Etude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse

Clémentine Javaux

▶ **To cite this version:**

Clémentine Javaux. Etude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . pastel-00799228

HAL Id: pastel-00799228
https://pastel.hal.science/pastel-00799228

Submitted on 11 Mar 2013

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 PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physique

École doctorale : « La physique, de la particule à la matière condensée »

réalisée

au Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux

présentée par

Clémentine JAVAUX

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Étude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse

soutenue le 17 décembre 2012

devant le jury composé de :

M.	Henri Mariette	Président
M.	Brahim Lounis	Rapporteur
M.	Xavier Marie	Rapporteur
M^{me}	Elisabeth Giacobino	Examinateur
M.	Jean-Pierre Hermier	Examinateur
M.	Manfred Bayer	Invité
M.	Benoit Dubertret	Directeur de thèse

Remerciements

Par ces quelques lignes, je voudrais remercier tous ceux qui m'ont permis de mener à bien cette thèse. J'espère n'oublier personne.

Je remercie tout d'abord les membres du jury pour leur lecture de mon manuscrit et les discussions que nous avons pu avoir. Merci à Xavier Marie et Brahim Lounis d'avoir accepté d'être les rapporteurs, et merci à Henri Mariette, Elisabeth Giacobino et Jean-Pierre Hermier d'avoir accepté de faire partie du jury. Merci enfin à Manfred Bayer d'avoir fait l'aller-retour Dortmund-Paris dans la journée pour venir assister à ma soutenance.

Je remercie Benoît Dubertret de m'avoir donné la possibilité de faire ma thèse dans son équipe en me proposant un financement, alors que je commençai inhabituellement ma thèse en janvier. Merci aussi pour l'autonomie avec laquelle j'ai pu travailler pendant ces trois années. J'ai également travaillé en collaboration étroite avec les équipes de Jean-Pierre Hermier, Manfred Bayer, et Sasha Efros, que je remercie pour les riches échanges que nous avons eus.

Je voudrais également remercier Jérôme Lesueur pour son aide et son soutien précieux pendant ces trois années. Merci aussi à Sophie Demonchaux, Marie-Claude Thème et Josiane Racine pour leur disponibilité.

Merci ensuite à tous les membres du LPEM, avec qui j'ai partagé ces trois années. Je remercie particulièrement Benoît Mahler, qui m'a tout appris sur la synthèse des dots, qui m'a donné envie de faire cette thèse, et avec qui j'ai partagé mon bureau pendant presque trois ans. Je remercie aussi particulièrement Louis Biadala, qui m'a beaucoup appris sur la spectroscopie des dots et la cryogénie, et qui a été plus que disponible pendant ma rédaction de thèse et ma préparation de soutenance. Merci à Mickaël Tessier qui m'a rejoint pour partager les galères de Microtime et de cryogénie dans notre salle noire, et à Ivan Maksimovic pour son aide et nos discussions autour

de ce fameux Microtime. Merci à Patrick Bassoul pour sa patience dans l'étude cristallographique de mes dots et à Xiangzhen Xu pour les heures passées au TEM à regarder mes échantillons. Merci aussi à Ricardo Lobo, Nicolas Bergeal et Hervé Aubin pour leurs conseils avisés concernant mes problèmes de cryogénie. Merci aux stagiaires Maxime Malnou, Diane Dherbécourt et Michel Nasilowski pour leur participation à mon travail. Merci à Thomas Pons et Nicolas Lequeux pour leur aide précieuse et leur intérêt pour ce bon et bel animal qu'est le cochon. Je remercie ensuite Brice Nadal mon deuxième camarade de bureau pendant quelques temps et sauveur de Mac, Gary Sitbon mon autre sauveur en informatique ou même sauveur tout court, Sophie Bouccara (ou Toto) pour nos discussions « girly-girly », Cécile Bouet notre coach de footing avec Toto et Silvia Pedetti au jardin du Luxembourg le midi, Elsa Cassette mon acolyte « confortable » et camarade de chambre pour nos conférences à l'autre bout du monde, Emerson Giovanelli et Michel Nasilowski les maîtres incontestés des jeux de mots, Eleonora Muro ma camarade de danse, Pierre Vermeulen (ou P'ti Pierre) pour ses conseils avisés d'opticien et ses délicats petits mots, Sandrine Ithurria mon interlocutrice sur Skype, Arjen Dijksman, Sylvain Hélas-Othenin et Botao Ji mes successeurs en salle de chimie, Benjamin Abecassis pour ses manips de SAXS et Hadrien Heuclin qui a dû faire des synthèses pour moi à peine arrivé au labo. Merci aussi aux opticiens Eduardo Sepulveda, Alexandra Fragola et Vincent Loriette. Merci enfin à Mohamed Hanafi pour ses folles démonstrations dans le couloir de chimie et à Yannick De Wilde pour sa bonne humeur.

Je remercie particulièrement tous les relecteurs de mon manuscrit : les relecteurs « scientifiques » Louis Biadala, Benoît Mahler, Gary Sitbon, Brice Nadal, Mickaël Tessier, Ivan Maksimovic et Thomas Pons, et les relecteurs « orthographiques » de la dernière nuit de rédaction, à savoir mes parents Isabelle et Thierry Javaux, mon frère Benjamin et ma soeur Juliette, Fannie et Florent qui se trouvaient là au mauvais moment, et Benjamin Léger (ou Béno). Merci aussi particulièrement à Gary pour la mise en forme finale de mon manuscrit.

Merci à tous ceux qui sont venus me soutenir et trinquer le jour J : Gwindor qui est venu spécialement des Pays-Bas, Charlotte et Xav, Daph et Yo, Sandra, Chantoine, Samsam, François, Dominique et Anne-So, Martial Ducloy, Mam, Antoine, William et Sylvie, Julie et Raphaël, Valentine, Charlotte et Gabrielle, Paolo, Charles et Iris, Nelly, Bertrand, David, Yvan et Adeline, François, Nico, Thibaut et Anne-Claire. Merci aussi à tous ceux qui n'ont pas pu venir mais qui m'ont accompagnée par la pensée, et notamment mon

oncle Henri qui a eu le courage de lire mon manuscrit du début à la fin. À propos du pot, je ne peux que remercier une fois de plus ma maman pour la préparation, ainsi que mon papa, mon frère et ma soeur, Béno, Dominique, François et Gwindor.

Enfin, je remercie mes parents, mon frère et ma soeur qui m'ont toujours soutenue et qui étaient même prêts à « ramer » avec moi pendant les questions du jury.

Un inexprimable merci à Béno, qui m'a plus que soutenue pendant les périodes difficiles, et sans qui je n'aurais pu accomplir ce que j'ai fait.

Métabief, le 2 janvier 2013.
Clémentine Javaux.

Table des matières

Introduction **7**

1 Propriétés des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux **13**
1.1 Présentation des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux 13
1.1.1 Description 13
1.1.2 Historique 14
1.2 Propriétés physico-chimiques des nanocristaux semi-conducteurs 15
1.2.1 Mécanisme de formation 15
1.2.1.1 Nucléation et croissance 15
1.2.1.2 Mûrissement d'Ostwald 16
1.2.2 Propriétés structurales 17
1.3 Propriétés électroniques des nanocristaux semi-conducteurs 17
1.3.1 Le semi-conducteur massif 17
1.3.1.1 Approximation des masses effectives 17
1.3.1.2 Diagramme de bandes du semi-conducteur CdSe massif 18
1.3.2 Effet du confinement : niveaux d'énergie quantifiés 19
1.3.2.1 Régimes de confinement 19
1.3.2.2 Modèle de la particule dans une boîte 21
1.3.2.3 Approximation des masses effectives multibande 23
1.3.3 Structure fine de l'état fondamental $1S_e1S_{3/2}$ 25
1.3.3.1 Levée de dégénérescence de l'état fondamental 25
1.3.3.2 Niveaux excitoniques de la structure fine 26
1.3.3.3 Forces d'oscillateur des transitions de la structure fine : « excitons brillants » et « excitons noirs » 27
1.3.3.4 Mise en évidence expérimentale de la structure fine . . 28
1.4 Propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs 28
1.4.1 Propriétés d'ensemble 29
1.4.1.1 Absorption des nanocristaux 29
1.4.1.2 Émission de fluorescence des nanocristaux 30
1.4.1.3 Propriétés magnéto-optiques 31
1.4.2 Propriétés de nanocristaux individuels 33

1.4.2.1 Intérêt de l'étude de nanocristaux individuels 33
1.4.2.2 Thermalisation des porteurs de charge 34
1.4.2.3 Processus Auger non-radiatif de recombinaison multiexcitonique 35
1.4.2.4 Rendement quantique des nanocristaux 36
1.4.2.5 Temps de vie des nanocristaux 37
1.5 Le système cœur/coque 38
1.5.1 Les différents types de structures cœur/coque 38
1.5.2 Nanocristaux de CdSe/ZnS et CdSe/CdS : nécessité d'avoir une coque épaisse 39
1.5.2.1 CdSe/ZnS : amélioration des propriétés optiques . . . 40
1.5.2.2 CdSe/CdS : nécessité d'avoir une coque épaisse 41
1.5.3 Méthodes de synthèse 41
1.5.3.1 Croissance goutte-à-goutte 41
1.5.3.2 Croissance SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction) 41
1.6 Phénomène de clignotement 42
1.6.1 Observations expérimentales 42
1.6.1.1 Observation universelle du clignotement 42
1.6.1.2 Caractérisations du phénomène de clignotement 43
1.6.1.3 Phénomènes associés au clignotement : photo-ionisation et diffusion spectrale 44
1.6.2 Modèles proposés 44
1.6.2.1 Ionisation du nanocristal et recombinaison Auger . . . 44
1.6.2.2 Limites du modèle et modèles alternatifs 46
1.6.3 Réduction du phénomène de clignotement 47
1.6.3.1 Structure à gradient d'alliage 48
1.6.3.2 Structure à coque épaisse 49
1.7 Conclusion 52

2 Synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse 53
2.1 Motivation pour une croissance goutte-à-goutte 53
2.2 Méthodes de caractérisation utilisées 54
2.2.1 Absorbance 54
2.2.2 Fluorescence 56
2.2.3 Excitation 57
2.2.4 Microscopie électronique 57
2.2.5 Diffraction de rayons X 58
2.2.6 Spectroscopie de rétrécissement de la raie de fluorescence 59
2.3 Protocole de synthèse développé 60
2.3.1 Dispositif expérimental 60
2.3.2 Précurseurs 60
2.3.3 Cœurs de CdSe 61

2.3.3.1 Cœurs de CdSe avec une structure zinc-blende et des ligands carboxylates (cœurs ZB-1) . . . 62
2.3.3.2 Cœurs de CdSe avec une structure zinc-blende et des ligands phosphonates (cœurs ZB-2) . . . 62
2.3.3.3 Cœurs de CdSe avec une structure wurtzite (cœurs W) 63
2.3.4 Coques de CdS . . . 63
2.3.4.1 Protocole de synthèse . . . 63
2.3.4.2 Calcul de l'épaisseur de coque en fonction de la quantité de précurseurs injectés . . . 64
2.4 Un protocole simple, rapide et robuste . . . 65
2.4.1 Caractérisation de la croissance de la coque de CdS . . . 65
2.4.1.1 Présentation du protocole de synthèse . . . 65
2.4.1.2 Suivi de la croissance de la coque . . . 66
2.4.1.3 Contrôle de la nucléation secondaire . . . 69
2.4.2 Propriétés des nanocristaux résultants . . . 74
2.4.2.1 Propriétés morphologiques . . . 74
2.4.2.2 Rendement quantique d'ensemble . . . 77
2.4.3 Robustesse du protocole sur différents cœurs de CdSe . . . 77
2.4.3.1 Cœurs de différentes tailles . . . 77
2.4.3.2 Cœurs de différents ligands de surface et différentes structures cristallines . . . 78
2.4.4 Structure cristalline des nanocristaux obtenus . . . 82
2.4.4.1 Polytypisme détecté par microcopie électronique à transmission . . . 82
2.4.4.2 Polytypisme détecté par diffraction des rayons X . . . 84
2.4.4.3 Modèle cristallographique des nanocristaux obtenus . . 84
2.4.5 Nature de l'interface cœur/coque . . . 88
2.4.6 Statistiques de clignotement . . . 90
2.5 Conclusion . . . 91

3 Montages expérimentaux **93**
3.1 Système d'imagerie pour l'étude de nanocristaux individuels . . . 93
3.1.1 Préparation de l'échantillon . . . 93
3.1.2 Imagerie à épifluorescence . . . 94
3.1.3 Imagerie confocale . . . 95
3.1.3.1 Principe . . . 95
3.1.3.2 Schéma global . . . 95
3.1.3.3 Excitation impulsionnelle . . . 95
3.1.3.4 Système optique . . . 97
3.1.3.5 Acquisition . . . 97
3.2 Outils de caratérisation de nanocristaux individuels . . . 98
3.2.1 Conditions d'observation des nanocristaux . . . 98
3.2.1.1 Section efficace d'absorption des nanocristaux . . . 98

3.2.1.2 Régime d'excitation des nanocristaux 99
3.2.2 Analyse temporelle 100
3.2.2.1 Mesure de l'intensité de photoluminescence 100
3.2.2.2 Mesure du déclin de l'intensité de photoluminescence . 101
3.2.2.3 Mesure de l'autocorrélation de l'intensité de photoluminescence 102
3.2.3 Analyse spectrale 103
3.3 Système de cryogénie 103
3.3.1 Description du système 103
3.3.2 Préparation de l'échantillon 106
3.3.3 Performances du système 106
3.4 Mesures à basses températures sur des ensembles de nanocristaux . . . 106
3.4.1 Préparation de l'échantillon 106
3.4.2 Mesure des propriétés optiques 107
3.4.2.1 Système de mesure 107
3.4.2.2 Système de cryogénie 107
3.4.3 Mesure des propriétés magnéto-optiques 107
3.5 Conclusion 108

4 Activation thermique de la recombinaison Auger 111
4.1 Motivation 111
4.1.1 Contexte 111
4.1.2 Échantillons étudiés 112
4.1.3 Observations préliminaires 115
4.2 Nanocristaux chargés avec 100 % de rendement quantique à basse température 117
4.2.1 Étude des nanocristaux ayant 6 nm d'épaisseur de coque 118
4.2.1.1 Deux états émissifs à 300 K à l'air 118
4.2.1.2 Passage sous vide à 300 K 121
4.2.1.3 Rendement quantique de 100 % à 30 K 122
4.2.2 Étude des nanocristaux ayant 10 nm d'épaisseur de coque 124
4.2.2.1 Une intensité stable à 300 K à l'air 124
4.2.2.2 Passage sous vide à 300 K 128
4.2.2.3 Rendement quantique de 100 % à 30 K 128
4.2.2.4 Influence de la taille du cœur de CdSe 130
4.2.3 Activation thermique des processus Auger 132
4.2.4 Conclusion partielle 133
4.3 Raccourcissement du temps de vie avec la température 133
4.3.1 Evolution du temps de vie avec la température pour des nanocristaux neutres 134
4.3.1.1 Allongement du temps de vie à basse température dû à l'exciton noir 134

4.3.1.2 Cas des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse avec un gradient de composition à l'interface cœur/coque . 136
4.3.2 Evolution du temps de vie avec la température pour les nanocristaux à coque épaisse 137
4.3.2.1 Résultats expérimentaux 137
4.3.2.2 Discussion 140
4.4 Identification de la charge supplémentaire 140
4.4.1 Détermination du signe de la charge supplémentaire 141
4.4.1.1 Mesure du degré de polarisation circulaire 141
4.4.1.2 Interprétation 141
4.4.2 Mécanismes de chargement possibles 144
4.5 Modèle théorique 145
4.5.1 Détermination du profil d'alignement des bandes 145
4.5.1.1 Alignement des bandes entre le CdSe et le CdS 145
4.5.1.2 Interaction de Coulomb entre le trou et les électrons . 146
4.5.2 Calcul de l'énergie et la localisation des électrons 147
4.5.2.1 Energie de liaison du trion 147
4.5.2.2 Fonctions d'onde des deux électrons du trion 148
4.5.2.3 Intégrale de recouvrement du trion 149
4.5.2.4 Délocalisation de l'un des deux électrons 151
4.5.3 Application aux observations expérimentales 152
4.5.3.1 Evolution du temps de vie avec la température 152
4.5.3.2 Activation thermique de la recombinaison Auger 153
4.5.3.3 Résumé 154
4.6 Détermination de l'énergie d'activation Auger 154
4.6.1 Mesure de l'énergie d'activation Auger 154
4.6.1.1 À partir du temps de vie radiatif du trion négatif . . . 154
4.6.1.2 À partir du temps de vie non-radiatif du trion négatif . 155
4.6.2 Estimation du décalage des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS 158
4.7 Conclusion 158

5 Propriétés magnéto-optiques 161
5.1 Introduction 161
5.1.1 Motivation 161
5.1.2 Échantillons étudiés 164
5.2 Comportement des nanocristaux de CdSe/CdS à coques fines 165
5.2.1 Couplage entre l'état noir et l'état brillant 165
5.2.2 Dynamique de spin 165
5.3 Relaxation du spin du trou dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse 168
5.3.1 Avantages des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse . . . 168
5.3.2 Dynamique de spin du trou 169

5.3.2.1 Observation de la relaxation de spin 169
5.3.2.2 Détermination du taux de relaxation du spin du trou . 171
5.3.2.3 Mécanismes de relaxation du spin du trou 178
5.4 Conclusion 178

Conclusion générale et perspectives **179**

Bibliographie **182**

Résumé **199**

Introduction

Contexte scientifique

La réduction de la dimension d'un matériau à l'échelle nanométrique lui confère des propriétés physico-chimiques différentes de celles du matériau massif. Les nanoparticules, qu'elles soient métalliques, semi-conductrices ou magnétiques, présentent des propriétés électriques, optiques, magnétiques et chimiques que l'on ne retrouve pas à l'échelle du matériau massif [1, 2, 3]. En particulier, les nanocristaux semi-conducteurs sont des systèmes remarquables. Ils contiennent quelques centaines ou quelques milliers d'atomes arrangés suivant un ordre cristallin et possèdent en même temps des niveaux d'énergie discrets similaires à ceux d'un atome individuel. Les nanocristaux semi-conducteurs sont de véritables boîtes quantiques *(quantum dots)* dans lesquelles a lieu un phénomène de confinement quantique des électrons dans les trois directions de l'espace.

