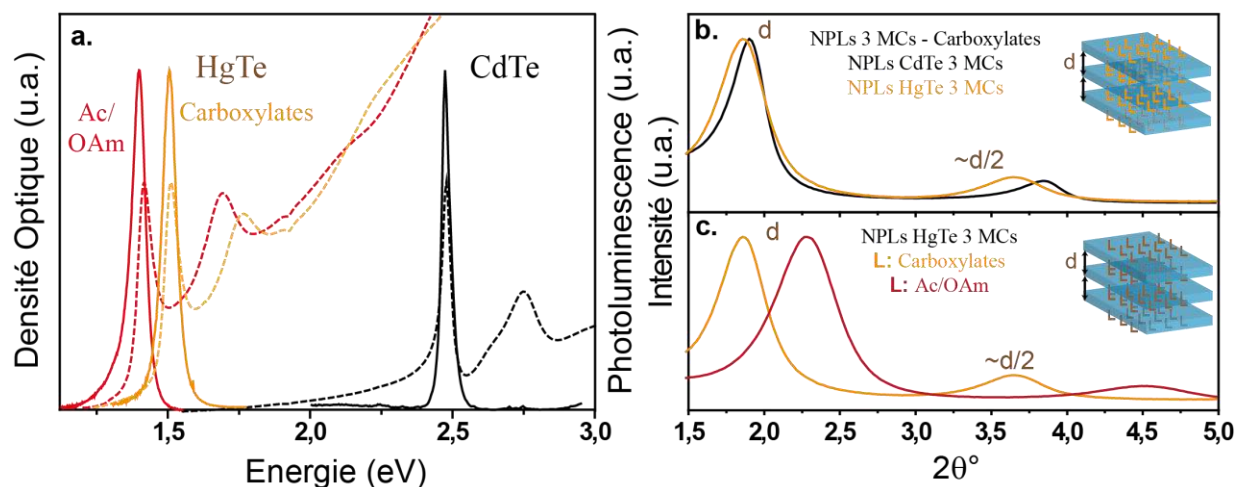
**Figure 46 :** (a.) Représentation des différents ligands amines utilisés. Spectres d'absorbance pour des échanges où le sel de mercure est solubilisé dans l'octylamine (b.) et dans la trioctylamine (c.). (d.) Spectres d'absorbance avant et après ajout d'acide oléique pour l'échange cationique utilisant la trioctylamine. (e.) Spectre de photoluminescence pour l'échange cationique avec la trioctylamine.

Sur la Figure 47a, nous remarquons les propriétés optiques exceptionnelles des NPLs de HgTe de 3 MCs. La largeur à mi-hauteur est de 57 meV ( $< 40$  nm) pour une émission à 890 nm (1,40 eV) dans le cas de l'oleylamine et une émission à 828 nm pour l'acide oléique (1,48 eV). Pour des longueurs d'onde similaires, les nanoparticules sphériques de PbS monodisperses ont une largeur à mi-hauteur deux fois supérieure à celle observée pour les NPLs de HgTe. En 2016, le groupe de Bawendi a rapporté que de l'importante largeur à mi-hauteur de l'émission dans les nanocristaux de PbS est due à des états de pièges [163]. En 2018, n'excluant l'effet de ces états de pièges, le groupe

de Wood a démontré que le couplage électron-phonon peut expliquer cette largeur à mi-hauteur élevée de la photoluminescence dans les nanocristaux de chalcogénures de plomb [164].

La DRX aux petits angles m'a permis de comparer la distance interparticulaire pour des NPLs possédant des ligands différents à la surface. Dans un premier temps, j'ai comparé les NPLs initiales de CdTe et les NPLs de HgTe ayant la même chimie de surface, c'est-à-dire des oléates/acétates. Les diffractogrammes correspondants sont représentés sur la Figure 47b. L'angle de  $1,901^\circ$  pour les NPLs de CdTe-Carb (resp.  $1,857^\circ$  pour HgTe-Carb) correspond à une distance interparticulaire de 4,64 nm (resp. 4,75 nm). Dans un second temps, j'ai mesuré les diffractogrammes des NPLs de HgTe de chimie de surface différentes : HgTe-Carb et HgTe-Ac/OAm (Figure 47c). L'angle de  $1,857^\circ$  pour les NPLs de HgTe-Carb (resp.  $2,282^\circ$  pour HgTe-Ac/OAm) correspond à une distance interparticulaire de 4,75 nm (resp. 3,87 nm).

Dans le cas CdTe-Carb et HgTe-Carb, la DRX aux petits angles montre une distance interparticulaire similaire. La différence est moins de  $1 \text{ \AA}$ , ce qui est plus petit que l'épaisseur d'une monocouche ( $3,2 \text{ \AA}$ ). Les NPLs de CdTe et HgTe ayant la même épaisseur, il est cohérent que la distance interparticulaire soit très proche pour une même chimie de surface. Les diffractogrammes des NPLs de HgTe-Carb et HgTe-Ac/OAm montre une différence de distance interparticulaire de 1 nm. L'épaisseur étant identique, cette différence est donc attribuée à la nature différente des ligands, ce qui modifie leurs interpénétrations. Par ailleurs, l'oleylamine n'est que co-ligands des acétates de surface qui sont présents pour contrebalancer la charge des NPLs. Ainsi nous pouvons supposer qu'il n'y a peut-être pas un ligand oleylamine par mercure de surface alors que cela doit être le cas pour les oléates. La densité de ligands oleylamine est donc probablement plus faible que celle des oléates favorisant l'interpénétration des ligands.

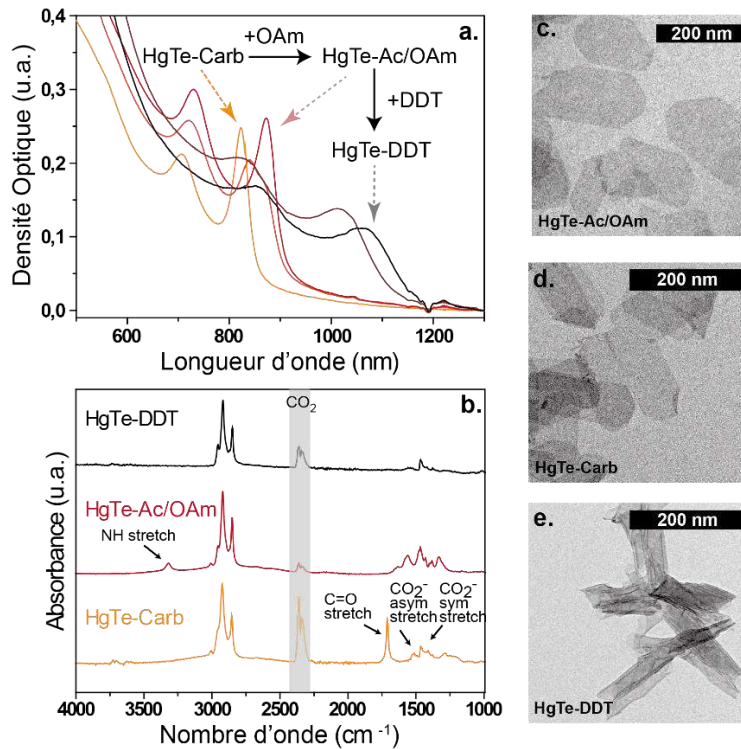


**Figure 47 :** (a.) Spectres d'absorption (courbes en pointillé) et d'émission (traits pleins) des NPLs de CdTe initiales (noire) ainsi que celles de HgTe qui sont recouvertes d'Ac/OAm (rouge) et de carboxylates (jaune). (b.) DRX aux bas angles des NPLs de CdTe-Carb initiales (noire) et HgTe-Carb (orange). (c.) DRX aux bas angles des NPLs de HgTe-Carb (orange) et HgTe-Ac/OAm (rouge).

Par la suite, j'ai étudié l'échange de ligands après l'échange cationique. Pour cela, je suis partie de NPLs de HgTe obtenues après échange cationique dans la trioctylamine. De l'acide oléique a été ajouté afin de stabiliser la suspension. Lorsque l'oleylamine est ajoutée, un décalage de la structure excitonique vers le rouge est observé. Sur la Figure 48a, le 1<sup>er</sup> pic excitonique passe ainsi de 820 nm à 880 nm (de la courbe jaune vers la courbe rouge). Malgré la présence des oléates en surface, l'oleylamine semble se comporter en co-ligand à la surface des NPLs. L'oleylamine atteignant la surface des NPLs, nous pouvons supposer que les carboxylates de surface sont un mélange acétate/oléate où les acétates sont majoritaires par rapport aux oléates. Par la suite, le dodécane-thiol est ajouté à cette solution de NPLs. Un décalage vers des longueurs d'onde plus rouge (1075 nm) est constaté (Figure 48a). Cela signifie donc que l'énergie de la bande interdite est plus faible. La forte interaction mercure-thiol favorise la délocalisation des fonctions d'onde dans les ligands [165].

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser le changement de la chimie de surface quand l'acide oléique, l'oleylamine et le dodécane-thiol sont ajoutés chacun leur tour (Figure 48b). Le spectre correspondant aux NPLs de HgTe-Carb présente le pic caractéristique de C=O à 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Ce pic n'est plus présent sur les NPLs de HgTe-Ac/OAm, mais le pic correspondant à l'élongation N-H est visible à 3320  $\text{cm}^{-1}$ . Pour finir, aucun de ces deux pics n'est observable sur le spectre des NPLs de HgTe-DDT. La spectroscopie infrarouge nous confirme donc que la chimie de surface sur les NPLs change après ajout de ligands différents. Après ajout de l'oleylamine, nous avons supposé qu'il se comporte comme un co-ligand sur les acétates de surface. Or, le pic vers 1700  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de C=O n'est pas observé. Cela peut être dû à un amortissement de cette vibration à cause de la présence des oleylamines à la surface. Afin de mieux connaître la chimie de surface, il serait nécessaire de réaliser de la résonance magnétique nucléaire solide sur les NPLs.

Par ailleurs, la Figure 48c, d et e montre les images de MET des NPLs de HgTe avec les différents ligands en surface. Nous remarquons que les NPLs HgTe-Carb et HgTe-Ac/OAm sont planes tandis que celle de HgTe-DDT sont enroulées. Le groupe de Sakoda a récemment reporté que les NPLs de CdTe fines s'enroulent spontanément lorsque les ligands carboxylates sont remplacés par des thiols [166]. La couche de CdS formée à la surface des NPLs possède un paramètre de maille différent de CdTe ( $\approx 11\%$ ), créant des contraintes dans le matériau. L'enroulement des NPLs est ainsi favorisé.



**Figure 48 :** (a.) Spectres d'absorbance pendant l'échange de ligands: les oléates (jaune) de surface sont remplacés par l'oleylamine (rouge), puis par le dodecanethiol (noire) sur des NPLs de HgTe. Les espèces intermédiaires sont en orange et marron. (b.) Spectres infrarouge des NPLs de HgTe avec les différents ligands de surface. Images de MET des NPLs ayant à la surface : l'oleylamine (c.), l'oléate (d.) et le dodecanethiol (e.).

**Nous pouvons conclure que la chimie de surface des NPLs de HgTe de 3MCs influence leurs propriétés optiques. L'énergie de bande interdite dans ces nanoparticules résulte uniquement d'un très fort confinement quantique (1,4 eV). De surcroît, la masse effective du trou étant faible [167], les fonctions d'onde ont tendance à se délocaliser dans les ligands. Par conséquent, la chimie de surface induit une dépendance sur la structure excitonique.**

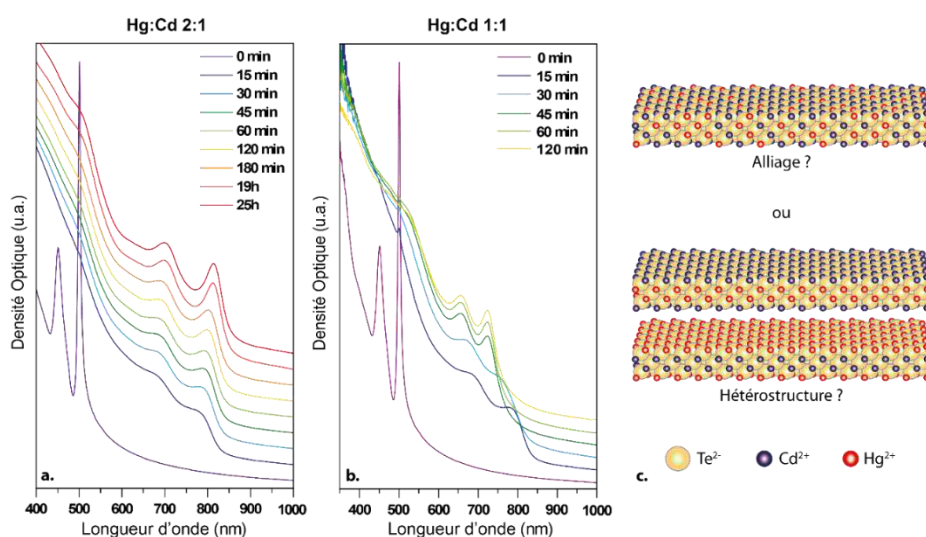
Nous venons de voir que la chimie de surface a un impact sur les propriétés optiques. De plus, l'acétate du précurseur de mercure semble également se lier à la surface des NPLs. Changer l'anion du précurseur de mercure modifie-t-il les propriétés optiques ? De plus, impacte-t-il la réactivité de l'échange cationique ?

#### 2.1.2.4.2. Différents précurseurs

Dans cette partie, je vais étudier l'influence de l'anion du précurseur de mercure sur la structure excitonique des NPLs obtenues après échange cationique avec des ligands de type oleylamine.

Dans un premier temps, nous avons remplacé l'acétate de mercure par le benzoate de mercure ( $\text{Hg}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ ). L'échange cationique se fait dans les conditions suivantes : les NPLs de CdTe sont suspendues dans l'hexane et 100  $\mu\text{L}$  d'une solution de précurseur de mercure dans l'oleylamine (0,01 M) est ajouté. Cela correspond à un ratio Hg:Cd de 2:1 et a une quantité d'oleylamine de 300  $\mu\text{mol}$ . La Figure 49a représente le suivi cinétique de la réaction par spectroscopie d'absorption. Comme pour l'acétate de mercure, les pics caractéristiques des NPLs de CdTe initiales disparaissent pour réapparaître dans le proche infrarouge. Lorsque la structure est stabilisée, le 1<sup>er</sup> pic excitonique se trouve à 815 nm. Possédant un carboxylate, le benzoate se lie à la surface de la NPL de la même façon que l'acétate. Cependant, le groupe benzène étant volumineux, nous supposons qu'il empêche l'accès de l'oleylamine aux fonctions carboxylates présents à la surface. Par conséquent, les pics excitoniques obtenus ont des valeurs très proches de celles obtenues avec l'acétate de mercure dans la trioctylamine qui, rappelons-le, n'intervient pas dans la chimie de surface.

Dans les mêmes conditions expérimentales, nous divisons par 2 la concentration de précurseur de mercure dans l'oleylamine. Cela signifie que le ratio Hg:Cd ajouté est 1:1. Lorsque l'échange se réalise, nous pouvons constater que la structure excitonique apparaissant vers 780 nm se décale vers les longueurs d'onde plus petites (Figure 49b). Le 1<sup>er</sup> pic excitonique se stabilise à 710 nm. Ces résultats sont reproductibles et nous pensons qu'une hétérostructure ou un alliage s'est formé lors de cet échange. Cependant, il nous est difficile de vérifier si les NPLs obtenues sont des alliages ou des cœur/couronnes (Figure 49c). Seule une cartographie EDX réalisée sur des images de MET à haute résolution nous permettrait de vérifier. Pour cela il est nécessaire que les NPLs soient sur la tranche. Cela est d'autant plus compliqué dans le cas des NPLs étudiées car elles possèdent de larges dimensions latérales.

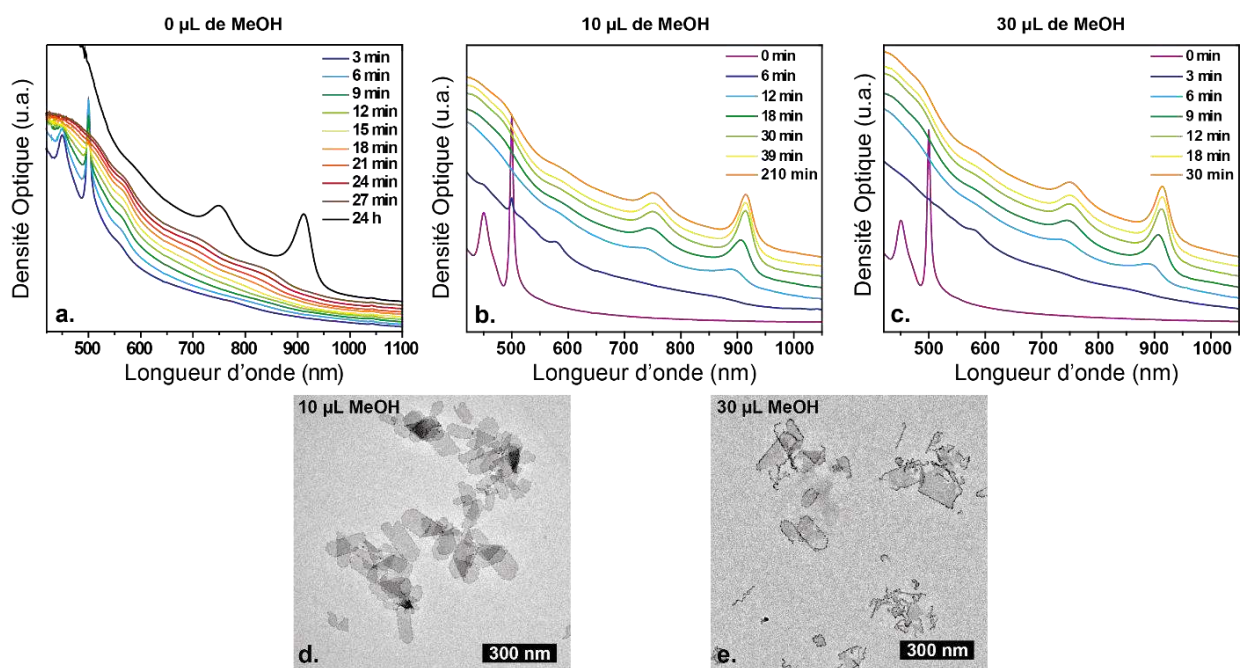


**Figure 49** : Spectres d'absorbance de l'échange cationique en utilisant du benzoate de mercure comme précurseur avec des ratios Hg:Cd de 2:1 (a.) et 1:1 (b.). (c.) Schéma représentatif des NPLs potentiellement obtenues pour la structure intermédiaire obtenue avec le ratio Hg:Cd de 1:1.



Dans un second temps, nous avons utilisé du chlorure de mercure  $\text{HgCl}_2$ . En étant dans les mêmes conditions que précédemment (ratio  $\text{Hg}:\text{Cd}$  2:1), nous obtenons le suivi cinétique présent sur la Figure 50a. La structure excitonique obtenue présente un 1<sup>er</sup> pic excitonique à 914 nm. De plus, l'échange cationique est beaucoup plus lent comparé à celui réalisé avec l'acétate de mercure. L'énergie de bande interdite plus faible nous laisse supposer qu'il y a délocalisation des fonctions d'onde dans les ligands de surface. Les chlorures étant des bases plus molles que les acétates, l'interaction mercure-chlorure est plus forte que celle mercure-acétate. Le fait que l'échange soit plus lent est également dû à cette différence de basicité. Les chlorures étant plus mous, ils ne tirent pas les atomes de cadmium à l'extérieur des nanocristaux. La différence de basicité de l'anion du précurseur de mercure joue un rôle sur l'efficacité de l'échange cationique.

Par conséquent, un moyen de favoriser l'échange tout en utilisant un chlorure de mercure est d'ajouter une base dure dans le mélange. J'ai donc utilisé une faible quantité de MeOH [94]. Afin d'éviter la dégradation des NPLs, il est nécessaire que la quantité de MeOH ajoutée soit inférieure à 1% du volume total de la solution [85]. Sachant que le volume de la solution est de 2,2 mL, nous avons réalisé le protocole précédent en ajoutant dans un cas 10  $\mu\text{L}$  et dans un autre 30  $\mu\text{L}$  de MeOH. Les suivis cinétiques de ces deux échanges sont présents sur la Figure 50b et c. Plus la quantité de MeOH est élevée, plus la réaction d'échange se fait rapidement. Les images de MET des NPLs de HgTe obtenues après ces deux protocoles d'échange sont sur la Figure 50d et e. Nous remarquons qu'une trop grande quantité de MeOH dégradent les NPLs.



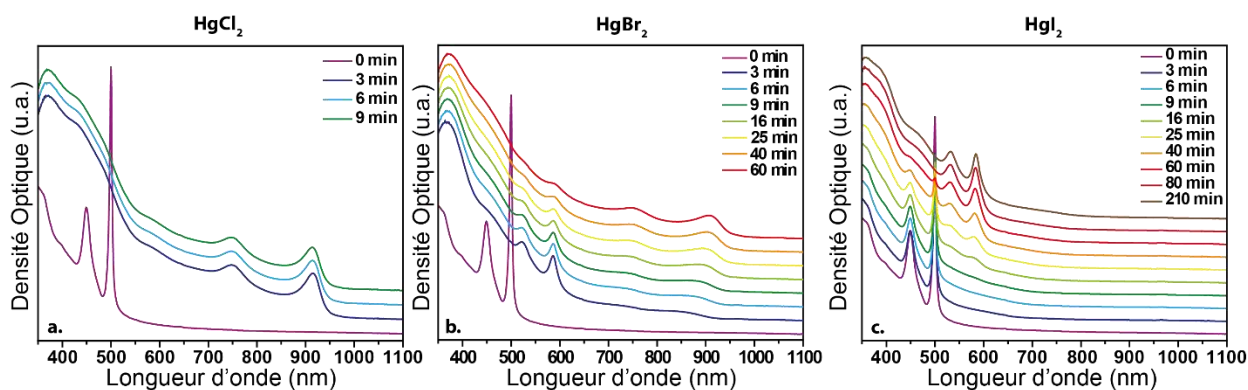
**Figure 50** : Spectres d'absorbance de l'échange cationique en utilisant  $\text{HgCl}_2$  dans l'oleylamine comme précurseur de mercure et différentes quantités de MeOH pour aider l'échange cationique : 0  $\mu\text{L}$  (a.), 10  $\mu\text{L}$  (b.) et 30  $\mu\text{L}$  (c.). Images de MET des NPLs de HgTe 3 MCs obtenues avec 10  $\mu\text{L}$  (d.) et 30  $\mu\text{L}$  (e.) de MeOH.



Par la suite, j'ai étudié l'influence de l'halogénure sur la réaction d'échange. J'ai donc également réalisé l'échange avec le bromure et l'iodure de mercure. Pour utiliser ces précurseurs, j'ai optimisé le protocole afin que l'échange soit favorisé. La même quantité de NPLs de CdTe que précédemment est resuspendue dans le toluène et l'halogénure de mercure est dissout dans le MeOH (0,1 M). Afin de favoriser l'échange, la quantité d'oleylamine est diminuée (10  $\mu$ L). 10  $\mu$ L de la solution d'halogénure de mercure (ration Hg: Cd 2:1) sont ajoutés à la suspension de NPLs.

Tout d'abord, en comparant la Figure 50b et la Figure 51a pour l'échange avec le chlorure de mercure, nous pouvons voir que l'échange est beaucoup plus rapide pour une faible quantité d'oleylamine. Le précurseur étant moins encombré, l'échange cationique se fait plus rapidement. En utilisant du bromure de mercure (Figure 51b), les spectres d'absorption montrent l'apparition d'une structure intermédiaire dont le 1<sup>er</sup> pic excitonique est à 586 nm. Cette structure diminue d'intensité pour laisser place à une seconde structure à 912 nm. Lorsque l'échange est stabilisé, la structure intermédiaire est encore légèrement visible. Quant à l'iodure de mercure (Figure 51c), seule la structure dont le 1<sup>er</sup> pic excitonique est à 586 nm est observable lorsque la structure excitonique est stabilisée.

Dans un premier temps, nous pouvons supposer que le chlorure et le bromure ont la même interaction avec le mercure de surface des NPLs obtenues. En effet, l'énergie des structures excitoniques atteinte avec ces deux précurseurs est la même. Dans un second temps, nous pouvons attribuer la structure excitonique à 586 nm à une hétérostructure : alliage ou cœur/coque. Pour les mêmes raisons que l'échange cationique au benzoate de mercure, il nous est difficile d'identifier le type d'hétérostructure obtenue. Même si d'après les résultats que nous discuterons dans le chapitre 3, il est probable que ce soit une hétérostructure de type cœur/coque. Nous observons que l'échange cationique avec le chlorure de mercure est favorisé par rapport au bromure de mercure qui est lui-même favorisé en comparaison de l'iodure de mercure. Cela est en accord avec la théorie de Pearson. En effet, elle définit la dureté des ions halogénures de la façon suivante : Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup>[94]. Plus la base est dure, plus le départ des atomes de cadmium des nanocristaux est avantageux. Par conséquent, jouer sur l'interaction cadmium-halogénure permet de favoriser plus ou moins l'échange et ainsi de réaliser un échange complet ou partiel suivant la basicité de l'halogénure du précurseur de mercure.



**Figure 51 :** Spectres d'absorbance de l'échange cationique avec HgCl<sub>2</sub> (a.), HgBr<sub>2</sub> (b.) et HgI<sub>2</sub> (c.).

**Il est possible de conclure que l'anion du précurseur de mercure utilisé pour l'échange cationique a une influence sur les propriétés optiques des NPLs de HgTe obtenues. Cela est dû à l'interaction entre le mercure présent à la surface des NPLs et les anions. Les NPLs de HgTe étant extrêmement confinées, la nature de l'anion du précurseur de mercure qui se met à la surface des NPLs joue sur la délocalisation des fonctions d'onde. De plus, la réactivité de l'échange cationique est différente suivant la basicité de ces anions. Plus l'anion est mou, plus la réaction d'échange est lente. Cela est dû au fait que le cadmium des NPLs initiales est un acide plus dur que le mercure. Si cet échange trop lent, il est possible d'ajouter une autre base dure au mélange (MeOH) afin de favoriser le départ des atomes de cadmium. Par la suite, il serait intéressant d'étudier les propriétés des NPLs partiellement échangées.**

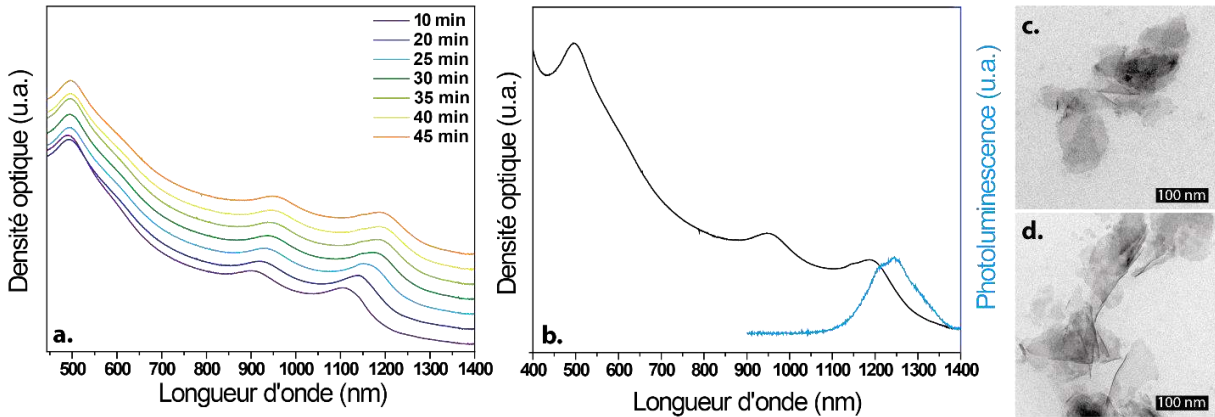
#### 2.1.2.4.3. Influence du solvant

Je me suis également intéressée à l'impact du solvant sur l'échange cationique. Pour cela, j'ai réalisé l'échange dans le NMF. Ce solvant étant polaire, les ligands ne sont pas miscibles dans cette phase. Il est donc nécessaire d'avoir des précurseurs de mercure qui ne réagissent pas trop vite. J'ai donc opté pour les halogénures de mercure.

Après avoir placé les NPLs dans le NMF, une solution d'halogénure de mercure dissous dans le NMF est ajoutée à la solution de NPLs. Pour le chlorure et le bromure de mercure, la structure excitonique correspondant aux NPLs initiales de CdTe disparaît. Aucune apparition d'une autre structure correspondant aux NPLs de HgTe n'est observée dans le proche infrarouge. Pour l'iodure de mercure, nous observons l'apparition d'une structure excitonique dont le 1<sup>er</sup> pic est à 1185 nm sur le spectre d'absorbance (Figure 52a et b). Les NPLs obtenues présentent une longueur d'émission vers 1250 nm avec une largeur à mi-hauteur de 130 nm (Figure 52b).

Pour le chlorure et le bromure de mercure, l'échange se fait trop rapidement, ce qui engendre une dégradation des nanoparticules. Quant à l'iodure de mercure, son utilisation sur des NPLs de CdTe dans le NMF permet d'obtenir des NPLs de HgTe ayant des propriétés optiques dans l'infrarouge. Tout d'abord, la réactivité des précurseurs d'halogénures de mercure est en adéquation avec les observations faites dans la partie précédente. L'iodure de mercure est moins réactif que le bromure de mercure, qui est lui-même moins réactif que le chlorure de mercure. Lorsque l'échange se fait dans un milieu polaire, un décalage vers les faibles énergies de bande interdite est observé par rapport à l'échange cationique dans un solvant apolaire. Les lignes de champ électrique créées par la paire électron-trou ont tendance à baver dans le milieu dans le cas des NPLs. La différence entre la constante diélectrique du milieu et celle du matériau a pour conséquence un confinement de ces lignes de champ dans le matériau et un confinement plus fort de l'exciton. De ce fait, en modifiant le milieu environnant, la paire électron-trou est plus ou moins confinée. Le décalage observé des propriétés optiques est dû à la différence des constantes diélectriques du milieu environnant des NPLs. Le groupe de Woggon a démontré théoriquement cette dépendance sur des nanofeuillets de CdSe [168].

Les images de MET de la Figure 52c et d montrent la conservation de la forme bidimensionnelles des NPLs de HgTe obtenues dans le NMF.

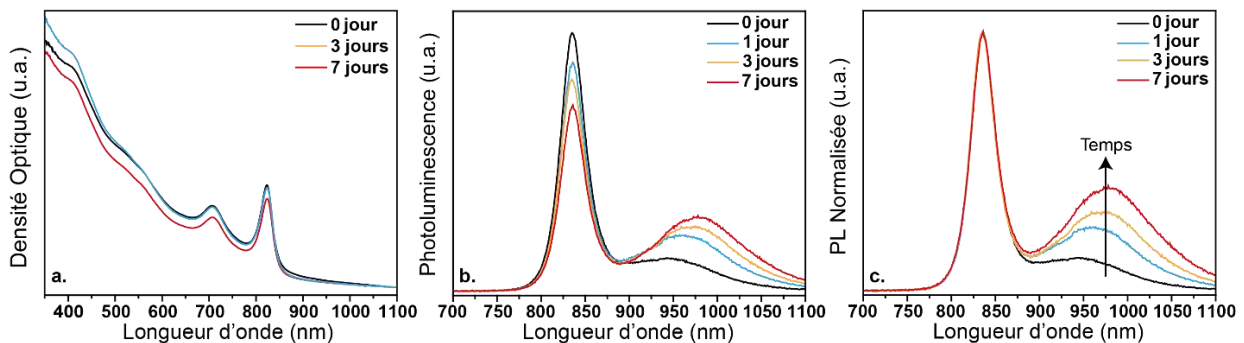


**Figure 52 :** (a.) Suivi cinétique de l'échange cationique à l'iodure de mercure dans le NMF. (b.) Spectres d'absorbance et de photoluminescence à la fin de l'échange des NPLs de HgTe de 3 MCs. (c., d.) Images TEM des NPLs de HgTe dans le NMF.

#### 2.1.2.5. Stabilité des propriétés optiques dans le temps

Au cours du temps, les NPLs de HgTe-Carb et HgTe-Ac/OAm s'agrègent du fait de leurs grandes dimensions latérales. Il est donc nécessaire de les mettre dans le bain à ultrason pour pouvoir les redisperser.

Je me suis intéressée à l'évolution au cours du temps des propriétés optiques des NPLs de HgTe-Carb. Sur la Figure 53a, les spectres d'absorbance mesurés sur une semaine montrent qu'il n'y a pas de dégradation significative de la structure excitonique au cours du temps. Pour les propriétés de photoluminescence, nous remarquons une baisse d'intensité du pic à 830 nm, ainsi que l'augmentation d'un pic large vers 980 nm (Figure 53b et c). Le premier pic correspond à l'émission des bords de bandes et le second à des pièges de surface. Ces pièges sont de plus en plus présents. Ils peuvent venir d'une partielle désorption des ligands oléates à la surface des NPLs au cours du temps, créant ainsi des niveaux profonds de pièges.



**Figure 53 :** (a., b.) Contrôle des propriétés optiques des NPLs de HgTe-OA après échange cationique dans l'hexane pendant 7 jours. (c.) Normalisation des pics correspondant à l'émission de bord de bande.

Concernant les NPLs HgTe-Ac/OAm, l'interaction de l'oleylamine à la surface des nanoparticules est plus faible que celle de l'oléate. Par conséquent, l'émission due aux pièges de surface devient rapidement plus importante que l'émission de bords de bandes.

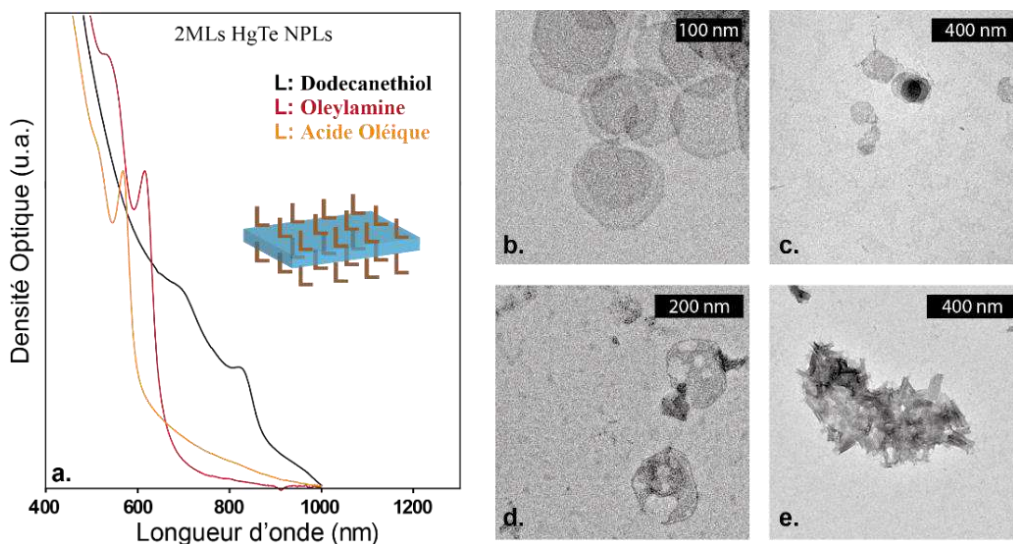
#### 2.1.2.6. Échange sur des nanoplaquettes plus fines

Par la suite, j'ai étudié l'influence de l'épaisseur des NPLs initiales de CdTe sur les propriétés optiques des NPLs obtenues après l'échange cationique au mercure. À part les NPLs de CdTe de 3 MCs, nous avons vu précédemment que des NPLs de CdTe de 2 MCs peuvent être synthétisées de façon monodisperses. Par conséquent, j'ai réalisé l'échange cationique au mercure sur ces NPLs.

Cet échange cationique a été réalisé avec de l'acétate de mercure complexé dans la trioctylamine. Une fois l'échange terminé, l'acide oléique a été ajouté pour stabiliser les nanoparticules. Un échange de ligands a été effectué par la suite. Les oléates ont été échangés par des oleylamines, puis ceux-ci ont été remplacés par des dodecanethiols. Les spectres d'absorbance correspondant à ces trois chimies de surface sont montrés sur la Figure 54a. Les NPLs de HgTe-Carb de 2 MCs présentent un premier pic excitonique à 568 nm, tandis que les celles de HgTe-Ac/OAm et HgTe-DDT ont respectivement un 1<sup>er</sup> pic excitonique à 615 nm et 825 nm.

Des NPLs de HgTe présentant des propriétés optiques dans le visible et dans le proche infrarouge peuvent être obtenues en modifiant la chimie de surface. Les NPLs de HgTe-Carb de 2 MCs obtenues montrent un confinement quantique de plus de 2 eV. Actuellement, aucune autre nanoparticule ne présente une énergie de bande interdite aussi grande due à du pur confinement quantique. Nous pouvons observer que les NPLs de HgTe-DDT à 2 MCs ont une structure excitonique dont le 1<sup>er</sup> pic est très proche de celui des NPLs de HgTe-Carb à 3 MCs. Le soufre ayant une grande affinité avec le mercure, l'ajout du thiol de chaque côté de la NPL de HgTe à 2 MCs est apparemment similaire à l'addition d'une demi-couche de part et d'autre de la nanoparticule. Des propriétés similaires peuvent être observées sur les chalcogénures de cadmium.

La Figure 54b, c, d et e montre respectivement les images de MET des NPLs initiales de CdTe de 2 MCs, les NPLs de HgTe-Ac/OAm, de HgTe-Carb et HgTe-DDT à 2 MCs. Les NPLs sont dégradées par rapport aux NPLs initiales. Cela est dû à leur épaisseur extrêmement fine. Il faudrait ralentir d'avantage l'échange cationique pour minimiser la destruction des NPLs. À cela, il faut ajouter la stabilité du tellure de mercure qui s'oxyde facilement et qui plus est, est un matériau mou.

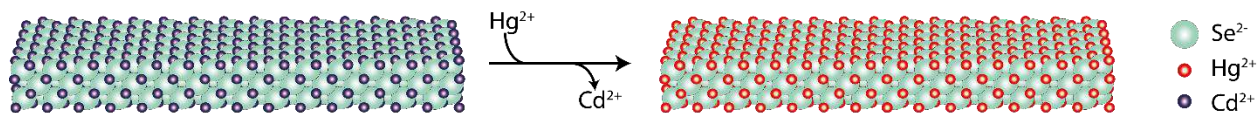


**Figure 54** : Spectres d'absorption des NPLs de HgTe de 2 MCs ayant en surface de l'oléate (orange), de l'oleylamine (rouge) et du dodecanethiol (noir). Images de MET de NPLs de CdTe (b.), de HgTe-OAm (c.), de HgTe-OA (d.) et de HgTe-DDT (e.).

Dans toute cette partie, j'ai étudié l'incidence de différents paramètres sur la cinétique de l'échange cationique ainsi que sur les propriétés optiques des NPLs de HgTe obtenues. Tous ces échanges ont été réalisés sur des NPLs initiales de CdTe. Dans le premier chapitre, nous avons vu qu'il existe également des NPLs de CdSe avec une plus grande gamme d'épaisseurs accessibles. La partie suivante décrit cet échange cationique sur NPLs de CdSe.

## 2.2. Synthèse de nanoplaquettes de HgSe

Afin d'être dans les mêmes conditions que pour l'échange cationique sur les NPLs de CdTe de 3 MCs, j'ai réalisé dans un premier temps l'échange cationique sur des NPLs de CdSe de 3 MCs (Figure 55). Cela signifie que les NPLs possèdent 4 plans de cadmium et 3 plans de sélénium.

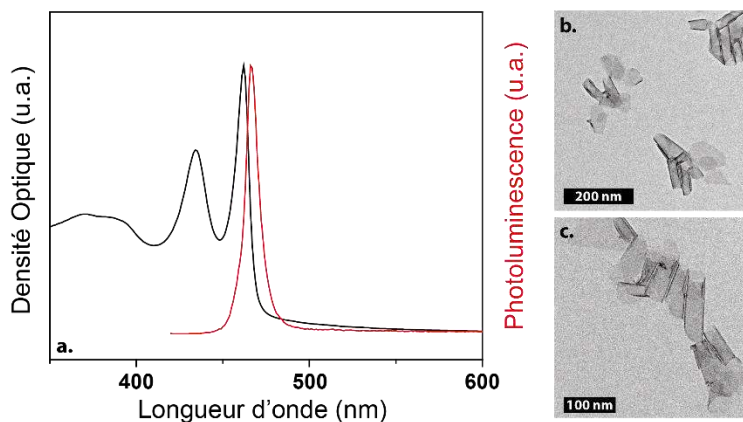


**Figure 55** : Représentation schématique de l'échange cationique sur des NPLs de CdSe à 3 MCs.

### 2.2.1. Nanoparticules initiales : NPLs de CdSe à 3 MCs

La synthèse des nanoplaquettes utilisées de CdSe de 3 MCs a été optimisée au sein de notre laboratoire par Sandrine Ithurria [7]. Pour obtenir cette population, l'acétate de cadmium ainsi que l'acide oléique sont mis à dégazer dans l'ODE. Sous argon, le mélange est monté en température (190°C) et le précurseur de sélénium (TOPSe) est injecté. Le mélange est ensuite recuit pendant 20 min. À la fin de la réaction, les NPLs sont précipitées à l'aide d'un mélange hexane/éthanol et sont

resuspendues dans l'hexane. Des spectres d'absorption et d'émission sont réalisés en fin de synthèse pour contrôler qu'une seule population de NPLs a été obtenue. La Figure 55a montre les spectres d'absorbance et de photoluminescence de ces nanoparticules. Le spectre d'absorption présente une structure excitonique dont la transition trou lourd – électron est à 462 nm et une transition trou léger – électron à 434 nm. Le spectre d'émission présente un pic fin à 466 nm avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm. Les images de MET des NPLs obtenues sont Figure 55b et c.



**Figure 56 :** (a.) Spectres d'absorbance et de photoluminescence des NPLs de CdSe 3 MCs. (b., c.) Images de MET des NPLs de CdSe 3 MCs.

Dans le premier chapitre, nous avons vu que les NPLs synthétisées à l'aide de ce protocole présentent une structure zinc blende.

## 2.2.2. Échange cationique au mercure

### 2.2.2.1. Synthèse

Pour l'échange cationique, la concentration en cadmium dans l'échantillon est la même que pour les NPLs de CdTe de 3 MCs. Les mêmes quantités de réactifs sont ajoutées à la solution, c'est-à-dire 100  $\mu$ L d'une solution d'oleylamine (300  $\mu$ mol) à 0,01 M en  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$ . Cela signifie que le ratio Hg:Cd est de 2:1.

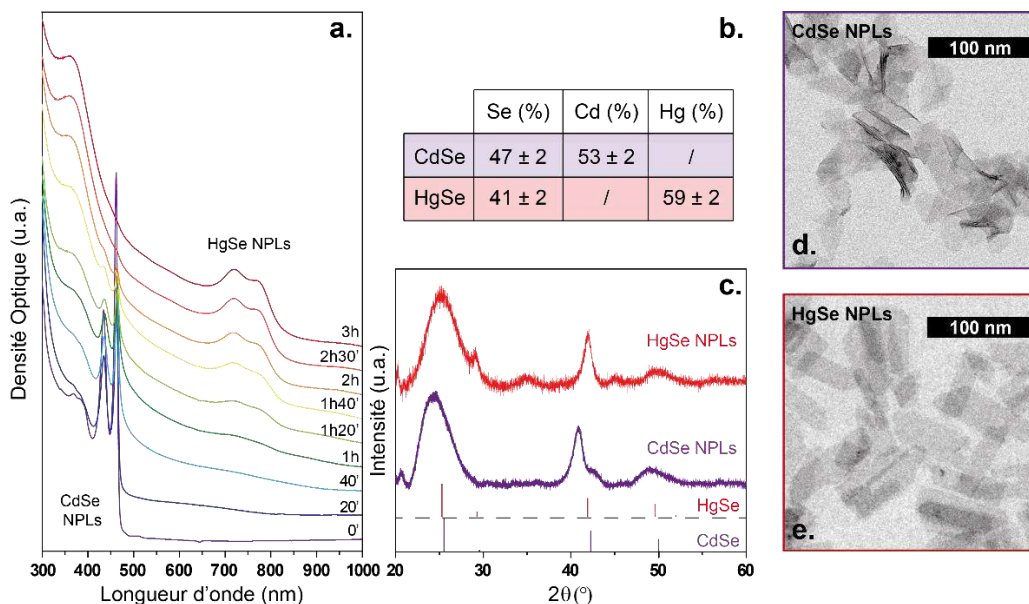
L'échange est suivi par spectroscopie d'absorption (Figure 56a). Nous notons la disparition de la structure excitonique correspondant aux NPLs de CdSe et l'apparition d'une nouvelle dans le proche infrarouge. Lorsque cette structure n'évolue plus, elle présente un premier pic excitonique à 766 nm et un second à 719 nm. La structure excitonique se stabilise après 3 h de réaction. L'échange cationique sur les NPLs de CdSe prend donc plus de temps que sur celles de CdTe. Le sélénium étant une base plus dure que le tellurium, la liaison Hg-Se se fait moins facilement que celle Hg-Te. Les NPLs obtenues ne montrent pas d'émission de fluorescence. Cela peut être dû à une mauvaise passivation de surface ou à une moins bonne cristallinité. Des essais de recuit sont à envisager sur les NPLs de HgSe pour favoriser la recristallisation.



L'analyse EDX sur un film des NPLs obtenues indique qu'il n'y a pas de trace détectable de cadmium dans l'échantillon (Figure 56b). L'échange cationique au mercure sur les NPLs de CdSe de 3 MCs est donc total.

La Figure 56c montre les diffractogrammes des NPLs de CdSe initiales et de HgSe. La structure zinc blende n'a pas été affectée pendant l'échange cationique. Malgré les paramètres de mailles proches des matériaux massifs ( $a_{\text{CdSe}} = 0,605 \text{ nm}$  et  $a_{\text{HgSe}} = 0,608 \text{ nm}$ ), le diffractogramme des NPLs de CdSe est décalé par rapport à celui des NPLs de HgSe. Cette différence est due aux contraintes induites par les ligands de surface. Puisque HgSe et CdSe ont les mêmes paramètres de maille, l'incorporation du mercure dans la structure n'apporte pas de nouvelles contraintes dans le matériau. Néanmoins, CdSe et HgSe ont respectivement des modules d'Young de 60 GPa et 50 GPa [169], [170]. Cela signifie que HgSe est plus déformable, ce qui permet une absorption des contraintes dues aux ligands.

La Figure 56d et e montre les images de MET des NPLs de CdSe et HgSe. Nous remarquons que les NPLs de CdSe, contrairement à celle de HgSe, sont enroulées. HgSe étant plus mou que CdSe, les NPLs de HgSe absorbent mieux les contraintes que celles CdSe, bien que dans les deux cas, les nanoplaquettes présentent deux contraintes surfaciques à  $90^\circ$  l'une de l'autre [171]. C'est pour cela que les NPLs de HgSe ne s'enroulent pas.



**Figure 57 :** (a.) Suivi cinétique de l'échange cationique au mercure sur des NPLs initiales de CdSe de 3 MCs. (b.) Analyse élémentaire par EDX des NPLs avant et après échange cationique. (c.) Diffractogrammes des NPLs de CdSe et HgSe. Images de MET des NPLs de CdSe (d.) et de HgSe (e.).

#### 2.2.2.2. Optimisation des conditions expérimentales pour un échange plus rapide

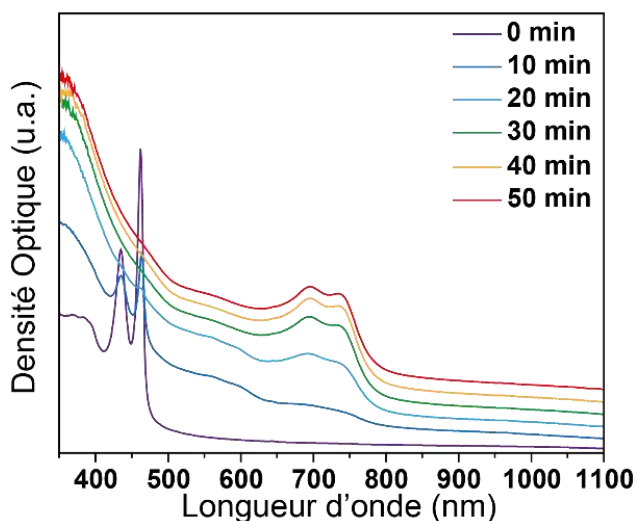
Nous avons constaté que l'échange cationique se fait plus lentement dans le cas de CdSe que de CdTe. Pour obtenir un échange cationique plus rapide, il est nécessaire de favoriser le départ des

atomes de cadmium des nanocristaux. Pour cela, j'ai diminué la quantité d'oleylamine et j'ai ajouté une base dure : le méthanol [85]. Nous avons vu précédemment que l'échange cationique avec du chlorure du mercure sur des NPLs de CdTe de 3 MCs est favorisé en présence de méthanol. Le protocole initial et les nouvelles conditions de l'échange sont résumés dans le Tableau 5.

	Quantité Cd	Quantité Hg	Quantité OAm	Volume MeOH
Protocole initial	0,5 $\mu\text{mol}$	1 $\mu\text{mol}$	300 $\mu\text{mol}$	0 $\mu\text{L}$
Protocole + rapide	0,5 $\mu\text{mol}$	1 $\mu\text{mol}$	6 $\mu\text{mol}$	10 $\mu\text{L}$

**Tableau 5** : Conditions expérimentales pour le protocole initial et celui favorisant l'échange.

En spectroscopie d'absorption, nous observons d'une structure excitonique ayant des pics à 735 nm et 697 nm (Figure 58). L'énergie de la bande interdite est donc plus grande par rapport à celle des NPLs obtenues avec le premier protocole. En effet, les pics de la structure excitonique sont à 766 nm et 719 nm. La quantité d'oleylamine n'étant pas la même, le nombre de ligand oleylamine par NPL doit être différent. Les propriétés optiques dépendant de la chimie de surface, la différence observée entre les spectres est donc probablement due à la chimie de surface. De plus avec ces nouvelles conditions expérimentales, la structure excitonique est stabilisée au bout de 40 min. L'échange est donc bien favorisé en ajoutant une petite quantité de méthanol et en diminuant la quantité d'oleylamine. Nous passons ainsi d'une réaction qui se fait en trois heures à un échange qui dure moins d'une heure.

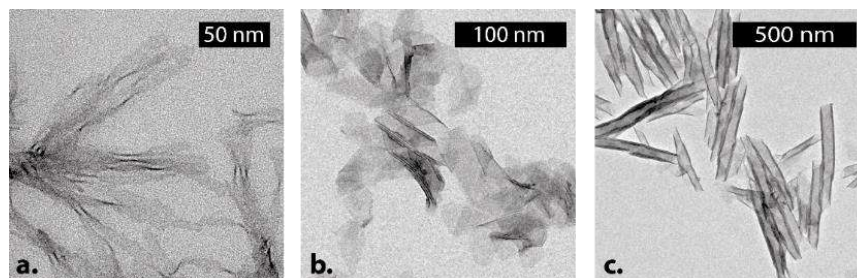


**Figure 58** : Cinétique d'absorption de l'échange cationique sur des NPLs de CdSe avec une solution de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  dissous dans du méthanol et en présence d'une faible quantité d'oleylamine.



### 2.2.2.3. Influence des dimensions latérales

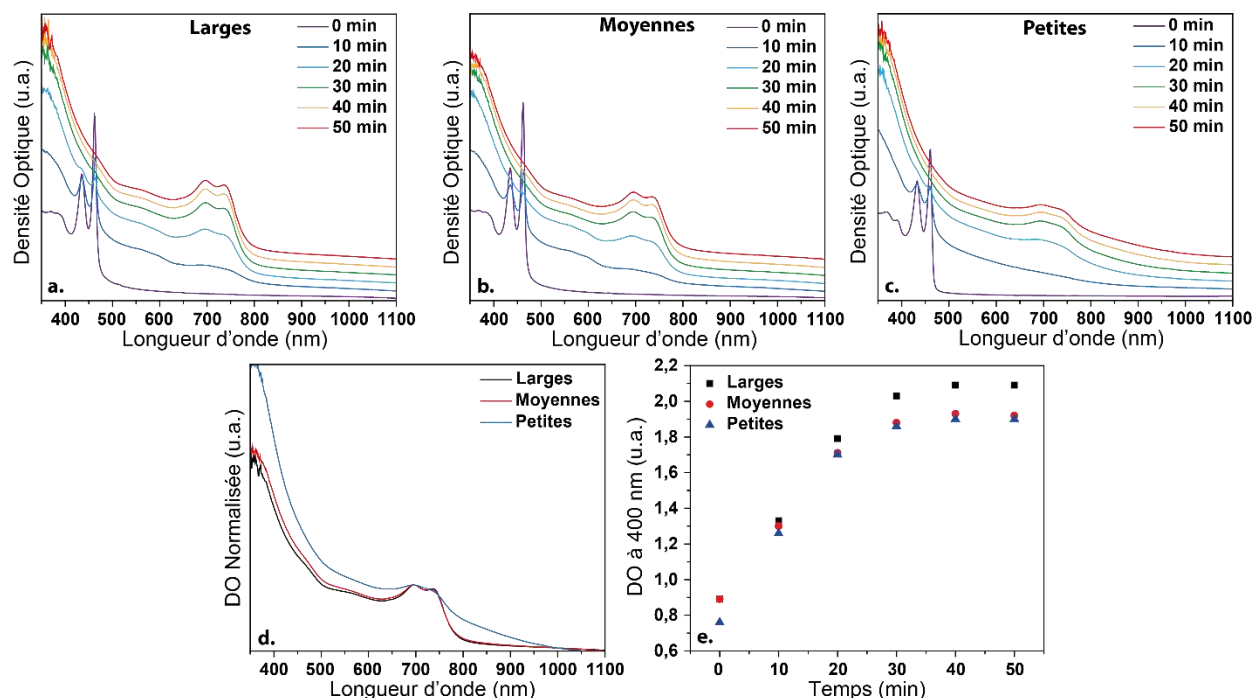
J'ai étudié l'influence des dimensions latérales des NPLs de CdSe sur l'échange cationique. Les images de MET de trois types de NPLs de CdSe de 3 MCs ayant des tailles latérales différentes sont présentes sur la Figure 59a, b et c.



**Figure 59** : Images de MET de NPLs de CdSe de 3 MCs possédants de petites (a.), moyennes (b.) et grandes (c.) dimensions latérales.

Les NPLs de CdSe de dimensions latérales différentes sont suspendues dans le toluène et la concentration en atomes de cadmium est la même pour les trois échantillons. La densité optique à 400 nm étant représentative de la quantité de matériau cristallisé, elle est identique pour les trois échantillons [155]. Pour chacun d'entre eux, le même volume d'une solution d'acétate de mercure dans le méthanol et la même quantité d'oleylamine ont été ajoutés. Sur la Figure 60a, b et c, nous observons l'évolution des spectres d'absorbance des NPLs durant l'échange cationique possédant respectivement de larges, de moyennes et de petites dimensions latérales. Pour ces trois dimensions, les pics excitoniques sont très proches (Figure 60d). Concernant les NPLs de faibles dimensions latérales, nous notons que la structure finale est très large. Une des dimensions latérales de ces NPLs fait environ 20 nm. Or le rayon de Bohr de HgSe est de 17 nm [25]. Par conséquent, cette dimension est légèrement confinée, ce qui explique la structure large obtenue. La Figure 60e montre l'évolution de la DO à 400 nm en fonction du temps. Nous observons que l'augmentation de cette DO évolue de façon similaire entre les trois échantillons. L'échange cationique se fait donc à la même vitesse quel que soit les dimensions latérales des NPLs.

**Nous pouvons en déduire que l'échange cationique se fait donc par les facettes (100) et non par les côtés des NPLs.** Les dimensions latérales n'étant pas un paramètre crucial, je m'intéresserai à l'importance de l'épaisseur pour l'échange cationique dans le chapitre suivant.



**Figure 60** : Échange cationique au mercure sur des NPLs de CdSe possédant des dimensions latérales différentes : larges (a.), moyennes (b.) et petites (c.). (d.) Densités optiques à 400 nm pour chaque dimensions latérales en fonction du temps. (e.) Spectres d'absorbance normalisés des NPLs de HgSe 3 MCs avec différentes dimensions latérales.

Dans cette partie, j'ai montré qu'il est également possible de faire la synthèse de NPLs de HgSe de 3 MCs à partir de NPLs de CdSe de 3 MCs via un échange cationique. De plus, les dimensions latérales ne sont pas un paramètre critique pour l'échange cationique.

### 2.3. Transport dans un film de NPLs de HgTe

Après la synthèse des NPLs de HgTe de 3 MCs, j'ai étudié les propriétés de transport d'un film composé de ces nouveaux objets. Comme il a été décrit dans le chapitre 1, des transistors électrolytiques sont utilisés afin d'avoir un système efficace. LiClO<sub>4</sub> dans le polyéthylène glycol est utilisé comme électrolyte. Afin d'augmenter le couplage interparticulaire, les ligands de surface des NPLs de HgTe sont échangés par des ions S<sup>2-</sup> et les NPLs sont transférées dans une phase polaire (NMF) [78]. Les courbes de transfert sur la Figure 61a montre que les NPLs initiales de CdTe possèdent un comportement de type p [123], tandis que les NPLs de HgTe se comportent comme un semiconducteur de type n. La conductance des NPLs de HgTe est 50 fois plus élevée que pour les NPLs de CdTe. Dans un matériau à faible bande d'énergie interdite, tel que HgTe, la densité de porteurs est thermiquement activée et par conséquent, suit la loi d'Arrhenius :  $n \propto \exp(-E_a/k_bT)$ . Dans un semiconducteur intrinsèque, l'énergie d'activation est égale à la moitié de la bande interdite. Or la

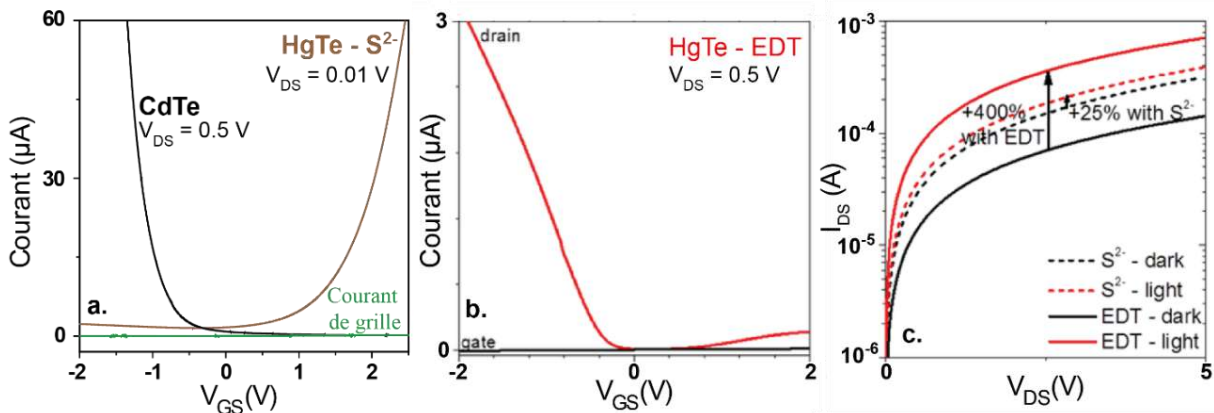
bande interdite diminue de 800 meV pendant l'échange cationique. Cette diminution est donc responsable de l'augmentation de la conductance.

### 2.3.1. Chimie de surface

Clément Livache, doctorant à l'INSP, a étudié de façon plus approfondie les propriétés électronique et de transport des NPLs de HgTe [143]. Ainsi il a démontré que la chimie de surface a une influence sur les porteurs de charge majoritaires et affecte la photoconductivité.

Pour étudier les propriétés électriques, il est possible d'utiliser d'autres ligands inorganiques que  $S^{2-}$  pour augmenter le couplage interparticulaire [116]. Le mercure ayant une très bonne affinité avec le soufre, Clément Livache a comparé les propriétés de films de NPLs de HgTe ayant pour ligands  $S^{2-}$  et l'éthanedithiol (EDT). Il a mis en évidence que ces deux types de films montrent des comportements électriques très différents. Nous venons de voir qu'avec  $S^{2-}$  la conductance du film augmente lorsque des électrons sont injectés (i.e. tension de grille positive), correspondant à un comportement de type n. Dans le cas de l'EDT, la conductance du film augmente lorsque des trous sont injectés (i.e. tension de grille négative), correspondant à un canal de type p (Figure 61b). Pour ces deux types de ligands, la mobilité des porteurs de charge majoritaires est 10 fois plus élevée que pour celle des porteurs de charge minoritaires.

Clément Livache a également comparé la photoconductivité des NPLs de HgTe avec  $S^{2-}$  et EDT (Figure 61c). Le courant sous éclaircissement et celui dans l'obscurité présentent une modulation de 5 dans le cas de l'EDT, tandis qu'elle est de 1,25 pour  $S^{2-}$ . Le photocourant est donc plus important pour un film de NPLs de HgTe-EDT.



**Figure 61 :** (a.) Courbe de transfert d'un transistor électrolytique pour un film de NPLs de CdTe (noir) et pour un film de NPLs de HgTe- $S^{2-}$  (marron). (b.) Courbe de transfert pour un film de NPLs de HgTe-EDT. (c.) Caractéristiques courant-tension dans le noir et sous illumination à 808 nm et 0,15  $W.cm^{-2}$ . Adaptées et reproduites de [143].

Il est nécessaire d'avoir une connaissance plus approfondie de la structure électronique des NPLs de HgTe après l'échange de ligands afin de mieux comprendre l'influence de la chimie de surface sur les propriétés de transport.

### 2.3.2. Contrôle du dopage par la chimie de surface

Afin d'étudier l'influence des ligands de surface sur la structure électronique des NPLs de HgTe, j'ai participé à une série d'expérience sur la ligne Tempo du synchrotron Soleil avec l'équipe de l'INSP [143]. Sur cette ligne, nous avons réalisé des mesures de photoémission (XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy).

Ces mesures nous ont permis d'extraire l'énergie absolue entre la fonction de travail et le niveau de Fermi ainsi que celle entre la bande de valence et le niveau de Fermi. Quant à la position relative de la bande de conduction, elle est déterminée par la bande d'énergie interdite obtenue par spectroscopie d'absorption. Les structures électroniques ainsi déterminées des NPLs de HgTe en fonction de leur fonctionnalisation sont représentées sur la Figure 62. Pour les ligands EDT, le niveau de Fermi est en dessous du milieu de la bande d'énergie interdite, tandis que pour  $S^{2-}$  il est proche de la bande de conduction. Ces données sont en accord avec les propriétés de transport présentées ci-dessus. Pour les ligands EDT, le fait que son niveau de Fermi soit positionné plus profondément dans la bande d'énergie interdite explique ce se soit un bien meilleur photoconducteur.

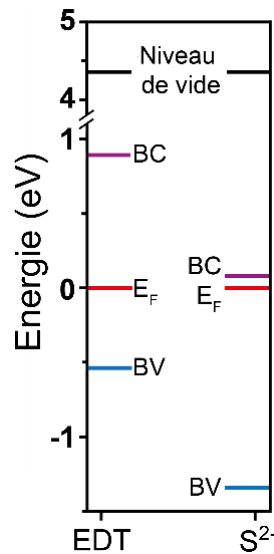
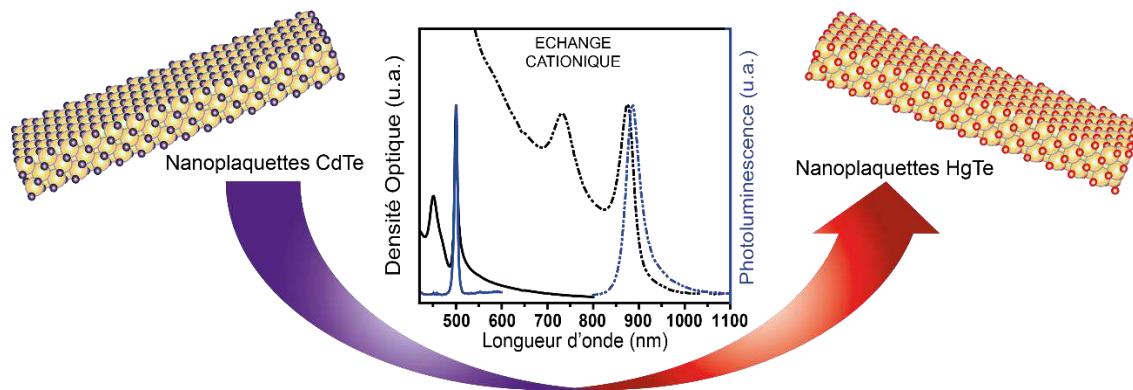


Figure 62 : Spectre électronique des NPLs de HgTe-EDT et HgTe- $S^{2-}$ . Adaptées de [143].

## 2.4. Conclusion

Pour conclure, j'ai montré qu'il est possible de faire la synthèse de nanoparticules bidimensionnelles de HgTe via un échange cationique sur des nanoplaquettes initiales de CdTe

(Figure 63). Cet échange se fait par un complexe de mercure aminé. Nous avons montré que l'échange cationique est total et que les nanoplaquettes de HgTe obtenues ont des propriétés optiques exceptionnelles dans le proche infrarouge. La largeur à mi-hauteur est de 57 meV (36 nm) pour une émission centrée à 890 nm. Le matériau massif de HgTe étant un semi-métal, la bande d'énergie interdite est entièrement due à un confinement quantique. Grâce à cette forte énergie de confinement, la chimie de surface peut être utilisée pour modifier la bande d'énergie interdite, ce qui reflète la délocalisation partielle de la fonction d'onde dans les ligands. Il a également été montré que la structure électronique dépend fortement de la chimie de surface, ce qui affecte les propriétés de transport.



**Figure 63** : Schéma de l'échange cationique et les propriétés optiques des NPLs avant et après l'échange.

J'ai appliqué ce processus d'échange cationique sur des nanoplaquettes de CdSe de même épaisseur de que celles de CdTe étudiées, c'est-à-dire des nanoplaquettes de 3 MCs. Les nanoplaquettes de HgSe obtenues possèdent une structure excitonique dans le proche infrarouge (1<sup>er</sup> pic à 735 nm) mais elles ne montrent pas de photoluminescence. Contrairement aux NPLs de CdTe, il est possible d'obtenir des NPLs de CdSe monodisperses plus épaisses que 3 MCs. Dans le prochain chapitre, nous étudierons l'influence de l'épaisseur des NPLs initiales sur l'échange cationique au mercure.

### **3. CHAPITRE 3 : Hétérostructure CdSe/HgSe (influence de la barrière de CdSe sur le puits quantique)**

#### **Article :**

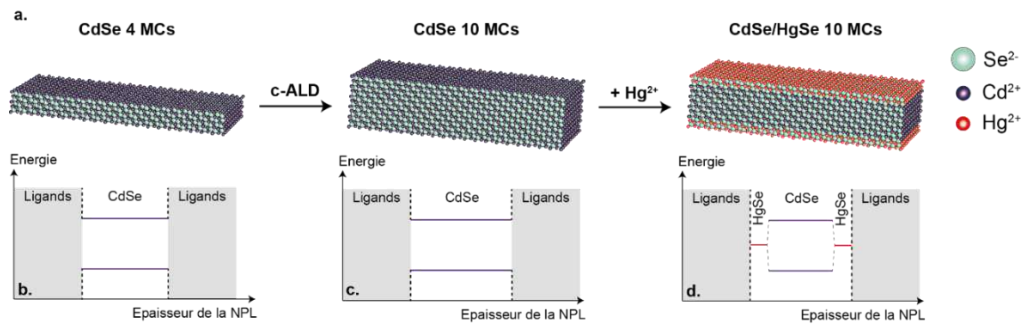
- "Coupled HgSe colloidal quantum wells through a tunable barrier: a strategy to uncouple optical and transport band gap", *Chem. Mater.*, 30, pp 4065-4072, 2018

#### **Communication :**

- "Coupled HgSe colloidal quantum wells through a tunable CdSe barrier", Workshop on colloidal nanocrystals, Paris

J'ai montré dans le chapitre précédent qu'il est possible de conserver la finesse spectrale des nanoplaquettes dans le domaine du proche infrarouge par la synthèse de NPLs de HgTe et HgSe par échange cationique [142]. Afin d'aller encore plus loin dans l'infrarouge avec des NPLs à base de mercure, il est nécessaire d'obtenir des NPLs plus épaisses de HgX (X = S, Se et Te). La synthèse de NPLs monodisperses de CdTe étant limitée à 3 MCs, je vais présenter dans ce chapitre l'échange cationique sur des NPLs épaisses de CdSe.

Pour obtenir des NPLs de CdSe plus épaisses que 5 MCs, il est nécessaire de faire croître dans l'épaisseur des NPLs préalablement synthétisées. Dans une première partie, je présenterai donc la synthèse de NPLs de CdSe de 5 MCs à 11 MCs par c-ALD (Figure 64a, b et c) [77]. Dans une seconde partie, j'exposerai l'échange cationique réalisé sur ces nanoparticules obtenues. À l'aide d'une analyse structurale et de composition, je montrerai que les nanoparticules obtenues sont des cœurs de CdSe intégrés entre deux puits quantiques fins de HgSe (Figure 64a et d). Les structures électroniques de ces objets seront par la suite étudiées. Pour finir, je discuterai des propriétés de transport ainsi que la dynamique des porteurs de charge.



**Figure 64** : (a.) Schéma de la croissance dans l'épaisseur de NPLs de CdSe par c-ALD et échange cationique au mercure pour obtenir une hétérostructure CdSe/HgSe. Alignement de bandes de NPLs fines de CdSe (b.), de NPLs épaisses de CdSe (c.) et du couplage de deux puits quantiques de HgSe à travers une barrière de CdSe (d.).

### 3.1. Synthèse de nanoplaquettes de CdSe épaisses

L'épaisseur des NPLs étant actuellement limitée à 5 MCs en synthèse directe [62], je présente dans cette partie la croissance et la caractérisation de NPLs épaisses de CdSe obtenues par c-ALD [77].

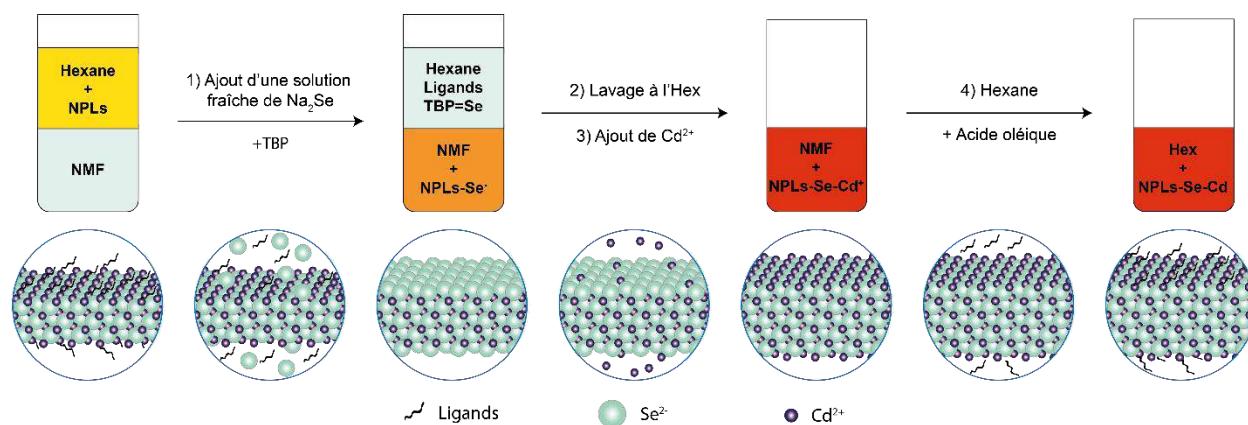
#### 3.1.1. Croissance des nanoplaquettes de CdSe dans l'épaisseur par c-ALD

##### 3.1.1.1. Protocole utilisé pour la croissance

Dans un premier temps, j'ai réalisé les synthèses de NPLs de CdSe de 3 et 4 MCs en utilisant des protocoles déjà établis [7]. Par la suite, j'ai utilisé le protocole de la c-ALD pour faire croître

l'épaisseur des NPLs jusqu'à 11 MCs [77]. Il serait possible de faire croître dans l'épaisseur des NPLs de 5 MCs synthétisées par voie directe. Cependant, leurs dimensions latérales étant faibles (7 nm x 30 nm), nous souhaitons travailler avec des NPLs qui ne présentent absolument pas de confinement quantique suivant les dimensions latérales. Rappelons que des NPLs de N MCs correspondent à des nanoparticules possédant N plans anioniques et N+1 plans cationiques.

La première étape de la c-ALD consiste à déposer la première couche atomique anionique de part et d'autre de la NPL. Dans le cas du sulfure, le protocole de la c-ALD est bien établi pour le faire croître sur des nanoparticules semiconductrices [77], [172]. En ce qui concerne les semiconducteurs à base de sélénium, la croissance est plus sensible du fait de l'oxydation de  $\text{Se}^{2-}$  en polyséléniures. J'utilise donc une solution fraîche de séléniure de sodium  $\text{Na}_2\text{Se}$  obtenue de la réduction du sélénium en poudre par un réducteur fort, le sodium borohydrure  $\text{NaBH}_4$  [125]. Les ligands à la surface des NPLs sont ainsi échangés par les séléniures anioniques, ce qui permet le transfert des NPLs dans un milieu polaire tel que le NMF. Afin d'éliminer les polyséléniures présents en solution et à la surface des NPLs, une faible quantité de tributylphosphine (TBP) est ajoutée au mélange biphasique. La seconde étape consiste à laver plusieurs fois la phase polaire avec de l'hexane afin de retirer les ligands et les séléniures de phosphines. La troisième étape réside en l'ajout d'une couche de Cd par la réaction de la surface des NPLs riches en sélénium avec de l'acétate de cadmium. Pour la dernière étape, les NPLs sont retransférées dans un solvant apolaire par ajout d'acide oléique. En partant de NPLs de CdSe de N MCs, le protocole de la c-ALD permet d'obtenir des NPLs de CdSe de N+2 MCs. La Figure 65 représente les différentes étapes de la c-ALD dans le cas de NPLs de CdSe de 3 MCs pour obtenir des NPLs de CdSe de 5 MCs.



**Figure 65** : Schéma représentatif des différentes étapes permettant le dépôt d'une monocouche complète de CdSe de chaque côté des NPLs de CdSe de 3 MCs.

La croissance de CdSe sur des NPLs épaisses de CdSe a déjà été démontrée au sein de notre laboratoire [24], [173]. Cependant, dû à une mauvaise cristallinité de surface, les structures excitoniques obtenues étaient larges. Afin d'améliorer cette cristallinité, j'ai réalisé un recuit sur les NPLs obtenues. Après avoir transféré les NPLs dans l'hexane, les NPLs sont précipitées et resuspendues dans l'ODE. Un excès d'acétate de cadmium, de TBP ainsi que d'acide oléique sont



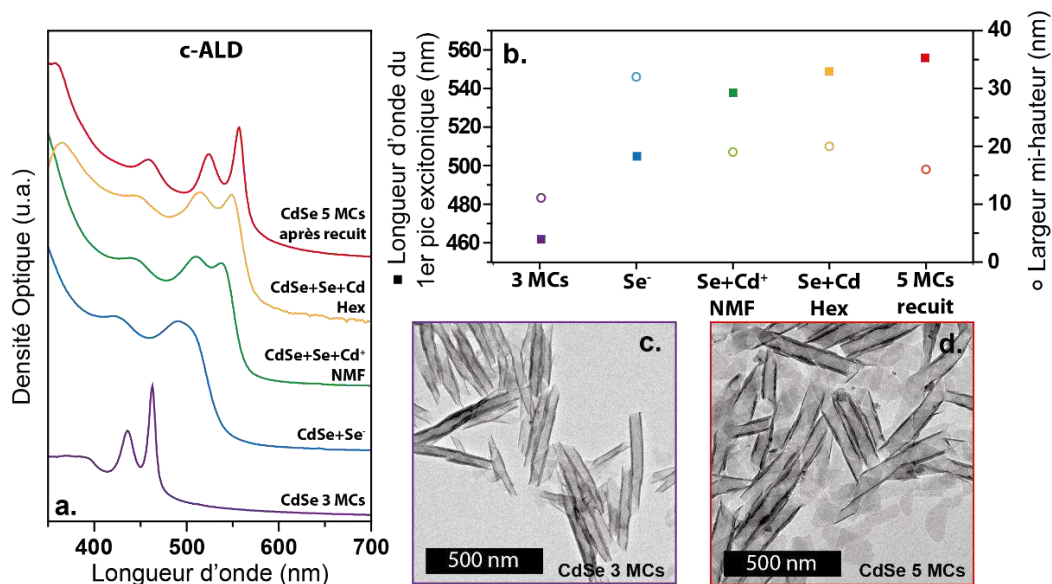
ajoutés à la solution. La TBP est utilisée pour éviter la formation d'oxyde de cadmium pendant le recuit. Ce mélange est dégazé pendant une vingtaine de minutes. Sous un flux d'argon, la solution est chauffée à 230 °C pendant 15 minutes jusqu'à l'affinement des propriétés optiques. Pour finir, les NPLs sont précipitées et resuspendues dans l'hexane.

Ce même cycle de c-ALD et recuit est reproduit pour chaque monocouche additionnelle de part et d'autre des NPLs.

### 3.1.1.2. Caractérisation optique des différentes étapes de la croissance

Pour le passage de NPLs de CdSe de 3 MCs à des NPLs de CdSe de 5 MCs, la Figure 66a nous montre les spectres d'absorption correspondant à chaque étape de la c-ALD et du recuit. Nous pouvons remarquer que l'ajout de la couche anionique décale le spectre vers le rouge (passage du 1<sup>er</sup> pic excitonique de 462 nm à 505 nm). Le spectre se décale davantage vers le rouge lors de l'ajout de la couche cationique (de 505 nm à 538 nm). Le décalage observé des spectres optiques vers le rouge indique une diminution de l'énergie de la bande interdite, ce qui prouve bien la croissance dans l'épaisseur des NPLs. En effet, l'énergie de la bande interdite d'un puits quantique est proportionnelle à  $1/e^\alpha$ , où  $e$  est la taille du puits et  $1 < \alpha < 2$ . Lors du passage de la phase polaire à celle apolaire, un léger décalage jusqu'à 549 nm est observé. Cela est dû à une meilleure passivation de la surface par les ligands. Le maximum du 1<sup>er</sup> pic excitonique est ainsi déjà très proche des valeurs déjà observées pour la synthèse de NPLs de 5 MCs par voie directe à haute température [39]. Après le recuit, la structure excitonique est affinée et le premier pic atteint 556 nm, comme pour des NPLs de CdSe de 5 MCs obtenues par synthèse directe [39]. Le recuit a donc permis une meilleure cristallisation de la surface et une meilleure passivation par les ligands. La Figure 66b nous montre l'évolution de la longueur d'onde et de la largeur à mi-hauteur du 1<sup>er</sup> pic excitonique en fonction des différentes étapes de la croissance par c-ALD. Nous pouvons noter que, puisque les faces inférieures et supérieures des NPLs sont équivalentes, la croissance d'une monocouche correspond à l'augmentation de 2 MCs.