Une conséquence essentielle de ce phénomène de confinement quantique se situe au niveau des propriétés de fluorescence des nanocristaux qui dépendent de leur taille et de la nature du matériau semi-conducteur. Par exemple, les nanocristaux de séléniure de cadmium (CdSe) peuvent émettre dans l'ensemble du spectre visible (de 450 à 700 nm environ) lorsque leur taille varie de 2 nm à 10 nm (figure 1).

L'effet de confinement quantique a été observé pour la première fois au début des années 1980 [4, 5]. Ces observations ont rapidement donné naissance à un nouveau domaine de recherche très actif, que ce soit au niveau de la fabrication, de l'étude des propriétés physiques ou du développement des applications des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux.

Contrairement aux boîtes quantiques fabriquées en phase solide, les nanocristaux colloïdaux se présentent en solution et sont faciles à manipuler. Ils ont ainsi trouvé de nombreux champs d'applications. Tout d'abord, leur surface peut être fonctionnalisée afin de favoriser une interaction spécifique avec d'autres molécules. Leur utilisation en tant que marqueurs biologiques pour l'imagerie cellulaire [6, 7], ainsi que pour le suivi de molécules individuelles [8] s'est donc rapidement développée. Par ailleurs, ils présentent également un grand intérêt pour les applications opto-électroniques. Il a été démontré que les nanocristaux pouvaient être utilisés notamment pour la fabrication de diodes électroluminescentes [9] et de cellules photovoltaïques [10], ainsi que pour la réalisation de lasers [11]. Enfin, ce sont de bons candidats dans le domaine de l'optique quantique

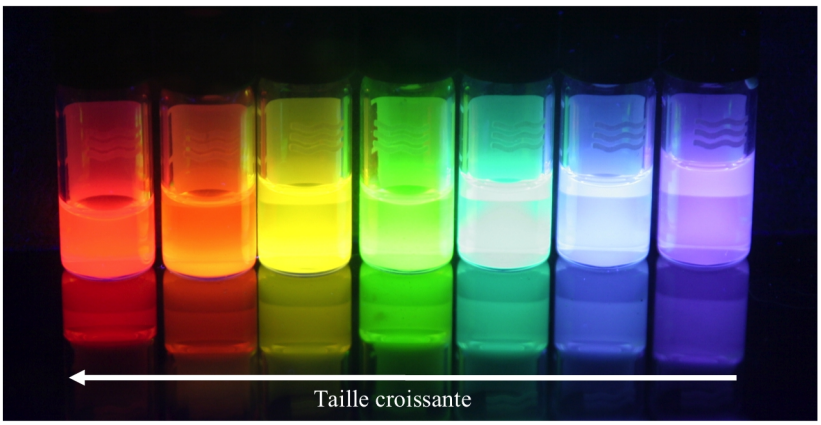

FIGURE 1 – Fluorescence de solutions de nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux de CdSe de tailles croissantes, allant de 2 à 6 nm de diamètre environ.

pour la création de sources de photons uniques [12].

Cependant, les applications utilisant des nanocristaux uniques ont longtemps été limitées par le phénomène de clignotement [13]. Lorsqu'un nanocristal individuel est observé sous excitation continue, il s'allume et s'éteint de façon répétitive et aléatoire. Depuis la première observation du clignotement sur les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux en 1996 [13], de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été entrepris pour comprendre l'origine de ce phénomène. Il a été rapidement établi que l'une des origines du clignotement dans les nanocristaux était liée au transfert de l'énergie libérée lors de la recombinaison d'une paire électron-trou à un troisième porteur de charge [14] et non pas à un photon. Une telle recombinaison non-radiative est appelée une recombinaison de type Auger. Lorsqu'un nanocristal est chargé, la recombinaison Auger est plus efficace que la recombinaison radiative de la paire électron-trou, et le nanocristal est dans un état « noir » non-émissif. Les recombinaisons Auger s'avèrent également être une limitation pour l'utilisation des puits quantiques semi-conducteurs dans les diodes électroluminescentes [15] et les lasers [16].

Récemment, plusieurs nouveaux types de nanocristaux ont montré un clignotement fortement réduit grâce à la réduction de l'efficacité des processus Auger et ont donc suscité un fort intérêt [17, 18, 19]. Parmi eux se trouve le système CdSe/CdS à coque épaisse pour lesquels l'origine de la réduction de l'efficacité de la recombinaison Auger restait encore incomprise [20].

Objectifs de la thèse

L'objectif principal de ce travail de thèse, consacré à l'étude des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux de CdSe/CdS à coque épaisse, a été de comprendre l'origine de la réduction du phénomène de clignotement dans ces nanostructures. La finalité d'une telle compréhension réside dans la fabrication de nanoparticules « parfaites », c'est -

à-dire ayant une intensité d'émission stable avec un rendement quantique de 100 % à température ambiante.

Il a été montré que les nanocristaux de CdSe/CdS ayant une épaisseur de coque de 5 nm présentaient un clignotement fortement réduit [17, 20]. Afin d'en comprendre l'origine, il semblait nécessaire d'étudier l'influence de la taille du cœur et de l'épaisseur de la coque. Un premier objectif a donc été de développer un protocole simple et rapide permettant de synthétiser des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, de taille de cœur et d'épaisseur de la coque variables. Les protocoles utilisés jusqu'alors reposaient sur l'utilisation d'une méthode de croissance de la coque monocouche atomique par monocouche atomique. Ces protocoles étaient très chronophages. Nous avons donc choisi de développer un protocole basé sur une méthode d'injection goutte-à-goutte des précurseurs.

L'étude de la réduction du phénomène de clignotement dans ces nanocristaux a ensuite nécessité la caractérisation de leurs propriétés photophysiques à l'échelle de la particule individuelle. L'étude des propriétés d'ensemble des nanocristaux ne permettait pas d'obtenir suffisamment d'informations. Il nous a fallu développer une activité nouvelle au laboratoire, de caractérisation de nanocristaux individuels. Nous avons pour cela mis en place un système d'imagerie confocale, complété par un système de cryogénie afin de pouvoir étudier le comportement des nanocristaux à différentes températures.

Dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, le phénomène de clignotement est fortement lié à l'existence de recombinaisons Auger non-radiatives [21]. L'étude de la réduction du phénomène de clignotement dans ces nanocristaux était donc essentiellement basée sur la compréhension de la réduction de l'efficacité des processus Auger. Cela nous a conduit à étudier le comportement des nanocristaux à l'échelle individuelle en fonction de la température, ainsi qu'en présence d'un champ magnétique. Nous avons ensuite cherché à développer un modèle théorique permettant d'expliquer les données expérimentales obtenues.

Résultats marquants

Nous avons obtenu au cours de cette thèse des résultats de tout premier plan aussi bien au niveau de la synthèse des nanocristaux que de l'étude de leurs propriétés physiques.

Nous avons développé un protocole de synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse non-clignotants, rapide et facile à mettre en œuvre, à l'aide d'une méthode d'injection goutte-à-goutte des précurseurs. Il permet de faire croître des coques de CdS allant jusqu'à 10 nm d'épaisseur en quelques heures. Ce protocole s'est avéré être très robuste puisqu'il s'adapte à tous types de cœurs de CdSe, quelles que soient leur taille, leur structure cristalline et la nature de leurs ligands de surface.

Nous avons ensuite pu étudier et comprendre les mécanismes à l'origine de la réduction du clignotement dans ces structures. Nous avons montré qu'à basse température ces nanocristaux possèdent de façon permanente une charge négative non-appariée dans

le cœur et présentent des propriétés optiques remarquables : une intensité stable et un rendement quantique de 100 %. La conséquence majeure de ces observations réside dans la suppression totale de la recombinaison Auger du trion négatif à basse température. Nous avons mis en évidence l'activation thermique de cette recombinaison Auger, et développé un modèle théorique permettant d'expliquer ces observations expérimentales. Dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, la localisation de l'électron varie en fonction de la température. À basse température, les électrons sont localisés dans le cœur de CdSe. À haute température, l'un des électrons est délocalisé dans la coque de CdS, et son interaction avec la surface du nanocristal favorise la recombinaison Auger du trion. La compréhension de ces mécanismes constitue une avancée importante dans la recherche de nanocristaux ayant un rendement quantique de 100 % à température ambiante.

La qualité des propriétés optiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse nous a encouragé à étudier leurs propriétés magnéto-optiques. Nous avons pu, pour la première fois, mesurer directement le facteur de Landé du trou et le taux de relaxation de spin du trou. Les résultats obtenus suggèrent que la dynamique de spin du trou est gouvernée par les phonons acoustiques du CdS.

Organisation du manuscrit

Dans ce manuscrit, nous commençerons par présenter au chapitre 1 les notions de base concernant les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux et leurs propriétés physiques, puis introduirons le système cœur/coque. Nous décrirons également le phénomène de clignotement et les avancées récentes à ce sujet afin de mettre en évidence la motivation de ce travail.

Le chapitre 2 sera consacré à la synthèse des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Nous présenterons les méthodes de caractérisations utilisées lors de la synthèse de nanocristaux avant de détailler le protocole de synthèse que nous avons développé. Nous discuterons ensuite des avantages de ce protocole, et des propriétés morphologiques et structurales des nanocristaux obtenus.

Dans le chapitre 3, nous présenterons les différents dispositifs expérimentaux qui nous ont permis d'étudier les propriétés photophysiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Nous détaillerons en particulier le montage optique permettant d'observer les nanocristaux à l'échelle individuelle, ainsi que le système de cryogénie.

Les résultats relatifs à l'étude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse seront présentés au chapitre 4. Nous commençerons par présenter les résultats expérimentaux concernant le rendement quantique, le temps de vie et l'état de charge des nanocristaux. Nous exposerons ensuite le modèle théorique développé permettant d'expliquer les observations expérimentales.

Le chapitre 5 présentera les propriétés magnéto-optiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Après un bref rappel du comportement des nanocristaux usuels de CdSe/CdS sous champ magnétique, nous exposerons les résultats obtenus avec les

nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse.

Finalement, nous conclurons sur les travaux réalisés au cours de cette thèse et présenterons quelques perspectives d'étude de ces nanocristaux.

Chapitre 1

Propriétés des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux

Dans ce premier chapitre, nous commençons par présenter les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux de façon générale avant de donner un aperçu de leurs propriétés physico-chimiques, électroniques et optiques. Ensuite, nous introduisons le système cœur/coque sur lequel nous avons travaillé, et finissons par présenter le phénomène de clignotement des nanocristaux qui a motivé ce travail de thèse.

1.1 Présentation des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux

Les nanocristaux semi-conducteurs, souvent appelés points quantiques *(quantum dots)*, sont des cristaux de taille nanométrique de matériaux semi-conducteurs purs (éléments de la colonne IV : Si, Ge) ou composés. Les matériaux semi-conducteurs composés peuvent être des composés binaires de type II-VI (CdSe, CdS, ZnSe, CdTe, PbS...), III-V (GaAs, GaP, InP), I-VII (CuCl, CuBr, AgBr...) ou encore des composés ternaires de type I-III-VI ($CuInSe_2$, $CuInS_2$...).

1.1.1 Description

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux sont dispersés au sein d'une matrice solide (verre, polymère) ou liquide. En phase liquide, les nanocristaux sont recouverts d'une couche de molécules organiques appelées ligands (figure 1.1). Ces molécules ont deux fonctions essentielles. Elles assurent d'une part la stabilité colloïdale des nanocristaux en solution. D'autre part, les ligands permettent de passiver la surface en s'y adsorbant, c'est-à-dire qu'ils suppriment les sites électroniques de surface associés aux liaisons pendantes. Cette passivation est importante dans ces systèmes nanométriques où les propriétés physiques sont en général dominées par les effets de surface.

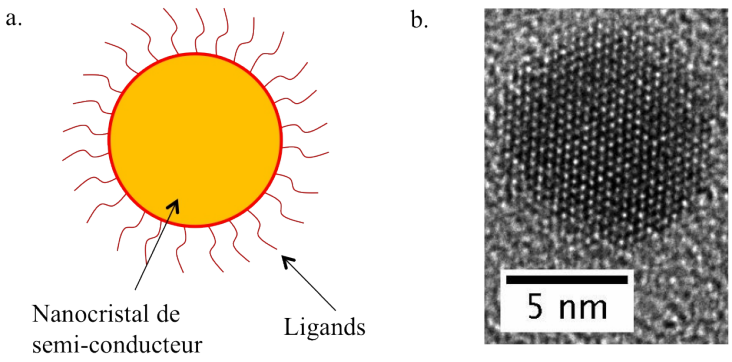

FIGURE 1.1 – a. Schéma d'un nanocristal semi-conducteur avec ses ligands de surface. b. Image de microscopie électronique à transmission d'un nanocristal.

Les nanocristaux semi-conducteurs sont caractérisés par des effets quantiques liés à leurs faibles dimensions. Le phénomène de « confinement quantique », que nous détaillons dans la partie 1.3, a pour conséquence principale la dépendance en taille des propriétés physiques des nanocristaux. Il est à noter que les dimensions des nanoparticules peuvent être réduites dans une ou plusieurs directions de l'espace. Nous utiliserons ici le terme nanocristal semi-conducteur pour désigner des objets dont les porteurs de charge sont confinés dans les trois directions de l'espace et donc de dimension nulle. Les objets dont les porteurs de charge sont confinés dans deux directions de l'espace et donc de dimension 1 donnent lieu à des nanofils ou nanobâtonnets. Les objets dont les porteurs de charge sont confinés dans une seule direction et donc de dimension 2 donnent lieu à des nanoplaquettes ou nanorubans.

Nous nous intéressons dans ce manuscrit aux nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux présentant un confinement dans les trois directions de l'espace, obtenus en phase liquide et de type II-VI tels que CdSe et CdS.

1.1.2 Historique

Bien que les nanotechnologies se réfèrent à un domaine de recherche récent, les nanocristaux semi-conducteurs existent depuis très longtemps. Dans l'antiquité, les Égyptiens confectionnaient des teintures pour cheveux à base de sels de plomb. Au contact des cheveux, des nanocristaux semi-conducteurs de PbS se formaient, leur conférant une coloration noire [22].

L'étude des propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs a commencé au début des années 1980. Le groupe de A. Ekimov a développé des méthodes de synthèse de verres dopés par des nanocristaux de semi-conducteur [4, 23, 24]. Parallèlement, l'équipe de A. Henglein a développé des protocoles de préparation de colloïdes de semi-conducteurs en solution [25]. L'identification de la dépendance des propriétés optiques des nanocristaux en fonction de leur taille revient à A. Ekimov pour les nanocristaux en matrice de verre [24, 26] et à L. Brus pour les nanocristaux colloïdaux en solution

[5, 27]. Le développement de la théorie associée à ces objets a été rapidement entrepris par Al. Efros [28]. Ces premières études ont marqué l'émergence d'un nouveau domaine de recherche : la synthèse et l'étude des propriétés physiques des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux.

La première synthèse organo-métallique de nanocristaux semi-conducteurs a été mise au point en 1993 par C. Murray, D. Norris et M. Bawendi [29]. Cette synthèse permettait d'obtenir des nanocristaux de taille contrôlée avec une faible dispersion, une cristallinité élevée et une passivation efficace de la surface. Ces nanocristaux possédaient ainsi des propriétés optiques bien définies. L'intérêt pour ce nouveau domaine de recherche n'a depuis cessé de croître, tant au niveau des processus de fabrication [30, 31, 32] que des propriétés physiques [33, 34, 35] ou des applications des nanocristaux [6, 9, 10, 11, 12]. Les nanocristaux de CdSe pouvant émettre dans l'ensemble du spectre visible et étant relativement faciles à synthétiser, ils ont été l'objet du plus grand nombre de travaux et sont donc considérés comme un système modèle. Bien que les mécanismes réactionnels impliqués dans la fabrication de ces objets sont encore loin d'être compris, les progrès accomplis en synthèse permettent à l'heure actuelle de contrôler la taille, la forme et la surface des nanocristaux [30, 31, 32].

Le développement des applications des nanocristaux semi-conducteurs a été favorisé par la synthèse de structures cœur/coques en 1996 [36]. Ces structures cœur/coques sont étudiées plus en détail dans la partie 1.5. Plus généralement les dernières années ont vu un engouement accru pour les hétérostructures, permettant de moduler les propriétés électroniques et optiques des nanocristaux [37].

1.2 Propriétés physico-chimiques des nanocristaux semi-conducteurs

1.2.1 Mécanisme de formation

Les synthèses colloïdales de nanocristaux ont pour but principal de produire des populations de nanoparticules ayant des propriétés similaires. Pour cela, il est indispensable de contrôler la taille des nanocristaux et leur dispersion [30].

1.2.1.1 Nucléation et croissance

La méthode généralement employée pour synthétiser une telle population consiste à découpler les étapes de nucléation et de croissance des nanocristaux : c'est le concept de *burst-nucleation* introduit par LaMer et Dinegar dès 1950 [38]. Si la nucléation a lieu en un temps très court, suivie par une étape de croissance, tous les nanocristaux apparaissent en même temps puis croissent de la même façon ce qui permet d'obtenir une population monodisperse.

La nucléation consiste en l'apparition localisée d'une phase thermodynamique distincte au sein d'une autre. Elle apparaît toujours au sein d'une phase sursaturée. Dans

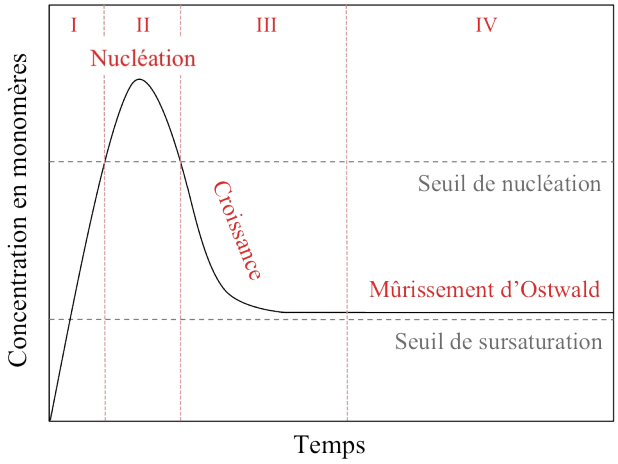

FIGURE 1.2 – Évolution de la concentration en monomères en fonction du temps.

le cas des nanocristaux, il y a apparition d'une phase cristalline au sein d'une phase liquide sursaturée en monomères. La courbe proposée par V. LaMer (figure 1.2) permet de visualiser les étapes du processus. Au début de la synthèse, l'injection de précurseurs dans le milieu réactionnel associée à une augmentation de la température induit une augmentation rapide de la concentration en monomères. Le milieu réactionnel devient sursaturé en monomères. Lors de l'étape I, il y a accumulation de monomères jusqu'à atteindre le seuil de nucléation. La formation des nucléi par consommation des précurseurs entraîne une chute de la concentration en monomères sous le seuil de nucléation (étape II). L'étape III correspond alors uniquement à une étape de croissance des nanocristaux sans nucléation parasite.