La Figure 66c et d nous montre respectivement les images de MET des NPLs initiales de CdSe de 3 MCs et celles de CdSe de 5 MCs obtenues par c-ALD. Pendant la croissance dans l'épaisseur, il y a conservation de la forme bidimensionnelle, sous forme de feuillés enroulés.



**Figure 66 :** (a.) Spectres d'absorption pendant les différentes étapes de la c-ALD d'une monocouche de CdSe sur des NPLs de CdSe de 3 MCs. (b.) Longueur d'onde du 1<sup>er</sup> pic excitonique (carrés) et largeur à mi-hauteur du 1<sup>er</sup> pic excitonique (cercles) en fonction des différentes étapes de la c-ALD. Images de MET des NPLs initiales de CdSe de 3 MCs (c.) et de ces NPLs après une c-ALD d'une monocouche de CdSe, c'est-à-dire des NPLs de CdSe de 5 MCs (d.).

### 3.1.2. Caractérisation de populations de différentes épaisseurs de NPLs de CdSe

J'ai commencé ce protocole de croissance sur des NPLs de CdSe de deux différentes populations d'épaisseurs : 3 MCs et 4 MCs. À partir des 3 MCs, j'ai pu ainsi obtenir des NPLs de CdSe de nombre impair de MCs : 5 MCs, 7 MCs, 9 MCs et 11 MCs. À partir des 4 MCs, j'ai obtenu les populations d'épaisseurs suivantes : 6 MCs, 8 MCs et 10 MCs. La Figure 67a et b représente respectivement les structures excitoniques des NPLs de CdSe de nombre impair et pair de MCs. Le Tableau 6 résume les longueurs d'onde du 1<sup>er</sup> pic excitonique pour chaque épaisseur.

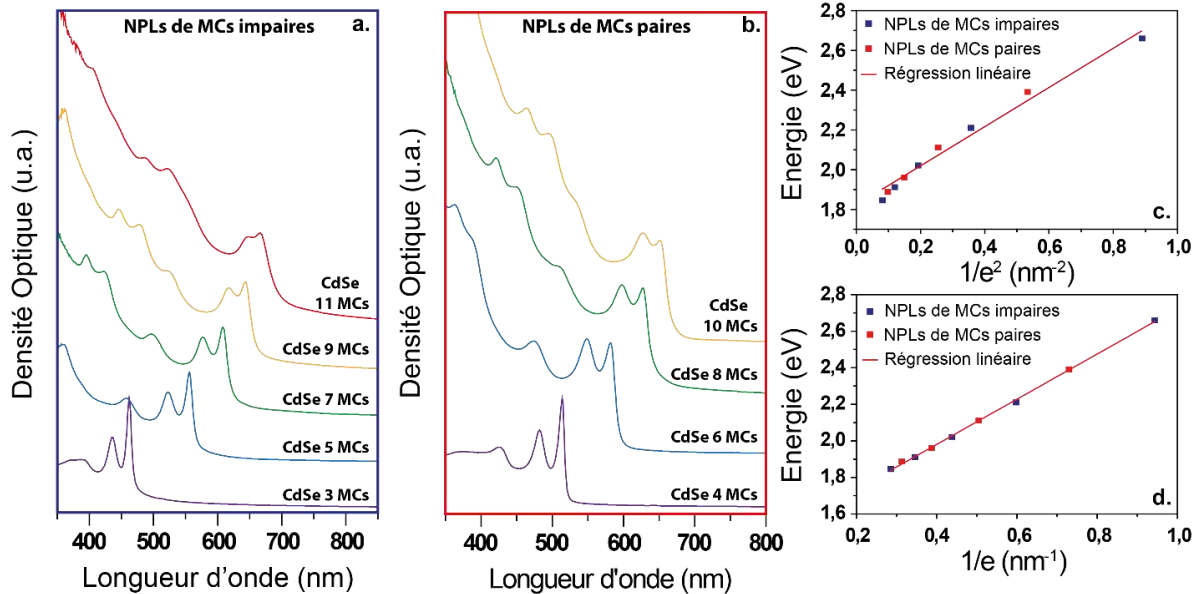
MCs	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\lambda$ (nm)	462	510	556	582	608	627	643	651	666

**Tableau 6 :** Longueur d'onde de l'exciton pour chaque épaisseur de NPLs.

L'énergie de la bande interdite pour un puits quantique est proportionnelle à  $1/e^a$  avec  $a$  compris entre 1 et 2. Le paramètre  $a$  reflète les contributions de deux confinements différents. La bande interdite d'un matériau subissant du pur confinement quantique est proportionnelle à  $1/e^2$  tandis que celle d'un matériau sous confinement diélectrique est proportionnelle à  $1/e$  [173]. Le confinement diélectrique est dû à la différence entre le coefficient diélectrique du matériau et celui du milieu environnant. Lorsque que nous traçons l'énergie de la bande interdite en fonction de  $1/e^2$  pour les

NPLs de CdSe, nous ne constatons pas de relation de linéarité (Figure 67c). Cependant, la Figure 67d montre que l'énergie de la bande interdite est inversement proportionnelle à l'épaisseur des NPLs. En 2004, le groupe de Delerue a observé pour la première fois cette dépendance de la bande interdite en  $1/e$  pour des puits quantiques de PbSe [174], et il semblerait qu'elle soit également attendue pour les NPLs de CdSe.

Par ailleurs, les NPLs obtenues par c-ALD ne présentent pas ou peu de photoluminescence. Cela s'explique par des recombinaisons non radiatives dues à des pièges de surface.



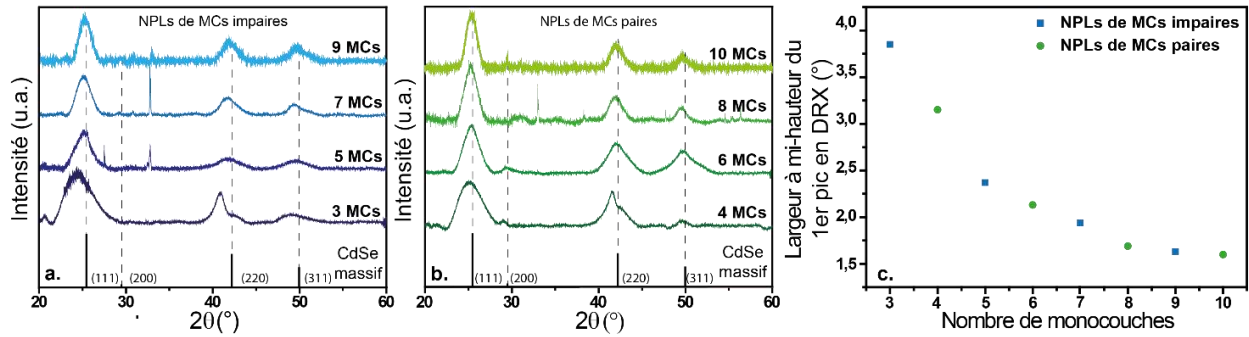
**Figure 67 :** (a.) Spectres d'absorption des NPLs initiales de CdSe de 3 MCs et des NPLs de CdSe de 5 MCs, 7 MCs, 9 MCs et 11 MCs obtenues par c-ALD. (b.) Spectres d'absorption des NPLs initiales de CdSe de 4 MCs et des NPLs de CdSe de 6 MCs, 8 MCs et 10 MCs obtenues par c-ALD. Énergie de la bande interdite en fonction de  $1/e^2$  (c.) et de  $1/e$  (d.),  $e$  étant l'épaisseur de la NPL de CdSe.

J'ai confirmé par DRX la conservation de la phase cristalline zinc blende après le procédé de croissance (Figure 68a et b).

Les diffractogrammes présentent un décalage par rapport aux positions du matériau massif de CdSe. Cela s'explique par la présence des ligands de surface qui induisent des contraintes dans le cristal. Les ligands oléates étendent le paramètre de maille dans les dimensions latérales [41]. Plus l'épaisseur des NPLs augmente, moins les NPLs subissent les contraintes imposées par les ligands de surface. Par conséquent, les pics de diffraction s'approchent des positions de ceux du matériau massif de CdSe lorsque l'épaisseur des NPLs est de plus en plus grande.

Nous pouvons remarquer que les pics de diffraction s'affinent avec l'augmentation de l'épaisseur des NPLs (Figure 68c). Cet affinement s'explique par la loi de Scherrer qui relie la largeur

des pics de diffraction à la taille des cristallites : plus la taille du monocristal est grande, plus les pics de diffraction sont fins. Le fait que nous observions l'augmentation de la taille des NPLs en DRX montre le caractère monocristallin des NPLs finales. En plus de la preuve optique, la DRX met en évidence l'augmentation de l'épaisseur des NPLs à chaque nouveau cycle de c-ALD.

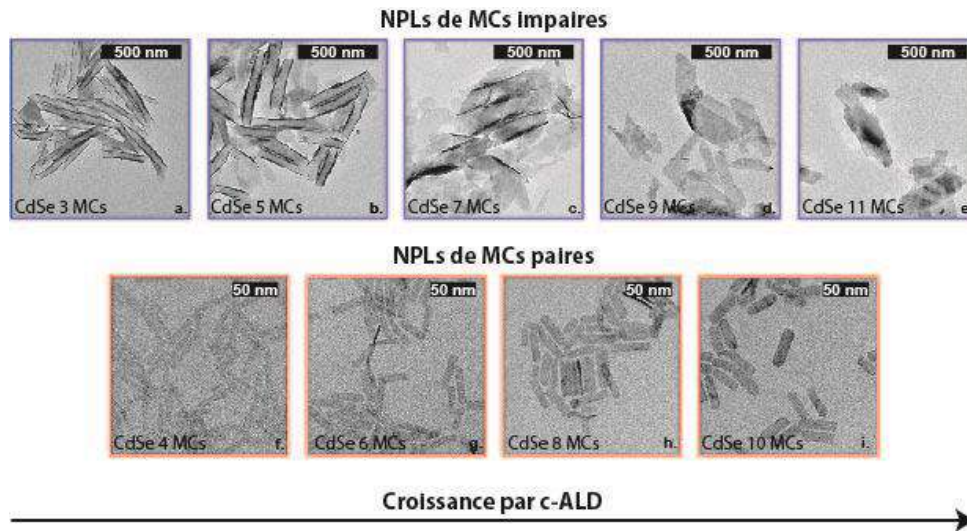


**Figure 68 :** (a.) Diffractogrammes des NPLs initiales de CdSe de 3 MCs et des NPLs de CdSe de 5 MCs, 7 MCs, 9 MCs et 11 MCs obtenues par c-ALD obtenues. (b.) Diffractogrammes des NPLs initiales de CdSe de 4 MCs et des NPLs de CdSe de 6 MCs, 8 MCs et 10 MCs obtenues par c-ALD. Les pics correspondant au matériau massif de CdSe proviennent de la référence 03-065-28-91. (c.) Largeur à mi-hauteur du 1<sup>er</sup> pic de diffraction (111) en fonction du nombre de monocouches des NPLs de CdSe.

La conservation de l'aspect bidimensionnelle des particules après la croissance par c-ALD a été contrôlée par MET.

Pour les NPLs de CdSe de nombre impair de MCs, j'ai opté pour la croissance à partir de NPLs de CdSe de 3 MCs possédant de très grandes dimensions latérales afin de m'assurer qu'il n'y ait du confinement que dans la direction de l'épaisseur. La Figure 69a-e nous montre que la forme bidimensionnelle est conservée. Nous observons que les NPLs sont de plus en plus déroulées avec l'augmentation de l'épaisseur. Les NPLs fines de CdSe s'enroulent en raison des contraintes de surface imposés par les ligands. Nous venons de voir à l'aide de la DRX que plus les nanoparticules sont épaisses, moins elles subissent les contraintes de surface.

Les NPLs initiales de 4 MCs ont des dimensions latérales plus faibles (10 x 20 nm). Par conséquent, ces objets sont trop petits pour pouvoir s'enrouler (Figure 69f). Les images de MET de la Figure 69g-i nous montrent que les NPLs n'ont pas subi de dégradation pendant le processus de croissance.



**Figure 69 :** (a.-e.) Images de MET des NPLs initiales de CdSe de 3 MCs et des populations d'épaisseurs supérieures obtenues par c-ALD. (f.-i.) Images de MET des NPLs initiales de CdSe de 4 MCs et des populations d'épaisseurs supérieures obtenues par c-ALD.

Par un processus de c-ALD suivi d'un recuit, j'ai réussi à faire croître dans l'épaisseur des NPLs initiales de CdSe de 3 MCs et 4 MCs pour obtenir un large panel de NPLs de CdSe de populations d'épaisseur différentes (de 3 MCs à 11 MCs). Ces NPLs possèdent des structures excitoniques fines comparées aux NPLs épaisses de CdSe qui ont pu être obtenues auparavant par c-ALD [24]. De plus, les nanoparticules obtenues ont conservé leur structure zinc blende et leur aspect bidimensionnel.

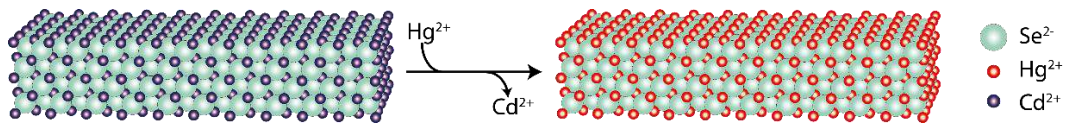
### 3.2. Échange cationique au mercure

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'échange cationique au mercure sur des NPLs de CdSe de 3 MCs permet d'obtenir des NPLs de HgSe. Dans cette partie, nous étudions l'influence de l'épaisseur des NPLs de CdSe sur l'échange cationique. Dans un premier temps, je présenterai l'échange sur des NPLs de CdSe de 4 MCs obtenues par synthèse directe. Dans un second temps, j'étendrai l'étude sur des NPLs plus épaisses (de 5 à 11 MCs) obtenues par c-ALD. Les nanoparticules obtenues sont caractérisées par la suite par EDX, MET et DRX.

#### 3.2.1. Échange sur des NPLs de CdSe de 4 MCs

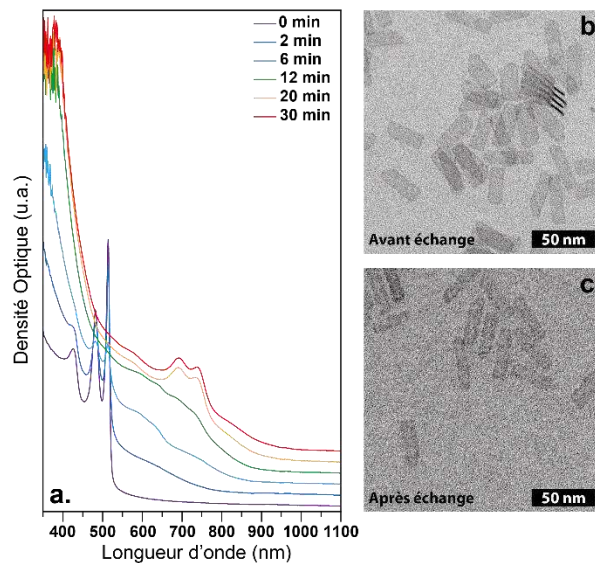
Contrairement aux NPLs de CdTe, il est possible de faire la synthèse de NPLs de CdSe plus épaisses que 3 MCs. La population monodisperse possédant 4 MCs est accessible par synthèse directe [7]. Étant plus épaisses, j'ai opté pour le protocole où les NPLs sont en suspension dans le toluène et l'acétate de mercure est solubilisé dans le méthanol afin de favoriser l'échange des atomes de cadmium par le mercure (Figure 70). Une faible quantité d'oleylamine est ajoutée afin de

déstabiliser la surface. La quantité de mercure ajoutée est le double de celle de cadmium dans l'échantillon.



**Figure 70** : Représentation schématique de l'échange cationique attendu sur des NPLs de CdSe à 4 MCs.

La Figure 71a montre le suivi cinétique par spectroscopie d'absorption de l'échange cationique sur les NPLs de CdSe de 4 MCs. Nous observons l'apparition d'une structure excitonique possédant des pics à 740 nm et à 697 nm ainsi qu'un épaulement vers 825 nm. Les transitions trou lourd – électron et trou léger – électron sont quasi aux mêmes énergies que celles des NPLs de HgSe de 3 MCs. Pour un échange complet des NPLs de CdSe de 4 MCs, nous nous attendions à une structure excitonique décalée vers les faibles énergies. Nous pouvons donc supposer que l'échange cationique n'est que partiel. Il est donc nécessaire de savoir si les NPLs ainsi synthétisées sont des alliages, des structures cœur/coque ou bien encore des gradients. C'est pour cela que la caractérisation de ces nanoparticules obtenues est présentée un peu plus loin dans le manuscrit.



**Figure 71** : (a.) Suivi cinétique de l'échange cationique au mercure sur des NPLs initiales de CdSe de 4 MCs. Images de MET des NPLs avant (b.) et après échange (c.).

Afin de mieux comprendre l'influence de l'épaisseur sur l'échange au mercure, j'ai réalisé ce même échange cationique sur des NPLs de CdSe de 5 à 11 MCs.

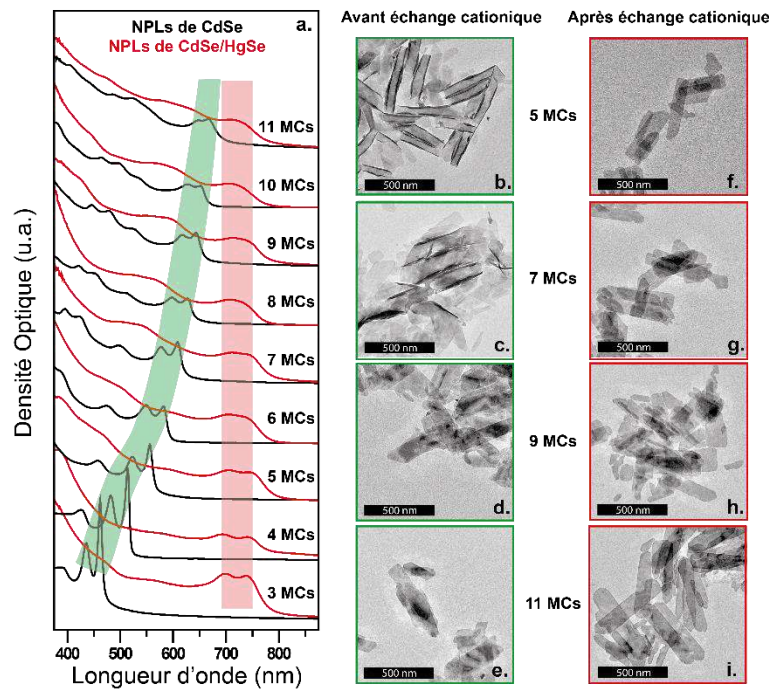


### 3.2.2. Échange sur des NPLs de CdSe plus épaisses : 5 à 11 MCs

Le protocole utilisé pour l'échange cationique sur les NPLs épaisses de CdSe est le même que celui employé pour les NPLs de 4 MCs. Afin que l'échange cationique soit identique pour chaque population d'épaisseur de NPLs, la concentration en cadmium de surface est identique. Le détail du raisonnement est décrit en annexe.

Les spectres d'absorption correspondant aux NPLs obtenues sont représentées sur la Figure 72a. Nous constatons que la structure électronique est la même pour toutes les populations d'épaisseur de NPLs après échange cationique. Tout comme pour les NPLs de CdSe de 4 MCs après échange cationique, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'échange est partiel.

La microscopie électronique à transmission a permis de contrôler la conservation de la morphologie bidimensionnelle des nanoparticules après l'échange. La Figure 72a-h montre les images de MET des NPLs de nombres impairs de MCs avant et après échange cationique. Nous remarquons que les NPLs après échange sont déroulées. Cela est probablement dû à une relaxation des contraintes causée par la chimie de surface et le nouveau matériau.



**Figure 72 :** (a.) Spectres d'absorption avant et après échange cationique des NPLs de 3 à 11 MCs.

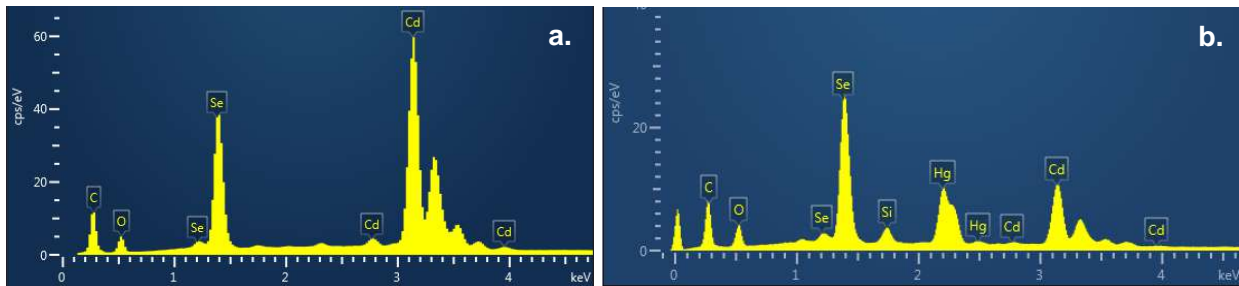
La bande verte montre les transitions optiques correspondantes aux NPLs avant l'échange cationique tandis que la bande rouge aux transitions des NPLs obtenues après échange. Images de MET des NPLs de 5, 7, 9 et 11 MCs avant (b.-e.) et après (f.-i.) échange cationique.

### 3.2.3. Caractérisation des NPLs obtenues

#### 3.2.3.1. Caractérisation de la composition (EDX)

Nous avons supposé que les structures électroniques identiques dans le proche infrarouge pour les NPLs de 4 MCs à 11 MCs obtenues après échange cationique sont dues à un échange partiel du cadmium par le mercure.

Pour confirmer cette hypothèse, j'ai réalisé de l'EDX sur les NPLs obtenues (Figure 73a et b et Tableau 7). L'analyse a montré que les NPLs finales contiennent toujours du cadmium après l'échange. De plus pour toutes les populations, le ratio Hg:Cd correspond à environ 4 plans atomiques de mercure. Nous supposons que le mercure ne peut diffuser jusqu'au centre de la nanoparticule. Il diffuserait sur seulement deux plans cationiques de chaque côté de la NPL. Des hétérostructures cœur/coque de CdSe/HgSe semblent donc être formées.



**Figure 73** : Spectres EDX de films de NPLs de CdSe de 11 MCs avant (a.) et après (b.) échange cationique.

Échantillon	% de Cd sur le contenu en cations	% de Hg sur le contenu en cations	Ratios Hg:Cd Expérimentaux	Ratios Hg:Cd Hypothèse d'une structure cœur/coque
NPLs 4 MCs	20 ± 2	80 ± 2	4:1(2)	4:1
NPLs 5 MCs	33 ± 2	67 ± 2	4:2(3)	4:2
NPLs 6 MCs	47 ± 2	53 ± 2	4:3,5(3)	4:3
NPLs 7 MCs	54 ± 2	46 ± 2	4:4,7(3)	4:4
NPLs 8 MCs	56 ± 2	44 ± 2	4:5,1(4)	4:5
NPLs 9 MCs	60 ± 2	40 ± 2	4:6(5)	4:6
NPLs 11 MCs	69 ± 2	31 ± 2	4:8,9(6)	4:8

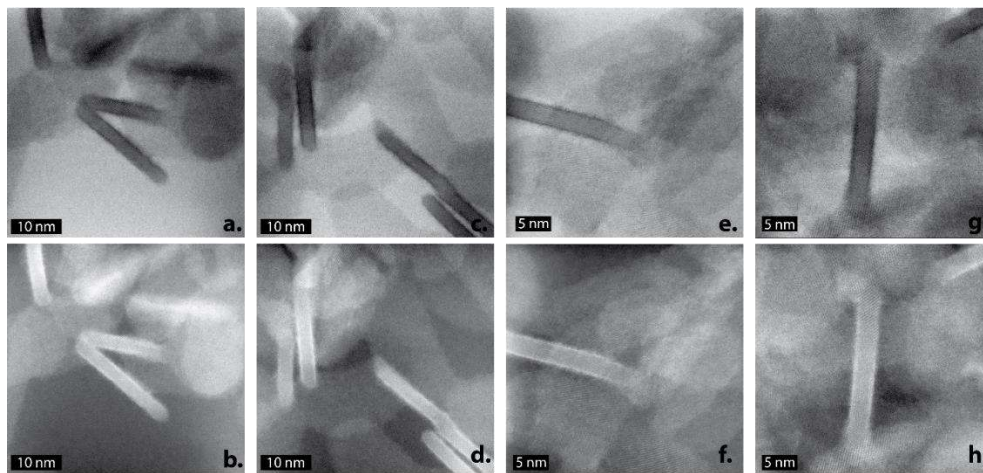
**Tableau 7**: Analyses quantitatives de composition par EDX sur des films de NPLs de HgSe de 3 MCs et de NPLs de CdSe/HgSe avec différentes tailles de barrière de CdSe.



### 3.2.3.2. Images de MET à hautes résolutions

J'ai pu confirmer cette hypothèse grâce à une collaboration avec Gilles Patriarche du laboratoire C2N. En effet sur les images de STEM en champ sombre (Figure 74b, d, f et h), nous remarquons deux couches plus contrastées dues au mercure sur les plans externes des NPLs. La partie interne des NPLs est moins intense en raison de la plus faible densité électronique du cadmium. Nous pouvons donc exclure la possibilité d'avoir un gradient ou un alliage homogène de HgCdSe.

L'échange cationique au mercure sur les NPLs de CdSe plus épaisses que 3 MCs permet d'obtenir des hétérostructures cœur/coque de CdSe/HgSe. Ayant des NPLs initiales d'épaisseurs différentes et une diffusion limitée du mercure à deux plans cationiques à la surface des NPLs, il est possible d'obtenir des hétérostructures dont la taille du cœur de CdSe est ajustable. Par ailleurs, cette observation est compatible avec l'échange cationique complet sur les NPLs de 3 MCs qui représentent 4 plans cationiques.



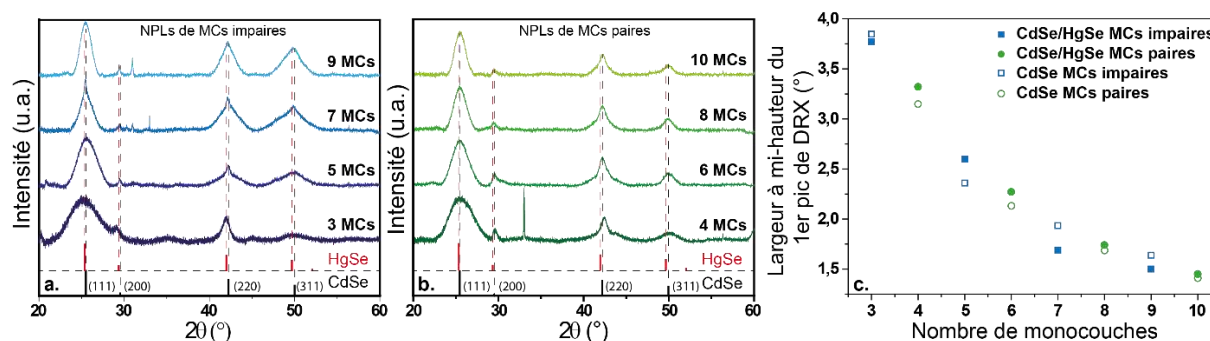
**Figure 74** : Images de MET en champ clair (a., c., e., g.) et de microscopie électronique à balayage en transmission en champ sombre (HAADF-STEM) (b., d., f., h.) pour les NPLs de CdSe/HgSe de 10 MCs.

### 3.2.3.3. Caractérisation structurale par DRX

Les diffractogrammes de toutes les populations d'épaisseurs des NPLs obtenues après échange cationique montrent que la structure zinc blende n'est pas affectée (Figure 75a et b). Contrairement à ce que nous avons observé pour les NPLs de CdSe, les pics de diffraction après échange cationique peuvent être observés à des positions proches de celles attendues pour le matériau massif de CdSe. Cet effet a déjà été observé dans le chapitre précédent, pour le cas de l'échange cationique au mercure sur des NPLs de CdSe de 3 MCs. Cette différence de position des pics de diffraction avant et après échange n'est pas due à la différence entre les paramètres de maille de CdSe et HgSe qui sont identiques à moins de 0,5% mais est vraisemblablement due à la différence du module d'Young entre CdSe (60 GPa [169]) et HgSe (50 GPa [170]). Le matériau HgSe étant plus

déformable que CdSe, il absorbe d'avantage les contraintes imposées par les ligands de surface. De plus lors de l'échange cationique, des défauts peuvent être intégrés dans la structure cristalline. Cela a pour conséquence de relaxer les contraintes présentes dans le matériau. La différence observée après échange cationique peut donc aussi provenir de la nature de la couche externe, qui est à l'interface entre le solide et les ligands.

La Figure 75c nous montre la largeur à mi-hauteur du 1<sup>er</sup> pic de DRX en fonction du nombre de monocouches des NPLs avant et après échange cationique. Nous pouvons observer que la largeur à mi-hauteur pour les pics de CdSe/HgSe suit la même tendance que celle de CdSe. Par conséquent, l'épaisseur des NPLs est conservée pendant l'échange cationique.



**Figure 75 :** (a.) Diffractogrammes des NPLs de HgSe de 3 MCs et des NPLs de CdSe/HgSe de 5 MCs, 7 MCs, 9 MCs et 11 MCs. (b.) Diffractogrammes des NPLs de CdSe/HgSe de 4 MCs, 6 MCs, 8 MCs et 10 MCs. (c.) Largeur à mi-hauteur du 1<sup>er</sup> pic de diffraction (111) en fonction du nombre de monocouches des NPLs de CdSe et des NPLs de CdSe/HgSe.

### 3.2.4. Limitation de la diffusion du mercure

Quelques échanges cationiques partiels ont déjà été observés dans d'autres systèmes tels que PbS/CdS [175] et CdTe/HgTe [145], [148]. La limitation de la diffusion arrive fréquemment quand les cations hôtes et entrants ont le même degré d'oxydation et des tailles comparables. Les nanocristaux de CdSe et HgSe possèdent une structure zinc blende avec des paramètres de maille très proches ( $a_{\text{CdSe}} = 0,605 \text{ nm}$  et  $a_{\text{HgSe}} = 0,608 \text{ nm}$ ). Le mercure ayant un rayon ionique plus grand que le cadmium ( $r_{\text{Hg}^{2+}} = 102 \text{ pm}$  et  $r_{\text{Cd}^{2+}} = 95 \text{ pm}$ ) [176], il y a donc peu de place pour que le mercure puisse s'insérer en interstitielle. De plus dans les NPLs, les facettes du dessus et du dessous représentant  $\approx 95 \%$  de la surface totale, sont riches en cations. Afin d'induire un échange cationique, il est donc nécessaire de créer des lacunes cationiques locales sur ces surfaces. L'oleylamine et le méthanol, qui ont une bonne affinité avec le cadmium, sont ainsi utilisés pour extraire quelques atomes de cadmium de la surface. Ils sont ainsi échangés par les atomes de mercure présent dans le milieu réactionnel. Comme il a été montré par le groupe de Hens pour le cadmium dans des nanocristaux de PbS [175], le mercure peut diffuser sur quelques plans atomiques. Cette faible diffusivité a aussi été observée pour des particules sphériques de CdTe [102], pour lesquelles le mercure diffuse sur moins d'une monocouche. Dans les NPLs, les facettes du dessus et du dessous sont chimiquement équivalentes, ce qui signifie qu'elles

ont la même réactivité. Dans notre cas, la diffusion du mercure sur les NPLs est limitée à exactement deux plans dans la direction [001], c'est-à-dire celle de l'épaisseur. Par conséquent, un total de 4 plans de cadmium est échangé et la diffusion du mercure est limitée à 4 Å.

En 1994, le groupe de Weller a présenté la synthèse de puits quantiques colloïdaux de nanocristaux sphériques de CdE/HgE/CdE (E = S ou Te) [177], [144]. Pour ce faire, ils ont réalisé un échange cationique au mercure sur des nanocristaux sphériques de CdE. La diffusion du mercure étant limitée, une structure cœur/coque CdE/HgE était obtenue. Après cette étape, aucune fluorescence n'était observée. En ajoutant des ions Cd<sup>2+</sup> sur la structure CdE/HgE, la fluorescence augmentait significativement. Cela est dû au confinement des porteurs de charge dans la couche de HgE. Les alignements de bandes sont donc de type-I. Cette observation expérimentale a été confirmée par une approche théorique sur la probabilité de présence des électrons et des trous dans la particule. Sur ces systèmes, il a été montré que la bande d'énergie interdite peut être ajustable grâce au diamètre du cœur de CdE (E= S ou Te), à l'épaisseur du puits (couche de mercure) et l'épaisseur de la coque externe [100].

Contrairement à ces nanoparticules, les structures électroniques des NPLs de CdSe/HgSe sont identiques aux grandes longueurs d'onde quel que soit la taille du cœur de CdSe. La partie suivante présente l'étude de la structure électronique des hétérostructures obtenues.

### 3.3. Structure électronique

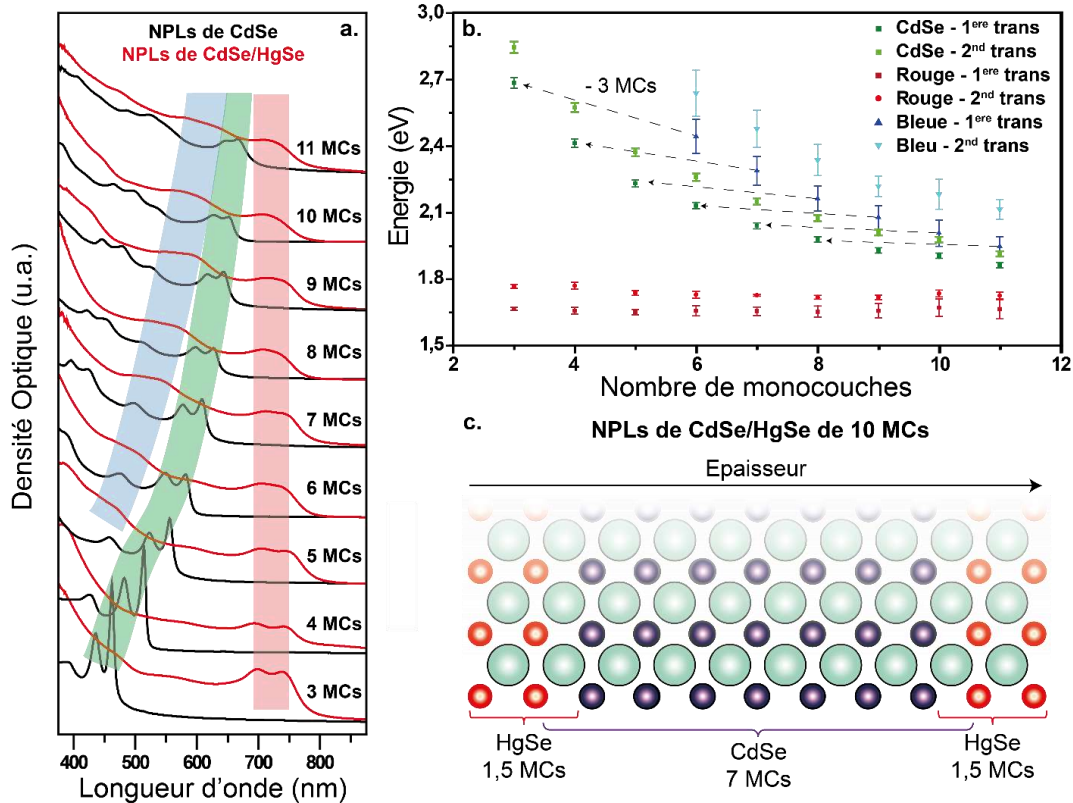
Après la synthèse et la caractérisation des NPLs de CdSe/HgSe, j'ai étudié l'influence de la taille de la barrière de CdSe sur la structure électronique de l'hétérostructure.

#### 3.3.1. Spectroscopie optique

Dans un premier temps, la spectroscopie d'absorption a été utilisée pour cette étude. La Figure 76a montre les spectres d'absorption pour chaque épaisseur de NPLs avant et après échange cationique. L'évolution de la structure excitonique des NPLs de CdSe avec l'épaisseur est mise en évidence par la bande verte. Sur la Figure 76b, les énergies des transitions trou léger - électron et trou lourd - électron de ces nanoparticules sont tracées en fonction du nombre de monocouches (carrés verts).

Pour les hétérostructures CdSe/HgSe, les spectres d'absorption montrent que les énergies de bords de bande sont presque identiques, indépendamment de l'épaisseur de la barrière de cœur de CdSe. Les transitions sont vers 750 nm (1,65 eV) et possèdent deux pics excitoniques (surlignés en rouge sur la Figure 76a et les ronds rouges sur la Figure 76b). Les spectres d'absorption des NPLs CdSe/HgSe révèlent également une seconde structure excitonique à des énergies plus élevées qui dépendent de l'épaisseur du cœur de CdSe (bande bleue sur la Figure 76a et triangles bleus sur la Figure 76b). L'énergie de ces structures correspond environ à l'énergie de bords de bande de NPLs de CdSe de 3 MCs de moins que les NPLs initiales (flèches noires sur la Figure 76b). En effet, lorsque des NPLs de CdSe de 10 MCs sont échangées par le mercure, les NPLs obtenues ont la composition suivante : HgSe (1 MC) / Se / CdSe (6 MCs) / Se / HgSe (1 MC). Le plan de sélénium séparant les puits

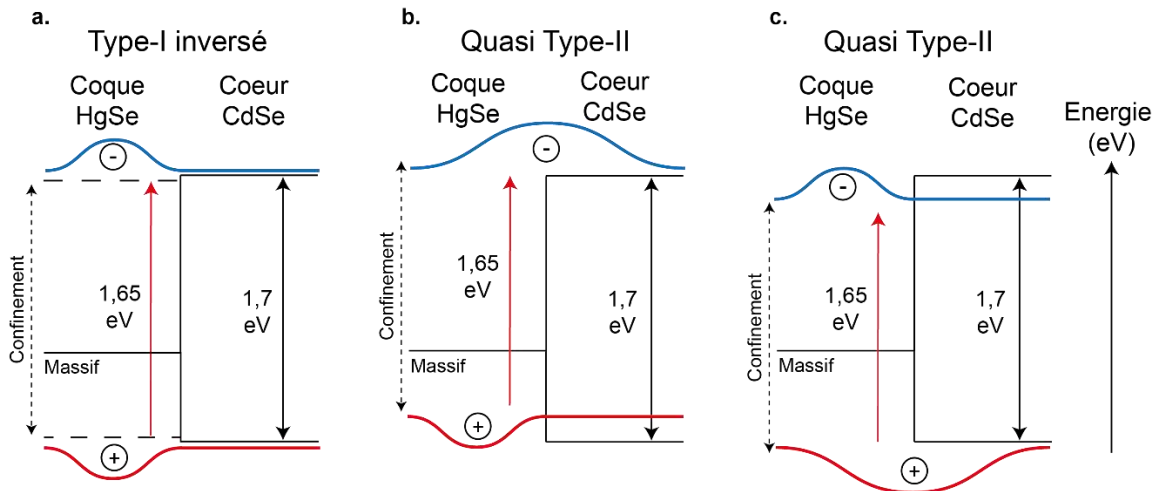
quantiques de CdSe et HgSe appartiennent aux deux matériaux. Le cœur de CdSe est donc équivalent à des NPLs de CdSe de 7 MCs (total de 15 plans : 7 plans de cadmium alternés par 8 plans de sélénium) tandis que la coque de HgSe est équivalente à un puits quantique de 1,5 MCs (2 plans de mercure alternés avec 2 plans de sélénium) (Figure 76c).



**Figure 76 :** (a.) Spectres d'absorption des NPLs de CdSe avant (courbes noires) et après échange cationique (courbes rouges) pour différentes épaisseurs de nanocristaux. La bande verte représente la variation des deux premières transitions dans les NPLs de CdSe. La bande rouge (resp. bande bleue) représente les transitions aux basses énergies (resp. aux hautes énergies) dans les NPLs échangées. (b.) Énergies des deux transitions aux basses énergies (appelées structure rouge) et des deux transitions aux hautes énergies (appelées structure bleue) pour les NPLs échangées ainsi que les énergies des deux premiers pics excitoniques correspondant aux NPLs de CdSe. Les flèches noires montrent le puits quantique de cœur de CdSe équivalent après l'échange cationique. (c.) Schéma représentant une NPL de CdSe/HgSe de 10 MCs.

Pour toutes les populations de NPLs, la structure excitonique aux grandes longueurs d'onde est identique, la coque est de même épaisseur et l'épaisseur du cœur variable. D'après les largeurs de bande des semiconducteurs (nulle pour HgSe et de 1,7 eV pour CdSe), nous pouvons émettre l'hypothèse que l'hétérostructure est un type I inversé (Figure 77a). Cela signifie que les porteurs de charge sont confinés dans la coque de HgSe. Par conséquent, la structure excitonique la plus faible en énergie (structure rouge) des hétérostructures CdSe/HgSe proviendrait de la coque de HgSe

tandis que la structure la plus haute en énergie (structure bleue) du cœur de CdSe. Cependant, la bande interdite du matériau massif de CdSe est de 1,7 eV tandis que la transition trou lourd – électron de la structure dans le proche infrarouge des hétérostructures est de 1,65 eV. Il est donc très peu probable que l'électron et le trou soient confinés dans la coque. Si l'alignement de bandes était de type-II, les propriétés optiques se décaleraient vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de l'épaisseur de la nanoplaquette. Par conséquent, il est donc probablement de quasi type-II (un des porteurs de charge est délocalisé sur l'ensemble de l'hétérostructure et le second localisé dans un des deux matériaux) (Figure 77b et c).



**Figure 77** : Schémas des alignements de bandes supposés de type-I (a.) et de quasi type-II (b. et c.) entre l'énergie du matériau massif de CdSe et celle de HgSe. L'énergie de la bande interdite due au confinement du puits quantique de CdSe est ajoutée.

Pour comprendre les transitions présentes dans ces hétérostructures, des simulations ont été réalisées sur ces systèmes.

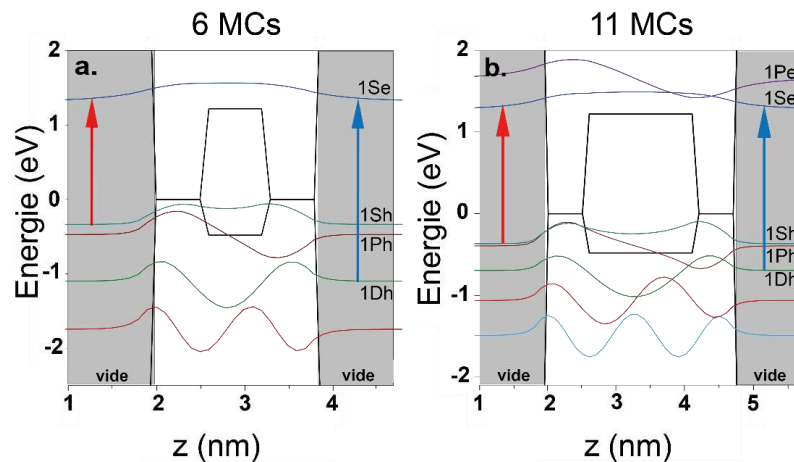
### 3.3.2. Simulation des structures de bande

Afin d'approfondir l'étude de la structure électronique des hétérostructures de CdSe/HgSe, la simulation de l'énergie des bandes ainsi que leur alignement a été réalisée en collaboration avec l'Institut des NanoSciences de Paris. Cette modélisation a été effectuée par Audrey Chu pendant son projet de recherche, dans le cadre de son cursus d'ingénieur de l'ESPCI [173].

Le matériau massif de HgSe est un semi-métal tandis que CdSe est un semiconducteur d'énergie de bande interdite de 1,7 eV. À partir de la photoémission, il a été déterminé que l'offset des bandes de valence entre HgSe et CdSe est de 0,6 eV [178]. Le profil des bandes d'énergie des hétérostructures formées est donné pour deux populations d'épaisseur de NPLs sur la Figure 78a et b. L'équation de Schrödinger à 1 dimension indépendante du temps est résolue pour obtenir le spectre électronique des hétérostructures formées. La méthode est simple puisqu'elle néglige l'effet des charges miroir [179], le confinement diélectrique [180], [181] et la non-parabolicité des bandes.

Cependant, elle est utile pour obtenir une dépendance qualitative des fonctions d'onde due au confinement. La simulation prédit un alignement de bandes quasi-type II où le trou est confiné dans HgSe et l'état 1Se de l'électron délocalisé sur l'ensemble de l'hétérostructure (Figure 78a et b). Le caractère délocalisé de la fonction d'onde de l'électron peut paraître en contradiction avec le manque de dépendance de l'énergie de l'interbande avec la taille de la barrière de CdSe. Cependant, l'état 1Se de l'électron est presque résonant avec le haut de la bande d'énergie interdite du massif de CdSe (100 - 200 meV au-dessus) ce qui fournit à l'état 1Se un faible caractère de CdSe. Par conséquent, l'état électronique est seulement pauvrement délocalisé sur l'ensemble de l'hétérostructure et se comporte énergétiquement comme si l'état électronique était confiné dans HgSe.

Concernant la structure du spectre d'absorbance la plus énergétique, elle résulte de la transition 1Dh et 1Se (flèche bleue sur la Figure 78a et b). En effet, l'état 1Dh a un maximum de densité de présence dans la barrière de CdSe, ce qui donne à cette transition un fort caractère de CdSe et explique la bonne correspondance entre l'énergie de la structure électronique aux énergies élevées de l'hétérostructure avec les transitions correspondant à des NPLs de CdSe plus fines de 3 MCs.



**Figure 78** : Profil des bandes d'énergie et des fonctions d'onde associées pour des hétérostructures de CdSe/HgSe de 6 MCs (a.) et 11 MCs (b.).

**Nous avons donc obtenu une hétérostructure cœur/coque de CdSe/HgSe dont l'énergie du 1<sup>er</sup> pic excitonique est quasi indépendante de la taille du cœur de CdSe.** Par la suite, je montrerai que cette barrière joue néanmoins un rôle dans les propriétés de transport d'un film mince composé de ces NPLs.

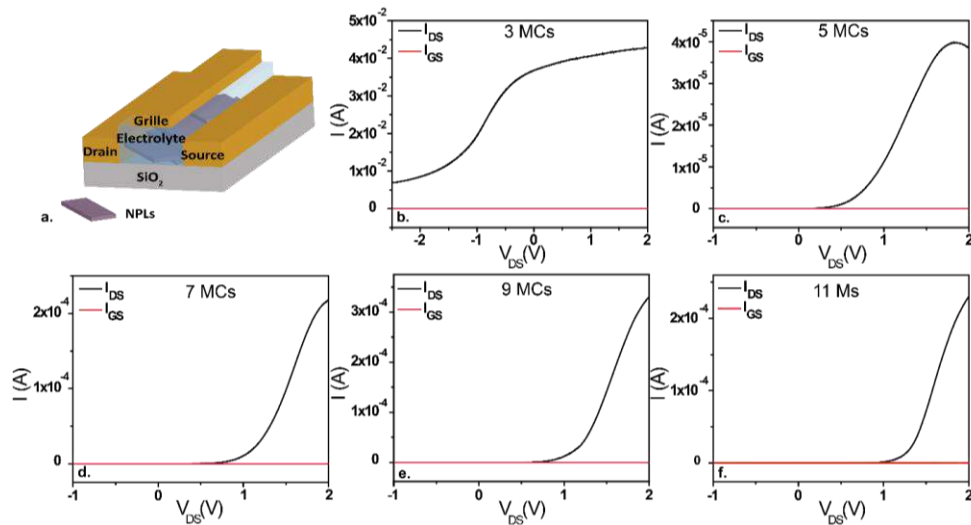
### 3.4. Propriétés de transport

Afin de sonder l'influence de la barrière de CdSe sur les hétérostructures cœur/coque de CdSe/HgSe, j'ai étudié les propriétés de transport sur des NPLs de HgSe et sur des NPLs CdSe/HgSe cœur/coque possédant un nombre impair de MCs, c'est-à-dire les NPLs de 5, 7, 9 et 11 MCs. J'ai choisi ces populations pour qu'elles aient toutes des dimensions latérales semblables. Nous ne faisons ainsi que varier la taille de la barrière de CdSe entre deux puits quantiques de HgSe.

### 3.4.1. Transistor à effet de champs

Nous avons vu précédemment que pour rendre un film de NPLs conducteur, il est nécessaire de réaliser un échange de ligands [116]. J'ai donc échangé les ligands acétate/oleylamine initiaux par des ligands courts :  $S^{2-}$ . Pour cela, j'ai utilisé le procédé par transfert de phase décrit dans le chapitre I. Une fois déposé sur les électrodes, le film de NPLs d'épaisseur variable est utilisé comme canal d'un transistor électrolytique [123]. Un schéma du dispositif est représenté sur la Figure 79a.

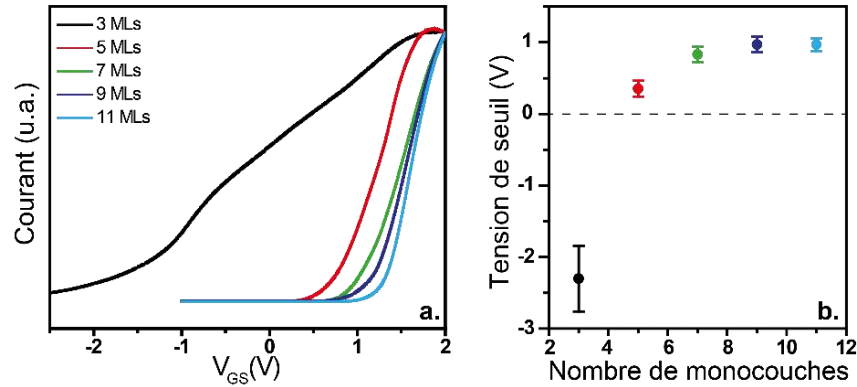
Les courbes de transfert des films de NPLs sont données sur la Figure 79b-f. Toutes les NPLs présentent un comportement de type n, avec une augmentation de la conductance lors de l'injection d'électrons.



**Figure 79 :** (a.) Schéma d'un transistor électrolytique où un film mince de NPLs est utilisé comme canal. Courbes de transfert de films minces de NPLs de HgSe de 3 MCs (b.) et de NPLs de CdSe/HgSe (avec un nombre impair de MCs) (c.-f.) recouverts de  $S^{2-}$ . La tension drain-source est de 100 meV.

La Figure 80a donne la superposition des courbes de transfert correspondant aux NPLs de HgSe et CdSe/HgSe ayant un nombre impair de MCs. Comme la conductivité des échantillons change significativement, les courbes ont été normalisées pour une meilleure visualisation du décalage de la tension de seuil. Nous remarquons que celle-ci augmente nettement tandis que l'épaisseur de la barrière de CdSe grandit (Figure 80b). Seul les NPLs de HgSe pur présentent une tension de seuil négative. Cela est le comportement typique pour des semiconducteurs dopés de façon dégénéré [182], c'est-à-dire quand le niveau de Fermi est, près ou dans, la bande de conduction. Une fois que la barrière de CdSe est présente, la tension de seuil devient positive. C'est le comportement typique de matériaux possédant une grande énergie de bande interdite dont le niveau de Fermi serait situé entre les bandes de conduction et de valence.





**Figure 80 :** (a.) Normalisation des courbes de transfert pour HgSe et des hétérostructures CdSe/HgSe ayant différentes épaisseurs de cœur de CdSe. (b.) Tension de seuil en fonction de l'épaisseur des NPLs.

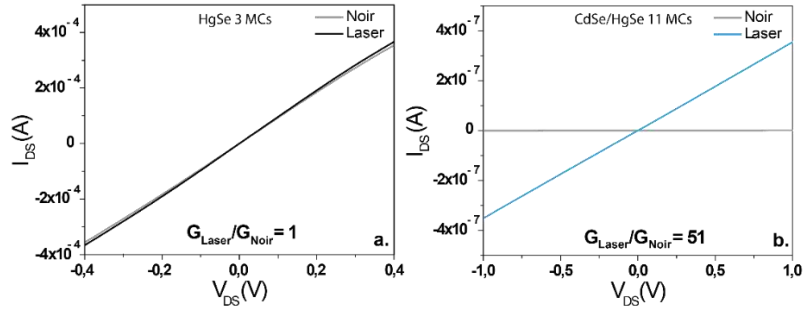
**Lorsqu'une barrière de CdSe est intégrée entre deux puits quantiques de HgSe, le niveau de Fermi du matériau s'éloigne de la bande de conduction pour aller plus en profondeur dans la bande interdite. Plus cette barrière de CdSe est grande, plus le niveau de Fermi est profond dans la bande interdite. Le transport est donc très clairement affecté par la barrière de CdSe.**

### 3.4.2. Photoconduction

J'ai mesuré la photoréponse de films minces de NPLs de HgSe et CdSe/HgSe, dont les ligands ont été préalablement échangés par des  $S^{2-}$ . Sur la Figure 81a, nous pouvons remarquer que les NPLs de HgSe ne présentent pas de photoréponse. En revanche dans le cas de l'hétérostructure CdSe/HgSe pour des NPLs de 11 MCs, un signal de photoconductance est mesuré (Figure 81b), avec une augmentation de la conductance d'un facteur 50 sous illumination, alors que la bande interdite optique est la même.

Tandis que la présence de la barrière de CdSe n'affecte pas de façon notable le spectre d'absorption, son impact sur les propriétés de transport est drastique. En contrôlant le dopage du système à l'aide de la barrière de CdSe, cela permet de passer d'un comportement de semiconducteur à faible énergie de bande interdite (forte conductance et faible photoréponse), à un comportement typique d'un semiconducteur à grande énergie de bande interdite.





**Figure 81** : (a.) Courbe  $I(V)$  d'un film de NPLs de HgSe de 3 MCs mesurée à température ambiante sans et sous illumination ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $P = 0,13 \text{ mW}$ ). (b.) Courbe  $I(V)$  d'un film de NPLs de CdSe/HgSe de 11 MCs mesurée à température ambiante sans et sous illumination ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $P = 0,13 \text{ mW}$ ).

**J'ai donc construit un système dont les propriétés optiques dans le proche infrarouge sont définies par les couches de HgSe (faible énergie de bande interdite) tandis qu'il se comporte comme un cœur de CdSe (grande énergie de bande interdite) d'un point de vue de transport. Ces propriétés de transport sont habituellement observées pour des matériaux ayant des propriétés optiques dans le domaine du visible. Par conséquent, les propriétés optiques et de transport sont décorréliées.**

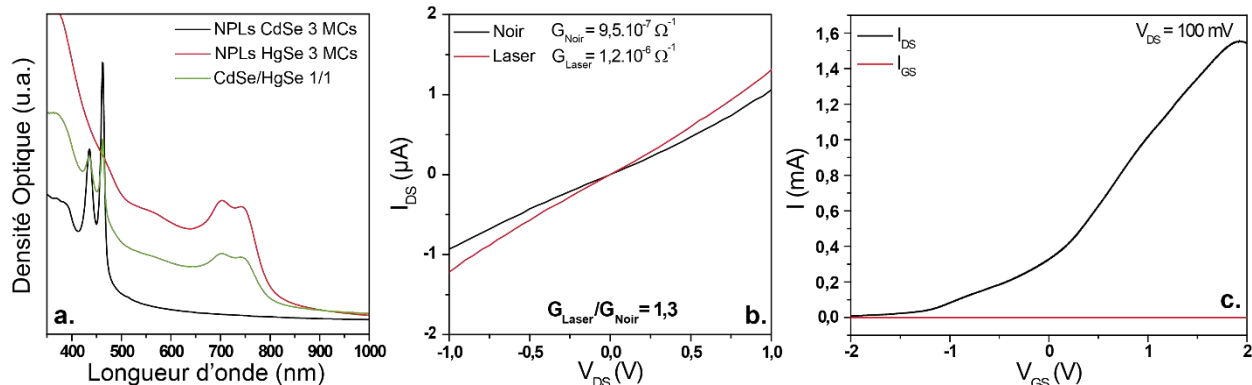
Nous pouvons nous poser la question suivante : ces propriétés résultent-elles de l'hétérostructure ou de la présence d'un mélange de deux types de matériaux (CdSe et HgSe) ?

### 3.4.3. Propriétés de transport d'un mélange de HgSe et CdSe 3 MCs

Pour répondre à la question précédente, j'ai étudié les propriétés de transport d'un mélange de NPLs de CdSe de 3 MCs et de NPLs de HgSe de 3 MCs.

J'ai préparé un mélange de NPLs de CdSe de 3 MCs et de NPLs de HgSe de 3 MCs avec un ratio 1:1. Le spectre d'absorption associé à ce mélange est donné sur la Figure 82a. Ce ratio correspond à la quantité de CdSe et HgSe présente dans les NPLs cœur/coque de CdSe/HgSe 7 MCs (4 plans de Hg et 4 plans de Cd). Un film mince composé de ce mélange possède une très faible photoréponse. En effet, la modulation  $G_{\text{Laser}}/G_{\text{Noir}}$  est entre 1 et 2 lorsque les mesures sont répétées sur plusieurs échantillons (Figure 82b). Quant à la courbe de transfert, nous pouvons observer une tension de seuil négative (Figure 82c).

Nous pouvons en déduire que le mélange des deux types de NPLs se comporte comme le matériau le plus conducteur, c'est-à-dire celui ayant l'énergie de bande interdite la plus faible. Les NPLs de plus faible largeur de bande interdite créent un chemin de percolation qui domine les propriétés de transport. Par conséquent, les NPLs de HgSe sont les seuls matériaux actifs. Nous pouvons conclure que les performances obtenues pour les NPLs cœur/coque de CdSe/HgSe est une propriété propre à l'hétérostructure qui peut être utilisée pour découpler la bande interdite optique de celle de transport.



**Figure 82** : (a.) Spectre d'absorption des NPLs de CdSe de 3 MCs (courbe noire), des NPLs de HgSe de 3 MCs (courbe rouge) et un mélange de NPLs de CdSe de 3 MCs et de HgSe de 3 MCs de ratio 1:1 (courbe verte). (b.) Courbe  $I(V)$  sans et sous illumination pour un film composé du mélange de NPLs de CdSe et HgSe de 3 MCs ( $\lambda = 532$  nm,  $P = 0,13$  mW). (c.) Courbe de transfert pour un film composé du mélange de NPLs de CdSe et HgSe de 3 MCs. La tension drain-source est de 100 meV.

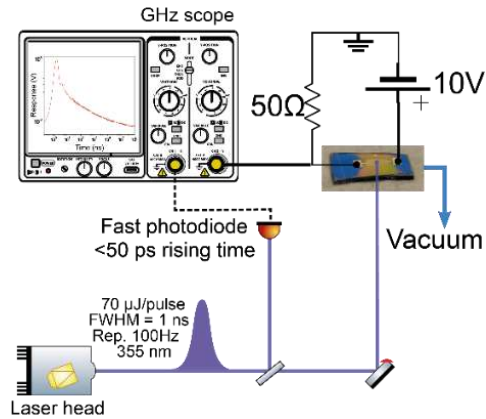
#### 3.4.4. Dynamique des porteurs de charge

Dans cette dernière partie, je vais étudier l'influence de la barrière de CdSe sur la dynamique des porteurs de charge. Ces NPLs ne présentant pas d'émission, des mesures de photoluminescence résolues en temps ne peuvent être réalisées pour sonder la relaxation des porteurs de charge. D'autres méthodes telles que l'absorption transitoire [183] ou la photoémission résolue en temps [143] peuvent être utilisées comme sonde pour étudier des dynamiques rapides ( $\sim ns$ ). Pour l'étude de ces hétérostructures, le choix s'est porté sur la mesure du photocourant résolu en temps pour étudier les propriétés photoconductrices [184]. Le montage mis en place au laboratoire ainsi que l'optimisation du protocole expérimental ont été réalisés par Bertille Martinez [184] et Clément Livache [185], qui sont en doctorat à l'Institut des NanoSciences de Paris.

##### 3.4.4.1. Protocole pour le photocourant résolu en temps

Pour mesurer du photocourant transitoire, les NPLs avec des ligands courts ( $S^{2-}$ ), sont déposées sur une électrode de PET/ITO. Un laser pulsé de 355 nm est utilisé afin de générer des porteur de charge. Le diamètre du faisceau est d'environ 1 mm pour éviter un échauffement excessif de l'échantillon. Quant à la fréquence de répétition du laser pulsé, elle est de 100 Hz avec des implusions de 1 ns. Cette fréquence faible permet de sonder les dynamiques sur une large gamme de temps : de la nanoseconde à la milliseconde. Pour éviter l'oxydation du matériau, l'échantillon est placé dans une enceinte sous vide. Le schéma du montage est représenté sur la Figure 83.

Grace à ce dispositif, nous allons étudier l'influence de la barrière de CdSe pour les NPLs cœur/coque de CdSe/HgSe sur la dynamique des porteurs de charge.

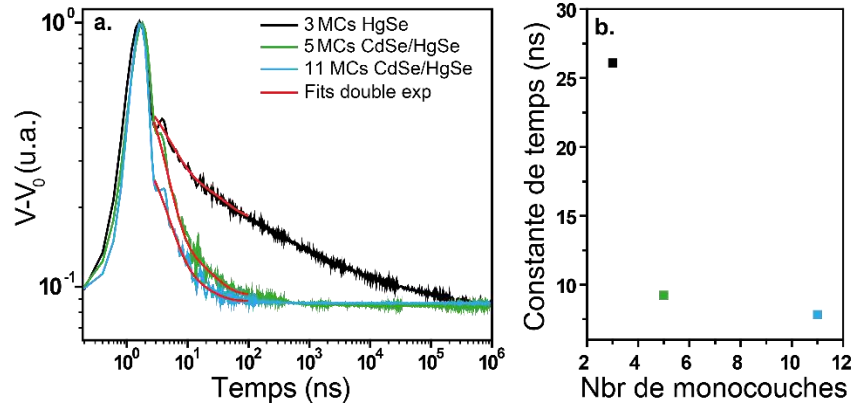


**Figure 83** : Schéma du photomontage de photocourant transitoire. Reproduite de [184].

#### 3.4.4.2. Influence de la barrière de CdSe sur les hétérostructures CdSe/HgSe

Après une excitation rapide d'une nanoseconde par un laser UV (355 nm), l'augmentation et la décroissance du photocourant de films de NPLs sont suivies sur un oscilloscope GHz. Les courbes caractéristiques obtenues pour des NPLs de HgSe de 3 MCs et de CdSe/HgSe de 5 et 11 MCs sont montrées sur la Figure 84a. Au temps très court ( $\sim 1$  ns), nous observons une augmentation du courant, pour laquelle la durée suit celle de l'impulsion du laser. Puis, nous observons une décroissance rapide de l'ordre de la ns, qui ne dépend pas de la composition du matériau. Pour  $t > 1$  ns, une décroissance dépendante de l'épaisseur apparaît à des échelles de temps plus longues. La Figure 84b montre que la constante de temps extraite de cette décroissance diminue avec l'augmentation de la taille de la barrière de CdSe dans l'hétérostructure. Plus les NPLs sont épaisses, plus elles répondent rapidement.

Les NPLs de HgSe présentent une longue décroissance du photocourant, qui s'étend jusqu'à 1 ms après l'impulsion (courbe noire sur la Figure 84a). Pour des NPLs de HgSe, il a été récemment proposé que cette longue décroissance est la signature d'un processus de piégeage multiple [184]. Après excitation, les porteurs de charge peuvent se recombiner ou se faire piéger. Une fois les charges piégées, la dynamique du système est régie par le temps de libération des porteurs de charges. Et plus les pièges sont profonds, plus le temps de libération est long. Les dynamiques rapides observées dans les hétérostructures suggèrent que ces nanoparticules sont moins sensibles aux pièges externes. Cela est cohérent avec notre observation précédente : le cœur de CdSe influence de façon non négligeable les capacités de photoconduction du matériau.

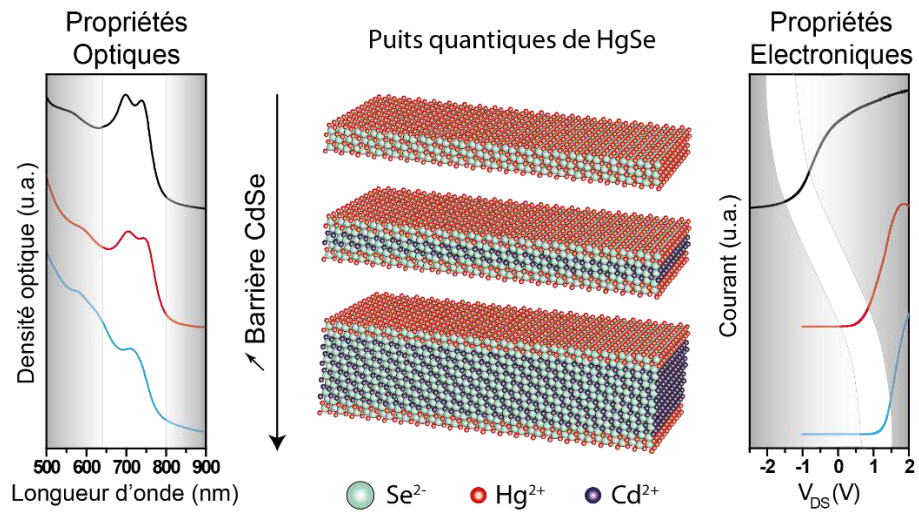


**Figure 84 :** (a.) Signaux normalisés de photocourant transitoire pour des hétérostructures de CdSe/HgSe de différentes épaisseurs. (b.) Temps de décroissance du photocourant transitoire en fonction de l'épaisseur des NPLs.

### 3.5. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, j'ai montré qu'il est possible d'obtenir des nanoplaquettes de CdSe plus épaisses que 5 MCs. Pour cela, j'ai utilisé le protocole de c-ALD sur des NPLs de 3 et 4 MCs [77]; suivi d'un recuit afin d'affiner les propriétés optiques des nanoparticules obtenues. J'ai ainsi obtenu un large panel d'épaisseur de NPLs de CdSe : allant de 3 MCs à 11 MCs.

À partir des NPLs de CdSe de 4 à 11 MCs, j'ai réalisé des hétérostructures 2D en combinant deux matériaux : un premier possédant une grande énergie de bande interdite et un second de faible énergie de bande interdite. Ces hétérostructures CdSe/HgSe sont obtenues par un échange cationique du cadmium par le mercure. Cet échange se fait sur exactement deux plans cationiques sur les facettes externes des NPLs de CdSe. Les masses effectives des porteurs de charge des deux matériaux ont rendu possible la délocalisation de la fonction d'onde de l'électron dans toute l'hétérostructure tandis que celle du trou est confinée dans la coque de HgSe. Les propriétés optiques obtenues dépendent seulement de la coque de HgSe, et ce, malgré l'alignement de bandes de quasi type-II. Ce système est d'autant plus intéressant que les propriétés de transport sont fortement influencées par le matériau possédant la grande énergie de bande interdite. Nous observons qu'en présence d'une barrière de CdSe, l'hétérostructure CdSe/HgSe cœur/coque présente une bande interdite électronique plus grande que celle optique. Par conséquent, de telles hétérostructures permettent de découpler les propriétés optiques de celles de transport (Figure 85). Cette stratégie peut être extrêmement utile pour de futur développement de couche active dans l'IR basée sur des nanocristaux pour de la photodétection dans l'IR où le courant d'obscurité est une importante limitation.



**Figure 85** : Influence de la taille de la barrière de CdSe sur les propriétés optiques et électroniques des NPLs de CdSe/HgSe cœur/coque.

## **4. CHAPITRE 4 : Perspectives : Hétérostructures à base mercure**

Je présente dans ce chapitre deux voies de synthèse que j'ai développé pour obtenir de nouvelles hétérostructures à base de mercure ayant de nouvelles propriétés dans l'infrarouge. Dans un premier temps, j'exposerai la synthèse de NPLs de HgTe/CdS cœur/coque et la caractérisation de ces NPLs. Dans une seconde partie, je décrirai la synthèse de NPLs de HgSe/HgTe cœur/couronne de 3 MCs ainsi que la synthèse de hétérostructures complexes en réalisant un échange cationique sur des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs.

Ce chapitre présente des synthèses qui ne sont pas optimisées ou pour lesquelles les caractérisations ne sont pas finies. Cependant, les résultats présentés sont encourageants et méritent d'être décrits dans ce manuscrit.

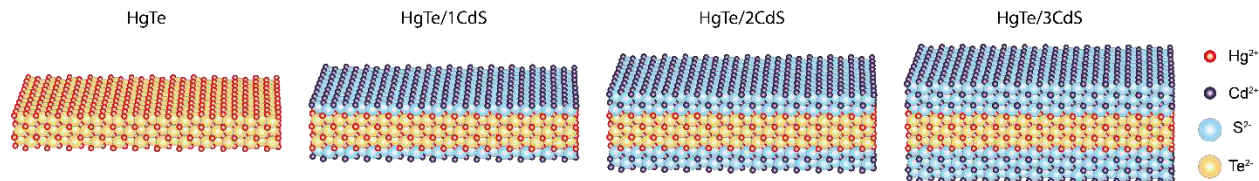
### **4.1. Hétérostructures HgTe/CdS cœur/coque**

Dans le premier chapitre, nous avons vu qu'il est possible d'améliorer le rendement quantique en éloignant les porteurs de charge de la surface des nanoparticules. Pour cela, il faut faire croître à la surface des nanoplaquettes une coque d'un matériau d'énergie de bande interdite plus grande que celle du matériau de cœur (alignement de bande de type I) permettant ainsi de confiner l'électron et le trou dans le matériau de cœur. Par exemple, la croissance d'une coque de CdZnS sur des nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs permet de passer d'un rendement quantique de 20% à 60 % [76]. Dans le second chapitre, nous avons vu que les NPLs de HgTe de 3 MCs présentent un rendement quantique de 10% et une énergie de bande interdite résultant uniquement du confinement quantique (1,5 eV). La croissance d'une coque de CdS, dont l'énergie de bande interdite est de 2,5 eV dans le matériau massif [186], sur les NPLs de HgTe permettrait donc de confiner les porteurs de charge au sein du matériau et de peut-être augmenter la luminescence dans l'infrarouge.

De plus, nous avons aussi vu dans le premier chapitre que le transport des porteurs de charge dans un film de nanocristaux se fait par saut tunnel. Afin d'avoir un transport efficace, il est donc nécessaire d'échanger les ligands longs de surface par des ligands courts [187]. Cette augmentation de l'efficacité du transport en modifiant la surface soulève la question suivante : les états quantiques des nanocristaux sont-ils encore impliqués dans le transport ou celui-ci est-il gouverné par les états de surface [188] ? Les NPLs cœur/coque de HgTe/CdS seraient de bons candidats pour répondre à cette question. L'alignement de bandes étant vraisemblablement de type-I, les porteurs de charge sont loin des états de surface. Mesurer la dynamique de relaxation des porteurs de charge relative à ces deux états par XPS est possible grâce à l'énergie du niveau de cœur des deux matériaux composant l'hétérostructure pouvant être suivie indépendamment. Les rôles des états de surface et ceux confinés pourraient être ainsi définis.

Cette partie présente l'optimisation de la synthèse des NPLs cœur/coque de HgTe/CdS avec différentes épaisseurs de coque (Figure 86). Ces NPLs sont réalisées à partir de NPLs de HgTe de 3 MCs obtenues par échange cationique sur les NPLs de CdTe de 3 MCs, comme décrit dans le second chapitre. Pour faire croître la coque de CdS, j'utilise le procédé de c-ALD [77]. Les caractérisations par

analyse EDX et MET seront également présentées. Concernant les propriétés de transport, les premiers résultats de courbe de transfert seront montrés à la fin de cette partie. Les mesures d’XPS résolues en temps sur les NPLs de HgTe/CdS pour deux épaisseurs de coque ont été réalisées pendant la rédaction de ce manuscrit. Par conséquent, les résultats de ces mesures n’en font pas partis.



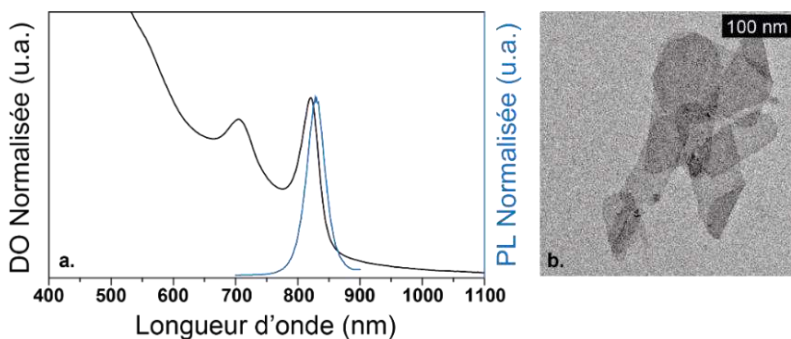
**Figure 86** : Schéma représentant les NPLs de HgTe/nCdS cœur/coque obtenues par c-ALD, où n représente le nombre de cycle de c-ALD.

#### 4.1.1. Synthèse HgTe/CdS

Nous avons vu dans le premier chapitre que la différence de paramètre de maille entre le matériau de cœur et celui de la coque peut être un facteur limitant à la croissance. Cette différence pour HgTe et CdS est importante de l’ordre de 10% [84]. Cependant, cette différence n’est pas le seul facteur à prendre en compte. En effet sur des nanocristaux, une telle différence est souvent rédhibitoire. Cependant, du fait de leur épaisseur de seulement 7 plans atomiques et de leur module d’Young relativement faible, il est concevable de faire croître une coque de CdS sur un cœur de HgTe.

Afin de synthétiser ces NPLs de HgTe/CdS, j’ai dans un premier temps réalisé la synthèse de NPLs de HgTe de 3 MCs que j’ai présentée dans le second chapitre. Les NPLs HgTe-Carb étant plus stables dans le temps que les NPLs de HgTe-Ac/OAm ou HgTe-DDT, j’ai privilégié les ligands acétates/oléates comme chimie de surface. La Figure 87a et b présente les propriétés optiques ainsi que l’image de MET des NPLs initiales de HgTe-Carb de 3 MCs.

Dans un second temps, j’ai fait la croissance de la coque de CdS à l’aide du procédé de c-ALD décrit dans le chapitre précédent [77]. La partie suivante vous présente l’optimisation réalisée pour la croissance dans l’épaisseur de la coque de CdS.



**Figure 87** : (a.) Spectre d’absorption et d’émission des NPLs de cœur de HgTe-OA de 3 MCs utilisées pour la croissance de la coque de CdS. (b.) Image de MET des NPLs de HgTe-OA de 3 MCs.

#### 4.1.1.1. Croissance de la coque de CdSe en phase polaire

J'ai tout d'abord essayé le même protocole que j'ai présenté dans la partie précédente. J'ai resuspendu les NPLs de HgTe dans l'hexane et j'ai ajouté un précurseur de soufre pour déposer une couche de S<sup>2-</sup> de part et d'autre des NPLs. Les surfaces étant chargées, les NPLs peuvent être transférées dans une phase polaire : le NMF. Après avoir retiré l'excès de précurseur par centrifugation, j'ai ajouté le précurseur de cadmium pour ainsi former une coque d'une monocouche de CdS sur les NPLs de HgTe. Les NPLs peuvent être retransférées en milieu apolaire grâce à l'ajout de ligands (oleylamine) à leur surface.

Je vais vous présenter les résultats obtenus pour différents précurseurs de soufre et de cadmium utilisés.

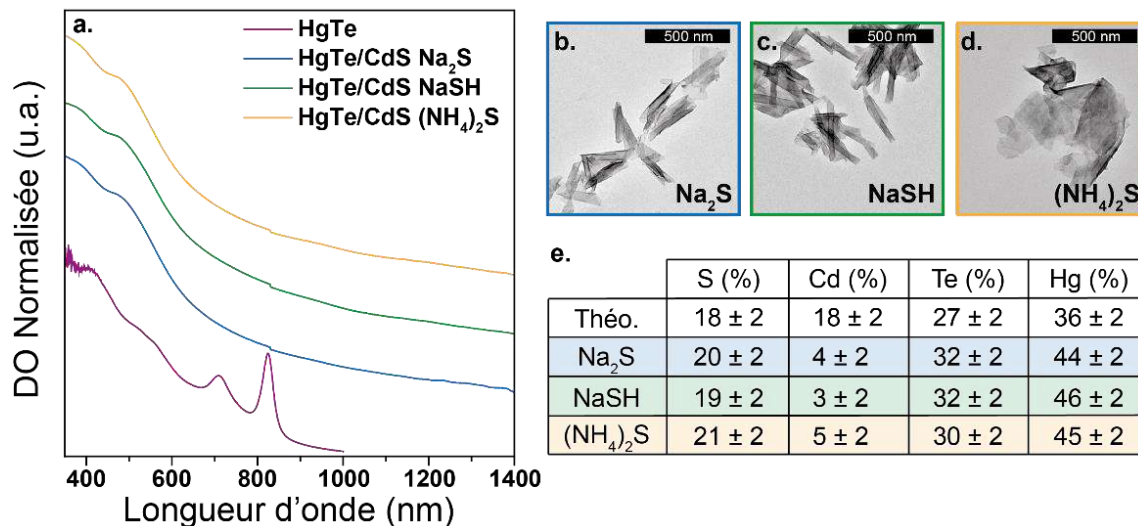
##### 4.1.1.1.1. Utilisation de différents précurseurs de soufre

J'ai utilisé trois précurseurs de soufre différents : le sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O), l'hydrogénosulfure de sodium (NaSH) et le sulfure d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. La Figure 88a présente les spectres d'absorption obtenues pour la croissance d'une monocouche de part et d'autre des NPLs de HgTe de 3 MCs. Le précurseur de cadmium utilisé est l'acétate de cadmium hydrate CdAc<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. Nous n'observons pas de structure excitonique sur les spectres d'absorption. Cette absence de structure aux basses énergies peut venir de différentes choses, parmi lesquelles des contraintes de la coque de CdS sur le cœur de HgTe, des croissances de couches non complètes ou une détérioration de la forme bidimensionnelle.

Les images de MET de la Figure 88b, c et d nous confirment cependant que la morphologie des nanoplaquettes est préservées pendant la croissance.

Par la suite, j'ai réalisé une analyse EDX de films des NPLs obtenues avec les trois différents précurseurs de soufre (Figure 88e). Pour les trois précurseurs, nous observons des ratios S:Hg de 2:4, ce qui est le ratio attendu. En effet, les NPLs initiales de HgTe possèdent 4 plans cationiques. Si nous ajoutons deux plans de soufre de part et d'autre des plaquettes, nous obtenons 2 plans de soufre pour 4 plans de mercure. Cependant, nous observons des quantités très faibles de cadmium. Nous pouvons en déduire que les atomes de cadmium n'ont pas réagi avec les ions sulfures à la surface des NPLs. Dans un premier temps nous émettons l'hypothèse que les ligands acétates du précurseur de cadmium sont à l'origine de cette absence de croissance. En effet, les ligands de surface, plus particulièrement les carboxylates, contraignent la surface des NPLs [41]. En considérant également les contraintes imposées par la différence de paramètre de maille entre CdS et HgTe (10%), il n'est pas surprenant que la croissance du cadmium sur le plan de soufre ne se fasse pas. Par conséquent, j'ai essayé cette croissance en utilisant un autre sel de cadmium.