L'étape de croissance s'effectue jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre les monomères en solution et les nanocristaux, ce qui est le cas au seuil de sursaturation. En considérant que la croissance est limitée par la diffusion, il a été montré et observé que lorsque la concentration de monomères est légèrement supérieure au seuil de sursaturation la dispersion moyenne de l'échantillon diminue [39, 40]. C'est ce qu'on appelle le régime de *focusing*.

1.2.1.2 Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald (étape IV) est le troisième phénomène thermodynamique qui peut avoir lieu au cours d'une synthèse, après la nucléation et la croissance des nanocristaux [30]. Il s'agit d'une interdiffusion des monomères des particules les plus petites vers les particules les plus grosses. La taille des plus petites particules diminue donc jusqu'à ce qu'elles soient totalement consommées tandis que la taille des plus grosses particules augmente. Ce phénomène a pour conséquence d'augmenter la dispersion de l'échantillon. De façon générale, il est préférable d'éviter cette étape de mûrissement en arrêtant la synthèse de manière à conserver la bonne monodispersité des nanocristaux.

1.2.2 Propriétés structurales

Les nanocristaux semi-conducteurs II-VI existent à température ambiante sous deux formes cristallines stables. La première forme est la wurtzite qui est une structure hexagonale compacte. La seconde est la zinc-blende (ou sphalérite) qui est une structure cubique faces centrées. Ces deux structures sont très proches structurellement. En les décrivant par un empilement compact de plans d'anions dont la moitié des sites tétrahédriques sont occupés par les cations, seule l'alternance des plans diffère. La structure wurtzite est caractérisée par une alternance de plans de type A,B,A,B,... tandis que la structure zinc-blende est caractérisée par une alternance de plans de type A,B,C,A,B,C,... Les différences énergétiques entre les deux structures sont donc faibles. Par exemple, pour les nanocristaux de CdSe, la structure stable à haute température est la wurtzite mais la température de transition zinc-blende - wurtzite n'est que de 95,5 ºC [41] et la différence d'énergie interne entre les deux structures n'est que d'environ 20 meV par atome [42]. L'une ou l'autre structure peuvent donc être obtenues en fonction de la synthèse utilisée. Il est même courant d'obtenir une alternance de domaines wurtzite et zinc-blende dans un même nanocristal, c'est ce qu'on appelle le phénomène de polytypisme [29, 43].

Bien que les différences structurales entre ces deux formes soient faibles, elles peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés physiques des nanocristaux [44]. Notamment, l'énergie de la bande interdite diffère selon la structure. Elle est de 1,74 eV pour les nanocristaux de CdSe wurtzite alors qu'elle est de 1,66 eV pour les nanocristaux de CdSe zinc-blende [45]. Les différences de structure modifient également la symétrie du nanocristal et donc la dégénérescence de ses niveaux d'énergie, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

1.3 Propriétés électroniques des nanocristaux semi-conducteurs

Bien que constitués d'une centaine à une centaine de milliers d'atomes, les nanocristaux semi-conducteurs présentent des niveaux électroniques discrétisés ressemblant à ceux des atomes, ce qui leur a valu le nom d' « atomes artificiels ». Nous donnons dans cette partie une présentation simplifiée de leurs propriétés électroniques, dont la théorie a été essentiellement développée par Al. Efros [33, 46].

1.3.1 Le semi-conducteur massif

1.3.1.1 Approximation des masses effectives

La structure de bande des semi-conducteurs est en général très compliquée [45]. Cependant, l'approximation des masses effectives permet de décrire les bandes de valence et de conduction d'un semi-conducteur massif par des relations de dispersion isotropes

autour des extrema. Considérons les semi-conducteurs à bande interdite directe pour lesquels les extrema se trouvent à $k = 0$.

D'après le théorème de Bloch, la fonction d'onde d'un électron dans un cristal massif s'écrit :

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = u_{n,k}(\vec{r})e^{i\vec{k}.\vec{r}}, \tag{1.1}$$

où u_{nk} est une fonction périodique ayant la périodicité du réseau cristallin et les indices n et k font référence respectivement à l'indice de la bande et au vecteur d'onde.

L'énergie associée à ces fonctions d'ondes est décrite par un diagramme de bandes, représentant l'énergie E en fonction du vecteur d'onde k. Dans l'approximation des masses effectives, on suppose que les bandes sont simplement paraboliques autour des extrema du diagramme de bandes. Les relations de dispersion des bandes de conduction et de valence sont données au voisinage des extrema respectivement par :

$$E_k^C(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_C^*} + E_g \tag{1.2}$$

$$E_k^V(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_V^*}, \tag{1.3}$$

où E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. L'origine des énergies est prise au maximum de la bande de valence.

Cette approximation permet donc d'ignorer les atomes du matériau semi-conducteur. L'électron dans la bande de conduction et le trou dans la bande de valence sont alors traités comme des particules libres ayant des masses effectives respectives m_C^* et m_V^*. Graphiquement, la masse effective rend compte de la courbure des bandes de conduction et de valence à $k = 0$. Physiquement, l'effet du potentiel périodique auquel sont soumis les porteurs de charge dans le réseau cristallin est inclus dans la masse effective.

1.3.1.2 Diagramme de bandes du semi-conducteur CdSe massif

Le CdSe est un semi-conducteur à bande interdite directe, dont l'énergie de bande interdite E_g à température ambiante est de 1,66 eV pour la structure zinc-blende et de 1,74 eV pour la structure wurtzite.

La bande de conduction est essentiellement constituée de l'orbitale s du cadmium (de configuration électronique [Kr]$4d^{10}5s^2$), tandis que la bande de valence est essentiellement constituée de l'orbitale p du sélénium (de configuration [Ar]$3d^{10}4s^24p^4$) [47]. La bande de conduction est donc deux fois dégénérée, et la bande de valence est six fois dégénérée en $k = 0$. Si la bande de conduction est bien décrite par l'approximation des masses effectives, le traitement de la bande de valence est plus complexe du fait de sa dégénérescence.

La dégénérescence de la bande de valence est partiellement levée par le couplage spin-orbite qui fait interagir le moment de spin du trou s_h et son moment orbital l_h. Le bon nombre quantique est alors le moment angulaire J_h, défini par la somme des deux nombres quantiques précédents : $J_h = s_h + l_h$. Le spin du trou s_h vaut $\pm 1/2$ et son

moment orbital l_h vaut 1 puisque le trou est sur l'orbitale p du sélénium. Le moment angulaire J_h peut donc prendre deux valeurs, $1/2$ et $3/2$, auxquelles correspondent deux bandes séparées à $k = 0$ par la constante de couplage spin-orbite Δ_{so} (figure 1.3 a.). Dans le cas du CdSe, $\Delta_{so} = 420\,\text{meV}$. La bande $J_h = 3/2$ est dégénérée 4 fois par sa projection m_{J_h} sur l'axe de quantification ($m_{J_h} = +3/2; -3/2; +1/2; -1/2$), et la bande $J_h = 1/2$ est dégénérée 2 fois ($m_{J_h} = +1/2; -1/2$). La bande $J_h = 1/2$ est dite bande de *split-off*.

La dégénérescence de la bande $J_h = 3/2$ est levée pour $k \neq 0$ par la projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin. La bande $J_h = 3/2$ est donc dédoublée en deux bandes de courbures différentes (figure 1.3 a.). La bande correspondant à la projection $m_{J_h} = \pm 3/2$ est celle de plus faible courbure, dite bande de trou lourd (*heavy hole, hh*), et celle correspondant à la projection $m_{J_h} = \pm 1/2$ est celle de plus forte courbure, dite bande de trou léger (*light hole, lh*).

Il est à noter que dans le cas d'une structure wurtzite la bande $J_h = 3/2$ est également dédoublée en $k = 0$ par le terme de champ cristallin induit par l'asymétrie de cette structure cristalline (figure 1.3 b.). Dans le CdSe, cet éclatement dû au champ cristallin Δ_{cr} est de 25 meV.

Par analogie avec la bande de conduction, on peut alors définir des relations de dispersion pour les bandes de valence au voisinage de $k = 0$:

$$E_k^{Vi}(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{Vi}^*}, \tag{1.4}$$

où m_{Vi}^* correspond à la masse effective du trou dans chaque bande de valence V_i.

1.3.2 Effet du confinement : niveaux d'énergie quantifiés

1.3.2.1 Régimes de confinement

Dans un semi-conducteur, l'absorption d'un photon ayant une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite est susceptible de créer une paire électron-trou liée appelée exciton. La cohésion de cette paire électron-trou est assurée par l'interaction coulombienne entre les deux charges. Lorsque la taille des cristaux diminue des effets de confinement quantique apparaissent et doivent également être pris en compte. Les effets coulombiens et de confinement évoluent différemment avec la taille du système : l'énergie d'interaction coulombienne évolue en $1/a$ tandis que l'énergie de confinement varie en $1/a^2$, où a est le rayon des nanocristaux.

Plus précisément, les effets dus au confinement quantique apparaissent lorsque la taille du nanocristal devient comparable ou inférieure à la taille caractéristique de l'exciton, définie par le rayon de Bohr excitonique :

$$a_B = \varepsilon \frac{m_e}{m_{exc}^*} a_0, \tag{1.5}$$

où ε est la constante diélectrique du matériau considéré, m_{exc}^* est la masse de l'exciton

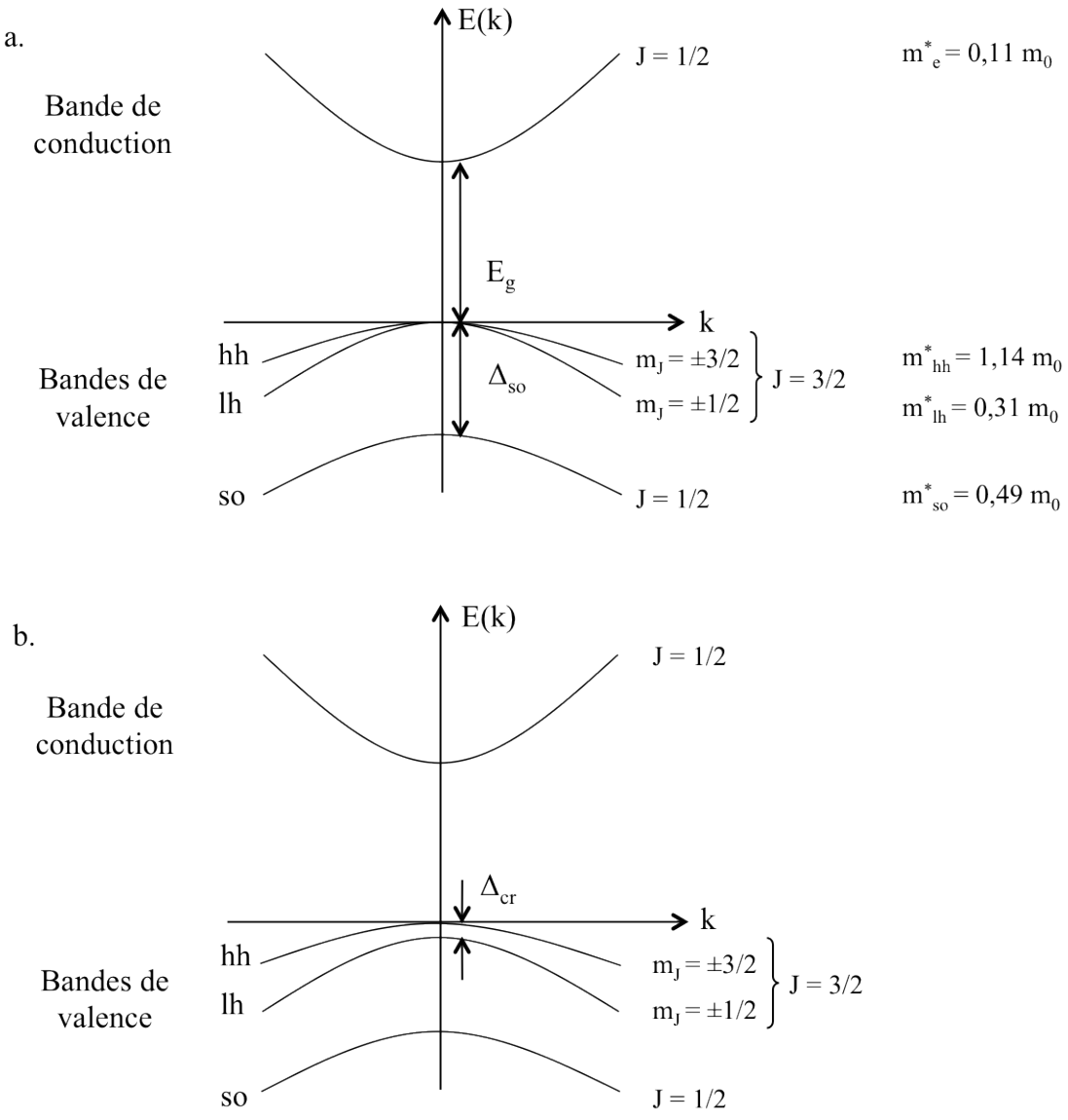

FIGURE 1.3 – Diagramme de bandes du CdSe massif, en structure zinc-blende (a.) et en structure wurtzite (b.). Les valeurs des masses effectives sont issues de la référence [48].

(définie par la masse réduite de la paire électron-trou $m^*_{exc} = \frac{m^*_e m^*_h}{m^*_e + m^*_h}$), m_e est la masse de l'électron et a_0 est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \simeq 0,53$Å).

On peut alors distinguer deux régimes de confinement différents :

- Le régime de confinement faible apparaît lorsque le rayon du nanocristal est supérieur au rayon de Bohr de l'exciton ($a > a_{exc}$). Dans ce cas, l'énergie de liaison de l'exciton (énergie d'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou) est supérieure à l'énergie de confinement de l'électron et du trou. Les effets de confinement sont donc traités de manière perturbative.
- Le régime de confinement fort apparaît lorsque le rayon du nanocristal est inférieur au rayon de Bohr de l'exciton ($a < a_{exc}$). L'électron et le trou sont tous deux fortement confinés au sein du nanocrystal. Les transitions optiques sont alors des transitions entre niveaux d'énergie quantifiés de l'électron et du trou. L'interaction de Coulomb entre l'électron et le trou est traitée de manière perturbative et diminue seulement légèrement l'énergie des transitions.

L'apparition de ces régimes de confinement dépend de la taille des nanocristaux mais aussi de la nature du matériau. Dans le cas des nanocristaux de CdSe, le rayon de Bohr de l'exciton est d'environ 5,6 nm. Les nanocristaux de CdSe que nous étudierons dans cette thèse auront toujours un rayon inférieur à 3 nm et seront donc en régime de confinement fort. Dans la suite de cette partie, nous considérons uniquement le cas du confinement fort.

Par commodité, dans la suite du manuscrit, nous appellerons « exciton » la paire électron-trou créée dans les nanocristaux.

1.3.2.2 Modèle de la particule dans une boîte

La description des différents régimes de confinement est utile mais ne fournit pas de description quantitative de la dépendence en taille des propriétés électroniques des nanocristaux. Pour cela, l'approche la plus simple est le modèle de la particule dans une boîte [46].

Dans ce modèle, la particule est confinée dans une sphère vide, alors qu'un nanocristal est composé d'atomes de semi-conducteur. À l'aide de deux approximations, le problème des porteurs de charge dans un nanocristal peut être ramené à un problème de particule dans une sphère de potentiel constant.

La première approximation est celle du confinement fort qui permet de traiter indépendament l'électron et le trou puisque l'interaction de Coulomb est ajoutée comme une perturbation. L'électron et le trou peuvent être traités séparément par le modèle de la particule dans une boîte. La fonction d'onde de la paire électron-trou s'écrit alors :

$$\psi(\vec{r_e}, \vec{r_h}) = \psi_e(\vec{r_e})\psi_h(\vec{r_h}). \tag{1.6}$$

La seconde approximation est celle des masses effectives. Cette approximation peut être utilisée dans le problème des nanocristaux en les traitant comme des échantillons de matériau massif, c'est-à-dire si le diamètre du nanocristal est largement supérieur

au paramètre de maille du matériau. C'est le cas dans les nanocristaux nanométriques de CdSe dont le paramètre de maille est de 0,61 nm en structure zinc-blende. La fonction d'onde d'une particule dans une bande d'indice n peut alors s'écrire comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_k c_{nk}\, u_{nk}(\vec{r})\, e^{i\vec{k}.\vec{r}}, \tag{1.7}$$

où les coefficients c_{nk} sont tels que la somme satisfait aux conditions aux limites du nanocristal. En pratique, les coefficients u_{nk} sont faiblement dépendants de k, et on peut écrire [46] :

$$\psi(\vec{r}) = u_{n0}(\vec{r}) \sum_k c_{nk}\, e^{i\vec{k}.\vec{r}} \tag{1.8}$$

$$\psi(\vec{r}) = u_{n0}(\vec{r})\, f(\vec{r}), \tag{1.9}$$

où f est la fonction enveloppe de la particule considérée. La fonction périodique u_{n0} varie à l'échelle de la maille du réseau cristallin, et peut être déterminée par la méthode des liaisons fortes *(tight-binding)* que nous ne détaillons pas ici [49]. La fonction enveloppe de la fonction d'onde varie à l'échelle de la taille du nanocristal et obéit à l'équation de Schrödinger.