**Figure 88 :** (a.) Spectres d'absorption des NPLs initiales de HgTe de 3 MCs et des NPLs obtenues après un cycle de croissance d'une monocouche de CdS de part et d'autre des NPLs. Les différents précurseurs de soufre utilisés sont le Na<sub>2</sub>S (spectre bleu), le NaSH (spectre vert) et le (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S (spectre jaune). Le précurseur de cadmium utilisé est la Cd(Ac)<sub>2</sub>. (b.-d.) Images de MET associés à ces différentes NPLs obtenues. (e.) Analyse élémentaire par EDX des NPLs obtenues avec les différents précurseurs de soufre.

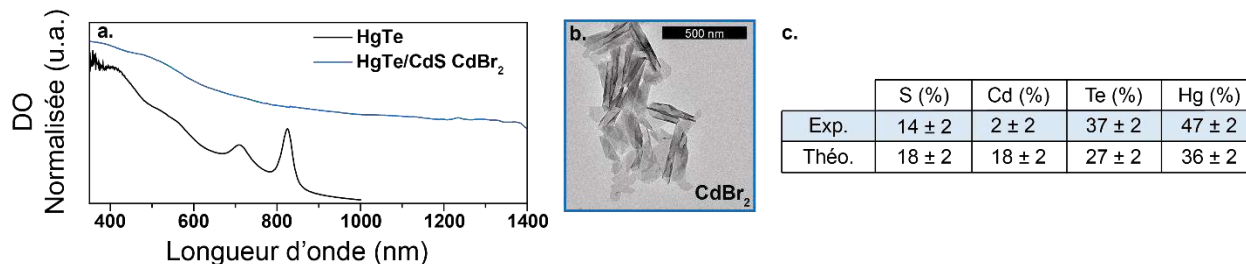
#### 4.1.1.1.2. Utilisation d'un halogénure de cadmium

A la place de l'acétate de cadmium, j'ai utilisé un halogénure de cadmium : le CdBr<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. J'ai réalisé la croissance de la coque par c-ALD de la même façon que précédemment. Le précurseur de soufre n'ayant pas d'influence sur le dépôt de la couche de soufre, j'ai utilisé le Na<sub>2</sub>S.9H<sub>2</sub>O. J'ai opté pour celui-ci plutôt que les deux autres car il présente moins de polysulfures en solution (visibles en solution par la couleur jaune).

La Figure 89a présente le spectre d'absorption des NPLs initiales de HgTe ainsi que des NPLs après croissance de la coque d'une monocouche de CdS. Comme précédemment, nous n'observons pas de structure excitonique.

L'image de MET de la Figure 89b montre la conservation de l'aspect bidimensionnelle des nanoparticules.

L'analyse EDX d'un film des NPLs obtenues montre les mêmes résultats que précédemment (Figure 89c). Le précurseur de cadmium ne croît pas à la surface des NPLs.



**Figure 89 :** (a.) Spectres d'absorption des NPLs initiales de HgTe de 3 MCs et des NPLs obtenues après un cycle de croissance d'une monocouche de CdS de part et d'autre des NPLs. Les précurseurs utilisés sont le CdBr<sub>2</sub> et le Na<sub>2</sub>S. (b.) Image de MET associé aux NPLs obtenues. (c.) Analyse élémentaire par EDX des NPLs obtenues.

L'absence de croissance de la couche de Cd sur celle du soufre à la surface de NPLs n'est donc pas due à la nature du ligand dans le sel de cadmium. Actuellement, nous ne comprenons pas ce qui est défavorable à la croissance des plans de cadmium. Un moyen alternatif serait de réaliser cette croissance dans un solvant apolaire, sans transfert de phase. Ithurria *et al.* proposa d'utiliser l'oleylammonium pour stabiliser les sulfures de surface dans une phase apolaire [77]. Cela a permis de faire la croissance de coque de CdS sur des QDs de cœur de CdSe en solvant apolaire sans avoir à transférer les nanoparticules. Le groupe de Hens a par ailleurs utilisé ce même protocole pour faire la synthèse de HgSe/CdE (avec E = S et Se) [172].

La partie suivante présente la croissance de la coque de CdS sur des NPLs de HgTe de 3 MCs en phase apolaire.

#### 4.1.1.2. Croissance de la coque de CdS en phase apolaire

Afin de réaliser la croissance de deux plans de soufre de NPLs resuspendues dans l'hexane, je prépare dans un premier temps le précurseur de soufre dans l'hexane. Pour cela, du sulfure d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S et de l'oleylamine sont ajoutés à de l'hexane. Le (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S étant une solution aqueuse, la phase apolaire est lavée avec du MeOH afin d'extraire une partie de l'eau présente dans le mélange. Le détail des quantités est décrit en annexe. Pour finir, une faible quantité de TOP est ajoutée pour éliminer les polysulfures. Cette solution de précurseur est injectée dans une solution de NPLs de HgTe de 3 MCs suspendue dans l'hexane. Nous n'avons pas cherché à caractériser cette solution de façon systématique pour savoir quelles étaient les espèces présentes. Ce serait une étude intéressante à effectuer pour la suite de ce travail. Les soufres de surface étant stabilisés par l'oleylammonium formé par l'ajout de l'oleylamine, les NPLs sont stables en phase apolaire. Après centrifugation pour retirer l'excès de soufre en solution, le précurseur de CdBr<sub>2</sub> préalablement solubilisé dans l'éthanol (EtOH) est ajouté aux NPLs resuspendues dans l'hexane. Afin que les NPLs soient stables, une faible quantité d'oleylamine est ajoutée. J'ai privilégié le CdBr<sub>2</sub> plutôt que le Cd(Ac)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O pour éviter des contraintes supplémentaires à la surface des nanoparticules. Des expériences préliminaires ont en effet montré que l'échange des carboxylates de surface par des

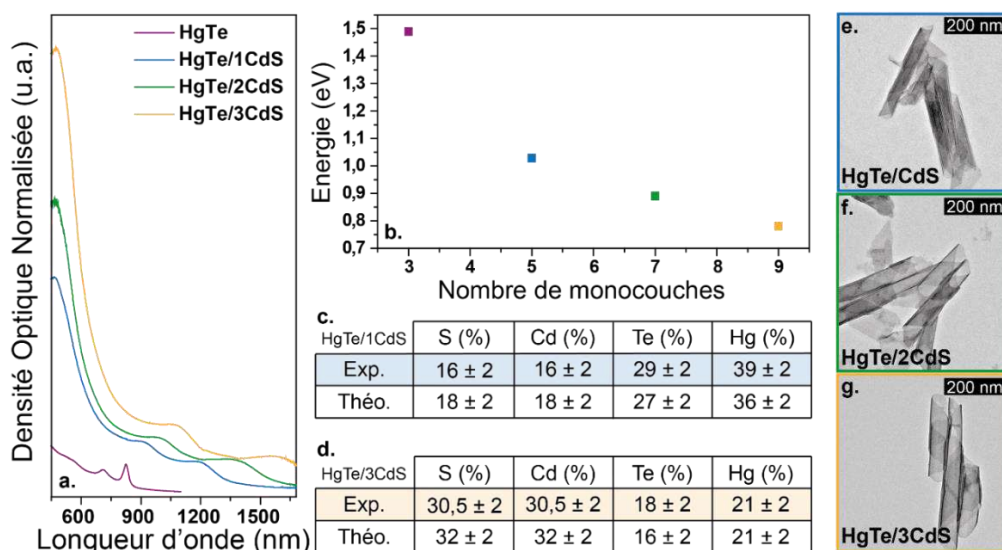
halogénures sur les NPLs de CdSe permettent de relaxer les contraintes, visible par un déroulement des NPLs. De plus, le CdBr<sub>2</sub> a une meilleure solubilité dans l'EtOH que le Cd(Ac)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O. Après précipitation, les NPLs obtenues sont resuspendues dans l'hexane. Le même protocole est utilisé pour la croissance de deux monocouches supplémentaires de CdS sur ces NPLs.

La Figure 90a présente les spectres d'absorption obtenus pour les NPLs initiales de HgTe et les NPLs obtenues après la croissance de chaque couche de CdS. Ayant réalisé trois cycles, je nommerai les NPLs obtenues HgTe/nCdS avec n le nombre de cycles de croissance. Cette fois-ci, nous observons une structure excitonique après chaque cycle. Ces structures se décalent vers les faibles énergies après chaque couche supplémentaire. Nous observons également l'augmentation de l'absorption aux faibles longueurs d'onde. La Figure 90b montre l'évolution de l'énergie de la bande interdite en fonction du nombre de monocouches qui composent les NPLs. Tout d'abord, nous observons une forte diminution de l'énergie de la bande interdite lorsque nous ajoutons une première monocouche de CdS (1 eV). Puis, cette diminution devient de moins en moins marquée lorsque la coque devient épaisse. C'est la première fois que des NPLs présentent une structure excitonique aussi bien définie dans l'infrarouge. La synthèse de NPLs de PbS ayant des propriétés optiques dans l'infrarouge a été rapportée, cependant les structures électroniques ne sont pas observables sur les spectres d'absorbance [189].

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les NPLs cœur/coque de CdSe/HgSe. Nous avons vu que l'énergie de la bande interdite d'un matériau massif de CdSe et la transition trou lourd – électron observée sur la structure électronique des hétérostructures sont équivalentes (~ 1,7 eV). À l'aide de simulation, nous avons montré que l'alignement de bandes de ces hétérostructures est un quasi type-II. Dans le cas des NPLs de HgTe/CdS, l'énergie de bande interdite de CdS est de 2,5 eV tandis que la transition trou lourd – électron des NPLs de HgTe/1CdS est de 1 eV. Il est donc très probable que l'alignement de bandes soit de type-I. Les fonctions d'onde sont donc vraisemblablement confinées dans le cœur de HgTe. C'est pour cela que lorsque l'épaisseur de la coque augmente, la diminution de l'énergie de bande interdite est de moins en moins marquée. Le décalage observé de l'absorbance vers le rouge est la conséquence de la délocalisation des fonctions d'onde dans la coque, dû au changement diélectrique de l'environnement. Par ailleurs, la densité optique aux hautes énergies correspond à l'absorption de la coque de CdS. Plus cette coque est épaisse, plus la densité optique augmente. Il est normal qu'elle devienne rapidement beaucoup plus importante que l'absorbance due à HgTe (aux grandes longueurs d'onde). En effet après la croissance d'un cycle de CdS, les deux monocouches de CdS ajoutées correspondent à 40% du volume de la NPL de HgTe/1CdS.

La Figure 90c et d montre respectivement l'analyse par EDX de films de NPLs de HgTe/1CdS et de HgTe/3CdS. Pour HgTe/1CdS et HgTe/3CdS, le ratio S:Hg (ou Cd:Hg) attendu est respectivement de 2:4 et 6:4. Nous observons un ratio S:Hg et Cd:Hg de 1,6:4 pour HgTe/CdS et de 5,8:4 pour HgTe/3CdS. Les ratios obtenus expérimentalement correspondent raisonnablement à ceux attendus. La Figure 90e, f et g présente les images de MET des nanoparticules obtenues après chaque cycle de

croissance. Elles confirment la conservation de l'aspect bidimensionnelle, sous forme de feuillets enroulés. Notons que les plaquettes s'enroulent à cause des contraintes entre HgTe et CdS, et les ligands carboxylates qui dilatent la coque de CdS. Les plaquettes de HgTe initiales ne sont pas contraintes pas les carboxylates de surface et les plaquettes apparaissent déroulées sur les images de MET.



**Figure 90** : (a.) Spectres d'absorption des NPLs initiales de HgTe de 3 MCs et des NPLs de HgTe/nCdS, où n est le nombre de cycle de c-ALD de CdS. (b.) Énergie de la bande interdite en fonction du nombre de monocouches total des NPLs. Analyse élémentaire par EDX des NPLs de HgTe/1CdS (c.) et de HgTe/3CdS (d.). Images de MET des NPLs de HgTe/1CdS (e.), de HgTe/2CdS (f.) et de HgTe/3CdS (g.).

Avec ce protocole de croissance en phase apolaire, il y a bien eu croissance d'une coque de CdS sur des NPLs de HgTe de 3 MCs et j'ai réussi à aller jusqu'à 3 monocouches de CdS. Les NPLs obtenues présentent des structures excitoniques bien définie dans l'infrarouge. Les transitions trou lourd – électron et trou léger – électron pour chaque épaisseur de coque de CdS sont regroupées dans le Tableau 8.

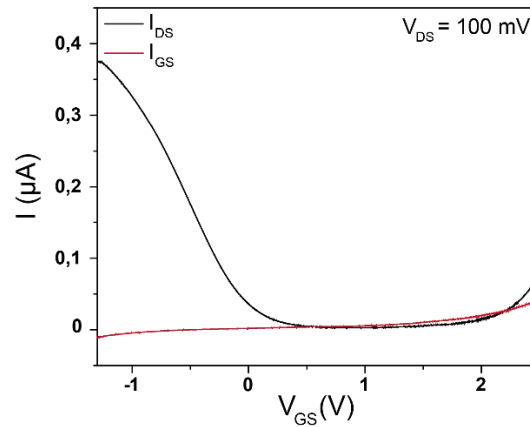
	Trou lourd - électron		Trou léger - électron	
	Longueur d'onde	Énergie	Longueur d'onde	Énergie
HgTe/1CdS	1195 nm	1 eV	905 nm	1,36 eV
HgTe/2CdS	1380 nm	0,89 eV	1,24 μm	1,24 eV
HgTe/3CdS	1575 nm	0,78 eV	1,15 μm	1,14 eV

**Tableau 8** : Longueurs d'onde et les énergies de bandes interdites associées aux transitions trou lourd – électron et trou léger – électron des NPLs de HgTe/nCdS.

Après la synthèse et la caractérisation des NPLs de HgTe/CdS, j'ai commencé à étudier le transport électronique dans un film composé de ces nanoparticules.

#### 4.1.2. Résultats préliminaires de transport

J'ai étudié l'impact de la coque de CdS sur les propriétés de transport des NPLs obtenues. La courbe de transfert correspondant aux NPLs de HgTe/3CdS est présentée sur la Figure 91. Comme précédemment, les ligands avaient été préalablement échangés par des sulfures. Nous pouvons observer que la conductance du film augmente lorsque les trous sont injectés (i.e. tension de grille négative), ce qui correspond à un comportement de type p. Nous observons une augmentation de la conductance pour des tensions  $V_{GS}$  supérieures à 2 V, signifiant que le film a également un léger caractère n.



**Figure 91** : Courbe de transfert d'un film mince de NPLs de HgTe/3CdS. La tension drain-source appliquée est de 100 mV.

La présence d'une coque de CdS à la surface de NPLs de HgTe de 3 MCs a donc une influence sur les propriétés de transport. En effet pour une même chimie de surface ( $S^2$ ), un film de NPLs de cœur de HgTe a un comportement de type n (cf. paragraphe 2.3). Il serait intéressant par la suite d'étudier l'effet de l'épaisseur de la coque de CdS sur le transport. D'après les résultats obtenus pour des NPLs ayant une coque épaisse de CdS, nous pouvons nous attendre à une diminution de la tension de seuil de la courbe de transfert avec l'augmentation de la coque de CdS ou à des films de NPLs ayant un caractère n plus marqué.

#### 4.1.3. Conclusion et perspective pour les NPLs de HgTe/CdS

En partant de NPLs de HgTe de 3 MCs obtenues par échange cationique sur des NPLs de CdTe de 3 MCs, j'ai réussi à synthétiser des NPLs cœur/coque de HgTe/CdS dont l'épaisseur de coque a été contrôlée de 1 à 3 MCs. Ces nanoparticules absorbent dans l'infrarouge et possèdent des structures excitoniques bien définies par rapport aux autres nanoparticules ayant des propriétés

optiques dans la même gamme de longueur d'onde. Les alignements de bandes dans les NPLs de HgTe/CdS sont de type-I et la courbe de transfert mesurée sur HgTe/3CdS montre un comportement de type p pour le transport électronique. Ce comportement mérite encore d'être compris, en effet les matériaux à large bande interdite tels que CdSe et CdS sont plutôt des matériaux conducteurs d'électron. Dans notre cas, par la croissance de CdS sur HgTe, il y a plutôt passage d'un matériau conducteur d'électron dans le cas de HgTe-S<sup>2-</sup> à un matériau conducteur de trou pour HgTe/CdS-S<sup>2-</sup>. Nous pouvons nous poser la question suivante : comment se passe cette transition ?

Il serait également intéressant de voir les effets des défauts à l'interface entre les deux semiconducteurs. Comme effectué dans le chapitre 3, des essais de recuit pourraient être envisagés afin d'améliorer la cristallinité de la coque de CdS. Cela permettrait d'affiner les structures excitoniques et de peut-être observer l'émission provenant du cœur des NPLs. La coque de CdS protégeant le cœur de HgTe, des températures élevées pourraient être appliquées pour le recuit (~200°C). Par ailleurs, nous pourrions observer la diffusion des atomes composant la coque dans le cœur de HgTe et ainsi former un gradient ou un alliage. Pour finir, afin de définir le rôle des états confinés et de surface dans le transport électronique, les données obtenues par photoémission résolue en temps sur deux épaisseurs de coque de CdS sont à analyser.

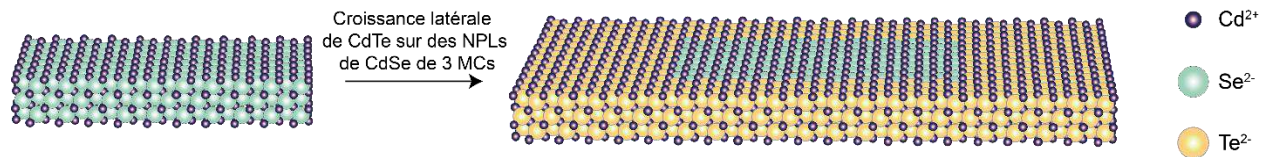
#### **4.2. Hétérostructures cœur/couronne à base de mercure**

Pour aller plus loin dans l'infrarouge avec des nanoparticules possédant de bonnes propriétés optiques en émission, un moyen serait de faire la synthèse de nanoplaquettes à base de chalcogénures de mercure plus épaisses que 3 MCs. Cependant il n'est pas encore possible de les obtenir par synthèse directe. De plus, nous avons vu dans les chapitres précédents que le processus d'échange cationique au mercure sur des NPLs de séléniures de cadmium est limité à deux plans atomiques de chaque côté de la NPL [190]. Une alternative serait de synthétiser des NPLs à base de mercure dont l'alignement de bandes est de type-II. En effet, ce type d'hétérostructure permet d'obtenir des NPLs dont l'exciton se recombine à des énergie plus faibles par rapport à celle de l'absorption [59], [191]. En 2014, Silvia Pedetti a rapporté la première synthèse de NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs de type-II [59] présentant les structures excitoniques de CdSe (à 462 nm et 435 nm) et CdTe (à 500 nm et 450 nm) de 3 MCs mais présentant une recombinaison de l'exciton à 561 nm. La synthèse de NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe de 4 MCs a également été démontrée. Partant de tels objets, nous allons procéder à un échange cationique des atomes de cadmium par le mercure. Cela devrait nous permettre de pousser les propriétés de photoluminescence plus loin dans l'infrarouge par rapport à l'homostructure de mercure HgX (X = Se et Te).

Dans cette partie, je vais tout d'abord exposer la synthèse et les propriétés optiques des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs et 4 MCs servant de base à notre échange cationique. Dans une seconde partie, je décrirai les protocoles utilisés pour réaliser cet échange sur ces deux populations de NPLs, ainsi que l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés optiques.

#### 4.2.1. Nanoplaquettes initiales de CdSe/CdTe cœur/couronne

Les NPLs, de par leur géométrie, présentent l'originalité de pouvoir être étendues latéralement. La croissance est effectuée perpendiculairement à la direction de confinement et les objets obtenus sont des NPLs cœur/couronne. De cette façon, il est possible de faire croître une couronne de CdTe autour d'un cœur de CdSe. Des NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe de 3, 4 et 5 MCs peuvent être ainsi obtenues. Ces NPLs sont atomiquement plates avec le cœur et la couronne possédant le même nombre de MCs. La Figure 92 schématise la croissance d'une couronne de CdTe sur un cœur de CdSe pour des NPLs de 3 MCs.



**Figure 92 :** Schéma représentant la synthèse de NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs à partir de NPLs de CdSe de 3 MCs.

##### 4.2.1.1. Nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe de 3 MCs

De façon générale, la synthèse des NPLs de cœur/couronnes de CdSe/CdTe se fait en deux étapes. La première consiste à préparer des NPLs de cœur de CdSe de  $N$  MCs ayant de petites dimensions latérales, comme décrit dans le premier chapitre. Des NPLs de CdSe peu étendues sont privilégiées afin de minimiser la présence de défauts de surface. Les spectres d'absorption et d'émission, ainsi qu'une image de MET de NPLs initiales de 3 MCs sont présentés sur la Figure 93a et b.

Dans une seconde étape, ces NPLs de CdSe préalablement extraites et purifiées sont réintroduites dans un milieu réactionnel similaire à la synthèse des cœurs, c'est-à-dire un mélange acétate de cadmium, oléate et précurseur anionique. J'ai utilisé les protocoles mis au point par Silvia Pedetti durant sa thèse au laboratoire [59].

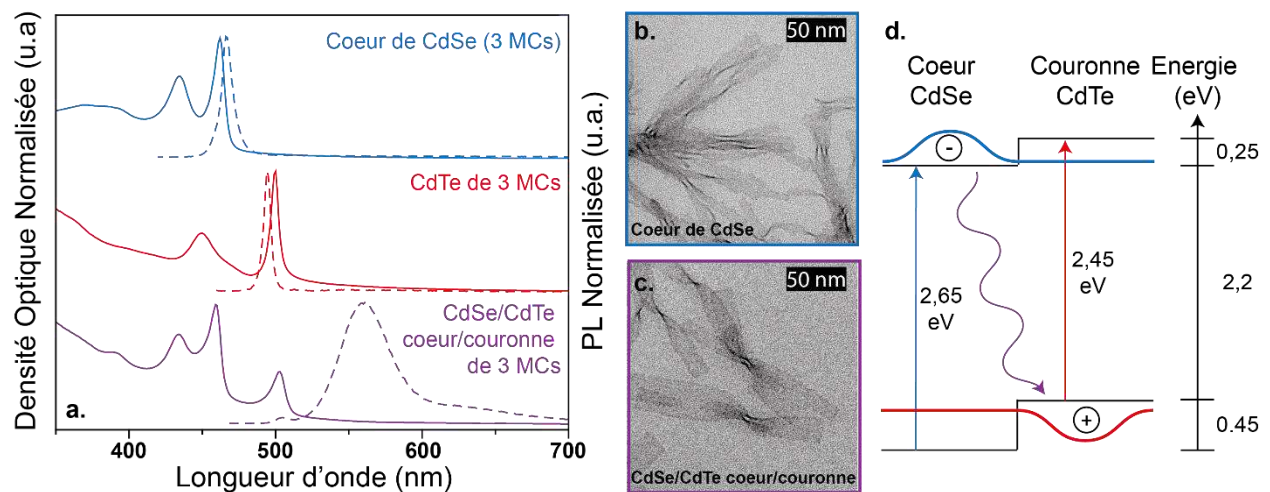
Les NPLs de 3 MCs sont mélangées à du tellurium en poudre dans de l'ODE. Après dégazage, le mélange est mis sous argon et la température est fixée à 200 °C. Du propionate de cadmium est ensuite ajouté au milieu réactionnel. Une solution d'acide oléique et de TOP dans l'ODE est injectée goutte à goutte au mélange. L'ajout d'acide oléique permet de passiver la surface des nanoparticules tandis que la TOP complexe le Te présent en solution pour former progressivement de la TOPTe *in situ*. Il est également possible de faire croître une couronne de CdTe en injectant de la TOPTe déjà prête. Cette addition progressive évite la nucléation secondaire de nanoparticules sphériques ou de nanoplaquettes de CdTe. À la fin de la réaction, les NPLs sont précipitées et resuspendues dans l'hexane. La Figure 93c montre une image de MET de NPLs obtenues après croissance. En comparant à l'image de MET des NPLs de CdSe de 3 MCs de cœur (Figure 93b), nous constatons qu'après



croissance les NPLs ont des dimensions latérales plus grandes. Cependant, les NPLs sont enroulées au milieu ce qui rend difficile la détermination précise des dimensions latérales.

Les propriétés optiques des hétérostructures de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs obtenues (courbes violettes) sont présentées et comparées à celles des NPLs de CdSe (courbes bleues) et des NPLs de CdTe (courbes rouges) sur la Figure 93a. Les NPLs cœur/couronne présentent les pics excitoniques correspondant aux transitions trou léger - électron et trou lourd - électron à 434 nm et 462 nm du cœur de CdSe ainsi que la transition trou lourd - électron à 500 nm de la couronne de CdTe. Concernant les propriétés de photoluminescence, les NPLs cœur/couronne obtenues émettent avec un grand décalage vers le rouge à 565 nm avec une largeur à mi-hauteur de 50 nm (200 meV).

En considérant les premiers pics excitoniques du cœur de CdSe et de la couronne de CdTe (à 2,65 eV et 2,45 eV) et la longueur d'onde de photoluminescence à 565 nm (2,2 eV), l'alignement de bandes peut être représenté comme sur Figure 93d. Sur ce schéma, la fonction d'onde de l'électron (resp. du trou) est localisée dans le cœur de CdSe (resp. dans la couronne de CdTe). La diminution du recouvrement des fonctions d'onde entraîne un temps de vie long de photoluminescence [192]. Le grand décalage de la longueur d'onde de photoluminescence vers les faibles énergies est dû à la recombinaison de l'exciton à l'interface des deux matériaux. En ce qui concerne la largeur à mi-hauteur de ce pic, elle est plus élevée que dans le cas de NPLs de CdSe (50 meV) et de CdTe (40 meV). L'élargissement de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission est une caractéristique commune aux nanocristaux de type-II et serait dû à un couplage de l'émission aux phonons [193], [194].



**Figure 93 :** (a.) Spectres d'absorption et de photoluminescence normalisés de NPLs de CdSe de 3 MCs (bleu), de NPLs de CdTe de 3 MCs (rouge) et de NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs (violet). Images de MET des NPLs de cœur de CdSe de 3 MCs (b.) et des NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe de 3 MCs (c.). (d.) Schéma de l'alignement de bandes des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs avec les transitions excitoniques. Adaptée de [195].

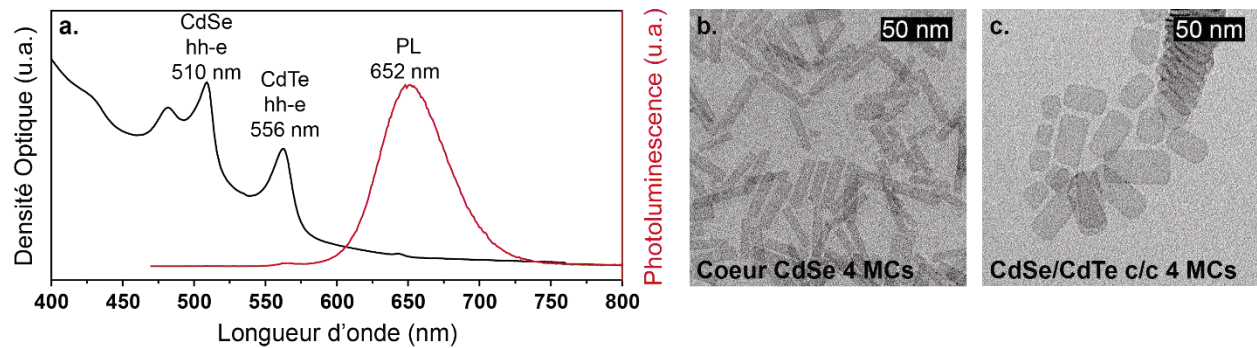


#### 4.2.1.2. Nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe de 4 MCs

La synthèse pour la croissance de NPLs de 4 MCs est assez semblable. Des NPLs de CdSe de 4 MCs préalablement synthétisées [7] sont étendues latéralement à haute température en présence d'un précurseur de cadmium et d'ajout au goutte à goutte d'un précurseur de tellurium.

Les propriétés optiques des NPLs CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs obtenues sont montrées sur la Figure 94a. Comme dans le cas des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs, le spectre d'absorption est composé des transitions excitoniques correspondant au cœur de CdSe de 4 MCs (transition trou lourd-électron à 510 nm) et à la couronne de CdTe de 4 MCs (transition trou lourd – électron à 556 nm). Quant à l'émission, elle est décalée vers le rouge (652 nm et largeur à mi-hauteur de 160 meV) due à la recombinaison indirecte de l'exciton à l'interface des deux matériaux. Cela nous témoigne donc de l'alignement de type II de ces NPLs.

L'image de MET de la Figure 94b montre les NPLs de CdSe de cœur de 4 MCs de dimensions latérales 30 nm x 9 nm. Après leur extension latérale de CdTe, ces NPLs ont des dimensions latérales moyennes de 40 nm x 20 nm (Figure 94c).

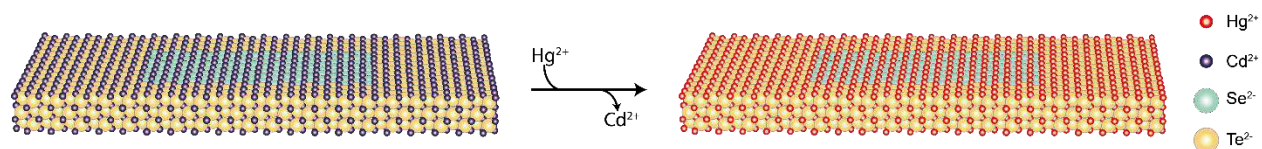


**Figure 94 :** (a.) Spectre d'absorption et d'émission des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs. Images de MET des NPLs de cœur de CdSe de 4 MCs (b.) ainsi que des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs (c.).

Par la suite, je vais vous décrire l'échange cationique au mercure réalisé sur ces NPLs cœur/couronne de CdSe/HgSe de 3 MCs et 4 MCs. Les NPLs à base de chalcogénures de mercure ayant des bandes d'énergie interdite plus faible que celles de chalcogénures de cadmium, nous devrions observer des NPLs de type-II avec une photoluminescence de faible énergie.

#### 4.2.2. Échange cationique sur les nanoplaquettes cœur/couronne de 3 MCs

Dans cette partie, j'étudie la synthèse et la caractérisation des NPLs obtenues après échange cationique sur les NPLs cœur/couronne de 3 MCs (Figure 95).



**Figure 95** : Schéma représentant l'échange cationique au mercure sur des NPLs de HgSe/HgTe de 3 MCs.

#### 4.2.2.1. Conditions expérimentales

Nous avons vu dans le second chapitre que la vitesse d'échange n'est pas la même pour les NPLs de CdTe et celles de CdSe de 3 MCs. En particulier pour les NPLs de CdTe, nous utilisons un précurseur de mercure complexé par l'oleylamine afin de former un précurseur encombrant, permettant ainsi de ralentir la réaction d'échange. Ce protocole est appelé « Protocole 1 ». Dans le cas des NPLs de CdSe de 3 MCs, les NPLs sont resuspendues dans le toluène et le précurseur de mercure est solubilisé dans le méthanol. Le méthanol étant une base plus dure que l'oleylamine, elle favorise le départ des atomes de cadmium. Une faible quantité d'oleylamine est ajoutée afin d'aider l'extraction des atomes de cadmium de surface et permettre conjointement de stabiliser colloïdalement les NPLs en solution pendant l'échange. Ce protocole est appelé « Protocole 2 ».

Les NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs se composant de ces deux semi-conducteurs, les deux protocoles sont testés. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 9.

	Solvant	Quantité de Cd	Quantité de Hg	Volume OAm	Volume MeOH
Protocole 1	Hexane	0,5 $\mu\text{mol}$	1 $\mu\text{mol}$	100 $\mu\text{L}$	0 $\mu\text{L}$
Protocole 2	Toluène	0,5 $\mu\text{mol}$	0,5 $\mu\text{mol}$	2 $\mu\text{L}$	10 $\mu\text{L}$

**Tableau 9** : Conditions expérimentales utilisées pour l'échange cationique sur les NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs.

#### 4.2.2.2. Caractérisation des NPLs cœur/couronne de 3 MCs obtenues

##### 4.2.2.2.1. Suivi cinétique en utilisant le Protocole 1

Dans un premier temps, je vais décrire les suivis cinétiques en absorption et en émission de l'échange cationique lorsque le Protocole 1 est utilisé.

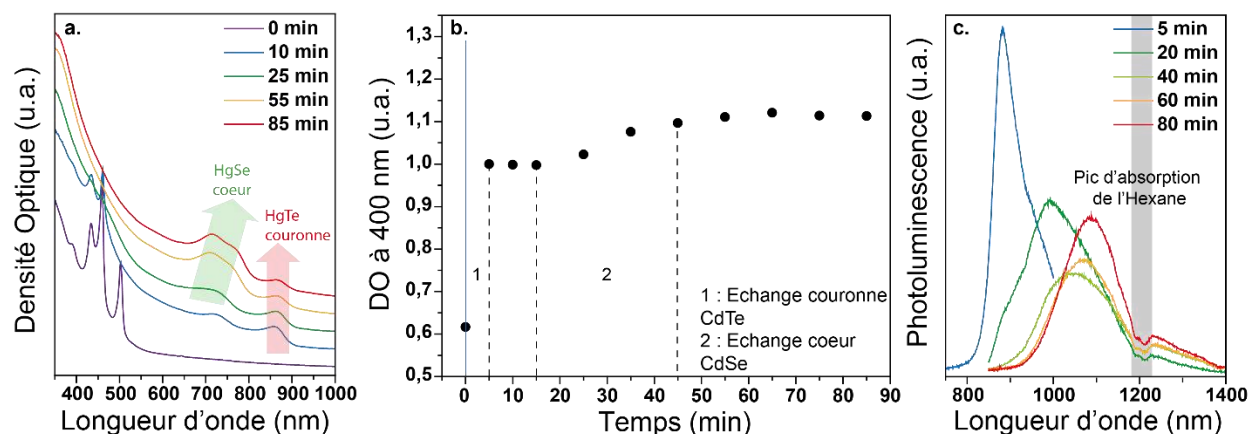
La Figure 96a nous montre le suivi cinétique en absorption. Dans un premier temps, nous observons rapidement l'apparition d'une structure excitonique avec des transitions trou lourd –

électron et trou léger – électron à 870 nm et 720 nm. Cette structure correspond aux transitions de NPLs de HgTe de 3 MCs que nous avons caractérisées dans le second chapitre. Une seconde structure excitonique apparaît ultérieurement. Elle présente des transitions trou lourd – électron et trou léger – électron à 775 nm et 714 nm. Nous avons également vu dans le second chapitre que ces transitions correspondent à celles de NPLs de HgSe de 3 MCs à l'aide du protocole utilisant l'oleylamine. Ces deux structures sont stabilisées au bout de 1h30. L'apparition en décalé de ces deux structures excitoniques suggère que la couronne de CdTe s'échange plus rapidement que le cœur de CdSe. L'échange se faisant par les grandes facettes et non par les bords des NPLs [104], cette différence de cinétique est cohérente avec les vitesses de l'échange au mercure observées sur les NPLs de CdSe et de CdTe de 3 MCs.

La densité optique (DO) à 400 nm peut nous donner des informations supplémentaires sur la différence de réactivité entre CdSe et CdTe. En supposant la morphologie des nanoparticules intactes et la concentration en celles-ci constante, cette densité optique est donc proportionnelle au coefficient d'extinction molaire qui dépend de la composition du matériau en solution [155]. Nous pouvons donc suivre l'échange cationique à l'aide de ce paramètre. La Figure 96b montre l'évolution de la densité optique à 400 nm en fonction du temps. Nous observons une augmentation abrupte de la DO à 400 nm dès les premières minutes, qui est suivie d'un plateau entre  $t = 5$  min et  $t = 15$  min. Puis une nouvelle augmentation, cette fois-ci plus douce, peut être notée jusqu'à  $t = 45$  min. Par la suite, la DO est constante. Nous pouvons en déduire que l'augmentation rapide de la DO conjointement lié à la disparition du signal en absorption des pics de CdTe, montre un échange très rapide des atomes de cadmium de la couronne de CdTe par ceux de mercure. Il apparaît un plateau durant lequel soit il n'y a que très peu d'évolution du système, soit il se passe des réarrangements intraparticulaires ou en surface. Dans un second temps, nous observons l'augmentation lente de la DO à 400 nm en parallèle de la disparition des propriétés d'absorption du cœur de CdSe. Cela correspond à l'échange de cadmium du cœur par ceux de mercure. Ainsi l'échange semble se passer en deux étapes : échange cationique sur la couronne de CdTe puis sur le cœur de CdSe.

Par ailleurs, ces données sont en accord avec les données de photoluminescence présentées en Figure 96c. Nous pouvons constater une baisse de l'intensité du pic de photoluminescence ainsi qu'un décalage vers les faibles énergies du pic de photoluminescence au cours de l'échange. Après 5 minutes de réaction, un pic à 880 nm est observable. Ce pic se décale pour se stabiliser vers 1120 nm avec une largeur à mi-hauteur de 162 nm (170 meV). Au début de la réaction, la longueur d'émission à 880 nm correspond à celle des NPLs de HgTe de 3 MCs. Cette émission provient vraisemblablement juste de la couronne de HgTe, avec un alignement de bandes de type-I entre le cœur de CdSe et la couronne de HgTe. Le décalage de l'émission vers le rouge jusqu'à 1120 nm semble correspondre à l'échange progressif du cœur de CdSe. En effet, le décalage de la longueur d'onde vers les faibles énergies est représentatif d'un alignement de bandes de type-II, où la recombinaison de l'exciton se fait à l'interface des deux matériaux. Ces observations correspondent à ce que nous avons observé en absorption : l'échange cationique se réalise sur la couronne de CdTe, avant de se faire sur le cœur de CdSe. Par ailleurs, en supposant la conservation de la forme de NPLs, la diminution de l'intensité du pic d'émission est due à une baisse du rendement quantique. Il a été rapporté que les nanocristaux

ayant des propriétés optiques dans l'infrarouge possèdent des rendements quantiques de fluorescence plus faible que ceux émettant dans le visible [196]. Nous n'avons cependant pas fait de mesures de rendement quantique.



**Figure 96 :** (a.) Suivi cinétique en absorption de l'échange cationique sur les NPLs de CdSe/CdTe 3 MCs en utilisant le Protocole 1. (b.) Évolution de la DO à 400 nm associé au suivi cinétique en absorption. (c.) Suivi cinétique en émission de l'échange cationique.

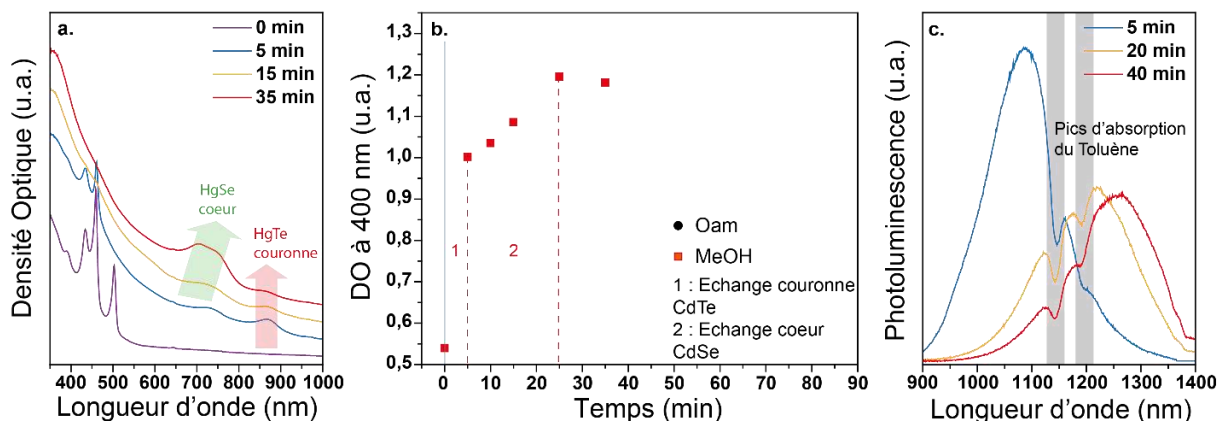
#### 4.2.2.2.2. Suivi cinétique en utilisant le Protocole 2

De la même façon que pour le Protocole 1, le suivi cinétique en absorption (Figure 97a) montre l'apparition de deux structures excitoniques l'une après l'autre, stabilisées au bout de 35 min. La première (resp. seconde) structure possède un 1<sup>er</sup> pic excitonique à 863 nm (resp. 750 nm), correspondant à HgTe (resp. HgSe). L'échange cationique semble se faire de la même façon qu'en utilisant le Protocole 1 : la couronne de CdTe s'échange plus rapidement que le cœur de CdSe. Nous pouvons constater que l'échange cationique est plus rapide pour le Protocole 2 que pour le Protocole 1. Cela est dû au fait que le méthanol aide davantage à extraire les atomes de cadmium à la surface des NPLs que l'oleylamine.

La Figure 97b montre une forte augmentation de la densité optique à 400 nm durant les 5 premières minutes. Elle est suivie d'une augmentation plus lente jusqu'à  $t = 25$  minutes, avant de stagner. Ici, nous confirmons, comme pour le Protocole 1, que la couronne de CdTe s'échange plus rapidement que le cœur de CdSe. Cependant, nous n'observons pas de séparation bien distincte de l'échange sur la couronne et sur le cœur. Cela est dû à la cinétique d'échange plus rapide du Protocole 2 par rapport au Protocole 1.

Le suivi cinétique en émission est représenté sur la Figure 97c. Après 5 minutes d'échange, nous observons que le pic d'émission est à 1088 nm et se décale jusqu'à 1250 nm avec une largeur à mi-hauteur de 202 nm (161 meV). La longueur d'onde d'émission à 1088 nm est moins énergétique que celle des NPLs de HgTe de 3 MCs (i.e. 880 nm). Cela montre que le cœur de CdSe commence à

s'échanger en même temps que la couronne de CdTe, ce qui est en accord avec les observations faites en absorption.

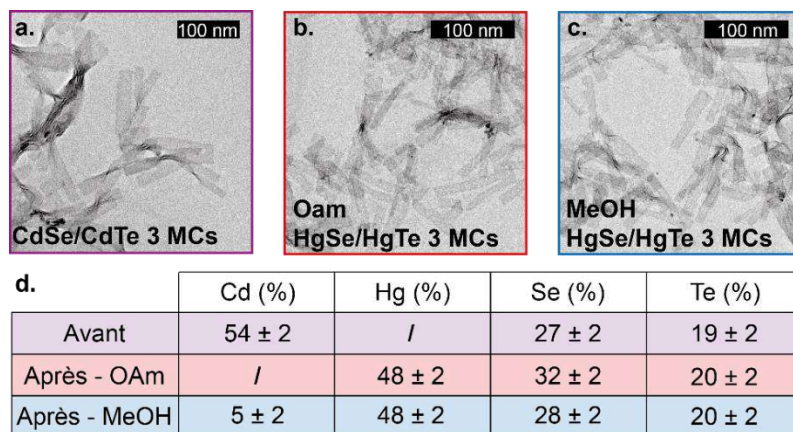


**Figure 97 :** (a.) Suivi cinétique en absorption de l'échange cationique sur les NPLs de CdSe/CdTe 3 MCs en utilisant le Protocole 2. (b.) Évolution de la DO à 400 nm associé au suivi cinétique en absorption. (c.) Suivi cinétique en émission de l'échange cationique.

#### 4.2.2.3. Comparaison des deux protocoles sur les NPLs de 3 MCs

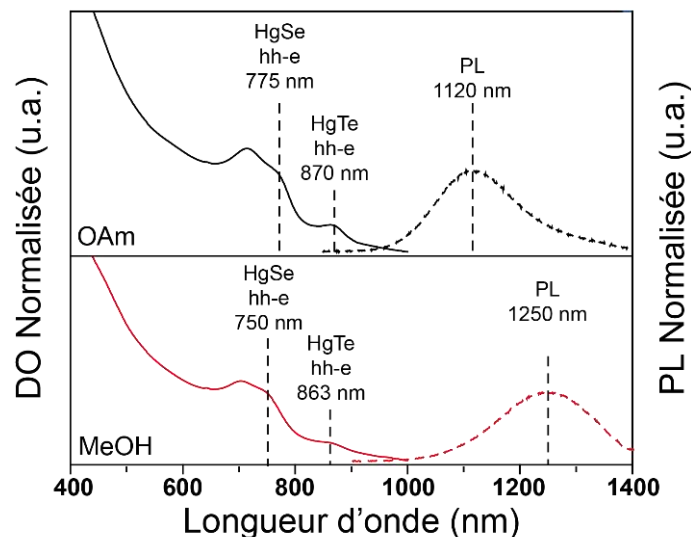
La conservation de la forme bidimensionnelle des NPLs a été contrôlée par MET (Figure 98a, b et c). Les NPLs ne semblent pas avoir subi de dégradation pendant l'échange cationique.

L'analyse EDX de ces NPLs indique qu'il n'y a pas de quantité détectable de cadmium dans le cas du Protocole 1 (Figure 98d). Concernant le deuxième, il reste un ratio Cd:Hg de 1:10. L'échange cationique est donc total pour le protocole utilisant l'oleylamine tandis qu'il est incomplet pour celui au MeOH. Il serait possible de faire un échange total en employant ce dernier protocole. Cependant étant plus réactif, il y a un risque de dégradation des NPLs si nous laissons le système s'échanger plus longtemps ou en augmentant la quantité de mercure.



**Figure 98 :** Images de MET des nanoplaquettes de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs avant (a.) et après échange cationique où le mercure est dissous dans l'OAm (b.) et dans le MeOH (c.). (d.) Analyse élémentaire par EDX des NPLs avant et après échange cationique.

La Figure 99 compare les propriétés optiques des NPLs obtenues dans le cas où nous utilisons l'oleylamine pour solubiliser le sel de mercure et dans le cas où nous utilisons le MeOH. En plus de la cinétique d'échange différente, nous n'observons pas les mêmes positions des pics excitoniques en absorption et en émission. En absorption, les deux structures excitoniques obtenues n'ont pas leur 1<sup>er</sup> pic excitonique de HgSe à la même longueur : 775 nm (1,6 eV) pour le Protocole 1 et 750 nm (1,65 eV) pour le Protocole 2. Quant aux pics d'émission, celui des NPLs obtenues avec le Protocole 1 est à 1120 nm (1,11 eV) tandis qu'il est centré à 1205 nm (1,03 eV) lorsque le Protocole 2 est utilisé. Cette différence de 80 meV au niveau de l'émission et 50 meV au niveau de l'absorption de HgSe peut s'expliquer par la différence de quantité d'OAm utilisée entre les deux protocoles. En effet, ces NPLs ayant un très fort confinement quantique, elles sont sensibles à la chimie de surface et une petite différence au niveau de la passivation peut engendrer une différence au niveau de l'absorption et par conséquent au niveau de l'émission. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur des pics d'émission obtenus pour les deux protocoles est d'environ 170 meV, valeur inférieure de plus de 10% à celle des NPLs avant échange cationique (200 meV). Ceci semble montrer que la raie d'émission « large » peut trouver son origine dans un couplage aux phonons qui ne sont pas les mêmes dans les NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe et de HgSe/HgTe. Mais, cela peut aussi venir d'inhomogénéités de compositions à l'interface entre le cœur et la couronne. Bien que l'interface entre le cœur et la coque soit la même dans CdSe/CdTe et HgSe/HgTe, la taille de l'exciton n'est pas la même. Étant plus grande dans les chalcogénures de mercure, cela veut dire que l'exciton est moins sensible aux différences de compositions locales dans la nanoplaquette. Cependant, ceci est spéculatif et des études supplémentaires sont nécessaires afin de mieux comprendre cette largeur à mi-hauteur.



**Figure 99 :** Comparaison des spectres d'absorption et de photoluminescence des NPLs obtenues dans les conditions de protocole 1 (spectres noires) et dans ceux du protocole 2 (spectres rouges). Les spectres d'émission sont réalisés dans le trichloréthylène (TCE).

Il serait nécessaire de réaliser ces deux protocoles plusieurs fois afin de s'assurer de la reproductibilité des propriétés optiques obtenues. En effet, il y a une incohérence entre les spectres d'absorbance et les pics de photoluminescence obtenus à l'aide des deux protocoles. Nous pouvons noter que la différence entre les spectres d'absorption est une énergie plus élevée du cœur de CdSe pour le Protocole 2 que pour le Protocole 1. Nous devrions donc obtenir des résultats inverses à ceux observés pour les longueurs d'onde d'émission, c'est-à-dire une longueur d'onde de fluorescence plus élevée pour le premier protocole par rapport au second. Cependant, il est important de noter que cette différence équivaut à 100 meV, ce qui est faible considérant les fortes énergies de confinement de ces nanoparticules. Refaire ces expériences, nous permettrait d'obtenir une barre d'erreur pertinente sur ces longueurs d'émission. Par ailleurs, à cause de l'échange incomplet, les défauts présents dans la structure peuvent donner des niveaux dans la bande interdite, ce qui donnerait un pic en émission plus rouge que ce qu'il devrait être. Cela peut être en particulier le cas pour des objets HgCdSe.

#### 4.2.2.4. Conclusion et perspectives des NPLs cœur/couronne de HgTe/CdSe de 3 MCs

Pour conclure, j'ai réussi à faire un échange cationique total sur des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs pour obtenir des NPLs de HgSe/HgTe cœur/couronne de 3 MCs (Protocole 1). La différence de réactivité entre le CdTe et le CdSe implique que la couronne de CdTe s'échange plus rapidement que la couronne de CdSe. Les propriétés optiques montrent les structures excitoniques du cœur de HgSe ainsi que de la couronne de HgTe. L'alignement de bandes étant de type-II, la photoluminescence se trouve dans l'infrarouge (vers 1200 nm) et décalée par rapport à l'absorption de HgSe et HgTe.

Par la suite, il serait intéressant de réaliser de la cartographie EDX sur les NPLs au cours de l'échange afin de contrôler la différence de réactivité entre le cœur de CdSe et la couronne de CdTe. De plus, il serait également nécessaire de réussir à échanger totalement les atomes de cadmium par ceux du mercure avec le protocole 2 afin de confirmer ou infirmer les différences précédemment observées. Si cette différence est confirmée, étudier l'influence de la chimie de surface sur les propriétés optiques pourrait être un moyen de comprendre d'avantage cet écart en utilisant des ligands carboxylates ou halogénures par exemple. Pour finir, il serait intéressant de mesurer le temps de vie ainsi que le rendement quantique des NPLs cœur/couronne de HgSe/HgTe de 3 MCs obtenues.

Dans la partie suivante, je décris l'échange cationique que j'ai réalisé que des NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe de 4 MCs [59], [191].

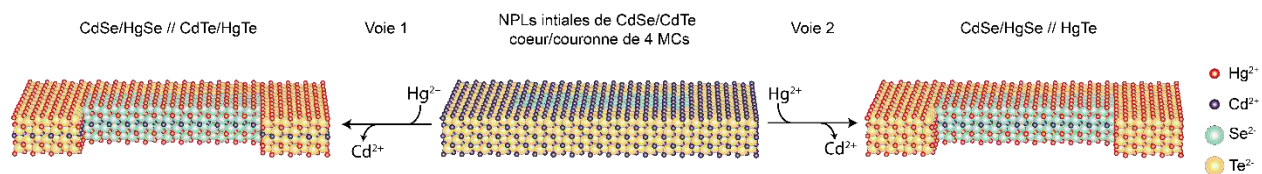
#### 4.2.3. Échange cationique les nanoplaquettes cœur/couronne de 4 MCs

Très peu d'hétérostructures plus complexes que celles en cœur/coque ou cœur/couronne ont été rapportées. En 2016, le groupe de Demir a montré la synthèse de NPLs cœur/couronne/coque de CdSe/CdS/CdS [197]. Ce type d'hétérostructure présente un rendement quantique plus élevé comparé aux NPLs cœur/coque de CdSe/CdS, indépendamment de la taille du cœur de CdSe, de la taille de la



couronne de CdS et de l'épaisseur de la coque de CdS. Cette augmentation est due à la passivation de surface des pièges présents sur les bords des NPLs.

Dans les chapitres précédents, nous avons observé que la diffusion du mercure dans les NPLs de CdSe est limitée à deux plans cationiques de part et d'autre de la NPL. Il serait donc intéressant de faire cet échange cationique sur des NPLs de CdSe/CdTe plus épaisses que les 3 MCs et voir si la limite de diffusion dans l'épaisseur est non seulement applicable à CdSe mais aussi à CdTe. Peu importe le cas, ces nanoplaquettes seront des hétérostructures plus complexes que celles en cœur/coque ou cœur/couronne. Si la limitation du mercure est la même dans le cas de CdTe que de CdSe, nous pourrions obtenir des NPLs cœur/couronne de cœur/coque CdX/HgX notée CdSe/HgSe // CdTe/HgTe et représentée sur la Figure 100. Dans le cas d'une plus grande diffusion du mercure dans CdTe, nous pouvons envisager la formation d'une hétérostructure cœur/couronne dont le cœur est un cœur/coque de CdSe/HgSe et une couronne de HgTe (appelée CdSe/HgSe // HgTe et représentée sur la Figure 100). De telles hétérostructures nous permettraient de pousser d'avantage l'ingénierie des fonctions d'onde dans les nanocristaux à 2 dimensions.



**Figure 100** : Schéma représentant les deux voies possibles de l'échange cationique au mercure sur des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs. Pour une meilleure visualisation des hétérostructures, elles sont représentées avec une partie tronquée.

Dans cette partie, je vais tout vous exposer les premiers résultats obtenus sur ces matériaux échangés au mercure suivant différentes conditions expérimentales.

#### 4.2.3.1. Conditions expérimentales

J'ai testé les mêmes conditions de synthèse que dans le cas des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs de la partie précédente. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 10 .

	Solvant	Quantité de Cd	Quantité de Hg	Volume OAm	Volume MeOH
Protocole 1	Hexane	0,5 $\mu\text{mol}$	1 $\mu\text{mol}$	100 $\mu\text{L}$	0 $\mu\text{L}$
Protocole 2	Toluène	0,5 $\mu\text{mol}$	1 $\mu\text{mol}$	2 $\mu\text{L}$	10 $\mu\text{L}$

**Tableau 10** : Conditions expérimentales utilisées pour l'échange cationique sur les NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs.

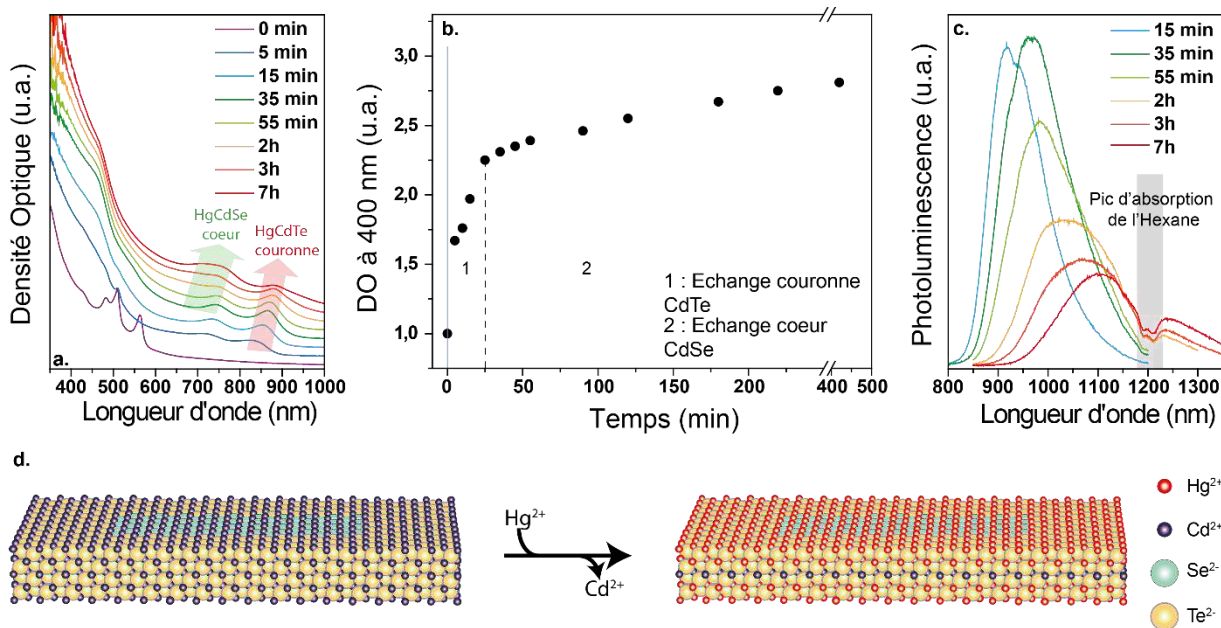


#### 4.2.3.2. Suivi cinétique en utilisant le Protocole 1

La Figure 101a montre le suivi cinétique en absorption de l'échange cationique sur les NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe de 4 MCs en utilisant le Protocole 1. Comme pour l'échange sur les NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs, nous observons l'apparition d'une première structure dont la transition trou lourd – électron est à 880 nm. Puis, elle est suivie par l'apparition lente d'une structure dont le 1<sup>er</sup> pic excitonique se situe vers 765 nm au bout de quelques heures de réaction. Cette structure n'est cependant pas bien définie. La première structure excitonique observée possède les mêmes propriétés optiques que les NPLs de HgTe de 3 MCs. Si la couronne de CdTe s'échangeait sur les 5 plans cationiques, nous observerions une bande d'énergie interdite plus petite. Nous pouvons donc supposer que la diffusion du mercure est également limitée à deux plans cationiques de chaque côté de la NPLs et que la délocalisation de l'électron se fait sur toute la NPL. Par conséquent, après échange cationique au mercure de NPLs de CdTe/CdSe cœur/couronne de 4 MCs, la couronne est composée d'un cœur/coque de CdTe/HgTe. Le cœur est constitué d'un plan de Cd tandis que la coque de 2 plans de Hg. La seconde structure naissante, dont le 1er pic excitonique est vers 760 nm, correspond au cœur de l'hétérostructure. Il est composé d'un cœur/coque CdSe/HgSe de 4 MCs, caractérisé dans le chapitre précédent. Par conséquent, nous obtenons une structure CdSe/HgSe//CdTe/HgTe (Figure 101d). Le fait que cette seconde structure excitonique soit mal définie suggère que l'échange des deux plans cationiques externes du cœur de CdSe n'est pas totalement fini.

La Figure 101b représente la densité optique à 400 nm en fonction du temps. Nous notons une augmentation rapide puis plus lente de la DO. Tout comme les NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe plus fines, l'échange se fait plus rapidement sur la couronne de CdTe que sur le cœur de CdSe. Cependant contrairement à l'hétérostructure plus fine, l'échange du cœur semble commencer lorsque l'échange de la couronne n'est pas terminé.

Le suivi cinétique en émission de la Figure 101c montre la même tendance que pour les NPLs cœur/couronne de 3 MCs. Au début de l'échange, le pic de photoluminescence est à 890 nm ; puis il se décale jusqu'à se stabiliser à 1100 nm après 7 h. Le suivi en émission montre donc que l'échange commence par la couronne de CdTe puis se fait sur le cœur de CdSe. En corrélant ces résultats avec les observations faites sur la DO à 400 nm, nous en déduisons que l'échange cationique sur le cœur de CdSe se fait très rapidement après celui de la couronne de CdTe. De plus, la longueur d'onde finale est proche de celle obtenue pour les hétérostructures plus fines, signifiant que l'alignement de bandes est de type-II.



**Figure 101** : (a.) Suivi cinétique en absorption de l'échange cationique sur les NPLs de CdSe/CdTe de 4 MCs en utilisant le Protocole 1. (b.) Évolution de la DO à 400 nm associé au suivi cinétique en absorption. (c.) Suivi cinétique en émission de l'échange cationique. (d.) Schéma représentant l'échange cationique au mercure attendu sur des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs. Les NPLs obtenues seraient composées d'un cœur de CdSe/HgSe cœur/coque de 4 MCs et d'une couronne de CdTe/HgTe cœur/coque de 4 MCs.

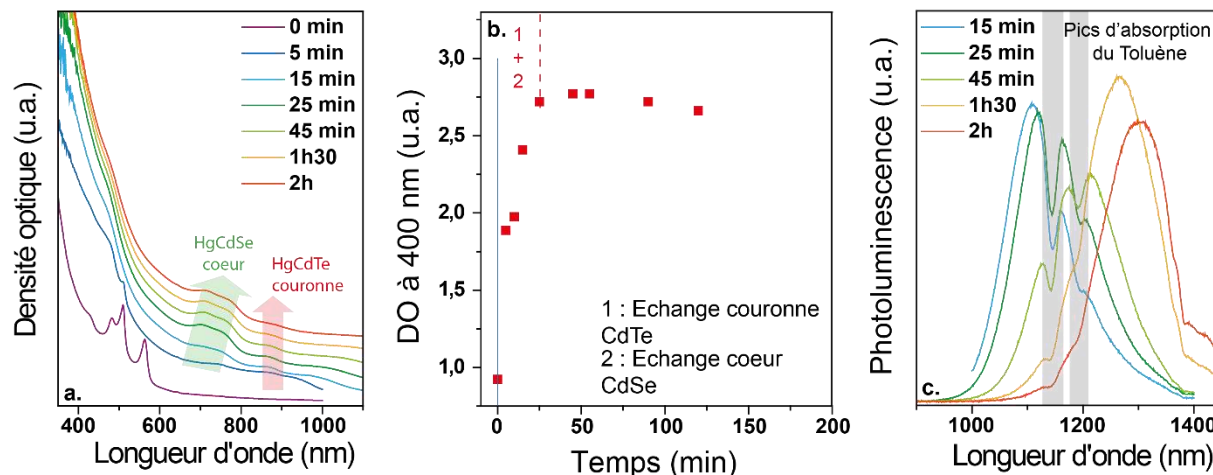
#### 4.2.3.3. Suivi cinétique en utilisant le Protocole 2

Pour le Protocole 2, nous observons sur la Figure 102a l'apparition rapide et simultanée des deux structures excitoniques. Ces structures sont stabilisées plus rapidement qu'avec le Protocole 1. Nous observons également un épaulement vers 970 nm au début de l'échange cationique. La vitesse d'échange est cohérente avec les précédentes expériences (i.e. le MeOH favorise l'extraction des atomes de cadmium de la surface des NPLs). L'épaulement aux basses énergies correspond probablement à la diffusion de quelques atomes de mercure dans le centre de la couronne de CdTe. L'échange dure plus de temps que pour les 3 MCs car les NPLs sont plus épaisses.

La Figure 102b présente la DO à 400 au cours de l'échange. Nous n'observons qu'une augmentation rapide de la DO durant les 25 minutes, qui est suivie d'une stagnation puis d'une décroissance. Ne pouvant pas différencier les deux étapes d'échange, j'en déduis donc que l'échange se fait simultanément et rapidement sur le cœur et la couronne. Cela est cohérent avec l'apparition en même temps des deux structures excitoniques observées en absorption (Figure 102a). Quant à la diminution de la DO à 400 nm après 50 min, elle suggère une dégradation des NPLs après l'échange.

Le suivi cinétique en émission de la Figure 102c montre que le pic se décale de 1100 nm vers 1305 nm après 2 h d'échange. Contrairement aux autres échanges, nous ne remarquons pas de

diminution de l'intensité du pic au cours de l'échange. Tout comme pour les NPLs plus fines, nous en déduisons que l'échange se fait simultanément sur la couronne et le cœur. Concernant l'intensité du pic de photoluminescence au cours du temps, nous ne remarquons pas la diminution à cause de l'absorption du toluène.

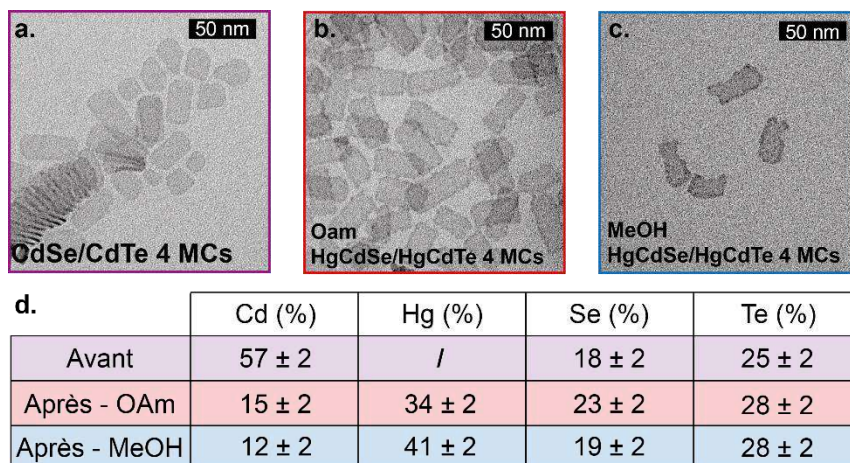


**Figure 102 :** (a.) Suivi cinétique en absorption de l'échange cationique sur les NPLs de CdSe/CdTe de 4 MCs en utilisant le Protocole 2. (b.) Évolution de la DO à 400 nm associé au suivi cinétique en absorption. (c.) Suivi cinétique en émission de l'échange cationique.

#### 4.2.3.4. Comparaison des deux protocoles sur les NPLs de 4 MCs

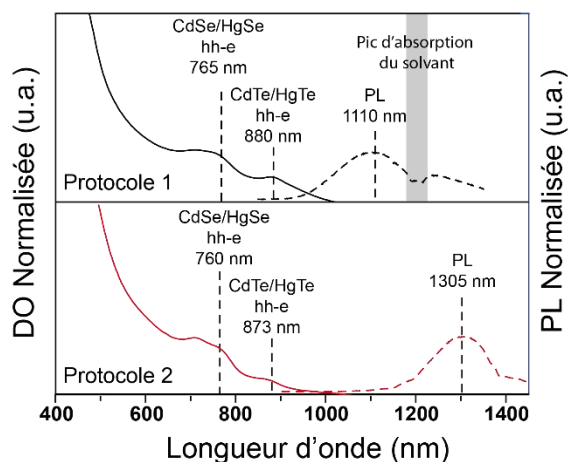
La conservation de la morphologie bidimensionnelle après échange cationique a été contrôlée par MET (Figure 103b et c). En utilisant le Protocole 1, les NPLs obtenues sont intactes tandis que pour le Protocole 2, elles sont dégradées sur les côtés après l'échange cationique. Cela est en accord avec la diminution de la DO à 400 nm.

Une analyse EDX a été réalisée sur des films des NPLs obtenues (Figure 103c). Pour les deux protocoles, nous observons toujours la présence de cadmium dans les NPLs. Cela est en cohérence avec la limitation de la diffusion du mercure sur 2 plans cationiques de chaque côté des NPLs. Ces NPLs possédant 5 plans cationique, le ratio Cd:Hg attendu devrait être donc de 1:4. Il est de 1:2,3 pour le Protocole 1 et de 1:3,4 pour le Protocole 2. Pour le Protocole 1, tous les atomes de cadmium des deux plans externes n'ont donc pas été échangés. Cela est cohérent avec le spectre d'absorption qui est mal défini et la position du 1<sup>er</sup> pic excitonique à 760 nm. Il serait donc nécessaire de laisser l'échange se faire plus longtemps ou d'augmenter la quantité de mercure. Pour le Protocole 2, le ratio Cd:Hg est proche de celui attendu. Nous pouvons supposer que les deux plans externes des NPLs ont été en grande partie échangés par le mercure.



**Figure 103** : Images de MET des nanoplaquettes de CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs avant (a.) et après échange cationique où le mercure est dissous dans l'OAm (b.) ou dans le MeOH (c.). (d.) Analyse élémentaire par EDX des NPLs avant et après échange cationique.

Il semble plus judicieux de réaliser l'échange cationique avec le protocole utilisant du MeOH dans le cas des NPLs de 4 MCs tandis qu'il est préférable de le faire avec le protocole utilisant l'oleyamine pour les NPLs plus fines. En effet, les NPLs de 4 MCs sont plus robustes que celles de 3 MCs, simplement à cause de la différence d'épaisseur. De plus, la même incohérence entre les protocoles est observée sur les spectres d'absorption et d'émission (Figure 104) que pour les NPLs cœur/couronne de 3 MCs. Tout comme pour les NPLs plus fines, des études sont à approfondir pour comprendre cette différence des propriétés optiques. Il sera cependant nécessaire d'ajuster la quantité de méthanol introduite pour éviter la dégradation des bords des NPLs.



**Figure 104** : Comparaison des spectres d'absorption et de photoluminescence des NPLs obtenues dans les conditions de protocole 1 (spectres noires) et dans ceux du protocole 2 (spectres rouges).

#### 4.2.3.5. Conclusion et perspectives des NPLs de CdSe/HgSe//CdTe/HgTe cœur//couronne de 4 MCs

Dans cette partie, j'ai réalisé l'échange cationique au mercure sur des NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 4 MCs. Tout d'abord j'ai montré que, tout comme dans les NPLs de CdSe, la diffusion du mercure est également limitée à 2 plans cationiques de part et d'autre des NPLs pour la couronne de CdTe. Nous obtenons ainsi une hétérostructure complexe cœur(cœur/coque)//couronne(cœur/coque) de CdSe/HgSe//CdTe/HgTe. Puis, les propriétés optiques obtenues sont très proches de celles des NPLs HgSe/HgTe cœur/couronne de 3 MCs, caractérisées dans la partie précédente.

Pour la suite, il serait nécessaire d'optimiser le Protocole 1 pour avoir un échange total des 2 plans externes. Pour cela, il faut utiliser une solution plus concentrée en mercure dans l'oleylamine. Quant au Protocole 2, pour éviter la dégradation des NPLs il faut arrêter l'échange cationique avant que la densité optique à 400 nm commence à diminuer. De même que pour l'échange cationique sur les NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs, il faut réaliser des cartographies EDX des NPLs pendant l'échange, étudier l'influence de la chimie de surface, ainsi que mesurer le temps de vie et le rendement quantique des NPLs obtenues.

### 4.3. Conclusion sur les hétérostructures à base de mercure

Dans une première partie de ce chapitre, j'ai montré qu'il est possible de réaliser la synthèse de NPLs de HgTe/CdS cœur/coque. Pour cela, j'ai synthétisé en premier lieu des NPLs de HgTe de 3 NPLs comme présenté dans le chapitre 2. Puis, j'ai fait croître par c-ALD une coque de CdS sur les NPLs de HgTe en phase apolaire. Réalisant trois cycles de croissance, j'ai ainsi obtenu des NPLs de HgTe/3CdS. Ces NPLs présentent de bonnes propriétés d'absorbance dans l'infrarouge et leur alignement de bandes est de type-I. Cela signifie que les porteurs de charge sont localisés dans le cœur du matériau. De plus le cœur et la coque n'ayant pas d'atomes en commun, il est possible de suivre indépendamment l'énergie du niveau de cœur du Cd et celle du Hg par photoémission. Les résultats de XPS résolue en temps nous permettront de définir les rôles des états de surface et ceux confinés.

Dans une seconde partie, nous avons montré qu'il est possible de faire la synthèse de NPLs de HgSe/HgTe cœur/couronne de 3 MCs en échangeant les atomes de cadmium de NPLs de CdSe/CdTe cœur/couronne de 3 MCs. Le spectre d'absorption présente les transitions trou lourd - électron de la couronne de HgTe et du cœur de CdSe tandis que le spectre d'émission montre un pic d'émission dans l'infrarouge (~1200 nm). Cette émission est due à la recombinaison de l'exciton à l'interface deux matériaux, induite par l'alignement de bandes de type-II entre HgSe et HgTe. Les matériaux massifs de HgSe et HgTe sont des semimétaux et possèdent un offset de bande de valence de 0,6 eV [198]. L'ouverture des largeurs de bande interdite par l'utilisation de nanoparticules extrêmement confinées a permis de vérifier cet alignement de bande. Cependant, le choix des conditions

expérimentales a pour conséquence des pics d'émission différents. Il est nécessaire d'approfondir l'étude de cet échange pour comprendre l'origine de cette différence.

Nous avons également rapporté la synthèse d'hétérostructures complexes en réalisant l'échange cationique sur des NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe de 4 MCs. Nous obtenons une hétérostructure CdSe/HgSe//CdTe/HgTe dont les propriétés optiques sont proches des NPLs HgSe/HgTe obtenues précédemment. Il est nécessaire d'optimiser les conditions expérimentales pour obtenir un meilleur contrôle de l'échange et des propriétés optiques.



## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce manuscrit, j'ai présenté les premières synthèses de nanoplaquettes à base de chalcogénures de mercure, ainsi que leur caractérisation. Les précurseurs de mercure étant très réactifs, toutes ces nanoplaquettes sont obtenues par échange cationique sur des nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium préalablement synthétisées. En utilisant ce procédé, j'ai réalisé la synthèse d'homosstructures et de différentes hétérostructures à base de mercure. Grâce à leurs propriétés optiques inégalées, ces nanoplaquettes sont prometteuses pour la photodétection et la fabrication de laser dans l'infrarouge.

Dans une première partie, j'ai rapporté la synthèse de nanoplaquettes de HgTe de 3 MCs via un échange cationique au mercure sur des nanoplaquettes de CdTe de même épaisseur. Pour éviter la dégradation de la forme de nanoplaquette, un complexe de mercure aminé est utilisé afin de ralentir la réaction d'échange. Il a été montré que cet échange cationique est complet et que la structure cristalline est conservée. Les nanoplaquettes de HgTe obtenues présentent des propriétés optiques exceptionnelles dans le proche infrarouge. En effet, la largeur à mi-hauteur est inférieure à 40 nm (57 meV) pour une émission centrée à 890 nm (1,5 eV). Du fait de la forte énergie de confinement du système, la chimie de surface peut être utilisée pour modifier l'énergie de la bande interdite, indiquant une délocalisation partielle de la fonction d'onde des porteurs de charge dans les ligands de surface. Grâce à une collaboration avec l'Institut des NanoSciences de Paris, il a été montré que la chimie de surface affecte la position du niveau de Fermi dans la bande interdite, ce qui impacte les propriétés de transport. Suivant les ligands inorganiques de surface, un film de ces nanoplaquettes peut se comporter comme un canal de type p (EDT en surface) ou de type n ( $S^{2-}$  en surface).

J'ai également réalisé cet échange cationique sur des nanoplaquettes de CdSe de 3 MCs. Les nanoplaquettes de HgSe de 3 MCs obtenues possèdent des propriétés optiques d'absorption dans le proche infrarouge (transition trou lourd – électron à 735 nm). Elles ne présentent pas de photoluminescence.

Par la suite, j'ai étudié cet échange cationique au mercure sur des nanoplaquettes de CdSe d'épaisseurs croissantes, de 3 à 11 MCs. Pour cela, j'ai réalisé dans un premier temps la synthèse de nanoplaquettes de CdSe par le protocole de c-ALD sur des NPLs de 3 et 4 MCs. Ce procédé consiste à déposer successivement une couche anionique puis une couche cationique de part et d'autre de la nanoplaquette et répéter l'opération autant de fois que nécessaire.

En réalisant l'échange cationique au mercure sur toutes ces populations d'épaisseurs de NPLs de CdSe, le mercure n'échange que les deux plans extérieurs de cadmium. Cela mène à des nanoplaquettes cœur/coque présentant des épaisseurs de cœur variables mais d'épaisseur de coque constante. Cela a été vérifié par différentes techniques de caractérisation telles que l'EDX, le MET et la spectroscopie d'absorption. Les hétérostructures obtenues sont donc une combinaison d'un matériau de grande énergie de bande interdite et un second de faible énergie de bande interdite. En



résolvant l'équation de Schrödinger 1D indépendante en temps, nous avons pu montrer que la fonction d'onde de l'électron est délocalisée sur l'ensemble de l'hétérostructure tandis que celle du trou est confinée dans la coque de HgSe. Malgré cet alignement de bandes de type-II, les propriétés optiques dépendent uniquement de la coque de HgSe. Quant aux propriétés de transport, elles sont nettement affectées par la présence de la barrière de CdSe. En effet, cette dernière rend le matériau moins conducteur, ce qui lui procure une plus grande photoréponse. Nous obtenons ainsi un matériau ayant des propriétés optiques dans le proche infrarouge et des propriétés de transport habituellement observées pour des matériaux possédant des propriétés optiques dans le visible. Par conséquent, de tels matériaux possèdent des propriétés optiques et de transport décorréliées. Cette caractéristique est d'un grand intérêt pour définir des matériaux colloïdaux performants dans l'infrarouge pour lesquels la réduction de la densité de porteurs de charge et le courant noir associé est un enjeu essentiel.

La dernière partie étant un chapitre d'ouverture, j'ai exposé la synthèse de deux types d'hétérostructures : des nanoplaquettes cœur/coque de HgTe/CdS et des nanoplaquettes cœur/couronne de HgSe/HgTe. En jouant sur la délocalisation des fonctions d'onde des porteurs de charge au sein de ces deux hétérostructures, cela a permis d'obtenir de nouvelles propriétés optiques dans l'infrarouge et en particulier des nanoplaquettes qui émettent au-delà de 1,1  $\mu\text{m}$ .

Les nanoplaquettes de HgTe/CdS sont obtenues par croissance d'une coque de CdS sur des nanoplaquettes de HgTe préalablement obtenues par échange cationique sur des nanoplaquettes de CdTe de 3 MCs. La croissance de trois épaisseurs de coque de CdS a été réalisée par c-ALD en phase apolaire. Les nanoplaquettes obtenues possèdent des structures excitoniques très bien définies en comparaison des nanoparticules ayant des propriétés optiques dans la même gamme de longueurs d'onde ( $\sim 1,6 \mu\text{m}$ ). L'alignement de bandes de ces nanoplaquettes obtenues est vraisemblablement de type-I. En effet, le matériau massif de CdS est un matériau à grande énergie de bande interdite (2,4 eV) tandis que le matériau massif de HgTe est un semi-métal. Cela signifie que la paire électron-trou est confinée dans le cœur du matériau. Par ailleurs pour une même chimie de surface (sulfures), des films de NPLs de HgTe et de NPLs de HgTe/CdS ne présentent pas les mêmes propriétés de transport. Le film de NPLs de HgTe se comporte comme un canal de type n tandis que celui de NPLs de HgTe/CdS se comporte comme un canal de type p.

L'échange cationique total a également été réalisé sur des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe de 3 MCs. N'ayant pas la même réactivité d'échange sur CdTe et CdSe, l'échange cationique est plus rapide sur la couronne de CdTe que sur le cœur de CdSe. Comme attendu, le spectre d'absorption des nanoplaquettes de HgSe/HgTe montre deux structures excitoniques : une première correspondant au cœur de HgSe et une deuxième à la couronne de HgTe. La fonction d'onde de l'électron est délocalisée dans le cœur de HgSe tandis que celle du trou dans la couronne de HgTe. L'alignement de bandes étant de type-II, le pic d'émission est décalé vers les grandes longueurs d'onde ; il est centré vers 1200 nm. Par ailleurs, un échange cationique sur des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe de 4 MCs a permis de réaliser une hétérostructure plus complexe. L'échange cationique se faisant sur les deux plans cationiques externes des nanoplaquettes, le cœur de la nanoplaquette est composé d'un cœur/coque de CdSe/HgSe tandis que la couronne est un

cœur/coque de CdTe/HgTe. Les propriétés optiques obtenues sont quasi identiques à celles des nanoplaquettes HgSe/HgTe. Dans ce cas, le cœur de l'ensemble de la nanoplaquette a un effet négligeable sur les propriétés optiques.