Ces approximations permettent donc de ramener le problème des porteurs de charge à un problème de particules dans une sphère de potentiel constant. Nous pouvons maintenant appliquer le modèle de la particule dans une boîte aux fonctions enveloppes de l'électron et du trou. Ce modèle prend en compte une particule de masse m_0 dans un puit de potentiel sphérique de rayon a :

$$V(r) = \begin{cases} 0\ si\ r < a \\ \infty\ si\ r > a. \end{cases} \tag{1.10}$$

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 + V(r). \tag{1.11}$$

La résolution de l'équation de Schrödinger correspondante donne accès aux fonctions d'onde de la particule :

$$f_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = C\frac{j_l(k_{n,l}r)Y_{l,m}(\theta,\phi)}{r}, \tag{1.12}$$

où C est une constante de normalisation, $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ est une harmonique sphérique, $j_l(k_{n,l}r)$ est la fontion de Bessel d'ordre l. La condition aux limites $\psi(r=a)=0$ donne $k_{n,l} = \frac{\alpha_{n,l}}{a}$ avec $\alpha_{n,l}$ le n-ième zéro de j_l. La première valeur possible pour $\alpha_{n,l}$ est π.

Les bandes de conduction et de valence sont considérées comme de simples bandes paraboliques (équations 1.2 et 1.3), ce qui donne l'énergie associée à chaque fonction d'onde en prenant pour k la valeur quantifiée correspondante :

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 k_{n,l}^2}{2m_0} = \frac{\hbar^2 \alpha_{n,l}^2}{2m_0 a^2}. \tag{1.13}$$

Par analogie avec un système atomique (possédant la même symétrie), les fonctions d'onde propres sont de simples orbitales, qui peuvent être indexées par les nombres quantiques n (1,2,3,...), l *(s,p,d,...)* et m. Les énergies sont identiques à l'énergie cinétique de la particule libre, mais le vecteur d'onde $k_{n,l}$ est quantifié par les conditions aux limites du potentiel sphérique. L'énergie des niveaux électroniques est proportionnelle à $1/a^2$ et est donc fortement dépendante de la taille de la sphère.

Le spectre optique du nanocristal est alors donné par :

$$\hbar\omega = E_g + E_{n,l}^h(a) + E_{n,l}^e(a) - 1,8\frac{e^2}{\kappa a}, \tag{1.14}$$

où κ est la constante diélectrique du semi-conducteur. Le dernier terme de l'expression correspond à la correction de Coulomb obtenue par un calcul perturbatif au premier ordre [46].

1.3.2.3 Approximation des masses effectives multibande

En réalité, la structure de bande des semi-conducteurs est bien plus complexe que de simples bandes paraboliques. Les résultats obtenus par le modèle de la particule dans une boîte ne sont pas assez précis. En effet, les énergies calculées des transitions optiques entre les niveaux d'énergie discrets de l'électron et du trou ne sont pas compatibles avec les données expérimentales [48].

Le modèle décrivant les transitions optiques le plus utilisé est l'approximation des masses effectives multibande, encore appelée le modèle à 8 bandes de Pidgeon & Brown, ou encore le modèle de Kane [50, 51]. Ce modèle prend en compte la non-parabolicité de la bande de conduction et de la bande de trou léger, ainsi que la structure complexe de la bande de valence (bandes de trou lourd, de trou léger, et de *split-off*). Le couplage entre les 6 bandes de valence et les 2 bandes de conduction est également pris en compte. L'hamiltonien 8 bandes permet donc de décrire précisément le mouvement de l'électron et du trou au sein du nanocristal, avec un très bon accord avec l'expérience [33].

Chaque état électronique est alors caractérisé par trois nombres quantiques :

- le spin *up* ou *down*, noté S.
- le moment angulaire total noté j, défini par $j = J + L$, où J est le moment angulaire de la fonction de Bloch de bord de bande ($J_{BC} = 1/2$ pour la bande de conduction, $J_{hh} = J_{lh} = 3/2$ pour les bandes de trou lourd et de trou léger, et $J_{so} = 1/2$ pour la bande de *split-off*) et L est le moment angulaire de la fonction enveloppe.
- la projection du moment angulaire total, notée m_j.

Les niveaux quantifiés de l'électron et du trou sont désignés par la notation atomique standard nQ_j, où n est le nombre quantique ordinal associé à chaque bande et Q est la plus faible valeur de L apparaissant dans l'équation de la fonction d'onde (la structure

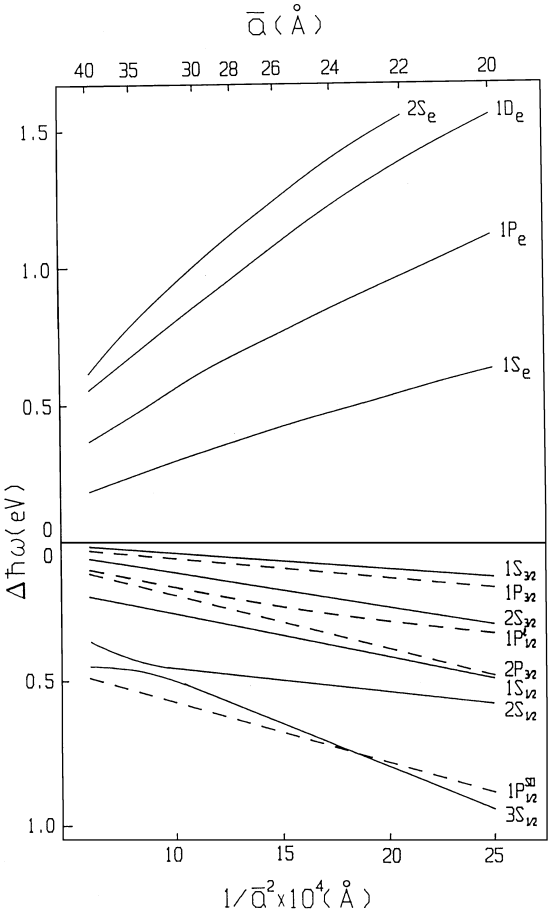

FIGURE 1.4 – Dépendance en taille théorique des niveaux d'énergie de l'électron et du trou dans les nanocristaux de CdSe, en structure zinc-blende. Les énergies sont données respectivement par rapport au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence (d'après la référence [33]).

compliquée de la bande de valence induit des mélanges de symétrie pour les états des trous). Le moment angulaire total j de l'électron étant toujours égal à $1/2$, les niveaux quantifiés de l'électron sont notés nL_e.

Les transitions autorisées obéissent à des régles de sélection qui découlent des propriétés des fonctions d'onde angulaires. Ainsi seules les transitions avec des états d'électron $S_{j'}(e)$ sont possibles à partir d'états de trou $nS_j(h)$. La transition excitonique fondamentale est donc la transition notée $1S_e 1S_{3/2}$.

À titre d'exemple, la dépendance en taille théorique des niveaux d'électron et de trou dans les nanocristaux de CdSe est donnée en figure 1.4 [33]. Ces prédictions théoriques sont en très bon accord avec les observations expérimentales [50, 48].

La force d'oscillateur de chaque transition interbande, ou probabilité de transition optique en émission ou en absorption entre un niveau de l'électron et un niveau du trou,

est proportionnelle à l'élement P de matrice dipolaire électrique entre l'état excitonique vide $|0\rangle$ et l'état excitonique considéré $|\psi\rangle$:

$$P = |\langle 0 \,|\vec{e}.\hat{p}|\, \psi\rangle|^2 \,, \tag{1.15}$$

où $\vec{e}.\hat{p}$ est le terme de dipole électrique avec $\vec{e}$ le vecteur de polarisation de la lumière absorbée ou émise et $\hat{p}$ l'opérateur moment dipolaire de la transition. Dans le régime de confinement fort, les porteurs de charge sont traités indépendamment et on peut écrire :

$$P = |\langle \psi_e \,|\vec{e}.\hat{p}|\, \psi_h\rangle|^2 \,, \tag{1.16}$$

où ψ_e et ψ_h sont respectivement les fonctions d'onde de l'électron et du trou. La force d'oscillateur de ces transitions excitoniques est proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou.

1.3.3 Structure fine de l'état fondamental $1S_e1S_{3/2}$

Parmi tous les niveaux électroniques quantifiés, la transition fondamentale a un rôle particulier dans les propriétés optiques des nanocristaux. Après excitation le nanocristal relaxe très rapidement [52] de l'état excité vers l'état fondamental $1S_e1S_{3/2}$ à partir duquel sont émis les photons de luminescence. Comme les niveaux d'énergie atomiques, les niveaux excitoniques d'un nanocristal possèdent une structure fine. La découverte de cette structure fine dans les années 1990 [53] a permis d'expliquer de nombreuses observations expérimentales jusqu'alors incomprises, telles que le décalage de Stokes entre l'émission et le premier pic d'absorption des nanocristaux ou leur temps de vie de fluorescence extrêmement long à basse température ($\sim 1\,\mu s$ à 10 K) [54].

1.3.3.1 Levée de dégénérescence de l'état fondamental

Le niveau d'énergie fondamental de l'électron est le niveau $1S_e$, dégénéré 2 fois par rapport à la projection de spin m_S. Le niveau fondamental du trou est le niveau $1S_{3/2}$, dégénéré 4 fois par rapport à la projection du moment angulaire total m_j dans les nanocristaux de structure zinc-blende. La transition excitonique fondamentale est donc dégénérée 8 fois dans les nanocristaux sphériques de structure zinc-blende. Cette dégénérescence est partiellement levée par deux contributions distinctes : l'asymétrie du nanocristal dans le cas d'un nanocristal de structure wurtzite et l'interaction d'échange entre l'électron et le trou [53].

L'asymétrie du nanocristal dans le cas d'une structure wurtzite lève la dégénérescence du niveau $1S_{3/2}$ du trou. Deux effets contribuent à cette asymétrie : l'asymétrie intrinsèque de la structure cristalline hexagonale (structure wurtzite) qui induit un terme de champ cristallin [55] et la forme non-sphérique du nanocristal [56]. Ces deux effets séparent le niveau $1S_{3/2}$ du trou en 2 sous-niveaux dégénérés 2 fois, caractérisés par $|m_j| = 3/2$ et $|m_j| = 1/2$. L'éclatement global Δ entre les deux sous-niveaux est la somme de l'éclatement dû au champ cristallin et de l'éclatement dû à la non-sphéricité

du nanocristal. L'éclatement dû au champ cristallin ne dépend pas de la taille du nanocristal et ne dépend que du rapport des masses effectives du trou lourd et du trou léger, tandis que l'éclatement dû à la non-sphéricité du nanocristal dépend de la taille, de l'ellipticité et du rapport des masses effectives du trou lourd et du trou léger.

L'interaction d'échange lève également la dégénérescence de la transition $1S_e1S_{3/2}$. Il s'agit de l'interaction entre le spin de l'électron et le spin du trou, proportionnelle au recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. L'interaction d'échange dépend donc de la distance moyenne entre l'électron et le trou, et est inversement proportionnelle à a^3 où a est le rayon du nanocristal. Bien que cette interaction soit négligeable dans le matériau massif, elle devient très importante dans les petits nanocristaux [57].

1.3.3.2 Niveaux excitoniques de la structure fine

Les contributions de l'asymétrie de la structure cristalline wurtzite du nanocristal et de l'interaction d'échange lèvent partiellement la dégénérescence de multiplicité 8 de la transition excitonique fondamentale, pour donner cinq sous-niveaux. En effet, en tenant compte de ces deux contributions, le bon nombre quantique à considérer est le moment angulaire excitonique total de la transition $1S_e1S_{3/2}$:

$$F = j^e + j^h, \tag{1.17}$$

où j^e et j^h sont respectivement le moment angulaire total de l'électron dans le niveau $1S_e$ et du trou dans le niveau $1S_{3/2}$. La levée de dégénérescence s'effectue suivant F.

j^e valant $1/2$, et j^h valant $3/2$ pour le trou lourd et $1/2$ pour le trou léger, F peut prendre les valeurs 2 et 1. La projection du moment angulaire excitonique total m_F prend alors les valeurs ± 2, ± 1 et 0 pour $F = 2$, et prend les valeurs ± 1 et 0 pour $F = 1$. Les deux niveaux ± 1, ainsi que les deux niveaux 0, sont distingués par les exposants « U » pour *upper level*, le niveau le plus haut des deux, et « L » pour *lower level*, le niveau le plus bas des deux. Ainsi les états $|F = 2, m_F\rangle$ sont notés $\left|m_F^L\right\rangle$ et les états $|F = 1, m_F\rangle$ sont notés $\left|m_F^U\right\rangle$.

La diagonalisation de l'hamiltonien correspondant [53] donne les énergies de ces cinq sous-niveaux excitoniques :

$$E_2 = -\frac{3\eta}{2} - \frac{\Delta}{2} \tag{1.18}$$

$$E_1^{U,L} = \frac{\eta}{2} \pm \sqrt{\frac{(2\eta - \Delta)^2}{4} + 3\eta^2} \tag{1.19}$$

$$E_0^{U,L} = \frac{\eta}{2} + \frac{\Delta}{2} \pm 2\eta, \tag{1.20}$$

où η est une fonction du rayon du nanocristal représentative de l'interaction d'échange et $\triangle$ est l'éclatement total entre les bandes de trou lourd et de trou léger. La dépendance de ces énergies avec la taille du nanocristal est donnée figure 1.5 [58]. L'accord entre ces

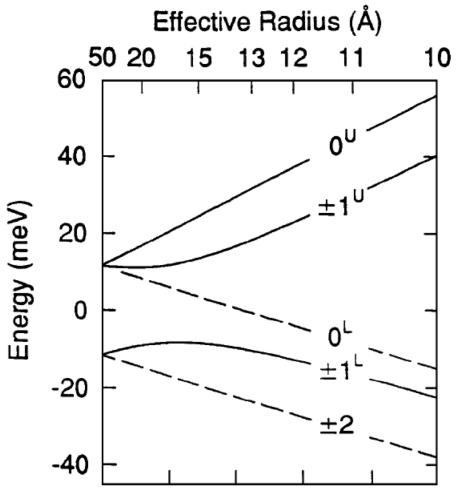

FIGURE 1.5 – Dépendance en taille de la structure fine de l'exciton $1S_e1S_{3/2}$, pour des nanocristaux de CdSe sphériques de structure wurtzite (d'après la référence [33]).

prédictions théoriques et les observations expérimentales est discuté dans les sections suivantes (1.3.3.3 et 1.3.3.4).

Dans le cas où la contribution de l'asymétrie de la structure wurtzite et de la forme du nanocristal est bien plus importante que la contribution de l'interaction d'échange, le niveau excitonique $1S_e1S_{3/2}$ est séparé en deux sous-niveaux seulement, correspondant aux niveaux de trou lourd et de trou léger [59]. On retrouve alors la structure de bande du matériau massif de structure wurtzite, dans lequel l'interaction d'échange est négligeable.

1.3.3.3 Forces d'oscillateur des transitions de la structure fine : « excitons brillants » et « excitons noirs »

Pour décrire la structure des spectres d'émission et d'absorption des nanocristaux, il est nécessaire de calculer les forces d'oscillateur (voir 1.3.2.3) des cinq niveaux excitoniques ci-dessus [53].

La transition du niveau excitonique de projection du moment total égale à 2 est interdite dans l'approximation dipolaire électrique, c'est-à-dire qu'elle ne peut donner lieu ni à l'absorption ni à l'émission d'un photon, car un photon ne peut pas avoir un moment de 2. La transition 0^{L} a une force d'oscillateur nulle, elle est optiquement interdite. Au contraire, la transition 0^{U} a une force d'oscillateur non nulle, et est optiquement autorisée. Les deux transitions 1^{L} et 1^{U} sont également radiatives. Il y a donc 3 transitions optiquement actives, représentées sur la figure 1.5 par des traits pleins, et 2 transitions optiquement passives, représentées sur la même figure par des pointillés. Les transitions actives optiquement sont appelées des excitons brillants *(bright excitons)*, tandis que les transitions passives sont appelées des excitons noirs *(dark excitons)*.

L'exciton noir de moment total égal à 2 étant le plus bas en énergie dans les nanocristaux de CdSe sphériques, il joue un rôle fondamental dans l'émission de fluorescence. À température ambiante, les cinq niveaux excitoniques sont peuplés thermiquement, et la recombinaison radiative peut s'effectuer par les transitions brillantes. Au contraire, à basse température, seul l'exciton noir de plus basse énergie est peuplé, ce qui induit des temps de vie de recombinaison très longs puisqu'il est optiquement interdit [54].

1.3.3.4 Mise en évidence expérimentale de la structure fine

Les premières mises en évidence expérimentales de la structure fine ont été réalisées dans les années 1990 par l'équipe de M. Bawendi sur des ensembles de nanocristaux. Des spectres d'excitation de la fluorescence, de « rétrécissement de la raie de fluorescence » ainsi que des mesures de durée de vie sous champ magnétique ont permis de montrer l'existence de l'exciton noir de plus basse énergie dans des nanocristaux de CdSe [60, 53].

En 2003, O. Labeau *et al.* ont permis de vérifier expérimentalement l'existence de la structure fine à l'échelle de la particule individuelle [61]. Une étude du déclin de la luminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS quasi-sphériques en fonction de la température a permis de montrer que la luminescence des nanocristaux provenait de deux états fins mélangés thermiquement, l'état noir ± 2 et l'état brillant $\pm 1^{\mathrm{L}}$. Le temps de vie de ces deux états ainsi que l'écart énergétique les séparant ont pu être calculés. Ces résultats sont exposés en détails dans la partie 4.3.1. Ils ont été complétés en 2005 par l'équipe de U. Woggon qui a effectué des expériences similaires sur des nanobâtonnets cylindriques de CdSe. Ils ont ainsi pu mettre en évidence une évolution des positions relatives des niveaux de la structure fine en fonction du rayon des nanobâtonnets [62], conformément aux prévisions de Al. Efros [53]. En 2009, Biadala *et al.* ont mis en évidence les raies d'émission sans phonon des deux niveaux ± 2 et $\pm 1^{\mathrm{L}}$ dans des nanocristaux individuels de CdSe/ZnS [63].

1.4 Propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs

Contrairement aux matériaux massifs qui possèdent un continuum d'états électroniques dans chaque bande d'énergie, nous venons de voir que les nanocristaux de semi-conducteur possèdent des niveaux d'énergie discrets. La conséquence majeure de la discrétisation des niveaux d'énergie est la dépendance en taille de la bande interdite des nanocristaux et donc de leurs longueurs d'onde d'émission et d'absorption, contrairement au matériau massif. Cet effet se manifeste par le décalage vers le bleu des spectres d'absorption et de fluorescence des nanocristaux lorsque leur taille diminue.