Les résultats exposés dans ce manuscrit ouvrent de nouvelles perspectives.

Dans un premier temps, il serait intéressant de faire la synthèse de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure plus épaisses afin de pousser davantage les propriétés optiques dans l'infrarouge. Cependant, nous avons vu que la diffusion des atomes de mercure dans l'épaisseur est limitée à deux plans cationiques de part et d'autre de la nanoplaquette. Lors de sa thèse au LPEM, Cécile Bouet a montré qu'il est possible de passer par une étape intermédiaire d'échange au cuivre pour échanger complètement les atomes de cadmium de nanoplaquettes de CdS par des atomes de zinc ou de plomb [104]. Il est donc envisageable d'échanger dans un premier temps les atomes de cadmium par du cuivre puis de reéchanger ces derniers par des atomes de mercure. Il serait aussi intéressant d'étudier l'échange au cuivre sur des hétérostructures cœur/coque de CdSe/HgSe déjà formées. Nous pouvons nous poser les questions suivantes : les atomes de cadmium de cœur seront-ils complètement échangés par des atomes de cuivre menant ainsi à des structures cœur/coque Cu<sub>2</sub>Se/HgSe [199]? Ou les cuivres ouvriront-ils une voie pour la diffusion des atomes de mercure dans le cœur de la nanoplaquette ? Observerions-nous de l'effet Kirkendall ? L'échange peut aussi être envisagé en utilisant un mélange Cu<sup>+</sup>/Hg<sup>2+</sup> avec le cuivre en défaut par rapport au mercure.

Un moyen alternatif de synthétiser des nanoplaquettes épaisses de chalcogénures de mercure est de faire de la restructuration intraparticulaire contrôlée par la déstabilisation de la surface des nanoplaquettes. Des études sont actuellement réalisées au laboratoire sur des nanoplaquettes de CdSe, et montrent qu'il est possible de synthétiser des nanoplaquettes plus épaisses en utilisant un halogénure de cadmium. Les halogénures se mettent à la surface des plaquettes et permettent ainsi un réarrangement intraparticulaire. De telles voies de synthèses doivent être essayées sur les nanoplaquettes de HgTe ou HgSe de 3 MCs préalablement synthétisées. Quant aux synthèses d'hétérostructures, nous pouvons considérer la synthèse de nanoplaquettes cœur/coque de CdTe/HgTe. Pour cela, il est nécessaire de faire la synthèse de nanoplaquettes de CdTe épaisses. Le procédé de c-ALD en boîte à gants ou le réarrangement intraparticulaire sont envisagés. Il est également envisagé d'étudier l'échange cationique sur des NPLs cœur/coque de CdSe/CdS. Dans ce manuscrit, je n'ai pas discuté de l'échange cationique sur des NPLs de CdS, dû au fait que l'échange sur ces nanoparticules est plus difficile que sur celles de CdTe et CdSe.

Dans un second temps, il serait intéressant de réaliser un échange cationique au mercure sur des nanoplaquettes d'alliages CdTe<sub>(1-x)</sub>Se<sub>x</sub> [200]. En effet, la composition de l'alliage (i.e. variation du ratio Te:Se dans la structure) a un impact sur les propriétés optiques. La variation de la largeur de la bande interdite d'un alliage semi-conducteur est décrit par l'effet « Optical Bowing » [201]. Cet effet entraîne une relation non-linéaire entre l'énergie de la bande interdite de l'alliage et celles des semiconducteurs composant le matériau. Réaliser l'échange cationique au mercure sur ces nanoplaquettes permettrait d'étudier cette relation de non-linéarité sur des nanoplaquettes d'alliages HgTe<sub>(1-x)</sub>Se<sub>x</sub>.

Par ailleurs, il est également envisageable de faire de la RMN du solide sur les nanoplaquettes afin d'avoir une meilleure compréhension de la chimie de surface. Cela nous permettrait de mieux comprendre la relation entre chimie de surface et propriétés optiques des nanoplaquettes.

Concernant le rôle des états quantiques et ceux de surface dans le transport des porteurs de charge à travers un film de nanocristaux, les mesures d'XPS résolues en temps sur les nanoplaquettes de HgTe/CdS sont tenues d'être analysées.

Pour finir, à plus long terme, des mesures de bruit sur des dispositifs optoélectroniques composés de ces nanoplaquettes à base de mercure seraient à réaliser afin d'évaluer leurs performances.

## Annexe 1 : Préparation des précurseurs

### Myristate de Cadmium Cd(myristate)<sub>2</sub> :

Dans un ballon tricol de 100 mL, l'oxyde de cadmium CdO (2,3 g, 18 mmol) est ajouté à de l'acide myristique (8,2 g, 36 mmol). Le mélange est mis à dégazer à 70 °C pendant 30 min. Sous flux d'argon, la température est mise à 200 °C. Lorsque le mélange est limpide, la température est descendue à celle ambiante. Le Cd(myristate)<sub>2</sub> obtenu est lavé plusieurs fois au méthanol par centrifugation pour retirer l'excès d'acide myristique. Pour finir, il est mis sous vide durant une nuit.

### Propionate de Cadmium Cd(propionate)<sub>2</sub> :

Dans un ballon tricol de 100 mL, de l'oxyde de cadmium CdO (5,18 g, 40,35 mmol) est ajouté à 50 mL d'acide propionique. Sous flux d'argon, le mélange est chauffé à 70 °C pendant 1 h. Puis, le volume est diminué de moitié en mettant le mélange sous vide. Le système est ensuite mis à température ambiante et de l'acétone est ajouté au mélange pour faire précipiter le Cd(propionate)<sub>2</sub>. Il est lavé 4 fois à l'acétone par centrifugation afin de retirer l'excès d'acide propionique. Le composé obtenu est mis sous vide durant une nuit.

### Séléniure de Trioctylphosphine TOPSe 1 M :

Dans un pilulier de 20 mL et sous atmosphère inerte, du sélénium en poudre (790 mg, 10 mmol) est mélangé dans 10 mL de TOP à température ambiante jusqu'à ce que le Se soit complètement dissous. La solution obtenue est stockée dans la boîte à gants et la quantité désirée est collectée juste avant utilisation.

### Tellure de Trioctylphosphine TOPTe 1 M :

Dans un ballon de 25 mL et sous atmosphère inerte, du tellurium en poudre (1,27 g, 10 mmol) est mélangé dans 10 mL de TOP. Le mélange est mis à dégazer pendant 30 min. Sous flux d'argon, le mélange est chauffé à 270°C jusqu'à ce que le Te soit complètement dissous. La solution est mise à température ambiante, puis est stockée dans la boîte à gants.

### Solution d'ions séléniures Se<sup>2-</sup> :

En boîte à gants, le NaBH<sub>4</sub> (40 mg, 1 mmol) est dissous dans un mélange de 0,5 mL de NMF et 0,5 mL d'EtOH. Puis, le sélénium en poudre (24 mg, 0,3 mmol) est ajouté à la solution. Le NaBH<sub>4</sub> réduit le sélénium en poudre en ions séléniures Se<sup>2-</sup> avec la formation de H<sub>2</sub>. Après 10 minutes, la solution est devenue incolore, signifiant que la réaction est complète.

### Solution de précurseurs de soufre en phase apolaire :

Du sulfure d'ammonium (100 µL, 0,3 mmol) et de l'oleylamine (125 µL, 0,4 mmol) est ajouté à 2 mL d'Hexane. Du méthanol (~ 200 µL) est ajouté afin de retirer l'eau présent dans le mélange. Un

mélange biphasique est obtenu. Pour retirer l'excès de polysélénuures, de la TOP (75  $\mu$ L, 0,2 mmol) est ajouté à la phase apolaire.

## Annexe 2 : Synthèse des NPLs

### Synthèses des NPLs initiales de CdTe :

#### Synthèse de NPLs de CdTe de 3 MCs :

Dans un ballon tricol de 100 mL, le Cd(prop)<sub>2</sub> (390 mg, 1,5 mmol) et l'acide oléique (240 µL, 0,75 mmol) sont ajoutés à 30 mL d'ODE. Le mélange est agité et mis à dégazer à 90 °C pendant 1 h. Sous flux d'argon, la température est mise à 210 °C. Lorsque la température est atteinte, la TOPTe 1M (300 µL, 0,3 mmol) préalablement dilué dans 1,5 mL d'ODE, est ajoutée au mélange. Après 30 minutes de réaction à 210 °C, de l'acide oléique (1,7 mL) est ajoutée rapidement afin de stopper la réaction pendant que la suspension est refroidie à température ambiante. La suspension de NPLs est ensuite précipitée deux fois par centrifugation (6000 rpm pendant 5 minutes) en ajoutant un mélange Hexane/EtOH (3/4) à la solution. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs. Le surnageant est ôté, tandis que les NPLs sont resuspendues dans 30 mL d'Hexane.

#### Synthèse de NPLs de CdTe de 2 MCs :

Dans un ballon tricol de 25 mL, le Cd(prop)<sub>2</sub> (130 mg, 0,5 mmol) et l'acide oléique (80 µL, 0,25 mmol) sont ajoutés à 10 mL d'ODE. Le mélange est agité et mis à dégazer à 90 °C pendant 1 h. Sous flux d'argon, la température est mise à 180 °C. Lorsque la température est atteinte, la TOPTe 1M (100 µL, 0,1 mmol) préalablement dilué dans 0,5 mL d'ODE, est ajouté au mélange. Après 20 minutes de réaction à 180 °C, de l'acide oléique (1 mL) est ajoutée rapidement afin de stopper la réaction pendant que la suspension est refroidie à température ambiante. La suspension de NPLs est ensuite précipitée deux fois par centrifugation (6000 rpm pendant 5 minutes) après ajout d'un mélange Hexane/EtOH (3/4) à la solution. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs. Le surnageant est ôté, tandis que les NPLs sont resuspendues dans 10 mL d'Hexane.

### Synthèses des NPLs initiales de CdSe :

#### Synthèses de NPLs de CdSe de 3 MCs :

*De faibles dimensions latérales :* Dans un ballon tricol de 25 mL, le Cd(Ac)<sub>2</sub> (240 mg, 1 mmol) et l'acide oléique (450 µL, 1,4 mmol) sont ajoutés à 12 mL d'ODE. Le mélange est mis à dégazer à 80 °C pendant 1 h. Sous flux d'argon, la température est mise à 180 °C. Quand cette température est atteinte, la TOPSe 1M (150 µL, 0,15 mmol) est ajoutée. Après 15 minutes de réaction à 180 °C, de l'acide oléique (1 mL) est ajouté afin de stopper la réaction. La température est descendue à celle ambiante. La suspension de NPLs est ensuite précipitée par centrifugation (8000 rpm pendant 5 minutes) après ajout d'un mélange Hexane/EtOH (10 mL/20 mL) à la solution. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs. Le surnageant est ôté, tandis que les NPLs sont resuspendues dans 5 mL d'Hexane.

*De dimensions latérales moyennes :* Dans un ballon tricol de 25 mL, le Cd(Ac)<sub>2</sub> (240 mg, 1 mmol) et l'acide oléique (150 µL, 0,5 mmol) sont ajoutés à 12 mL d'ODE. La solution est mise à dégazer pendant 30 minutes à température ambiante. Sous flux d'argon, la température est montée à 190 °C. Lorsque

cette température est atteinte, la TOPSe 1 M (150  $\mu$ L, 0,15 mmol) est ajoutée à la solution. Après 20 minutes de réaction à 190 °C, de l'acide oléique (0,5 mL) est ajouté afin de stopper la réaction. La température est descendue à celle ambiante. La suspension de NPLs est ensuite précipitée par centrifugation (6000 rpm pendant 7 minutes) après ajout d'un mélange Hexane/EtOH (20 mL/50 mL) à la solution. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs. Le surnageant est ôté, tandis que les NPLs sont resuspendues dans 15 mL d'Hexane.

*De grandes dimensions latérales* : Dans un ballon tricol de 50 mL, le Cd(Ac)<sub>2</sub> (240 mg, 1 mmol) est ajouté à 10 mL d'ODE. La solution est mise à dégazer pendant 30 minutes à température ambiante. Sous flux d'argon, la température est montée à 200 °C. Lorsque cette température est atteinte, une solution de précurseurs de TOPSe 1 M (400  $\mu$ L, 0,4 mmol), acide oléique (200  $\mu$ L, 0,63 mmol) et ODE (3,75 mL) est injectée au goutte à goutte à une vitesse de 5 mL.h<sup>-1</sup>. À la fin de l'injection, la température est descendue à celle ambiante. La suspension de NPLs est ensuite précipitée deux fois par centrifugation (7000 rpm pendant 5 minutes) après ajout d'un mélange Hexane/EtOH (10 mL/5 mL) à la solution. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs. Le surnageant est ôté, tandis que les NPLs sont resuspendues dans 10 mL d'Hexane.

#### Synthèses de NPLs de CdSe de 4 MCs :

Dans un ballon tricol de 100 mL, le Cd(myr)<sub>2</sub> (340 mg, 0,6 mmol) et le Se (24 mg, 0,3 mmol) en poudre sont ajoutés à 30 mL d'ODE. La solution est mise à dégazer pendant 1 h. Sous flux d'argon, la température est montée à 240 °C. Lors de la montée en température, le Cd(Ac)<sub>2</sub> (80 mg, 0,3 mmol) est ajouté au mélange vers 200 °C (solution orange intense). Après 15 minutes de réaction à 240 °C, de l'acide oléique (2 mL) est ajouté afin de stopper la réaction. La température est descendue à celle ambiante. La suspension de NPLs est ensuite précipitée par centrifugation (6000 rpm pendant 10 minutes) après ajout d'un mélange Hexane/EtOH (30 mL/30 mL) à la solution. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs. Le surnageant est ôté, tandis que les NPLs sont resuspendues dans 10 mL d'Hexane.

#### Synthèse de NPLs épaisses de CdSe (de 5 MCs à 11 MCs) par c-ALD :

4 mL de la solution de NPLs de CdSe de 3 MCs de grandes dimensions latérales ( $n_{Cd} = 0,2$  mmol) sont précipitées avec de l'éthanol et resuspendues dans 2 mL d'hexane. En boîte à gants, 20  $\mu$ L de TBP, 20  $\mu$ L d'EtOH et 150  $\mu$ L de la solution de sélénure (décrite en Annexe 1) sont ajoutés à la solution de NPLs. La solution est agitée jusqu'à précipitation des NPLs et un changement de couleur de jaune à orange est observé. Puis 2 mL de NMF sont ajoutés pour resuspendre les NPLs précipitées. La phase polaire obtenue doit être limpide, c'est-à-dire dépourvue d'agrégats. Si ce n'est pas le cas, de la solution de sélénure ainsi que de la TBP doivent être ajoutées au mélange biphasique. En dehors de la boîte de gants, la phase hexane est retirée. Les NPLs dans le NMF sont lavées une première fois avec un mélange de TBP (20  $\mu$ L), EtOH (20  $\mu$ L) et Hexane (3 mL) et une seconde fois avec un mélange EtOH (20  $\mu$ L) et Hexane (3 mL). Pour faire croître le plan de cadmium de part et d'autre des NPLs, 200  $\mu$ L d'une solution à 1 M de Cd(Ac)<sub>2</sub> dans du NMF sont ajoutés. La solution est agitée jusqu'à ce qu'elle devienne rouge. Puis les NPLs sont retransférées dans l'hexane grâce à de l'oleylamine. L'ajout de

MeOH facilite la séparation de phase. Finalement, les NPLs sont précipitées et resuspendues dans 6 mL d'ODE. La cristallinité des NPLs est améliorée avec une étape de recuit. Dans un ballon tricol de 25 mL, les NPLs suspendues dans l'ODE, du  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  (50 mg, 0,2 mmol), de l'acide oléique (70  $\mu\text{L}$ , 0,2 mmol) et de la TBP (70  $\mu\text{L}$ , 0,28 mmol) sont mis à dégazer à température ambiante pendant 20 minutes. Sous flux d'argon, la température est montée est à 230 °C. Après 15 minutes de recuit à 230 °C, la température est descendue à celle ambiante. Finalement, les NPLs sont précipitées en ajoutant un mélange Hex/EtOH (3 mL/3 mL) et elles sont resuspendues dans 8 mL d'hexane. Le même protocole est reproduit pour chaque cycle de c-ALD et il est le même pour les NPLs de 4 MCs.

### **Synthèses des NPLs cœur/couronne initiales de CdSe/CdTe :**

#### Synthèse de NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe de 3 MCs :

Dans un ballon tricol de 50 mL, 2,5 mL de la solution de NPLs de CdSe de 3 MCs ayant de faibles dimensions latérales ( $n_{\text{Cd}} = 0,1$  mmol) sont resuspendues dans 10 mL d'ODE. Le tellurium en poudre (9 mg, 0,07 mmol) est ajouté à cette suspension. Le mélange est mis à dégazer pendant 30 minutes. Sous flux d'argon, la température est montée à 200 °C. Lorsque la température est atteinte, le  $\text{Cd}(\text{prop})_2$  (130 mg, 0,5 mmol) est ajouté. Après 30 secondes, une solution précurseur composée de TOP (100  $\mu\text{L}$ , 0,2 mmol), acide oléique (355  $\mu\text{L}$ , 1 mmol) et ODE (3 mL) est injectée au goutte à goutte à une vitesse de 36  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ . Après 15 minutes de réaction à 200 °C, de l'acide oléique (1,5 mL) est ajouté afin de stopper la réaction. La température est descendue à celle ambiante. La suspension de NPLs est ensuite précipitée par centrifugation (8000 rpm pendant 7 minutes) après ajout d'un mélange Hexane/EtOH (10 mL/5 mL) à la solution. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs. Le surnageant est ôté, tandis que les NPLs sont resuspendues dans 10 mL d'Hexane.

#### Synthèse de NPLs cœur/couronne de CdSe/CdTe de 4 MCs :

Dans un ballon tricol de 25 mL, le  $\text{Cd}(\text{Ac})_2$  (57 mg, 0,25 mmol) et l'acide oléique (115  $\mu\text{L}$ , 0,35 mmol) sont ajoutés à 1,5 mL de la solution de NPLs de CdTe de 4 MCs ( $n_{\text{Cd}} = 0,05$  mmol) resuspendues dans 1,5 mL d'ODE. Le mélange est mis à dégazer à température ambiante pendant 20 minutes. Sous flux d'argon, la température est montée à 235 °C. Lorsque la température est atteinte, une solution de  $\text{TOPTe}$  1 M (25  $\mu\text{L}$ , 0,025 mmol) diluée dans 1 mL d'ODE est injectée au goutte à goutte à une vitesse de 24  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ . Après 15 minutes de réaction à 235 °C, de l'acide oléique (0,5 mL) est ajouté afin de stopper la réaction. La température est descendue à celle ambiante. La suspension de NPLs est ensuite précipitée par centrifugation (8000 rpm pendant 7 minutes) après ajout d'un mélange Hexane/EtOH (5 mL/5 mL) à la solution. Cette étape permet de retirer l'excès de précurseurs. Le surnageant est ôté, tandis que les NPLs sont resuspendues dans 10 mL d'Hexane

### **Synthèse des homostructures de mercure :**

#### Synthèse de NPLs de HgTe de 3 MCs :

*Synthèse avec l'oleylamine :* Dans un tube à essais, les NPLs de CdTe de 3 MCs (40  $\mu\text{L}$ , 0,5  $\mu\text{mol}$ , DO de 1 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL d'Hexane. Une solution à 0,025 M de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  solubilisé dans l'oleylamine (100  $\mu\text{L}$ , 1  $\mu\text{mol}$ ) est ajoutée à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par



spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'absorption est stabilisée, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 1 ou 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans l'Hexane.

*Synthèse avec la trioctylamine* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdTe de 3 MCs (40  $\mu$ L, 0,5  $\mu$ mol, DO de 1 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL d'Hexane. Une solution à 0,025 M de Hg(Ac)<sub>2</sub> solubilisé dans la trioctylamine (100  $\mu$ L, 1  $\mu$ mol) est ajoutée à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'absorption est stabilisée, de l'acide oléique est ajouté à la suspension de NPLs. Ces NPLs sont ensuite centrifugées à 12000 rpm pendant 1 ou 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans l'Hexane.

*Synthèse en utilisant des halogénures de mercure* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdTe de 3 MCs (40  $\mu$ L, 0,5  $\mu$ mol, DO de 1 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL de Toluène. De l'oleylamine (10  $\mu$ L, 30  $\mu$ mol) ainsi qu'une solution à 0,1 M de Hg(X)<sub>2</sub> solubilisé dans du MeOH (10  $\mu$ L, 1  $\mu$ mol) sont ajoutées à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'absorption est stabilisée, les NPLs sont ensuite centrifugées à 12000 rpm pendant 1 ou 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans le Toluène.

#### Synthèse de NPLs de HgTe de 2 MCs :

*Synthèse avec l'oleylamine* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdTe de 2 MCs (50  $\mu$ L, 0,75  $\mu$ mol, DO de 0,9 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL d'Hexane. Une solution à 0,01 M de Hg(Ac)<sub>2</sub> solubilisé dans l'oleylamine (180  $\mu$ L, 1,8  $\mu$ mol) est ajoutée à la solution de NPLs. L'échange cationique peut être suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Après 5 minutes de réaction, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 1 ou 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans l'Hexane.

*Synthèse avec la trioctylamine* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdTe de 2 MCs (50  $\mu$ L, 0,75  $\mu$ mol, DO de 0,9 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL d'Hexane. Une solution à 0,07 M de Hg(Ac)<sub>2</sub> solubilisé dans la trioctylamine (25  $\mu$ L, 1,8  $\mu$ mol) est ajoutée à la solution de NPLs. L'échange cationique peut être suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Après 15 minutes de réaction, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 1 ou 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans l'Hexane.

#### Synthèse de NPLs de HgSe de 3 MCs :

*Synthèse avec l'oleylamine* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdSe de 3 MCs de dimensions latérales moyennes (40  $\mu$ L, 0,5  $\mu$ mol, DO de 1,25 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL d'Hexane. Une solution à 0,01 M de Hg(Ac)<sub>2</sub> solubilisé dans l'oleylamine (100  $\mu$ L, 1  $\mu$ mol) est ajoutée à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'absorption est stabilisée, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 1 ou 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans l'Hexane.

*Synthèse avec le MeOH* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdSe de 3 MCs de dimensions latérales moyennes (30  $\mu$ L,  $n_{Cd} = 0,4$   $\mu$ mol, DO de 1 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL du Toluène. De

l'oleylamine (2  $\mu\text{L}$ , 6  $\mu\text{mol}$ ) et une solution à 0,1 M de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  dissout dans du MeOH (10  $\mu\text{L}$ , 1  $\mu\text{mol}$ ) sont ajoutées à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'absorption est stabilisée, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 1 ou 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans du Toluène.

### **Synthèse des hétérostructures à base de mercure :**

#### Synthèse des NPLs cœur/coque de CdSe/HgSe :

Dans un tube à essais, les NPLs de CdSe obtenues par c-ALD sont diluées dans 2,2 mL de Toluène. De l'oleylamine (2  $\mu\text{L}$ , 6  $\mu\text{mol}$ ) et une solution à 0,08 M de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  dissout dans du MeOH (15  $\mu\text{L}$ , 1,2 mmol) sont ajoutées à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption. Lorsque l'absorption est stabilisée, les NPLs sont centrifugées à 10 000 rpm pendant 1 minute. Dans le cas des NPLs de CdSe de nombre pair de MCs, il est nécessaire d'ajouter de l'EtOH pour aider à la précipitation. En effet, les dimensions latérales de ces NPLs sont plus petites que celles des NPLs de CdSe de nombre impair de MCs. Pour avoir le même nombre de cadmium de surface pour chaque population, j'utilise la DO à 400 nm. Si la solution de NPLs de CdSe de 3 MCs (7 plans atomiques) a une densité optique de 1 à 400 nm, celle des NPLs de CdSe de 5 MCs (11 plans atomiques) doit être de 1,57. Par conséquent avec le même raisonnement, la DO à 400 nm des NPLs de CdSe de 7 MCs (9 MCs ou 11 MCs) doit être de 2,14 (resp. 2,71 ou 3,28). Pour chaque NPLs, le ratio mercure et cadmium de surface est le même. Par conséquent, la quantité de cadmium échangée est la même. Elle correspond à 2 plans cationiques de part et d'autres des NPLs.

#### Synthèse des NPLs cœur/coque de HgTe/CdS :

Dans un premier temps, une grande quantité de NPLs de HgTe de 3 MCs est synthétisée : l'échange cationique est réalisé sur 1 mL de NPLs de CdTe de 3 MCs ( $n_{\text{Cd}} = 12,5 \mu\text{mol}$ ) resuspendues dans 55 mL d'Hexane. La solution à 0,01 M de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  dans la trioctylamine (2,5 mL, 25  $\mu\text{mol}$ ) est ajoutée à la solution de NPLs. Lorsque le spectre d'absorption n'évolue plus, de l'acide oléique (500  $\mu\text{L}$ , 1,6 mol) est ajouté à la solution. Les NPLs sont précipitées par centrifugation à 9000 rpm pendant 3 minutes. Les NPLs de HgTe obtenues sont resuspendues dans 10 mL d'Hexane.

Dans un second temps, dans un tube à essais, 1 mL des NPLs de HgTe de 3 MCs obtenues sont dilué dans 1 mL d'Hexane. La solution précurseur de soufre préparée en phase apolaire (100  $\mu\text{L}$ , 0,15  $\mu\text{mol}$ ) est ajoutée à la solution de NPLs. Le protocole de cette solution de précurseur est décrit en Annexe 1. Après une agitation rapide, les NPLs sont rapidement précipitées par centrifugation à 10000 rpm pendant 30 secondes. Les NPLs sont resuspendues dans 2 mL d'Hexane. Une solution à 0,1 M de  $\text{Cd}(\text{Br})_2$  dans l'EtOH (100  $\mu\text{L}$ ,  $\mu\text{mol}$ ) est ajoutée à la solution de NPLs. Après agitation, les NPLs sont précipitées par centrifugation à 10 000 rpm pendant 30 secondes. Les NPLs sont resuspendues dans l'Hexane. Pour faire croître une nouvelle monocouche de CdSe de part et d'autre des NPLs, le même protocole est réalisé.

#### Synthèse des NPLs cœur/couronne de HgSe/HgTe de 3 MCs :

*Synthèse avec l'oleylamine* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdSe/CdTe de 3 MCs (25  $\mu\text{L}$ ,  $n_{\text{Cd}} = 0,5$   $\mu\text{mol}$ , DO de 0,6 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL d'Hexane. Une solution à 0,01 M de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  solubilisé dans l'oleylamine (100  $\mu\text{L}$ , 1  $\mu\text{mol}$ ) est ajoutée à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'absorption est stabilisée en émission, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans l'Hexane.

*Synthèse avec le MeOH* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdSe/CdTe de 3 MCs (25  $\mu\text{L}$ ,  $n_{\text{Cd}} = 0,5$   $\mu\text{mol}$ , DO de 0,6 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL de Toluène. De l'oleylamine (2  $\mu\text{L}$ , 6  $\mu\text{mol}$ ) et une solution à 0,05 M de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  dissout dans du MeOH (10  $\mu\text{L}$ , 0,5  $\mu\text{mol}$ ) sont ajoutées à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'émission est stabilisée, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans du Toluène.

#### Synthèse des NPLs cœur/couronne CdSe/HgSe//CdTe/HgTe :

*Synthèse avec l'oleylamine* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdSe/CdTe de 4 MCs (60  $\mu\text{L}$ ,  $n_{\text{Cd}} = 0,5$   $\mu\text{mol}$ , DO de 1 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL d'Hexane. Une solution à 0,01 M de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  solubilisé dans l'oleylamine (100  $\mu\text{L}$ , 1  $\mu\text{mol}$ ) est ajoutée à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'absorption est stabilisée en émission, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans l'Hexane.

*Synthèse avec le MeOH* : Dans un tube à essais, les NPLs de CdSe/CdTe de 4 MCs (60  $\mu\text{L}$ ,  $n_{\text{Cd}} = 0,5$   $\mu\text{mol}$ , DO de 1 à 400 nm) sont diluées dans 2,2 mL de Toluène. De l'oleylamine (2  $\mu\text{L}$ , 6  $\mu\text{mol}$ ) et une solution à 0,1 M de  $\text{Hg}(\text{Ac})_2$  dissout dans du MeOH (10  $\mu\text{L}$ , 1  $\mu\text{mol}$ ) sont ajoutées à la solution de NPLs. L'échange cationique est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission. Lorsque l'émission est stabilisée, les NPLs sont centrifugées à 12000 rpm pendant 2 minutes pour retirer l'excès de précurseurs. Les NPLs sont resuspendues dans du Toluène.

#### **Échange de ligands pour les mesures de transport :**

Les ligands longs (oléates, oleylamines) de surface sont échangés par des  $\text{S}^{2-}$  afin de favoriser le couplage interparticulaire pour les mesures de transport. A la solution de NPLs suspendues dans l'Hexane, du NMF est ajouté fin de réaliser un mélange biphasique. Une solution à 0,1 M de  $\text{S}^{2-}$  dans le NMF est ajoutée au mélange. La quantité de soufre ajoutée doit être en excès par rapport à celle des cations de surface des NPLs. L'hexane est retiré du mélange biphasique. La phase NMF est lavée 2 fois avec de l'hexane afin de retirer les longues chaînes. Les NPLs sont précipitées par centrifugation à 14 000 rpm pendant 5 minutes. Les NPLs sont resuspendues dans le NMF.

### **Annexe 3 : Méthodes de caractérisations**

#### **Caractérisation Spectroscopique :**

**Absorption** : Les spectres d'absorption sont réalisés en utilisant un spectromètre Shimadzu UV-1800. Pour l'acquisition des spectres, les NPLs sont en suspension dans le solvant dans lequel la synthèse a lieu (Hexane ou Toluène).

**Photoluminescence** : Les spectres de photoluminescence sont réalisés en utilisant un spectromètre Edinburgh Instrument. Pour l'acquisition des spectres, les NPLs sont en suspension dans le solvant dans lequel la synthèse a lieu (Hexane ou Toluène). Concernant les spectres obtenus sur les NPLs cœur/couronnes, les spectres finaux sont obtenus avec des NPLs redispersées dans du TCE (trichloréthylène).

**Infrarouge** : Les spectres infrarouges ont été obtenus au moyen d'un spectromètre Bruker Vertex 70 équipé d'un ATR (Attenuated Total Reflectance). Les spectres acquis par transmission au travers de film déposés sur un cristal de  $\text{CaF}_2$  transparent pour des longueurs d'onde inférieures à 10  $\mu\text{m}$ .

**Raman** : Pour la spectroscopie Raman, une solution de NPLs est déposée sur un substrat de silicium. Les spectres Raman sont obtenus en utilisant un microscope confocal commercial micro-Raman Renishaw avec un objectif x 100, un détecteur de silicium et un laser d'excitation de 532 nm.

#### **Caractérisation morphologique** : Microscope Électronique à Transmission (MET)

Pour les images de MET, les nanoparticules sont dispersées dans l'hexane ou le toluène, suivant le protocole de synthèse utilisé. Les NPLs ont eu un cycle de lavage avant leur dépôt (deux ou trois gouttes) sur des grilles de MET en cuivre. Ces grilles sont ensuite mises à dégazer toute la nuit sous un vide secondaire. Les images sont acquises au moyen d'un microscope JEOL 2010 utilisé à 200 kV. Les images en champ sombre sont prises par Gilles Patriarche, directeur de recherche au C2N, à l'aide d'un MET Titan Themis.

#### **Caractérisation structurale** : Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractomètre utilisé est un Philips X'Pert basé sur l'émission de la raie  $\text{K}\alpha$  du Cu à  $\lambda = 0,154$  nm, opéré à 40 kV et 40 mA. Une solution concentrée de NPLs est déposée sur un substrat de silicium pour former un film de nanoparticules.

#### **Analyse dispersive en énergie (EDX) :**

Pour réaliser une analyse dispersive en énergie (EDX), une solution concentrée de NPLs est déposée sur une pastille conductrice de carbone. L'échantillon est ensuite introduit dans un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Magellan et il est mis sous un vide secondaire. Le faisceau d'électron a une tension d'accélération de 20 kV et un courant de 1,6 nA. L'analyse EDX est réalisée au moyen d'une sonde Oxford EDX.

#### **Mesures de transports :**

Pour les mesures de transport, les électrodes sont fabriquées en salle blanche par l'équipe OCN de l'INSP.

Préparation de l'électrolyte : En boîte à gants, du  $\text{LiClO}_4$  (50 mg, 0,5 mmol) est mélangé à du PEG M = 6000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (230 mg, 0,04 mmol) sur une plaque chauffante à 170 °C pendant 2 h.

Fabrication des transistors : Après un échange de ligands des NPLs par du soufre, les NPLs sont déposées sur des électrodes posées sur une plaque chauffante à 100 °C. Une fois le film séché, l'électrolyte chaud (plaque chauffante à 100 °C pendant 3 minutes) est déposé sur le film de NPLs. Le dispositif est laissé refroidir jusqu'à ce que l'électrolyte devienne blanchâtre. Une grille métallique est ensuite déposée et est utilisée comme grille pour le transistor.

Mesures de transistors : Les mesures électriques sont réalisées sous air au moyen de deux Keithley 2400 dont un permet de fixer la tension drain-source ( $V_{\text{DS}}$ ) tandis que le second fait varier la tension grille-source ( $V_{\text{GS}}$ ). Pour étudier les propriétés électroniques, le courant drain-source ( $I_{\text{DS}}$ ) est mesuré en fonction de la tension grille-source ( $V_{\text{GS}}$ ) dont le pas est de 1 mV.s<sup>-1</sup>. Plus  $V_{\text{GS}}$  est négative (respectivement positive), plus le niveau de Fermi augmente (resp. diminue) et les électrons (resp. les trous) sont injectés dans le système. La tension drain-source appliquée est moins de 100 mV.

Mesures de photoconduction : Les mesures électriques sont obtenues à l'air au moyen d'un Keithley 2400 qui contrôle la tension drain-source ( $V_{\text{DS}}$ ) entre - 10 et + 10 V avec un pas de 50 mV. Le courant associé au courant drain-source ( $I_{\text{DS}}$ ) est ainsi mesuré. Les mesures sont réalisées dans l'obscurité et sous illumination à l'aide d'une diode verte ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $P = 0,13 \text{ mW}$ ).

#### **Mesures de photocourant résolu en temps :**

Pour les mesures de photocourant résolu en temps, les électrodes PET/ITO sont fabriquées en salle blanche par l'équipe OCN de l'INSP. Ces électrodes transparentes sont utilisées pour éviter tout échauffement ce qui peut introduire des décalages dans la photoréponse.

Après un échange de ligands des ligands par du soufre, elles sont déposées sur les électrodes PET/ITO afin de faire un film de NPLs. Cet échantillon est ensuite placé dans une chambre sous vide. Pour réaliser ces mesures, un laser pulsé (Crylas FTSS 355-50) de 355 nm est utilisé. Pour empêcher l'échauffement excessif des échantillons, le faisceau du laser est d'environ 1 mm de diamètre. L'impulsion du laser est de 1 ns toutes les 10 ms (100 Hz). Une photodiode est utilisée pour déclencher le signal. Une tension de 30 V est appliquée au moyen d'un Keithley 2432b. La photoconductance du système est indépendante de la tension. Un oscilloscope (Rohde & Schwarz, RTE 1102) permet la mesure du signal sortant à travers une résistance de 50  $\Omega$ . Pour chaque échantillon, la réponse du film est mesurée à différentes échelles de temps. Les mesures obtenues sont par la suite normalisées afin d'extraire le temps de décroissance du photocourant transitoire à l'aide d'une biexponentielle.

## **Bibliographie**

- [1] C. B. Murray, D. J. Noms, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 4, pp. 8706–8715, 1993.
- [2] E. Lhuillier, A. Robin, S. Ithurria, H. Aubin, and B. Dubertret, "Electrolyte-gated colloidal nanoplatelets-based phototransistor and its use for bicolor detection," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2715–2719, 2014.
- [3] R. Zeng, T. Zhang, J. Liu, and S. Hu, "Aqueous synthesis of type-II CdTe / CdSe core – shell quantum dots for fluorescent probe labeling tumor cells," *Nanotechnology*, vol. 20, pp. 095102–095109, 2009.
- [4] Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, and B. Dubertret, "Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence," *Adv. Funct. Mater.*, pp. 295–302, 2014.
- [5] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi, "Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots," *Science (80-. )*, vol. 290, no. 5490, pp. 314–317, 2000.
- [6] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, "Shape control of CdSe nanocrystals," *Nature*, vol. 404, no. 6773, pp. 59–61, 2000.
- [7] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and A. L. Efros, "Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 936–941, 2011.
- [8] J. Joo, J. Sung Son, S. Gu Kwon, J. Ho Yu, and T. Hyeon, "Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons," *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 128, pp. 5632–5633, 2006.
- [9] S. Ithurria, "Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées," 2010.
- [10] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, "Thin-film solar cells: an overview," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 23, pp. 69–92, 2004.
- [11] B. Guzelturk, Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, and H. V. Demir, "Amplified spontaneous emission and lasing in colloidal nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 6599–6605, 2014.
- [12] L. C. Andrews and R. L. Phillips, *Laser beam propagation through random media*. SPIE – The International Society for Optical Engineering, 2005.
- [13] M. P. Hendricks, M. P. Campos, G. T. Cleveland, I. Jen-La Plante, and J. Owen, "A tunable library of substituted thiourea precursors to metal sulfide nanocrystals," *Science (80-. )*, vol. 348, no. 6240, pp. 1226–1230, 2015.
- [14] T. Pons, E. Pic, N. Lequeux, E. Cassette, L. Bezdetnaya, F. Guillemin, F. Marchal, and B. Dubertret, "Cadmium-free CuInS<sub>2</sub>/ZnS quantum dots for sentinel lymph node imaging with reduced toxicity," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2531–2538, 2010.
- [15] S. Keuleyan, E. Lhuillier, and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis of colloidal HgTe quantum dots for narrow mid-IR emission and detection," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 41, pp. 16422–16424, 2011.
- [16] S. Sze, "Semiconductor Devices : Physics and Technology," 2002.
- [17] C. R. Kagan and P. Andry, "Thin Film Transistor," 2003.
- [18] N. Holonyak and S. F. Bevacqua, "Coherent (Visible) Light Emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) Junctions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 1, pp. 1687–62, 1962.
- [19] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-

- heterostructure blue-light- emitting diodes," *Cit. Appl. Phys. Lett*, vol. 64, 1994.
- [20] A. D. Yoffe, "Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems," *Adv. Phys.*, vol. 50, no. 1, pp. 1–208, Jan. 2001.
- [21] A. L. Efros and M. Rosen, "The Electronic Structure of Semiconductor Nanocrystals," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 475–521, Aug. 2000.
- [22] V. I. Klimov, "Nanocrystal Quantum Dots."
- [23] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, "Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells.," *Science*, vol. 314, no. 5806, pp. 1757–61, Dec. 2006.
- [24] S. Pedetti, "Synthesis and optical properties of II-VI colloidal two-dimensional nanocrystals: homo- and hetero-structures," 2015.
- [25] B. Martinez, C. Livache, L. D. Notemgnou Mouafo, N. Goubet, S. Keuleyan, H. Cruguel, S. Ithurria, H. Aubin, A. Ouerghi, B. Doudin, E. Lacaze, B. Dubertret, M. G. Silly, R. P. S. M. Lobo, J. F. Dayen, and E. Lhuillier, "HgSe Self-Doped Nanocrystals as a Platform to Investigate the Effects of Vanishing Confinement," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 41, pp. 36173–36180, 2017.
- [26] V. Harutyunyan, "Effect of Static Electric Fields on the Electronic and Optical Properties of Layered Semiconductor Nanostructures," vol. Part 1.
- [27] V. Rinnerbauer and K. Hingerl, "Effect of quantum confinement on higher transitions in HgTe nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 193114, 2006.
- [28] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko, "Quantum Size Effect in Three-Dimensional Microscopic Semiconductor Crystals," *JETP Lett.*, vol. 34, pp. 363–366, 1981.
- [29] A. L. Efros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere," *Sov. Phys. Semicond.*, vol. 16, pp. 772–775, 1982.
- [30] Y. H. Liu, F. Wang, Y. Wang, P. C. Gibbons, and W. E. Buhro, "Lamellar assembly of cadmium selenide nanoclusters into quantum belts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 42, pp. 17005–17013, 2011.
- [31] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, "Shape control of CdSe nanocrystals," *Nature*, vol. 404, no. 6773, pp. 59–61, 2000.
- [32] M. B. C Murray, DJ Norris, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE(E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 115, pp. 8706–8715, 1993.
- [33] L. Esaki and R. Tsu, "Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 14, no. 1, pp. 61–65, Jan. 1970.
- [34] A. M. Smith and S. Nie, "Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 2, pp. 190–200, 2009.
- [35] J. M. Luttinger and W. Kohn, "Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields," *Phys. Rev.*, vol. 97, no. 4, pp. 869–883, 1955.
- [36] C. R. Pidgeon and R. N. Brown, "Interband magneto-absorption and faraday rotation in InSb," *Phys. Rev.*, vol. 146, no. 2, pp. 575–583, 1966.
- [37] P. E. Lippens and M. Lannoo, "Calculation of the band gap for small cadmium sulfide and zinc sulfide crystallites," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 15, pp. 10935–10942, 1989.
- [38] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, and L. E. Brus, "The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters (&quot;Quantum Dots&quot;)," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 41, no. 1, pp. 477–496, Oct.

1990.

- [39] S. Ithurria, G. Bousquet, and B. Dubertret, "Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 3070–3077, 2011.
- [40] Y. D. Kim, M. V Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth, and J. K. Furdyna, "Optical properties of zinc-blende CdSe and  $Zn_xCd_{1-x}Se$  films grown on GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 11, pp. 7262–7270, 1994.
- [41] a. Antanovich, a. W. Achtstein, a. Matsukovich, a. Prudnikau, P. Bhaskar, V. Gurin, M. Molinari, and M. Artemyev, "A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: the impact of an organic ligand shell," *Nanoscale*, vol. 9, no. 45, pp. 18042–18053, 2017.
- [42] C. Bouet, "Synthèse et caractérisation de nanoplaquettes semi-conductrices: contrôle des dimensions, de la forme et de la composition," 2013.
- [43] L. VK and D. R. H. Theory, "Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 23, p. 4847, 1950.
- [44] Y. C. Cao and J. Wang, "One-Pot Synthesis of High-Quality Zinc-Blende CdS Nanocrystals," *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 126, pp. 14336–14337, 2004.
- [45] T. Pons, N. Lequeux, B. Mahler, S. Sasnouski, A. Fragola, and B. Dubertret, "Synthesis of near-infrared-emitting, water-soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell quantum dots," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1418–1424, 2009.
- [46] J. Jasieniak, C. Bullen, J. Van Embden, and P. Mulvaney, "Phosphine-free synthesis of CdSe nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 44, pp. 20665–20668, 2005.
- [47] C. Bullen, J. Van Embden, J. Jasieniak, J. E. Cosgriff, R. J. Mulder, E. Rizzardo, M. Gu, and C. L. Raston, "High Activity Phosphine-Free Selenium Precursor Solution for Semiconductor Nanocrystal Growth," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 4135–4143, 2010.
- [48] Y. Wei, J. Yang, A. W. H. Lin, and J. Y. Ying, "Highly Reactive Se Precursor for the Phosphine-Free Synthesis of Metal Selenide Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 5672–5677, 2010.
- [49] Y. Yin and A. P. Alivisatos, "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface," *Nature*, vol. 437, no. 7059, pp. 664–670, 2005.
- [50] S. Ithurria and B. Dubertret, "Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 49, pp. 16504–16505, 2008.
- [51] L. T. Kunneman, M. D. Tessier, H. Heuclin, B. Dubertret, Y. V Aulin, F. C. Grozema, J. M. Schins, and L. D. A. Siebbeles, "Bimolecular Auger recombination of electron-hole pairs in two-dimensional CdSe and CdSe/CdZnS core/shell nanoplatelets," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 21, pp. 3574–3578, 2013.
- [52] M. Aerts, T. Bielewicz, C. Klinke, F. C. Grozema, A. J. Houtepen, J. M. Schins, and L. D. A. Siebbeles, "Highly efficient carrier multiplication in PbS nanosheets," *Nat. Commun.*, vol. 5, 2014.
- [53] Y. Wang, M. Zhukovskiy, P. Tongying, Y. Tian, and M. Kuno, "Synthesis of ultrathin and thickness-controlled  $Cu_2-xSe$  nanosheets via cation exchange," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3608–3613, 2014.
- [54] M. B. Sigman, A. Ghezelbash, T. Hanrath, A. E. Saunders, F. Lee, and B. A. Korgel, "Solventless Synthesis of Monodisperse  $Cu_2S$  Nanorods, Nanodisks, and Nanoplatelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 51, pp. 16050–16057, 2003.
- [55] Y. Zhang, J. Lu, S. Shen, H. Xu, and Q. Wang, "Ultralarge single crystal SnS rectangular nanosheets,"



- Chem. Commun.*, vol. 47, no. 18, p. 5226, 2011.
- [56] T. Yu, B. Lim, and Y. Xia, "Aqueous-phase synthesis of single-crystal ceria nanosheets," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 26, pp. 4484–4487, 2010.
- [57] Z. Li, H. Qin, D. Guzun, M. Benamara, G. Salamo, and X. Peng, "Uniform Thickness and Colloidal-Stable CdS Quantum Disks with Tunable Thickness: Synthesis and Properties," *Nano Res*, vol. 5, no. 5, pp. 337–351, 2012.
- [58] S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, X. Xu, and B. Dubertret, "Optimized synthesis of CdTe nanoplatelets and photoresponse of CdTe nanoplatelets films," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 12, pp. 2455–2462, 2013.
- [59] S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, G. Patriarche, and B. Dubertret, "Type-II CdSe/CdTe core/crown semiconductor nanoplatelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 46, pp. 16430–16438, 2014.
- [60] Y. Chen, D. Chen, Z. Li, and X. Peng, "Symmetry-Breaking for Formation of Rectangular CdSe Two-Dimensional Nanocrystals in Zinc-Blende Structure," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 29, pp. 10009–10019, 2017.
- [61] D. Chen, Y. Gao, Y. Chen, Y. Ren, and X. Peng, "Structure Identification of Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals with Atomic Flat Basal Planes," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 7, pp. 4477–4482, 2015.
- [62] A. Riedinger, F. D. Ott, A. Mule, S. Mazzotti, P. N. Knüsel, S. J. P. Kress, F. Prins, S. C. Erwin, and D. J. Norris, "An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets," *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 743–748, 2017.
- [63] C. Bouet, B. Mahler, B. Nadal, B. Abecassis, M. D. Tessier, S. Ithurria, X. Xu, and B. Dubertret, "Two-dimensional growth of CdSe nanocrystals, from nanoplatelets to nanosheets," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 639–645, 2013.
- [64] V. I. Klimov and D. W. McBranch, "Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 55, no. 19, pp. 13173–13179, 1997.
- [65] E. Baghani, S. K. O'Leary, I. Fedin, D. V. Talapin, and M. Pelton, "Auger-limited carrier recombination and relaxation in CdSe colloidal quantum wells," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 6, pp. 1032–1036, 2015.
- [66] M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Lorette, and B. Dubertret, "Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 6751–6758, 2012.
- [67] C. Würth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles, and U. Resch-Genger, "Relative and absolute determination of fluorescence quantum yields of transparent samples," *Nat. Protoc.*, vol. 8, no. 8, pp. 1535–1550, Jul. 2013.
- [68] A. I. Ekimov, I. A. Kudryavtsev, A. L. Efros, T. V. Yazeva, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, A. V. Rodina, D. Ricard, and C. Flytzanis, "Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 10, no. 1, p. 100, Jan. 1993.
- [69] D. J. Norris, A. Efros, M. Rosen, and M. Bawendi, "Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 24, pp. 16347–16354, 1996.
- [70] S. Empedocles and M. Bawendi, "Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites," *Accounts of Chemical Research*, vol. 32, no. 5, pp. 389–396, 1999.
- [71] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris, and M. Bawendi, "Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states," *Phys. Rev.*

- B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 7, pp. 4843–4856, 1996.
- [72] M. Tessier, "Synthèse et spectroscopie optique de puits quantiques colloïdaux," 2013.
- [73] U. Woggon and H. Giessen, "Ultrafast energy relaxation in quantum dots," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 54, no. 24, pp. 17681–17690, 1996.
- [74] X. Michalet, "Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics," *Science (80-. )*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–544, 2005.
- [75] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, "Fluorescence Intermittency in Single Cadmium Selenide Nanocrystals," *Nature*, vol. 383, pp. 802–804, 1996.
- [76] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, and B. Dubertret, "Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, pp. 18591–18598, 2012.
- [77] S. Ithurria and D. V. Talapin, "Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, pp. 18585–18590, 2012.
- [78] A. Nag, M. V. Kovalenko, J. S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, and D. V. Talapin, "Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals: S<sup>2-</sup>, HS<sup>-</sup>, Se<sup>2-</sup>, HSe<sup>-</sup>, Te<sup>2-</sup>, HTe<sup>-</sup>, TeS<sub>3</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, and NH<sub>2</sub>-as surface ligands," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 27, pp. 10612–10620, 2011.
- [79] A. A. Rossinelli, A. Riedinger, P. Marqués-Gallego, P. N. Knüsel, F. V. Antolinez, and D. J. Norris, "High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 71, pp. 9938–9941, 2017.
- [80] A. Prudnikau, A. Chuvilin, and M. Artemyev, "CdSe-CdS nanoheteroplatelets with efficient photoexcitation of central CdSe region through epitaxially grown CdS wings," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 39, pp. 14476–14479, 2013.
- [81] M. D. Tessier, P. Spinicelli, D. Dupont, G. Patriarche, S. Ithurria, and B. Dubertret, "Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 207–213, 2014.
- [82] M. Dufour, V. Steinmetz, E. Izquierdo, T. Pons, N. Lequeux, E. Lhuillier, L. Legrand, M. Chamarro, T. Barisien, and S. Ithurria, "Engineering bicolor emission in 2D core/crown CdSe/CdSe<sub>1-x</sub>Texnanoplatelet heterostructures using band-offset tuning," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 39, pp. 24816–24823, 2017.
- [83] E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, B. Nadal, H. Heuclin, and B. Dubertret, "Two-Dimensional colloidal metal chalcogenides semiconductors: Synthesis, spectroscopy, and applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, no. 1, pp. 22–30, 2015.
- [84] F. Boutaiba, A. Zaoui, and M. Ferhat, "Fundamental and transport properties of ZnX, CdX and HgX (X = S, Se, Te) compounds," *Superlattices Microstruct.*, vol. 46, no. 6, pp. 823–832, Dec. 2009.
- [85] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Y., and A. Paul, "Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals," *Science (80-. )*, vol. 306, pp. 1009–1012, 2004.
- [86] J. Park, H. Zheng, Y. W. Jun, and A. P. Alivisatos, "Hetero-epitaxial anion exchange yields single-crystalline hollow nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 39, pp. 13943–13945, 2009.
- [87] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. Della Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, and L. Manna, "Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 2942–2950, 2007.

- [88] D. V Talapin, R. Koeppel, S. G??tzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, and H. Weller, "Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 12, pp. 1677–1681, 2003.
- [89] Y. Min, G. D. Moon, J. Park, M. Park, and U. Jeong, "Surfactant-free CuInSe<sub>2</sub> nanocrystals transformed from In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoparticles and their application for a flexible UV photodetector," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 46, p. 465604, 2011.
- [90] B. J. Beberwyck and A. P. Alivisatos, "Ion exchange synthesis of III-V nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 49, pp. 19977–19980, 2012.
- [91] J. B. Rivest and P. K. Jain, "Cation exchange on the nanoscale: an emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing," *Chem. Soc. Rev.*, pp. 89–96, 2013.
- [92] J. M. Luther, H. Zheng, B. Sadtler, and A. P. Alivisatos, "Synthesis of PbS Nanorods and Other Ionic Nanocrystals of Complex Morphology by Sequential Cation Exchange Reactions."
- [93] R. G. Parr, R. G. P.-J. of the A. C. Society, and undefined 1983, "Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity," *ACS Publ.*, vol. 105, pp. 7512–7516, 1983.
- [94] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I: Fundamental principles," *J. Chem. Educ.*, vol. 45, p. 581, 1968.
- [95] S. Gupta, S. V. Kershaw, and A. L. Rogach, "25th anniversary article: Ion exchange in colloidal nanocrystals," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 48, pp. 6923–6944, 2013.
- [96] M. Saruyama, Y. G. So, K. Kimoto, S. Taguchi, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, "Spontaneous formation of wurzite-CdS/zinc blende-CdTe heterodimers through a partial anion exchange reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 44, pp. 17598–17601, 2011.
- [97] H. Li, M. Zanella, A. Genovese, M. Povia, A. Falqui, C. Giannini, and L. Manna, "Sequential cation exchange in nanocrystals: Preservation of crystal phase and formation of metastable phases," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4964–4970, 2011.
- [98] S. E. Wark, C. H. Hsia, and H. S. Dong, "Effects of ion solvation and volume change of reaction on the equilibrium and morphology in cation-exchange reaction of nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 29, pp. 9550–9555, 2008.
- [99] L. De Trizio and L. Manna, "Forging colloidal nanostructures via cation exchange reactions," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 18, pp. 10852–10887, 2016.
- [100] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller, and H. Weller, "Quantum-dot quantum well CdS/HgS/CdS: Theory and experiment," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 24, pp. 17072–17078, Jun. 1994.
- [101] S. Taniguchi, M. Green, and T. Lim, "The room-temperature synthesis of anisotropic CdHgTe quantum dot alloys: A 'molecular welding' effect," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 10, pp. 3328–3331, 2011.
- [102] S. V Kershaw, N. M. Abdelazim, Y. Zhao, A. S. Susa, O. Zhovtiuk, W. Y. Teoh, and A. L. Rogach, "Investigation of the Exchange Kinetics and Surface Recovery of CdxHg1-xTe Quantum Dots during Cation Exchange Using a Microfluidic Flow Reactor," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 7, pp. 2756–2768, 2017.
- [103] E. Groeneveld, L. Witteman, M. Lefferts, X. Ke, S. Bals, G. Van Tendeloo, and C. De Mello Donega, "Tailoring ZnSe-CdSe colloidal quantum dots via Cation Exchange: From core/shell to alloy nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 7, no. 9, pp. 7913–7930, 2013.
- [104] C. Bouet, D. Laufer, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, G. Patriarche, and B. Dubertret, "Synthesis of zinc and lead chalcogenide core and core/shell nanoplatelets using sequential cation

- exchange reactions," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 9, pp. 3002–3008, 2014.
- [105] Y. Wang, M. Zhukovskiy, P. Tongying, Y. Tian, and M. Kuno, "Synthesis of Ultrathin and Thickness-Controlled Cu<sub>2-x</sub>Se Nanosheets via Cation Exchange," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3608–3613, 2014.
- [106] V. Lesnyak, C. George, A. Genovese, M. Prato, A. Casu, S. Ayyappan, A. Scarpellini, and L. Manna, "Alloyed copper chalcogenide nanoplatelets via partial cation exchange reactions," *ACS Nano*, vol. 8, no. 8, pp. 8407–8418, 2014.
- [107] M. Sharma, K. Gungor, A. Yeltik, M. Olutas, B. Guzelturk, Y. Kelestemur, T. Erdem, S. Delikanli, J. R. McBride, and H. V. Demir, "Near-Unity Emitting Copper-Doped Colloidal Semiconductor Quantum Wells for Luminescent Solar Concentrators," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 30, pp. 1–10, 2017.
- [108] F. Todescato, I. Fortunati, A. Minotto, R. Signorini, J. J. Jasieniak, and R. Bozio, "Engineering of semiconductor nanocrystals for light emitting applications," *Materials*, vol. 9, no. 8. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 672, 09-Aug-2016.
- [109] E. Lhuillier, M. Scarafagio, P. Hease, B. Nadal, H. Aubin, X. Z. Xu, N. Lequeux, G. Patriarche, S. Ithurria, and B. Dubertret, "Infrared Photodetection Based on Colloidal Quantum-Dot Films with High Mobility and Optical Absorption up to THz," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 1282–1286, 2016.
- [110] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, "Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 2, pp. 138–142, 2005.
- [111] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, "Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 389–458, Jan. 2010.
- [112] D. Yu, C. Wang, B. L. Wehrenberg, and P. Guyot-Sionnest, "Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 21, pp. 1–4, 2004.
- [113] M. V Jarosz, M. A. Kastner, M. Bawendi, N. Y. Morgan, C. A. Leatherdale, and M. Drndic, "Electronic transport in films of colloidal CdSe nanocrystals," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 75339, pp. 1–9, 2002.
- [114] S. Xu, D. Thian, S. Wang, Y. Wang, and F. B. Prinz, "Effects of size polydispersity on electron mobility in a two-dimensional quantum-dot superlattice," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 90, no. 144202, pp. 1–5, 2014.
- [115] Y. Zhang, D. Zherebetskyy, N. D. Bronstein, S. Barja, L. Lichtenstein, D. Schuppisser, L. W. Wang, A. P. Alivisatos, and M. Salmeron, "Charge percolation pathways guided by defects in quantum dot solids," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3249–3253, 2015.
- [116] Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse, and M. Law, "Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in pbse nanocrystal solids," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1960–1969, 2010.
- [117] M. V. Kovalenko, M. Scheele, and D. V. Talapin, "Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands," *Science (80-. )*, vol. 324, no. 5933, pp. 1417–1420, 2009.
- [118] M. V Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, J. Zaumseil, J. S. Lee, and D. V Talapin, "Expanding the chemical versatility of colloidal nanocrystals capped with molecular metal chalcogenide ligands," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 29, pp. 10085–10092, 2010.
- [119] A. Robin, "Opto-électronique de boîtes et puits quantiques colloïdaux - Application au photo-transport."
- [120] S. Dogan, T. Bielewicz, Y. Cai, and C. Klinke, "Field-effect transistors made of individual colloidal PbS nanosheets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 73102, pp. 1–4, 2012.

- [121] W. S. Bakr, A. Peng, M. E. Tai, R. Ma, J. Simon, J. I. Gillen, S. Fölling, L. Pollet, and M. Greiner, "Probing the superfluid-to-Mott insulator transition at the single-atom level," *Science* (80- ), vol. 329, no. 5991, pp. 547–550, 2010.
- [122] J. Jang, D. S. Dolzhenkov, W. Liu, S. Nam, M. Shim, and D. V. Talapin, "Solution-Processed Transistors Using Colloidal Nanocrystals with Composition-Matched Molecular 'Solders': Approaching Single Crystal Mobility," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 6309–6317, 2015.
- [123] E. Lhuillier, S. Ithurria, A. Descamps-Mandine, T. Douillard, R. Castaing, X. Z. Xu, P. L. Taberna, P. Simon, H. Aubin, and B. Dubertret, "Investigating the n- and p-Type Electrolytic Charging of Colloidal Nanoplatelets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 38, pp. 21795–21799, 2015.
- [124] M. S. Kang, A. Sahu, D. J. Norris, and C. D. Frisbie, "Size-dependent electrical transport in CdSe nanocrystal thin films," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3727–3732, 2010.
- [125] E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, B. Nadal, A. Robin, G. Patriarche, N. Lequeux, and B. Dubertret, "Electrolyte-gated field effect transistor to probe the surface defects and morphology in films of thick CdSe colloidal nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 3813–3820, 2014.
- [126] N. Goubet, A. Jagtap, C. Livache, B. Martinez, X. Z. Xu, R. Lobo, B. Dubertret, E. Lhuillier, N. Goubet, A. Jagtap, C. Livache, B. Martinez, and H. Portalès, "Terahertz HgTe Nanocrystals: Beyond Confinement," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. submitted, 2018.
- [127] G. Konstantatos and E. H. Sargent, *Colloidal Quantum Dot Optoelectronics and Photovoltaics*. Cambridge University Press, 2013.
- [128] H. Zhu, J. Wei, K. Wang, and D. Wu, "Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 9, pp. 1461–1470, Sep-2009.
- [129] P. L. Hanst, "Infrared Spectroscopy and Infrared Lasers in Air Pollution Research and Monitoring," vol. 24, no. 2, pp. 161–174, 1970.
- [130] D. W. Niles and H. Höchst, "Band offsets and interfacial properties of cubic CdS grown by molecular-beam epitaxy on CdTe (110)," *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 18, p. 12710, 1990.
- [131] G. L. Hansen and J. L. Schmit, "Calculation of intrinsic carrier concentration in Hg<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te," *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 3, pp. 1639–1640, 1983.
- [132] J. J. Peterson and T. D. Krauss, "Fluorescence spectroscopy of single lead sulfide quantum dots," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 510–514, 2006.
- [133] S. Keuleyan, E. Lhuillier, and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis of colloidal HgTe quantum dots for narrow mid-IR emission and detection," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 41, pp. 16422–16424, 2011.
- [134] K. S. Jeong, Z. Deng, S. Keuleyan, H. Liu, and P. Guyot-Sionnest, "Air-stable n-doped colloidal HgS quantum dots," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1139–1143, 2014.
- [135] Z. Deng, K. S. Jeong, and P. Guyot-Sionnest, "Colloidal quantum dots intraband photodetectors," *ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11707–11714, 2014.
- [136] A. Sahu, L. Qi, M. S. Kang, D. Deng, and D. J. Norris, "Facile synthesis of silver chalcogenide (Ag<sub>2</sub>E; E = Se, S, Te) semiconductor nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 17, pp. 6509–6512, 2011.
- [137] S. W. Clark, J. M. Harbold, and F. W. Wise, "Resonant Energy Transfer in PbS Quantum Dots," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 20, pp. 7302–7305, 2007.
- [138] M. V Kovalenko, R. D. Schaller, D. Jarzab, M. A. Loi, and D. V Talapin, "Inorganically functionalized PbS-CdS colloidal nanocrystals: Integration into amorphous chalcogenide glass and luminescent properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 5, pp. 2457–2460, 2012.

- [139] B. De Geyter, Y. Justo, I. Moreels, K. Lambert, P. F. Smet, D. Van Thourhout, A. J. Houtepen, D. Grodzinska, C. De Mello Donega, A. Meijerink, D. Vanmaekelbergh, and Z. Hens, "The different nature of band edge absorption and emission in colloidal PbSe/CdSe core/shell quantum dots," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 58–66, 2011.
- [140] L. Li, A. Pandey, D. J. Werder, B. P. Khanal, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov, "Efficient synthesis of highly luminescent copper indium sulfide-based core/shell nanocrystals with surprisingly long-lived emission," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 5, pp. 1176–1179, 2011.
- [141] P. J. Morrison, R. A. Loomis, and W. E. Buhro, "Synthesis and growth mechanism of lead sulfide quantum platelets in lamellar mesophase templates," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 17, pp. 5012–5019, 2014.
- [142] E. Izquierdo, A. Robin, S. Keuleyan, N. Lequeux, E. Lhuillier, and S. Ithurria, "Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near-Infrared Emitters," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 33, pp. 10496–10501, 2016.
- [143] C. Livache, E. Izquierdo, B. Martinez, M. Dufour, D. Pierucci, S. Keuleyan, H. Cruguel, L. Becerra, J. L. Fave, H. Aubin, A. Ouerghi, E. Lacaze, M. G. Silly, B. Dubertret, S. Ithurria, and E. Lhuillier, "Charge Dynamics and Optoelectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 7, pp. 4067–4074, 2017.
- [144] S. V Kershaw, M. Burt, M. Harrison, A. Rogach, H. Weller, and A. Eychmu, "Colloidal CdTe / HgTe quantum dots with high photoluminescence quantum efficiency at room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 12, pp. 1694–1696, 1999.
- [145] A. M. Smith and S. Nie, "Bright and compact alloyed quantum dots with broadly tunable near-infrared absorption and fluorescence spectra through mercury cation exchange," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 1, pp. 24–26, 2011.
- [146] H. Wang, S. Lou, Z. Tang, W. Xu, H. Shang, H. Shen, and L. S. Li, "Thiolate-assisted cation exchange reaction for the synthesis of near-infrared photoluminescent Hg<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>Te nanocrystals," *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 41, p. 12726, 2012.
- [147] S. Gupta, O. Zhovtiuk, A. Vaneski, Y.-C. Lin, W.-C. Chou, S. V. Kershaw, and A. L. Rogach, "Cd<sub>x</sub>Hg(1-x)Te Alloy Colloidal Quantum Dots: Tuning Optical Properties from the Visible to Near-Infrared by Ion Exchange," *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 30, no. 4, pp. 346–354, 2013.
- [148] A. M. Smith, L. A. Lane, and S. Nie, "Mapping the spatial distribution of charge carriers in quantum-confined heterostructures," *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 4506, pp. 1–12, 2014.
- [149] D. V Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, "A Novel Organometallic Synthesis of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, pp. 2260–2263, 2001.
- [150] L. Carbone, S. Kudera, E. Carlino, W. J. Parak, C. Giannini, R. Cingolani, and L. Manna, "Multiple wurtzite twinning in CdTe nanocrystals induced by methylphosphonic acid," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 3, pp. 748–755, 2006.
- [151] J. Pan and Y. Qian, "Synthesis of cadmium chalcogenide nanotubes at room temperature," *Mater. Lett.*, vol. 85, pp. 132–134, Oct. 2012.
- [152] Z. Tang, Z. Zhang, Y. Wang, S. C. Glotzer, and N. A. Kotov, "Self-Assembly of CdTe Nanocrystals into Free-Floating Sheets," *Science (80- )*, vol. 314, no. 5797, pp. 274–278, 2006.
- [153] J. S. Son, X. D. Wen, J. Joo, J. Chae, S. 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, and T. Hyeon, "Large-scale soft colloidal template synthesis of 1.4 nm thick cdse nanosheets," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 37, pp. 6861–6864, 2009.

- [154] B. J. Beberwyck, Y. Surendranath, and A. P. Alivisatos, "Cation exchange: A versatile tool for nanomaterials synthesis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 39, pp. 19759–19770, 2013.
- [155] E. Lhuillier, S. Keuleyan, and P. Guyot-Sionnest, "Optical properties of HgTe colloidal quantum dots," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 17, p. 175705, 2012.
- [156] A. Yeltik, S. Delikanli, M. Olutas, Y. Kelestemur, B. Guzelturk, and H. V. Demir, "Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 47, pp. 26768–26775, 2015.
- [157] S. S. Islam, S. Rath, K. P. Jain, S. C. Abbi, C. Julien, and M. Balkanski, "Forbidden one-LO-phonon resonant Raman scattering and multiphonon scattering in pure CdTe crystals," *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 8, pp. 4982–4985, 1992.
- [158] V. Dzhagan, M. Y. Valakh, J. Kolny-Olesiak, I. Lokteva, and D. R. T. Zahn, "Resonant Raman study of phonons in high-quality colloidal CdTe nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 24, pp. 68–2806, 2009.
- [159] A. S. Pine and G. Dresselhaus, "Raman spectra and lattice dynamics of tellurium," *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 2, pp. 356–371, 1971.
- [160] M. H. Brodsky, R. J. Gambino, J. E. Smith, and Y. Yacoby, "The Raman Spectrum of Amorphous Tellurium," *Phys. Status Solidi*, vol. 52, no. 2, pp. 609–614, 1972.
- [161] A. Ingale, M. L. Bansal, and A. P. Roy, "Resonance Raman scattering in HgTe: TO-phonon and forbidden-LO-phonon cross section near the E1 gap," *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 18, pp. 12353–12358, 1989.
- [162] V. Rinnerbauer, K. Hingerl, M. Kovalenko, and W. Heiss, "Effect of quantum confinement on higher transitions in HgTe nanocrystals Effect of quantum confinement on higher transitions in HgTe nanocrystals," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 193114, no. 19, p. 193114, 2006.
- [163] J. R. Caram, S. N. Bertram, H. Utzat, W. R. Hess, J. A. Carr, T. S. Bischof, A. P. Beyler, M. W. B. Wilson, and M. G. Bawendi, "PbS Nanocrystal Emission Is Governed by Multiple Emissive States," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 6070–6077, 2016.
- [164] N. Yazdani, D. Bozyigit, K. Vuttivorakulchai, M. Luisier, I. Infante, and V. Wood, "Tuning Electron-Phonon Interactions in Nanocrystals through Surface Termination," *Nano Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 2233–2242, 2018.
- [165] M. Ravichandran, "Interactions between mercury and dissolved organic matter - A review," *Chemosphere*, vol. 55, no. 3, pp. 319–331, Apr-2004.
- [166] R. B. Vasiliev, E. P. Lazareva, D. A. Karlova, A. V Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, A. M. Gaskov, and K. Sakoda, "Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 5, pp. 1710–1717, 2018.
- [167] Y. Guldner, G. Bastard, J. P. Vieren, M. Voos, J. P. Faurie, and A. Million, "Magneto-optical investigations of a novel superlattice: HgTe-CdTe," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, no. 10, pp. 907–910, 1983.
- [168] A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V Artemyev, C. Thomsen, and U. Woggon, "Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal cdse nanosheets," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3151–3157, 2012.
- [169] D. Strauch, "CdSe: Bulk Modulus, Compressibility.," E. Rössler, Ulrich, Ed. Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 136–140.
- [170] K. Kumazaki, "Elastic Constants and Inocivity of Semimetallic HgSe," *Phys. Status Solidi*, vol. 29, pp.

55–58, 1975.

- [171] S. Armon, E. Efrati, R. Kupferman, and E. Sharon, “Geometry and Mechanics in the Opening of Chiral Seed Pods,” *Science (80-. )*, vol. 333, pp. 1726–1730, 2011.
- [172] L. K. Sagar, W. Walravens, J. Maes, P. Geiregat, and Z. Hens, “HgSe/CdE (E = S, Se) Core/Shell Nanocrystals by Colloidal Atomic Layer Deposition,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 25, pp. 13816–13822, 2017.
- [173] A. Chu, C. Livache, S. Ithurria, and E. Lhuillier, “Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 35701, pp. 1–6, 2018.
- [174] G. Allan and C. Delerue, “Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 245321, 2004.
- [175] L. K. Sagar, W. Walravens, Q. Zhao, A. Vantomme, P. Geiregat, and Z. Hens, “PbS/CdS core/shell quantum dots by additive, layer-by-layer shell growth,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 19, pp. 6953–6959, 2016.
- [176] Y. Marcus, “Ionic Radii in Aqueous Solutions,” *Chem. Rev.*, vol. 88, pp. 1475–1498, 1988.
- [177] A. Eychmüller, A. Mews, and H. Weller, “A quantum dot quantum well: CdS/HgS/CdS,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 208, no. 1–2, pp. 59–62, Jun. 1993.
- [178] D. Eich, D. Hübner, K. Ortner, L. Kilian, R. Becker, G. Landwehr, R. Fink, and E. Umbach, “Photoemission investigation of MBE-grown HgSe/CdSe heterostructures,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 166, no. 1–4, pp. 12–16, Oct. 2000.
- [179] R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, J. M. Jancu, S. Ithurria, B. Dubertret, A. L. Efros, and P. Voisin, “Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, no. 35307, pp. 1–7, 2014.
- [180] F. Rajadell, J. I. Climente, and J. Planelles, “Excitons in core-only, core-shell and core-crown CdSe nanoplatelets: Interplay between in-plane electron-hole correlation, spatial confinement, and dielectric confinement,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, no. 3, pp. 1–10, 2017.
- [181] A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, and U. Woggon, “Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal cdse nanosheets,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3151–3157, 2012.
- [182] A. Robin, C. Livache, S. Ithurria, E. Lacaze, B. Dubertret, and E. Lhuillier, “Surface Control of Doping in Self-Doped Nanocrystals,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 40, pp. 27122–27128, 2016.
- [183] M. Pelton, S. Ithurria, R. D. Schaller, D. S. Dolzhanov, and D. V Talapin, “Carrier cooling in colloidal quantum wells,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 12, pp. 6158–6163, 2012.
- [184] B. Martinez, C. Livache, N. Goubet, A. Jagtap, H. Cruguel, A. Ouerghi, E. Lacaze, M. G. Silly, and E. Lhuillier, “Probing Charge Carrier Dynamics to Unveil the Role of Surface Ligands in HgTe Narrow Band Gap Nanocrystals,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 1, pp. 859–865, 2018.
- [185] C. Livache, N. Goubet, B. Martinez, A. Jagtap, J. Qu, S. Ithurria, M. G. Silly, B. Dubertret, and E. Lhuillier, “Band Edge Dynamics and Multiexciton Generation in Narrow Band Gap HgTe Nanocrystals,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 14, pp. 11880–11887, 2018.
- [186] P. E. Lippens and M. Lannoo, “Calculation of the band gap for small cadmium sulfide and zinc sulfide crystallites,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 15, pp. 10935–10942, 1989.
- [187] D. S. Dolzhanov, H. Zhang, J. Jang, J. S. Son, M. G. Panthani, T. Shibata, S. Chattopadhyay, and D. V Talapin, “Composition-matched molecular ‘solders’ for semiconductors,” *Science (80-. )*, vol. 1, pp.



1–7, 2015.

- [188] P. Nagpal and V. I. Klimov, "Role of mid-gap states in charge transport and photoconductivity in semiconductor nanocrystal films," *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 1, pp. 486–487, 2011.
- [189] T. Bielewicz, S. Dogan, and C. Klinke, "Tailoring the height of ultrathin PbS nanosheets and their application as field-effect transistors," *Small*, vol. 11, no. 7, pp. 826–833, 2015.
- [190] E. Izquierdo, M. Dufour, A. Chu, C. Livache, B. Martinez, D. Amelot, G. Patriarche, N. Lequeux, E. Lhuillier, and S. Ithurria, "Coupled HgSe colloidal quantum wells through a tunable barrier: a strategy to uncouple optical and transport band gap," *Chem. Mater*, vol. Just Accep, 2018.
- [191] Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, B. Guzelturk, M. Z. Akgul, and H. V. Demir, "Type-II colloidal quantum wells: CdSe/CdTe core/crown heteronanostructure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 4, pp. 2177–2185, 2015.
- [192] J. Nanda, S. A. Ivanov, M. Achermann, I. Bezel, A. Piryatinski, and V. I. Klimov, "Light amplification in the single-exciton regime using exciton-exciton repulsion in type-II nanocrystal quantum dots," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 42, pp. 15382–15390, 2007.
- [193] Sungjee Kim, Brent Fisher, A. Hans-Jürgen Eisler, and M. Bawendi\*, "Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 11466–11467, 2003.
- [194] C. De Mello Donegá, "Formation of nanoscale spatially indirect excitons: Evolution of the type-II optical character of CdTe/CdSe heteronanostructure," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 165303, pp. 1–20, 2010.
- [195] S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, G. Patriarche, and B. Dubertret, "Type-II CdSe/CdTe core/crown semiconductor nanostructure," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 46, pp. 16430–16438, 2014.
- [196] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, Sciences S. 2002.
- [197] Y. Kelestemur, B. Guzelturk, O. Erdem, M. Olutas, K. Gungor, and H. V. Demir, "Platelet-in-Box Colloidal Quantum Wells: CdSe/CdS@CdS Core/Crown@Shell Heteronanostructure," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 21, pp. 3570–3579, 2016.
- [198] W. Dobrowolski, "HgSe based mixed crystals doped with Fe resonant donors," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 89, no. 1, pp. 3–36, 1996.
- [199] K. Miszta, G. Gariano, R. Brescia, S. Marras, F. De Donato, S. Ghosh, L. De Trizio, and L. Manna, "Selective Cation Exchange in the Core Region of Cu<sub>2-x</sub>Se/Cu<sub>2-x</sub>S Core/Shell Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 38, pp. 12195–12198, 2015.
- [200] R. Tenne, S. Pedetti, M. Kazes, S. Ithurria, L. Houben, B. Nadal, D. Oron, and B. Dubertret, "From dilute isovalent substitution to alloying in CdSeTe nanostructure," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 22, pp. 15295–15303, 2016.
- [201] H. C. P. and Z. C. F. and Y. P. F. and M. F. Li, "Relativistic band structure of ternary II-VI semiconductor alloys containing Cd, Zn, Se and Te," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 7, no. 14, p. 2783, 1995.

## Résumé

Dans un contexte de développement de photo-détecteurs et lasers dans le domaine de l'infrarouge, les nanocristaux colloïdaux de chalcogénures de mercure sont des candidats prometteurs pour l'imagerie infrarouge à bas coût. Des nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium sont développées depuis 10 ans. Ces nanoparticules 2D présentent des propriétés optiques originales dans le visible, du fait de leur confinement quantique limité à une dimension. L'objectif de cette thèse est de synthétiser des nanoplaquettes à base de chalcogénures de mercure afin d'obtenir des propriétés optiques fines dans l'infrarouge. Pour cela, nous avons utilisé l'échange cationique au mercure sur des nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium, la synthèse directe n'étant pas encore démontrée.

Dans une première partie, ce manuscrit expose la synthèse et la caractérisation de nanoplaquettes fines de 2 et 3 monocouches de HgTe et HgSe. Les nanoplaquettes de HgTe présentent des propriétés optiques exceptionnelles dans le proche infrarouge (largeur à mi-hauteur de 57 meV pour une émission aux alentours de 1,5 eV).

Par la suite, l'échange cationique sur des nanoplaquettes plus épaisses de CdSe a été étudié. La limitation de la diffusion des atomes de mercure sur 2 plans cationiques dans l'épaisseur permet d'obtenir des hétérostructures cœur/coque de CdSe/HgSe présentant des propriétés optiques et électroniques décorrélées.

Pour finir, cet échange cationique a été utilisé pour créer de nouvelles hétérostructures cœur/coque de HgTe/CdS et cœur/couronne HgSe/HgTe permettant de jouer sur la délocalisation des fonctions d'onde des porteurs de charge.

## Mots Clés

Nanocristaux semiconducteurs colloïdaux, nanoplaquettes, chalcogénures de mercure, propriétés optiques, infrarouge, homostructures, hétérostructures

## Abstract

In the context of the development of infrared detectors and lasers, mercury chalcogenides colloidal nanocrystals are promising candidates for low-cost IR imaging. Cadmium chalcogenides semiconductor nanoplatelets are developed for 10 years. These two-dimensional nanoparticles present novel optical properties in visible range, due to exciton quantum confinement in only one direction. The purpose of this thesis is to synthesize mercury chalcogenides-based nanoplatelets in order to obtain nanoparticles with narrow infrared optical features. To this end, we used cation exchange with mercury on cadmium chalcogenides nanoplatelets, because the direct synthesis has not been demonstrated yet.

In a first part, this manuscript presents the synthesis and the characterization of 2 and 3 monolayers HgTe and HgSe nanoplatelets. HgTe nanoplatelets present exceptionally narrow near-infrared optical features (57 meV for an emission around 1.5 eV).

In a second part, the cation exchange has been subsequently studied on thicker CdSe nanoplatelets. The limited diffusion of mercury atoms over 2 cationic planes in the thickness direction allows obtaining CdSe/HgSe core/shell heterostructures with decorrelated optical and transport properties.

Finally, this cation exchange was used to synthesize new mercury-based heterostructures: HgTe/CdS core/shell and HgSe/HgTe core/crown. These materials present new optical properties in the infrared range which depend on the delocalization of the electron and hole wavefunction over one part or another of the heterostructure

## Keywords

Colloidal semiconductor nanocrystals, nanoplatelets, mercury chalcogenides, optical features, infrared, homostructures, heterostructures