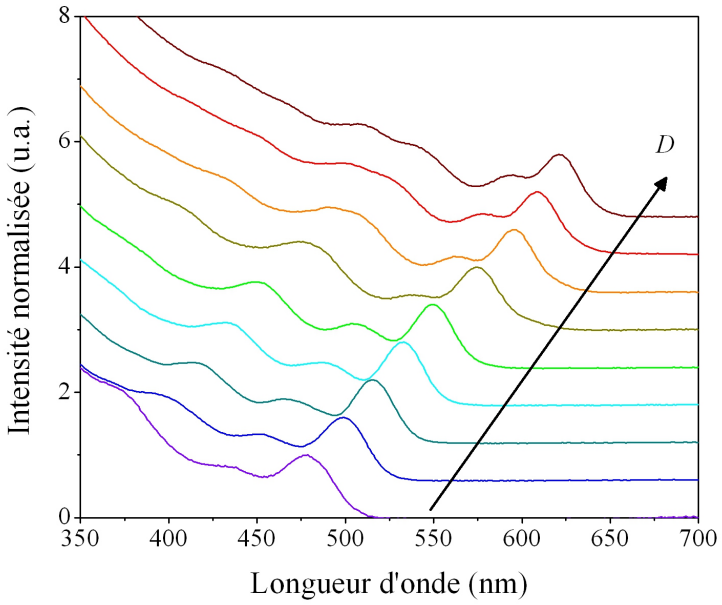

FIGURE 1.6 – Spectres d'absorbance de populations de nanocristaux de CdSe de tailles moyennes croissantes. Le diamètre D des nanocristaux varie de 2 à 6 nm environ.

1.4.1 Propriétés d'ensemble

1.4.1.1 Absorption des nanocristaux

Le spectre d'absorbance des nanocristaux met en évidence la structure discrète des niveaux d'énergie [50, 58]. Les différents niveaux excitoniques apparaissent sur le spectre comme des pics définis en énergie, et dont la largeur est induite par le couplage avec les phonons. Les mesures d'ensemble induisent un élargissement supplémentaire des pics excitoniques dû à la dispersion en taille de la population de nanocristaux étudiée. La figure 1.6 montre les spectres d'absorbance pour des solutions de nanocristaux de CdSe de taille croissante.

On distingue clairement sur ces spectres plusieurs pics excitoniques. Ils se déplacent vers les hautes longueurs d'onde (et donc vers les basses énergies) et se rapprochent les unes des autres lorsque la taille des nanocristaux augmente, conformément aux propriétés électroniques des nanocristaux présentées en 1.3.2. Les niveaux d'énergie sont relativement espacés dans la bande de conduction, mais les niveaux d'énergie dans la bande de valence sont rapidement très proches les uns des autres en s'éloignant du bord de bande [64]. C'est ce qui explique le quasi-continuum en absorption aux faibles longueurs d'ondes, conférant ainsi aux nanocristaux l'avantage d'être excitables sur une grande plage d'énergie.

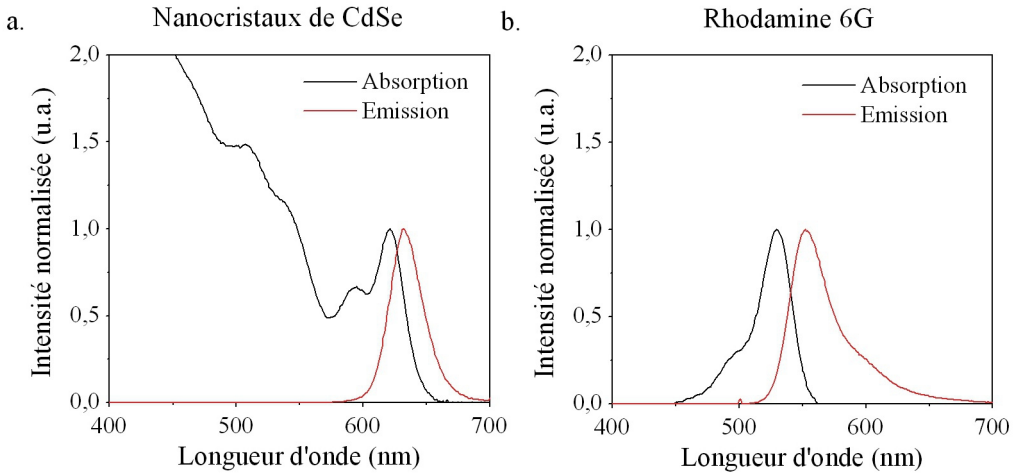

FIGURE 1.7 – Spectres d'absorption (en noir) et d'émission (en rouge) d'une population de nanocristaux de CdSe (a.) et d'une solution de Rhodamine 6G (b.).

1.4.1.2 Émission de fluorescence des nanocristaux

En plus d'être excitables sur une large plage d'énergie, les nanocristaux tels que CdSe présentent l'avantage d'avoir une émission de fluorescence étroite et ajustable en énergie. Ces deux caractéristiques sont à comparer aux propriétés optiques des fluorophores organiques usuels. L'absorption de ces derniers est étroite, tandis que leur émission est plus large et moins symétrique. Les spectres d'absorption et d'émission de ces deux types d'émetteurs fluorescents, une population de nanocristaux semi-conducteurs de CdSe et la Rhodamine 6G comme fluorophore organique, sont donnés en figure 1.7.

On observe sur la figure 1.7a. qu'il existe un décalage vers le rouge entre le maximum d'absorption du premier exciton et le maximum de fluorescence. Cet écart, que l'on appelle décalage de Stokes *(Stokes shift),* est généralement d'une dizaine de nanomètres, soit une trentaine de meV. Son origine physique est généralement attribuée à la structure fine du premier exciton [53]. A température ambiante, le décalage est dû au fait que l'émission se fait par le niveau autorisé le plus bas de la structure fine, tandis que l'absorption est due aux trois niveaux autorisés de la structure fine.

Expérimentalement, les tailles accessibles en synthèse colloïdale pour les nanocristaux de CdSe permettent d'obtenir des échantillons émettant de 450 à 700 nm environ. La largeur à mi-hauteur de la fluorescence reflète la dispersion en taille de l'échantillon. Pour une population de nanocristaux de CdSe de faible dispersion en taille ($< 5\,\%$), la largeur à mi-hauteur est comprise entre 25 et 30 nm environ. Notons que la largeur à mi-hauteur de la fluorescence d'un nanocristal individuel est de 12 nm environ à température ambiante, due au couplage de l'exciton avec les phonons et à la diffusion spectrale (voir 1.6.1.3). La figure 1.8 montre les spectres d'émission de populations de nanocristaux de CdSe dont le diamètre varie de 2 à 6 nm environ.

Deux types d'émission de fluorescence coexistent sur ces spectres. Le pic principal

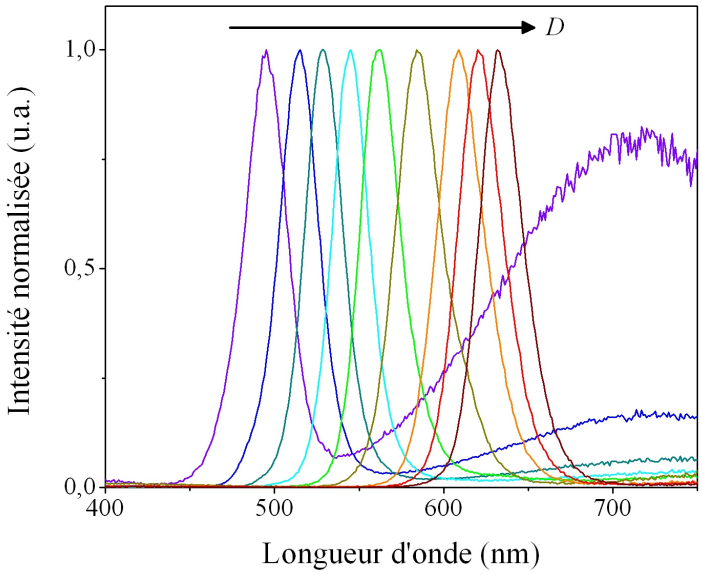

FIGURE 1.8 – Spectres d'émission de populations de nanocristaux de CdSe de tailles moyennes croissantes. Le diamètre des nanocristaux varie de 2 à 6 nm environ.

de chaque spectre correspond à l'émission dite de bord de bande *(band-edge)*. L'énergie de ce pic de fluorescence est définie par l'écart entre l'état de trou de plus haute énergie et l'état d'électron de plus basse énergie, et correspond donc à la recombinaison de l'exciton fondamental. C'est ce type de recombinaison qui est recherché, et qui rend les nanocristaux semi-conducteurs attractifs. Sur les spectres des nanocristaux de plus petit diamètre, un second pic de fluorescence parasite fortement décalée vers le rouge par rapport au premier exciton est présent. Il s'agit de l'émission dite de pièges profonds *(deep trap)*. Ce pic de fluorescence provient de niveaux d'énergie à l'intérieur du gap attribués à des sites de surface. Cette fluorescence parasite s'observe en général sur les nanocristaux de très petite taille qui ont donc un ratio surface sur volume important, ou sur les nanocristaux dont la passivation de surface est incomplète.

1.4.1.3 Propriétés magnéto-optiques

Les propriétés optiques des nanocristaux sont modifiées lorsqu'on leur applique un champ magnétique. En effet, les électrons et les trous des nanocristaux interagissent avec ce champ. L'interaction entre un exciton et le champ magnétique appliqué est décrite par l'hamiltonien Zeeman [53] :

$$\hat{H}_{Zeeman} = \frac{1}{2\hbar} g_e \mu_B \hat{j^e}.\vec{B} - \frac{1}{\hbar} g_h \mu_B \hat{j^h}.\vec{B}, \tag{1.21}$$

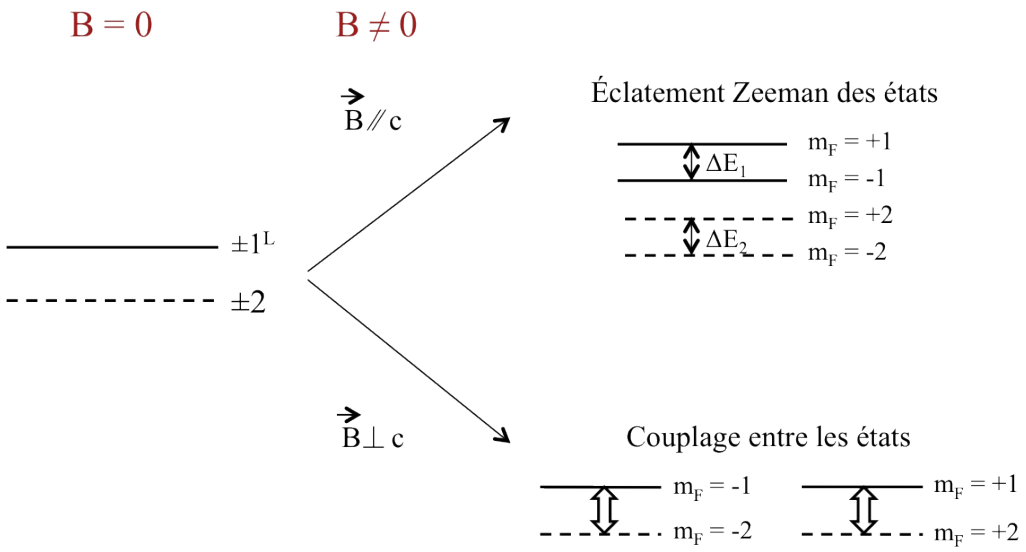

FIGURE 1.9 – Représentation schématique de l'influence du champ magnétique sur les niveaux énergétiques. Nous représentons les états noir (± 2) et brillant ($\pm 1^L$) de plus basses énergies de la structure fine. La composante du champ magnétique parallèle à l'axe c de la structure wurtzite induit un éclatement Zeeman des états. La composante du champ magnétique orthogonale à l'axe c de la structure wurtzite induit un couplage entre les états.

où μ_B est le magnéton de Bohr, g_e et g_h sont respectivement les facteurs de Landé de l'électron dans le niveau $1S_e$ et du trou dans le niveau $1S_{3/2}$, $\hat{j^e}$ et $\hat{j^h}$ sont les opérateurs moments angulaires totaux de l'électron et du trou. Le facteur de Landé d'un porteur de charge rend compte de sa sensibilité à la présence d'un champ magnétique. Le facteur de Landé de l'électron dans les nanocristaux diffère de celui du matériau massif en raison du confinement dans la bande de conduction, et dépend donc de la taille du nanocristal [65]. Le facteur de Landé du trou dépend de la structure complexe de la bande de valence, et est généralement considéré comme indépendant de la taille du nanocristal [65].

En traitant l'interaction entre l'exciton et le champ magnétique comme une perturbation, il est possible de calculer l'influence du champ magnétique sur les états excitoniques de la structure fine. L'influence du champ magnétique sur les niveaux excitoniques de la structure fine dépend de son orientation par rapport à l'axe c de la structure wurtzite. Le champ magnétique peut être décomposé en deux composantes respectivement suivant l'axe c de la structure wurtzite et orthogonalement à l'axe c.

La composante du champ magnétique parallèle à l'axe c de la structure wurtzite induit un éclatement Zeeman des états excitoniques (figure 1.9, haut). En effet, cette composante du champ intervient dans les termes diagonaux de l'hamiltonien Zeeman. La dégénérescence des niveaux selon m_F est levée, et un état excitonique est éclaté en deux sous-niveaux Zeeman, caractérisés par la valeur positive ou négative de m_F. La

valeur en énergie de cet éclatement est donné par :

$$\Delta E_i = g_{exc,i}\mu_B B \tag{1.22}$$

où $i = 1, 2$ correspond aux états $\pm 1^L$ et ± 2 respectivement, et le facteur de Landé de l'exciton $g_{exc,i}$ est une combinaison des facteurs de Landé de l'électron et du trou. Cet éclatement entraine des modifications des propriétés de polarisation de l'émission des nanocristaux. La polarisation du photon émis est donnée par les règles de sélection pour les transitions optiques. Une transition $\Delta m_F = \pm 1$ donne lieu à une émission polarisée σ^+ ou σ^- respectivement, dans le plan perpendiculaire à l'axe c de la structure wurtzite. Ainsi, en l'absence de champ magnétique, les sous-niveaux Zeeman ne sont pas éclatés et l'émission du niveau $\pm 1^L$ ne présente pas de polarisation privilégiée. En appliquant un champ magnétique parallèlement à l'axe c de la structure wurtzite, l'émission provenant des sous-niveaux Zeeman est polarisée σ^+ ou σ^-.

La composante du champ magnétique orthogonale à l'axe c de la structure wurtzite induit un couplage entre les états excitoniques (figure 1.9, bas). En effet, cette composante du champ intervient dans les termes non-diagonaux de l'hamiltonien Zeeman. Dans ce cas $F = j^e + j^h$ n'est plus un bon nombre quantique, et les états ± 2 et $\pm 1^L$ de la structure fine sont mélangés. L'état résultant gagne de la force d'oscillateur de l'état brillant par rapport à l'état noir et peut se recombiner radiativement plus efficacement. Ainsi, à basse température, le temps de vie de recombinaison de cet état résultant devient plus rapide que celui de l'état noir en présence d'un champ magnétique [66].

Lorsque le champ magnétique est orienté de façon quelconque, les deux effets d'éclatement Zeeman et de couplage entre les états s'ajoutent. Les observations expérimentales sont alors difficiles à interpréter [67].

1.4.2 Propriétés de nanocristaux individuels

1.4.2.1 Intérêt de l'étude de nanocristaux individuels

L'étude de nanocristaux individuels permet tout d'abord de s'affranchir des effets d'élargissement des spectres dus à la dispersion en taille de l'échantillon. Le spectre d'émission d'une population de nanocristaux de CdSe de faible dispersion en taille a une largeur à mi-hauteur de 25 à 30 nm, tandis que le spectre d'émission d'un nanocristal individuel est d'environ 12 nm. En s'affranchissant de la dispersion en taille de l'échantillon, il devient possible d'étudier le comportement de certains paramètres tels que le couplage exciton-phonon par exemple sur un spectre d'émission.

L'étude de nanocristaux individuels permet également de mesurer les fluctuations d'un paramètre physique, qui sont invisibles à l'échelle macroscopique. C'est le cas notamment du phénomène de clignotement que nous allons détailler ci-dessous (voir 1.6).

D'autre part, certaines applications utilisent les nanocristaux semi-conducteurs à l'échelle individuelle. Un nano-objet peut être utilisé comme sonde locale de son environnement à l'échelle nanométrique grâce à sa sensibilité à des champs extérieurs de

pression ou électrostatiques [68]. Un nanocristal peut également être utilisé comme une source de lumière non-classique telle qu'une source déclenchée de photons uniques [12].

En ce qui concerne l'étude de paramètres photophysiques tels que le temps de vie ou le rendement quantique, l'étude d'une population globale de nanocristaux est nécessaire pour observer rapidement le comportement des nanocristaux. Cependant, une telle étude ne fournit que des informations qualitatives, puisque tous les phénomènes observés sont moyennés sur la dispersion en taille et en forme de l'échantillon. De plus, des phénomènes de couplages peuvent apparaître au sein d'un ensemble de nanocristaux, modifiant les mesures des paramètres photophysiques [69, 70]. L'étude de nanocristaux individuels permet de s'affranchir de ces effets, et d'obtenir des informations quantitatives précises.

La mesure de paramètres photophysiques sur un nanocristal individuel, puis répétée sur un grand nombre de nanocristaux, révèle la distribution statistique de ces paramètres. Prenons l'exemple de la mesure du temps de vie à basse température des nanocristaux étudiés dans le chapitre 4. La mesure d'ensemble du déclin de la luminescence permet d'observer un raccourcissement du temps de vie lorsque la température diminue (figure 4.3). Cependant, les courbes de déclin de la luminescence obtenues sont multiexponentielles et ne permettent pas la compréhension des processus physiques mis en jeu. Au contraire, la mesure du déclin de la luminescence sur des nanocristaux individuels fournit une courbe parfaitement monoexponentielle à basse température (figure 4.14). Il est alors possible d'extraire une valeur quantitative précise du temps de vie, et d'obtenir une meilleure compréhension des processus photophysiques impliqués. De plus, des corrélations éventuelles entre les distributions des différents paramètres étudiés peuvent être ainsi recherchées. L'étude de particules individuelles est donc un outil très puissant permettant de mieux comprendre la photophysique de systèmes nanoscopiques tels que les nanocristaux semi-conducteurs.

1.4.2.2 Thermalisation des porteurs de charge

Suite à l'absorption d'un photon d'énergie suffisante par un nanocristal, un exciton est créé au sein de ce nanocristal. Si le photon absorbé est très énergétique, l'électron et le trou ont des énergies bien supérieures à leur énergie de bord de bande. Dans le matériau massif, la relaxation d'un électron d'un état fortement excité vers l'état de bord de bande s'effectue habituellement par l'émission de phonons.

Une conséquence attendue de la nature quantifiée des états électroniques dans les nanocristaux est le ralentissement de la relaxation intrabande de l'électron. En effet, les écarts d'énergie entre les niveaux discrets de l'électron sont plus grands que les énergies des modes de phonons disponibles. La thermalisation de l'électron assistée par phonons n'est pas possible en raison des restrictions imposées par la conservation de l'énergie et du moment cinétique. C'est ce qu'on appelle un phénomène de « goulot d'étranglement de phonons » *(« phonon bottleneck »)*.

Contrairement à cette attente, la relaxation intrabande de l'électron se fait sur des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde [71, 72]. Ce phénomène est dû à l'inter-

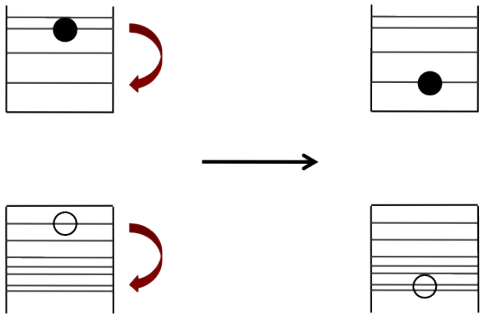

FIGURE 1.10 – Représentation du processus Auger dit de thermalisation électronique.

action de Coulomb entre l'électron et le trou. Bien qu'elle soit négligeable par rapport à l'effet de confinement, elle est considérablement exaltée dans les nanocristaux. En conséquence, l'énergie des porteurs de charge est facilement redistribuée par des processus coulombiens à deux ou plusieurs particules appelés processus Auger. Ces derniers, qui sont moins efficaces dans les matériaux massifs, sont au cœur de la dynamique des porteurs de charge dans les nanocristaux [73].

L'un des effets Auger prédominants est le processus dit de thermalisation électronique correspondant au transfert d'énergie d'un électron, initialement dans un état très excité, vers un trou [74, 75] (figure 1.10). Notons que ce processus peut s'effectuer en régime mono-excitonique ou multi-excitonique, auquel cas les porteurs de charge supplémentaires sont de simples spectateurs. L'effet de goulot d'étranglement des phonons n'est pas attendu pour le trou car contrairement aux niveaux d'énergie de l'électron, les niveaux d'énergie du trou forment un quasi-continuum dans la bande de valence [76, 64]. Le trou peut donc relaxer par l'émission de phonons. En conséquence, après l'excitation, l'exciton relaxe très rapidement depuis l'état excité vers l'état fondamental $1S_e1S_{3/2}$ à partir duquel s'effectue l'émission des photons.

1.4.2.3 Processus Auger non-radiatif de recombinaison multiexcitonique

Les porteurs de charge ayant relaxé jusqu'aux niveaux de plus basse énergie, la recombinaison de la paire électron-trou peut s'effectuer de plusieurs façons. La recombinaison peut être radiative, avec une émission de bord de bande ou de *deep trap* comme vu en 1.4.1.2. La recombinaison peut aussi être non-radiative. On distingue deux types de recombinaisons non-radiatives. Les premières font intervenir des sites de recombinaison non-radiatifs dans lesquels est piégé l'un des porteurs de charge : sites de surface, défauts, liaisons pendantes etc. Les secondes mettent en jeu les processus Auger dits de recombinaison multiexcitonique.

Dans les processus Auger de recombinaison multiexcitonique (figure 1.11), l'énergie libérée lors de la recombinaison d'une paire électron-trou est transmise à une troisième charge, qui est envoyée dans un état excité (figure 1.11). Cette troisième charge est présente si le nanocristal est ionisé ou en régime multi-excitonique. Plus il y a de charges spectatrices, plus il y a d'états finaux excités possibles, et donc plus les processus Auger

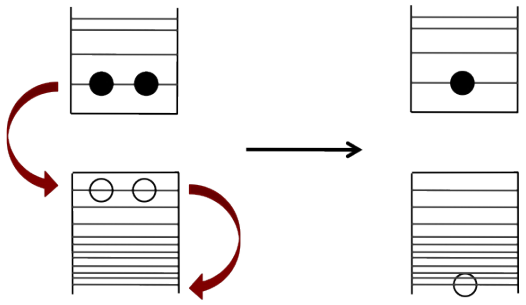

FIGURE 1.11 – Représentation du processus Auger dit de recombinaison multiexcitonique.

sont rapides. Ces processus constituent des voies de recombinaison non-radiatives efficaces qui entrent en compétition avec les recombinaisons radiatives dans un nanocristal. La charge spectatrice qui a été promue dans un état excité peut ensuite relaxer vers le niveau fondamental par les processus de thermalisation évoqués en 1.4.2.2. Cependant, si la charge reçoit suffisamment d'énergie elle peut être transférée à la surface du nanocristal, laissant le nanocristal ionisé dans le cas où le nanocristal était en régime biexcitonique [14, 77].

Ces processus Auger de recombinaison multiexcitonique jouent un rôle très important dans le phénomène de clignotement détaillé en 1.6, et seront simplement appelés « processus Auger » par la suite. Dès 1990, l'étude de nanocristaux de CdS dans une matrice de verre a conduit D. Chepic *et al.* à attribuer la perte de fluorescence aux processus d'ionisation Auger, et montre qu'ils sont d'autant plus efficaces que l'intensité d'excitation est forte [78]. Une étude systématique réalisée par V. Klimov *et al.* sur le temps de vie de la recombinaison Auger dans des nanocristaux individuels de CdSe de tailles variables révèle qu'il est proportionnel au volume du nanocristal, et de l'orde de la centaine de picoseconde pour des nanocristaux de 4 nm de diamètre [79]. D'autre part, le taux de recombinaison Auger s'avère être indépendant de la valeur du gap [80], et quasiment indépendant du matériau, même pour des nanocristaux à gap indirect [81]. Enfin, le taux de recombinaison Auger dépend de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Des temps de recombinaison Auger plus longs sont donc observés dans les hétérostructures de type II ou quasi-type II [82] (voir 1.5.1 pour la définition de ces structures).

1.4.2.4 Rendement quantique des nanocristaux

Les différents processus de recombinaison d'une paire électron-trou évoqués ci-dessus mènent à la définition du rendement quantique des nanocristaux. Notons que cette définition est légèrement différente s'il s'agit de nanocristaux individuels ou d'un ensemble de nanocristaux.

Dans le cas de nanocristaux individuels, le rendement quantique correspond au ratio du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. La recombinaison d'un

exciton peut s'effectuer par voie radiative ou non-radiative, respectivement caractérisées par leurs taux de recombinaison radiative k_R et non-radiative k_{NR}. Le rendement quantique d'un nanocristal peut donc être écrit sous la forme du rapport du taux de recombinaisons radiatives k_R sur la somme du taux de recombinaisons radiatives k_R et du taux de recombinaisons non-radiatives k_{NR} :

$$RQ = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}} = \frac{k_R}{k}. \tag{1.23}$$

Dans le cas d'un ensemble de nanocristaux, le rendement quantique rend compte de la présence de canaux non-radiatifs mais aussi de la proportion de nanocristaux complètement non-émissifs parmi toute la population de nanocristaux. L'un des objectifs essentiels lors de la synthèse de nanocristaux consiste à obtenir un rendement quantique le plus élevé possible.

1.4.2.5 Temps de vie des nanocristaux

La recombinaison d'une paire électron-trou dans un nanocristal entre les états de bord de bande est caractérisée entre autres par son temps de vie. Le temps de vie τ d'une transition est l'inverse de son taux de recombinaison k. Cette recombinaison pouvant s'effectuer par voie radiative ou non-radiative, respectivement caractérisées par leurs taux de recombinaison k_R et k_{NR}, la variation de la population $N_e(t)$ de l'état excité à l'instant t s'écrit :

$$\frac{dN_e}{dt} = -kN_e(t) = -k_R N_e(t) - k_{NR} N_e(t). \tag{1.24}$$

La population de l'état excité en fonction du temps suit donc une décroissance exponentielle caractérisée par le temps de vie τ :

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-kt} = N_e(0)e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{1.25}$$

Ce temps τ est évalué en mesurant un grand nombre de fois le temps mis par le nanocristal pour émettre un photon après excitation d'une paire électron-trou. On obtient alors une courbe de déclin de la luminescence du nanocristal. À titre d'exemple, le temps de vie de nanocristaux de CdSe à température ambiante est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

Le nombre de photons émis par un nanocristal étant donné par $k_R N_e(t)$, c'est une grandeur proportionnelle à la variation de population de l'état excité $\frac{dNe}{dt}$. Le nombre de photons émis reflète donc non seulement la désexcitation radiative mais aussi la désexcitation non-radiative du nanocristal.

Il est important de noter que le temps de vie mesuré sur un ensemble de nanocristaux correspond souvent à une distribution de temps de vie due à la dispersion de l'échantillon en taille, en morphologie, en état de charge, en rendement quantique, ou encore en composition. La courbe de temps de vie peut alors être multi-exponentielle et ne permet pas d'obtenir une valeur quantitative. C'est pourquoi l'étude précise des processus de recombinaison dans les nanocristaux requiert des mesures sur des objets individuels, comme évoqué en 1.4.2.1.

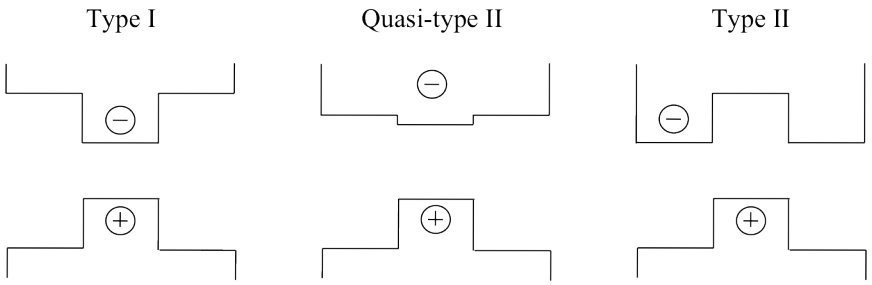

FIGURE 1.12 – Représentation schématique de l'alignement de bandes des structures cœur/coque de type I, de quasi-type II et de type II.

1.5 Le système cœur/coque

Si les nanocristaux semi-conducteurs présentés ci-dessus présentent des propriétés optiques et électroniques très attractives, elles ne sont pas optimisées pour toutes les applications envisagées. Le recouvrement des nanocristaux par une coque d'un autre matériau semi-conducteur convenablement choisi contribue à modifier significativement leurs propriétés physiques. Une telle structure cœur/coque permet notamment d'augmenter le rendement quantique et la résistance des nanocristaux aux modifications de l'environnement, ou encore de rendre possible l'ingénierie des structures de bandes.

1.5.1 Les différents types de structures cœur/coque

Dans les nanocristaux à structure cœur/coque, l'alignement des bandes de conduction et de valence dépend des énergies de bande interdite des matériaux de cœur et de coque, et de leur position relative. Les différents alignements de bandes mènent à différents régimes de localisation des porteurs de charges. On distingue trois types d'alignements de bandes communément utilisés : les structures de type I, de quasi-type II, et de type II (figure 1.12) [83].

Dans les nanostructures de type I, la bande interdite du matériau de coque est plus grande et se trouve de part et d'autre de celle du cœur. Après photoexcitation et thermalisation, l'électron et le trou se trouvent tous deux dans le cœur du nanocristal. La coque permet de confiner les porteurs de charge dans le cœur et de minimiser leur accès à la surface. Les propriétés optiques des nanocristaux sont ainsi moins sensibles à la surface et à l'environnement. La structure CdSe/ZnS a été la première de ce type à être étudiée (voir 1.5.2.1). Ce type de structure permet d'utiliser les nanocristaux dans des applications telles que le marquage biologique [84, 85] et les diodes électroluminescentes [9] qui reposent sur leurs propriétés émissives.

Dans les nanostructures de type II, le bord de la bande de conduction ou de la bande de valence de la coque se trouve à l'intérieur de la bande interdite du cœur. Après photoexcitation et thermalisation, l'électron et le trou sont donc séparés spatialement dans le nanocristal, l'un dans le cœur et l'autre dans la coque. L'alignement des bandes fait

que la bande interdite effective est plus petite que les deux bandes interdites des matériaux de cœur et de coque. Dans ces systèmes, la croissance de la coque induit un décalage significatif vers le rouge du maximum d'émission et une diminution drastique de la section efficace d'absoprtion des premiers excitons. Contrairement aux systèmes de type I, les temps de vie de fluorescence dans les systèmes de type II sont très longs, dû au faible recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. L'intérêt de ces systèmes réside dans la possibilité de jouer sur l'épaisseur de coque et donc sur la longueur d'onde d'émission, vers des domaines spectraux difficiles à atteindre avec d'autres matériaux. Ces nanocristaux, par exemple CdTe/CdSe ou CdSe/ZnTe, ont été développés en particulier pour l'émission proche infra-rouge (700 ou 800nm). La séparation spatiale des porteurs de charge les rend également attractifs pour les applications liées au photovoltaïque [86].

Dans les systèmes de quasi-type II, la bande interdite du cœur est à l'intérieur de la bande interdite de la coque mais l'un des deux décalages de bandes, entre les bandes de conduction ou de valence, est proche de zéro. L'un des deux porteurs de charge est confiné dans le cœur tandis que l'autre est délocalisé dans tout le nanocristal. Comme dans les systèmes de type II, l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou diminue, et le temps de vie de fluorescence augmente. La croissance de la coque induit un décalage significatif de la fluorescence vers le rouge, typiquement de plusieurs dizaines de nanomètres pour des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Contrairement aux type II, l'absorption garde la signature de la discrétisation des niveaux d'énergie. Le système le plus étudié est la structure CdSe/CdS, dans laquelle l'électron est délocalisé dans tout le nanocristal, tandis que le trou est confiné dans le cœur. Nous verrons dans la partie 1.6 que ces nanocristaux sont très attractifs pour la réduction du phénomène de clignotement.

1.5.2 Nanocristaux de CdSe/ZnS et CdSe/CdS : nécessité d'avoir une coque épaisse

Dans le cas où le développement des synthèses de nanocristaux à structure cœur/coque a pour but d'obtenir des nanocristaux présentant le rendement quantique le plus élevé possible, une finesse spectrale importante et une résistance maximale aux modifications d'environnement, la coque doit répondre à un cahier des charges précis. Elle doit :

- être constituée d'un matériau de bande interdite élevée par rapport à CdSe, pour avoir une structure de type I ;
- avoir une épaisseur importante, pour confiner les porteurs de charge et diminuer au maximum la probabilité de présence des porteurs de charge à la surface ;
- être de cristallinité parfaite, pour supprimer les sites de recombinaison non radiatifs.

1.5.2.1 CdSe/ZnS : amélioration des propriétés optiques

Le ZnS est le meilleur candidat en terme de bande interdite élevée. La première croissance organométallique d'une coque de ZnS sur un cœur de CdSe a été réalisée en 1996 par l'équipe de P. Guyot-Sionnest [36]. Les nanocristaux de CdSe/ZnS obtenus présentaient effectivement une augmentation du rendement quantique par rapport aux nanocristaux de CdSe initiaux, une plus forte résistance aux modifications de l'environnement et une sensibilité plus faible à la photo-oxydation.

La raison essentielle de cette amélioration est le confinement des porteurs de charge au sein du cœur de CdSe. L'énergie de la bande interdite du semi-conducteur ZnS, $E_g^{ZnS} = 3,61eV$, est plus élevée que celle du CdSe, $E_g^{CdSe} = 1,74eV$, et la bande interdite du ZnS se trouve de part et d'autre de celle du CdSe [87]. La structure cœur/coque CdSe/ZnS est donc de type I, et la densité de probabilité de présence des porteurs de charge à la surface du nanocristal est fortement diminuée. De plus, le dépôt de la coque cristalline induit une passivation efficace des sites de surface du nanocristal de cœur. Un certain nombre de canaux de recombinaison non-radiative faisant intervenir des pièges de surface sont alors supprimés. Les nanocristaux de CdSe/ZnS obtenus en 1996 présentaient ainsi un rendement quantique de 50 % tandis que les nanocristaux de CdSe initiaux avaient des rendements quantiques inférieurs à 10 %.

D'autre part, la sensibilité du nanocristal aux modifications de son environnement, telles que la présence d'oxygène ou d'eau, les échanges de ligands ou le passage en milieu aqueux, est fortement réduite. Le rendement quantique de fluorescence est beaucoup moins sensible à de telles modifications.

Enfin, les nanocristaux de CdSe sont sujets à la photo-oxydation, qui conduit en général à [88] :

$$CdSe + O_2 \rightarrow SeO_2 + Cd^0 \tag{1.26}$$

Elle s'accompagne donc d'une réduction de la taille des nanocristaux, qui se traduit par un décalage de la fluorescence vers le bleu au cours de sa dégradation irréversible [89]. Les nanocristaux de CdSe/ZnS présentent une meilleure résistance à la photo-oxidation grâce à la diminution de l'accès des porteurs de charge à la surface. De plus, les chalcogènes s'oxydent d'autant plus facilement que leur numéro atomique est élevé. Des matériaux de coque constitués d'un sulfure (ZnS ou CdS) sont donc beaucoup moins sensibles à l'oxydation.

Notons qu'en général le dépôt de ZnS sur CdSe induit un décalage vers le rouge d'une dizaine de nanomètres du maximum de fluorescence. Ce décalage peut être attribué à une délocalisation partielle de l'électron et du trou au sein de la coque [90]. La diminution de la probabilité de présence des porteurs de charge à la surface n'est pas optimale avec une coque fine de ZnS. Cependant, la différence de paramètre de maille importante entre CdSe et ZnS ($\sim 12\,\%$) ne permet pas la croissance d'une coque d'épaisseur supérieure à deux monocouches [90]. Une coque plus épaisse induit une forte contrainte sur le cœur [91] et génère de nombreux défauts.

1.5.2.2 CdSe/CdS : nécessité d'avoir une coque épaisse

Le second candidat s'avère alors être le CdS. Sa bande interdite est moins élevée que celle du ZnS, notamment au niveau de la bande de conduction où le décalage de bande est très faible. Il est donc nécessaire de déposer une coque épaisse pour diminuer au maximum l'accès à la surface des porteurs de charge. La différence de paramètre de maille de 4% seulement permet la croissance de nombreuses monocouches tout en gardant une bonne cristallinité.

Notons que deux solutions plus complexes ont été rapportées dans la littérature, permettant de répondre à toutes les exigences ci-dessus. Ces deux méthodes mettent en œuvre le principe de l'adaptation du paramètre de maille, soit par une structure multicoque soit par un gradient d'alliage [92, 93, 94].

1.5.3 Méthodes de synthèse

Deux approches différentes permettent la croissance d'une coque : les protocoles mettant en œuvre une injection goutte-à-goutte des précurseurs de la coque et les protocoles de type SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction).

1.5.3.1 Croissance goutte-à-goutte

La croissance goutte-à-goutte est la manière la plus simple et la plus ancienne de réaliser une coque sur un cœur de CdSe. Elle consiste à injecter en goutte-à-goutte une solution des précurseurs de la coque dans un ballon contenant un solvant et les nanocristaux de cœurs. La température et la vitesse d'injection doivent être optimisées de manière à ne pas induire une nucléation secondaire du matériau de la coque. L'inconvénient de cette méthode est la dégradation de la monodispersité de l'échantillon de cœurs initial [95], ce qui indique une croissance non homogène de la coque. Elle a été utilisée pour faire croître de fines épaisseurs de coque [96].

1.5.3.2 Croissance SILAR (Successive Ion Layer Adsorption and Reaction)

La croissance de type SILAR a été développée pour palier aux inconvénients de la méthode de croissance goutte-à-goutte. Au lieu d'injecter les précurseurs de coque de manière continue, le matériau de coque est déposé sur les cœurs séquentiellement, monocouche atomique par monocouche atomique [97]. Les précurseurs de cations et d'anions sont injectés successivement, autant de fois que nécessaire pour déposer le nombre de couches souhaitées. Entre chaque injection, on laisse le système réagir pendant une durée qui peut aller jusqu'à quelques heures en fonction du protocole utilisé. Cette méthode nécessite la détermination précise de la quantité de précurseurs à injecter pour chaque monocouche. D'abord développée pour les nanocristaux cœur/coque de CdSe/CdS [97], cette croissance a ensuite été adaptée à des systèmes multicoques [92]. L'avantage de ce type de protocole est l'excellente monodispersité des nanocris-

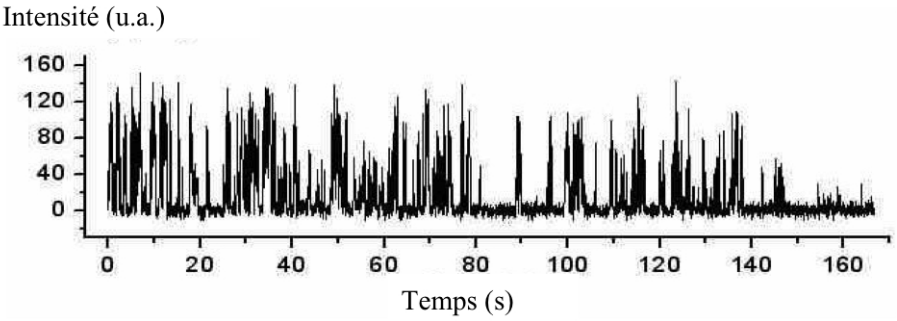

FIGURE 1.13 – Fluctuations de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS.

taux cœur/coque finaux. Cependant, ces protocoles ne s'adaptent pas facilement à la croissance de coque épaisse et s'avèrent très chronophages.

1.6 Phénomène de clignotement

Malgré le dépôt d'une coque fine de ZnS ou de CdS, les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux présentent un phénomène de clignotement [13] qui s'avère être un obstacle pour de nombreuses applications. La recherche de nanocristaux non-clignotants a donc été à l'origine d'un grand nombre de travaux au cours des quinze dernières années.

1.6.1 Observations expérimentales

Lorsqu'on observe un nanocristal individuel à l'aide d'un microscope à fluorescence sous excitation continue, il apparaît que son intensité de fluorescence n'est pas constante dans le temps mais fluctue aléatoirement entre un état « allumé » (« *on* ») et un état « éteint » (« *off* ») (figure 1.13). C'est ce qu'on appelle le phénomène de clignotement.

1.6.1.1 Observation universelle du clignotement

Le phénomène de clignotement a été observé universellement dès le début des années 1990 sur des fluorophores organiques [98], des protéines fluorescentes [99], et sur l'ensemble des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux quelque soit leur nature (II-VI [13], III-V [100], Si [101, 102]) et leur forme [103, 104]. Invisible sur un ensemble de nanocristaux, ce phénomène a été détecté dès que les protocoles de synthèse ont permis de produire des objets avec un rendement quantique suffisament bon [29] permettant l'observation de particules individuelles. Le clignotement sur des nanocristaux de CdSe et de CdSe/ZnS a été observé pour la première fois en 1996 par l'équipe de L. E. Brus [13].

Dans le cas des fluorophores organiques, le clignotement est révélateur du basculement de la molécule d'un état singulet, émissif, à un état triplet, non-emissif [105]. La

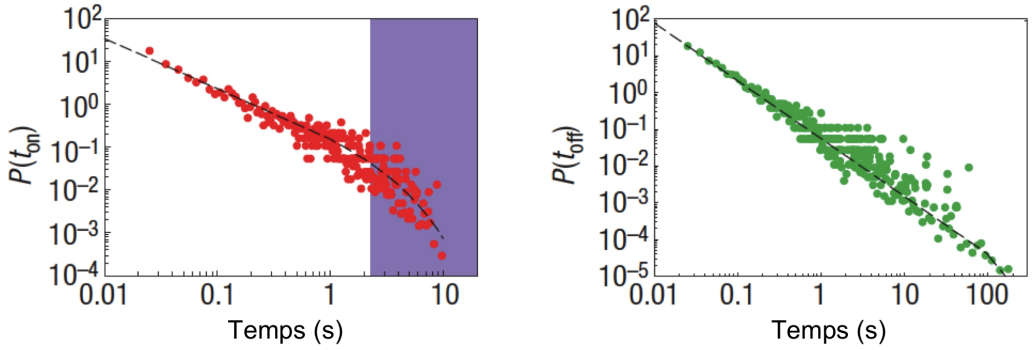

FIGURE 1.14 – Distribution des temps *on* et *off* d'un nanocristal en échelle logarithmique. Extrait de [104].

densité de probabilité de durée des temps *on* et *off* d'un tel système à trois niveaux suit une loi mono-exponentielle décroissante [106]. Une analyse statistique détaillée de ce phénomène dans les nanocristaux révèle une distribution des durées d'extinction en loi de puissance d'exposant faible (1,5) [107]. Il semble donc que le mécanisme à l'origine du clignotement dans les nanocristaux diffère de celui des molécules organiques. La première conséquence de cette distribution en loi de puissance est le risque pour un nanocristal individuel de tomber à tout moment dans un état noir dont la durée est aussi longue que la durée de l'observation. Ce phénomène de clignotement s'avère alors être une limitation sévère à l'utilisation des nanocristaux semi-conducteurs pour certaines applications telles que le suivi de molécules individuelles ou l'utilisation de sources de photons uniques.

Le phénomène de clignotement a donc attiré une grande attention depuis une quinzaine d'années afin d'en comprendre l'origine, ce qui a donné lieu à de nombreuses controverses [108, 109, 110].

1.6.1.2 Caractérisations du phénomène de clignotement

L'observation de statistisques de durées des temps *on* et *off* inhabituelles a suscité un fort intérêt pour l'étude du clignotement dans les nanocristaux. De nombreux travaux ont été publiés et nous n'en reportons ici brièvement que quelques-uns afin d'avoir un aperçu des observations réalisées sur les nanocristaux de CdSe ou CdSe/ZnS. Des revues complètes sur le clignotement se trouvent dans la littérature [104, 111].

Les durées des temps d'émission et d'extinction des nanocristaux de CdSe/ZnS suivent toutes deux des distributions en loi de puissance, donc de la forme $P(\tau_{on/off}) \propto \tau^{-\alpha_{on/off}}$, d'exposant toujours proche de 1,5 [107] (voir figure 1.14). La distribution des temps *off* ne dépend ni de l'intensité d'excitation, ni de la température, ni de la passivation de la surface des nanocristaux. L'exposant des temps off a été modifié en changeant la constante diélectrique du milieu environnant les nanocristaux [112]. Contrairement aux temps *off*, la distribution des temps *on* est tronquée aux temps longs. Il a été montré que ce point de troncature dépend de la passivation de surface

des nanocristaux, de la température et de l'intensité d'excitation [113]. Qualitativement, cet effet reflète le fait que les durées des temps *on* sont plus longues pour des coques de ZnS plus épaisses, à basse température et à faible intensité d'excitation. L'exposant de la loi de puissance des temps *on* ne semble pas dépendre de ces paramètres.

Des mesures de la photoluminescence des nanocristaux résolue en temps permettent d'avoir un accès direct au mécanisme microscopique gouvernant le clignotement. Dans le cas où les nanocristaux oscillent entre deux états bien définis, l'un émissif et l'autre non-émissif, les périodes les plus brillantes ont un temps de vie quasiment mono-exponentiel qui est interprété comme le temps de vie radiatif des nanocristaux [114]. Cependant, il a été observé que les temps *on* n'avaient pas toujours un seul niveau émissif et pouvaient avoir une distribution de niveaux émissifs [115]. Le temps de vie résultant pendant les temps *on* est multiexponentiel. Dans tous les cas, le temps de vie de l'état *off* est plus court que celui de l'état *on* et est multiexponentiel [116].

1.6.1.3 Phénomènes associés au clignotement : photo-ionisation et diffusion spectrale

Une série de phénomènes physiques ont rapidement été identifiés comme étant liés au clignotement, notamment la photo-ionisation et la diffusion spectrale.

Il a été démontré dès 2001 par l'équipe de L. Brus que les nanocristaux colloïdaux de CdSe, neutres après synthèse, apparaissaient chargés positivement après illumination [117, 118]. Les mesures ont été réalisées par un dispositif EFM (*electrostatic force microscopy*) permettant de repérer les nanocristaux et d'en extraire simultanément leur charge.

D'autre part, une forte corrélation entre le clignotement et la diffusion spectrale a été observée dès 2000 [119]. La diffusion spectrale correspond à une modification de la longueur d'onde de fluorescence du nanocristal en fonction du temps. Ce phénomène est généralement attribué à une réorganisation spatiale des charges à proximité du nanocristal, on parle alors d'effet Stark [120]. Dans le cas où le clignotement est observé simultanément avec la diffusion spectrale, les sauts spectraux observés accompagnent généralement une période sombre [119].

1.6.2 Modèles proposés

1.6.2.1 Ionisation du nanocristal et recombinaison Auger

Le modèle le plus communément admis expliquant le phénomène de clignotement a été proposé par Al. Efros en 1997 [14, 21]. En s'appuyant sur les travaux de D. Chepic [78] de 1990 qui démontrait que le temps de vie de la recombinaison Auger était de l'ordre de la dizaine de picosecondes pour les nanocristaux de CdS dans une matrice de verre, il propose que le clignotement provient de l'ionisation des nanocristaux. La figure 1.15 représente les différentes étapes du mécanisme de clignotement.

Lorsque le nanocristal est neutre, la recombinaison d'un exciton donne lieu à l'émission d'un photon. Le nanocristal est parfaitement émissif, il est dans un état brillant.

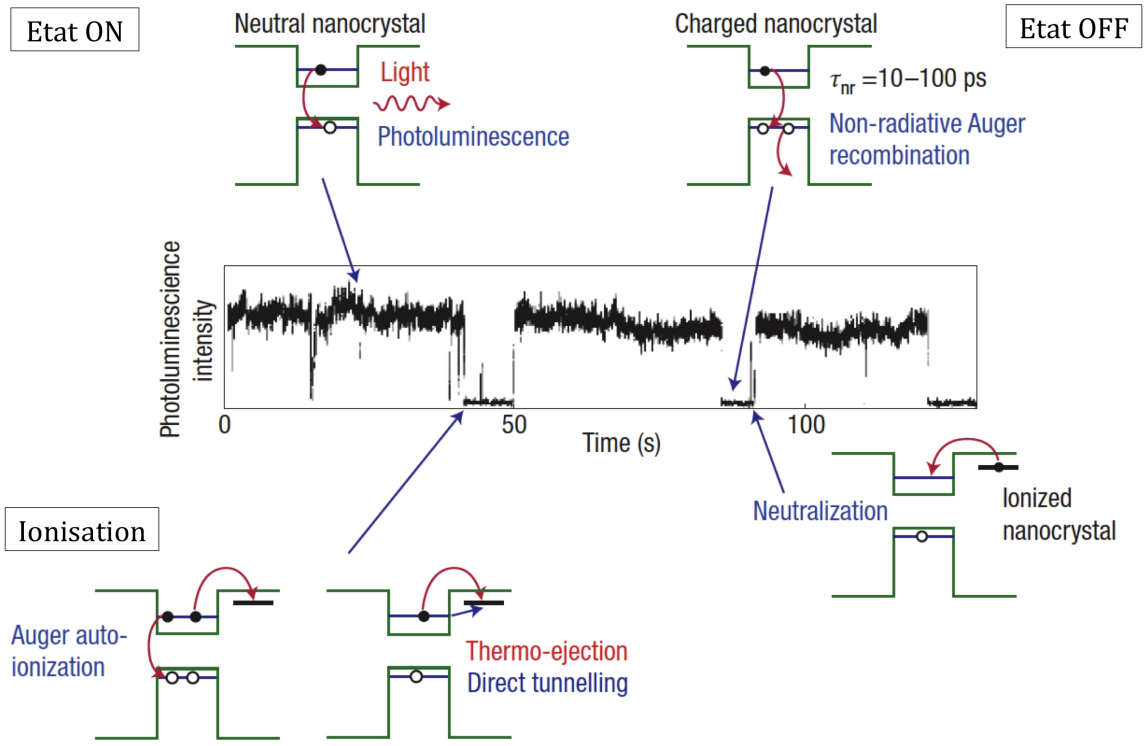

FIGURE 1.15 – Mécanisme communément admis à l'origine du phénomène de clignotement. Adapté de [21].

Ce nanocristal peut ensuite s'ioniser, soit par effet tunnel, soit par auto-ionisation Auger suite à la création de deux excitons [121]. La charge éjectée peut être piégée à la surface ou à l'interface entre le cœur et la coque, ou encore dans la matrice environnante du nanocristal. La création d'une paire électron-trou en présence d'une charge non-appariée au sein du nanocristal conduit à la formation d'un trion. Les processus de recombinaison Auger deviennent alors possibles. Leur efficacité étant beaucoup plus grande que celle des processus radiatifs (le temps de vie des recombinaisons Auger est de l'ordre de la dizaine de picosecondes dans les nanocristaux de CdSe ou CdSe/ZnS tandis que le temps de vie des recombinaisons radiatives est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes), la recombinaison du trion se fait toujours de manière non-radiative par effet Auger. Le nanocristal n'est plus émissif et est dans un état noir. Il peut ensuite se re-neutraliser si la charge éjectée revient dans le nanocristal, il repasse alors dans l'état émissif.

Ce modèle (nanocristal neutre émissif et nanocristal chargé non-emissif) permet de rendre compte de nombreuses observations expérimentales. Il est en accord avec les mesures de photo-ionisation[122, 118], de diffusion spectrale [119] et de variations de statistiques de clignotement induites par la passivation de la surface [123, 124], la température [113], l'intensité d'excitation [125] et l'environnement diélectrique [112]. L'énergie de stabilisation d'une charge piégée dans un milieu diélectrique est plus importante si sa constante diélectrique est forte, ce qui rallonge le temps passé dans l'état noir et donc diminue la valeur de l'exposant.

1.6.2.2 Limites du modèle et modèles alternatifs

Bien que le modèle proposé ci-dessus soit en accord avec de nombreuses observations expérimentales, il ne permet pas de toutes les expliquer. En particulier, ce modèle à trois niveaux prédit, comme dans le cas des fluorophores organiques, des distributions des durées des temps on et off en exponentielle décroissante et non pas en loi de puissance. On trouve dans la littérature plusieurs propositions de mécanismes physiques induisant des recombinaisons non-radiatives et qui permettraient d'obtenir un comportement statistique du clignotement en loi de puissance : une distribution de pièges [126], une notion de barriere mobile pour l'effet tunnel [127, 128], la diffusion spatiale de la charge éjectée [129], ou la diffusion spectrale de l'état du piège [113, 130, 131, 132].

D'autre part, le modèle prédit deux niveaux discrets d'intensité, on et off, avec deux temps de vie bien définis, contrairement au continuum d'états qui a pu être observé sur les nanocristaux de CdSe/ZnS [115, 114]. Ces distributions continues de temps de vie radiatifs et d'intensités de fluorescence sont interprétées comme étant le résultat de fluctuations de charges à proximité du nanocristal. Des modèles alternatifs ont alors été développés, basés sur le fait qu'un piège de surface à temps de vie long n'est pas nécessaire pour observer du clignotement, mais que le taux de piégeage des porteurs de charge empêchant leur recombinaison radiative est modulé par la diffusion spectrale [132, 133, 134].

Récemment, l'équipe de V. Klimov a identifié dans les nanocristaux de CdSe/CdS

deux types de clignotement [110]. Le premier type de clignotement, pour lequel le temps de vie de l'état off est fortement réduit par rapport au temps de vie de l'état brillant, s'explique par le modèle de recombinaison Auger. Dans le second type de clignotement, le temps de vie est constamment égal au temps de vie radiatif même lorsque le nanocristal oscille entre l'état on et l'état off. Cet effet est attribué à l'ouverture de canaux non-radiatifs pour les porteurs « chauds » (c'est-à-dire avant leur relaxation vers l'état fondamental) seulement. Le second type de clignotement semble pouvoir expliquer les observations expérimentales rapportées peu auparavant [109, 135, 108], qui avaient remis en cause le modèle de recombinaison Auger. Cependant, cette étude montre également que le mécanisme prédominant à l'origine du clignotement reste celui lié aux recombinaisons Auger, et que le second type de clignotement est absent dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse.

Après plus de 15 années de recherche sur le sujet, le clignotement apparaît toujours comme un phénomène très complexe, sujet à controverses. Cependant, les progrès récents à la fois dans la synthèse colloïdale et la compréhension de la photophysique des nanocristaux ont permis de fabriquer des nanocristaux hétérostructurés avec un clignotement fortement réduit.

1.6.3 Réduction du phénomène de clignotement

D'après le modèle d'ionisation des nanocristaux proposé par Al. Efros, deux méthodes différentes apparaissent afin de réduire le phénomène de clignotement :

- Une méthode « chimique » consistant à modifier l'environnement des nanocristaux pour éviter leur ionisation. La première suppression efficace du clignotement a en effet été réalisée en plaçant le nanocristal dans un milieu contenant des molécules aux propriétés anti-oxydantes [123]. Des résultats similaires ont été obtenus en incluant les nanocristaux dans un polymère thiolé [136]. Ces résultats confirment l'importance de la passivation de la surface pour la réduction du clignotement, mais ne permettent pas d'obtenir des nanocristaux intrinsèquement non-clignotants.
- Une méthode « physique » consistant à modifier la structure interne des nanocristaux de manière à réduire l'efficacité des processus Auger. Ainsi, les nanocristaux restent émissifs lorsqu'ils sont chargés. Une telle suppression intrinsèque du clignotement permet d'obtenir des nanocristaux non-clignotants quelque soit leur environnement. Récemment, trois types de nanocristaux ont été synthétisés présentant cette qualité intrinsèque : les structures CdTe/CdSe de type II [137], les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse [17, 18] et les nanocristaux de CdZnSe/ZnSe à gradient de composition radiale [19]. Les nanocristaux de CdTe/CdSe présentent un clignotement réduit seulement à basse température. En revanche, les deux autres types de nanocristaux, que nous détaillons ci-dessous, sont non-clignotants à température ambiante.

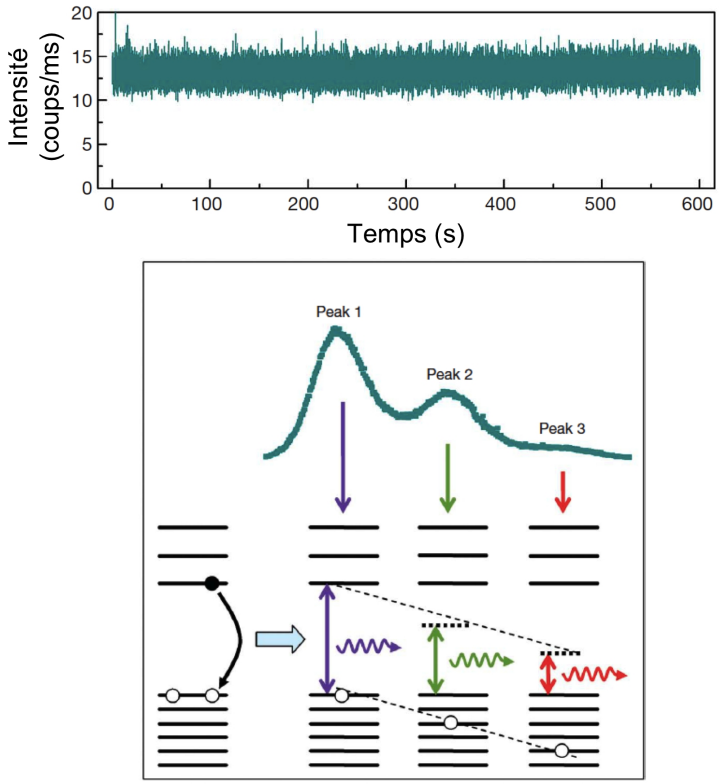

FIGURE 1.16 – Intensité de fluorescence en fonction du temps d'un nanocristal de CdZnSe/ZnSe. Spectre de fluorescence d'un nanocristal individuel présentant trois pics de fluorescence distincts et schéma du mécanisme de fluorescence associé. Figures issues de [19].

1.6.3.1 Structure à gradient d'alliage

Le système à gradient de coque CdZnSe/ZnSe a été synthétisé et étudié par l'équipe de T. Krauss en 2009 [19]. Ces objets ne présentent pas de clignotement mais ont des caractéristiques spectrales très particulières (figure 1.16).

Chaque nanocristal individuel présente non pas un pic de fluorescence mais trois pics bien définis, séparés les uns des autres par une énergie constante d'environ 100 meV, et le temps de vie de fluorescence est court d'environ 4 ns. D'après le modèle proposé, les trois pics d'émission d'un nanocristal unique correspondraient à l'émission d'un état trion avec transfert d'une partie de l'énergie au trou résiduel. Les nanocristaux seraient perpétuellement chargés, avec le temps de recombinaison radiatif de l'état trion du même ordre de grandeur que le temps de recombinaison non-radiatif par effet Auger. Les nanocristaux ne clignotent pas mais ont un rendement quantique de 50 %. Al. Efros a développé une théorie montrant que la réduction effective de l'efficacité de la recombinaison Auger est due à l'interface en gradient de composition entre le cœur et la coque [138].

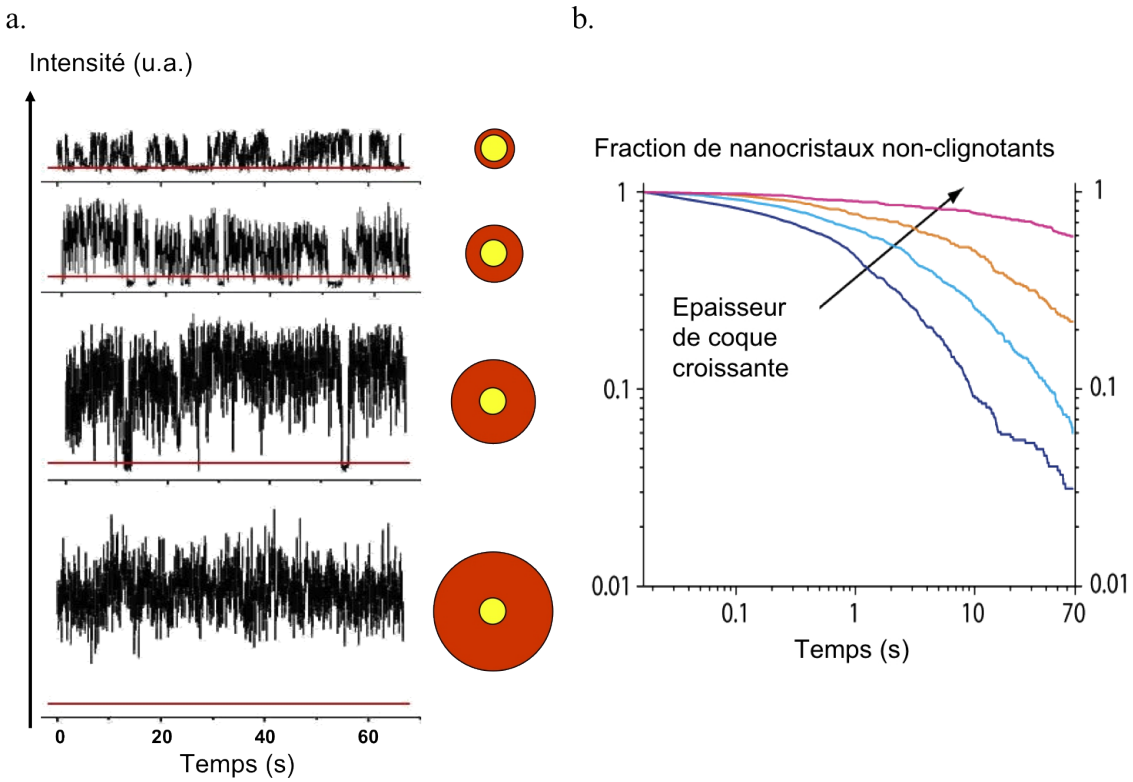

FIGURE 1.17 – a. Traces d'intensité pour des nanocristaux individuels d'épaisseur de coque croissante. Le temps d'intégration est de 30 ms. La ligne rouge définit le niveau de bruit de la mesure. b. Fraction de nanocristaux non-clignotants en fonction du temps et de l'épaisseur de coque. Extrait de [17].

Ce système présente tout de même de fortes limitations pratiques provenant principalement de la faible résistance à la photo-oxydation de ZnSe. En effet, son oxydation rapide sous illumination entraîne une extinction très rapide de la fluorescence des nanocristaux. Ce problème a été contourné dans l'étude publiée par l'inclusion des nanocristaux au sein d'une matrice polymère avant leur étude en particule unique afin de les préserver de l'oxydation. Il serait actuellement impossible d'utiliser ces nanocristaux en milieu aqueux, leur rendement quantique chuterait dramatiquement lors du passage dans l'eau.

1.6.3.2 Structure à coque épaisse

Le second type de structure ayant présenté une réduction des processus Auger et donc du clignotement est la structure CdSe/CdS à coque épaisse. En 2008, B. Mahler a synthétisé ces nanocristaux avec une épaisseur de coque de taille croissante jusqu'à environ 5 nm [17]. Il a ainsi été montré, en observant l'émission des nanocristaux avec une fréquence d'acquisition de 30 Hz, que le clignotement diminuait lorsque l'épaisseur

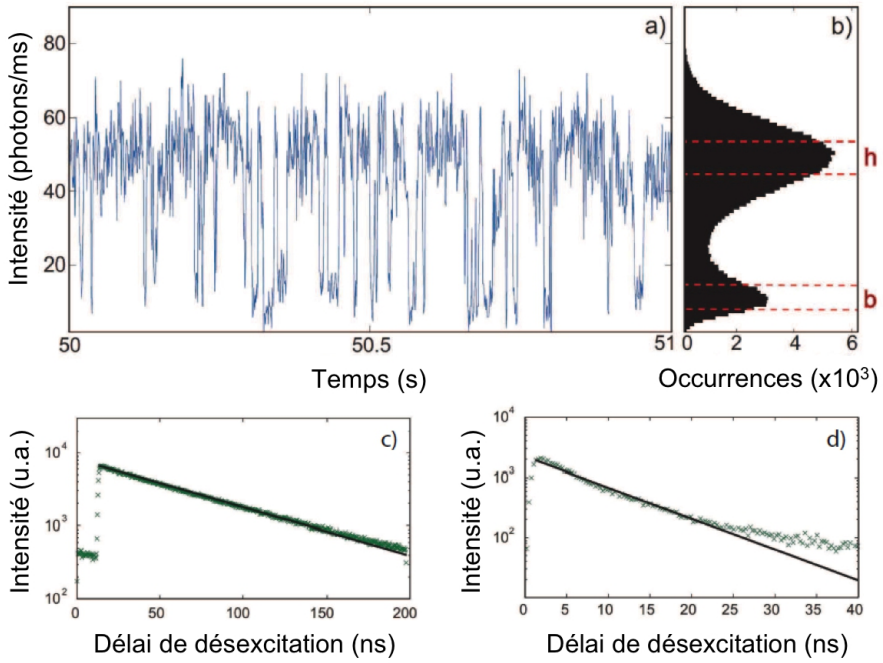

FIGURE 1.18 – a. Trace d'intensité d'un nanocristal individuel de CdSe/CdS à coque épaisse, avec un temps d'intégration de 1 ms. b. Histogramme d'intensité résultant (intégration sur 180 s). c. et d. Déclin de la fluorescence en fonction du temps pour l'état brillant et l'état gris, respectivement. On observe deux exponentielles décroissantes. Extrait de [20].

de coque augmentait (figure 1.17). Ce même résultat a également été obtenu par l'équipe de V. Klimov [18]. Il est à noter cependant que ces derniers nanocristaux s'avèrent presenter un gradient de composition à l'interface cœur/coque [139].

Si l'observation des nanocristaux avec une fréquence d'acquisition de 30 Hz ne montre plus de clignotement, ce n'est pas le cas lorsqu'on observe les nanocristaux avec une fréquence d'acquisition de 1000 Hz. L'intensité du nanocristal au cours du temps oscille toujours entre deux niveaux d'intensité, mais ces deux niveaux sont émissifs et il n'y a plus d'état noir (figure 1.18). La densité de probabilité des temps de l'état faiblement émissif suit toujours une loi de puissance mais l'exposant est bien plus élevé (3,4) que les valeurs rapportées jusqu'alors. Cela signifie que les durées de l'état faiblement émissif ont une valeur supérieure limite, ce qui permet de les percevoir comme totalement non-clignotants à des temps d'intégration suffisamment longs.

Les deux états émissifs sont appelés état brillant et état gris. Le déclin de la luminescence de l'état brillant est mono-exponentiel et son temps caractéristique est d'environ 60 ns, avec un rendement quantique de 100 % [140]. L'état gris a un rendement quantique de 20 % et est également caractérisé par un déclin de la luminescence mono-exponentiel avec un temps caractéristique de 8,5 ns. Ces deux états correspondent donc à des états physiques bien définis. Par analogie avec le système CdSe/ZnS classique où l'état noir

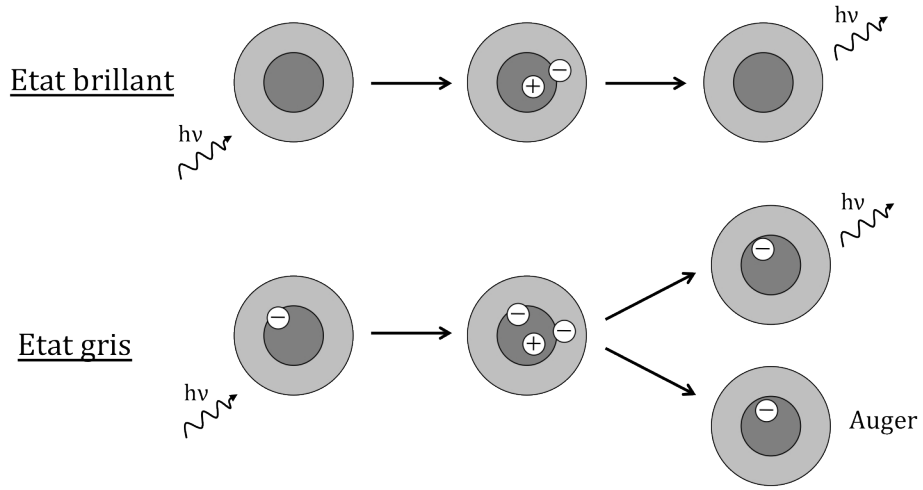

FIGURE 1.19 – Représentation schématique des processus de recombinaison possibles dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Adapté de [20].

est un état ionisé, l'état gris est attribué à l'état ionisé du nanocristal, et l'état brillant toujours à l'état neutre (voir 1.6.2.1). Le modèle proposé est présenté en figure 1.19 [20].

L'état brillant correspond à l'état neutre qui est purement émissif. L'état gris correspond à l'état trion du nanocristal pour lequel deux voies de recombinaison sont possibles : la recombinaison radiative et la recombinaison Auger. Connaissant le rendement quantique et le temps de vie de l'état trion et utilisant la relation 1.23, le temps de vie radiatif du trion est évalué à 45 ns et le temps de vie de la recombinaison Auger du trion est évalué à 10,5 ns. L'efficacité des processus Auger est donc fortement réduite dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, où le temps de vie Auger est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes contrairement aux CdSe/ZnS où il est de la centaine de picosecondes. Les recombinaisons Auger ne sont donc plus prédominantes sur les recombinaisons radiatives mais sont en compétition avec elles, ce qui permet d'avoir un état gris légèrement émissif au lieu d'un état noir non-émissif.

La réduction du phénomène de clignotement est donc due à la réduction des processus Auger dont l'origine n'est cependant pas comprise. Les hypothèses soulevées lors de cette étude sont les suivantes :

- l'augmentation du temps de vie Auger pourrait être due à l'augmentation de la taille du nanocristal comme cela a déjà été observé [79],
- la structure cœur/coque CdSe/CdS est de quasi-type II, ce qui implique une séparation spatiale partielle des charges et donc une diminution de l'intégrale de recouvrement entre le trou et l'électron ce qui augmente également le temps de vie Auger,
- l'interface entre le cœur et la coque pourrait être constituée d'un gradient de composition radial de CdSeS, ce qui diminue l'efficacité des processus Auger comme nous l'avons vu ci-dessus,

– un effet de la charge résiduelle pourrait influencer le comportement des charges internes.

Il est à noter que ces nanocristaux ne souffrent pas des limitations des nanocristaux de CdZnSe/ZnSe. Les nanocristaux de CdSe/CdS sont très résistants à la photo-oxydation et peuvent être utilisés en milieux aqueux sans perte notable du rendement quantique [141].

1.7 Conclusion

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux sont des objets dont la fabrication par voie chimique est relativement facile à mettre en œuvre. Les premières études sur ces nanoparticules dans les années 1980 ont ouvert la voie à un domaine de recherche extrêmement riche, tant du point de vue de leur synthèse que de l'étude de leurs propriétés physiques. Les nanocristaux sont caractérisés par un large spectre d'absorption et une émission spectrale fine, les rendant attractifs en comparaison aux fluorophores organiques usuels. La croissance sur les nanocristaux d'une coque d'un autre semi-conducteur de gap plus élevé permet d'optimiser leurs propriétés de fluorescence.

Les propriétés physiques des nanocristaux semi-conducteurs sont fortement affectées par l'effet de confinement quantique qui discrétise les niveaux d'énergie des porteurs de charge. La structure électronique des nanocristaux de CdSe semble relativement bien comprise de nos jours, et permet d'expliquer de nombreuses observations expérimentales. Cependant, certaines questions telles que l'origine du phénomène de clignotement restent ouvertes malgré quinze années de recherche.

C'est ce phénomène de clignotement auquel nous nous sommes intéressés pendant cette thèse, et qui a motivé les travaux présentés dans les chapitres suivants. Le système CdSe/CdS à coque épaisse s'étant récemment révélé très prometteur en tant que système non-clignotant, nous avons mis au point un protocole de synthèse permettant de déposer des coques très épaisses sur toute taille de cœurs de CdSe, pour ensuite étudier les mécanismes à l'origine de la réduction du clignotement dans ces structures.

Chapitre 2

Synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse non-clignotants

Nous avons vu au chapitre 1 que les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, d'environ 5 nm, présentaient un clignotement fortement réduit [17, 18]. Dans le but d'obtenir des objets complètement non-clignotants et de comprendre l'origine de la réduction du clignotement dans ces structures, nous avons décidé de faire varier la taille du cœur de CdSe et l'épaisseur de la coque de CdS. Cependant, les nanocristaux étudiés en 2008 [17, 18] étaient synthétisés par une méthode de type SILAR, qui s'avère très fastidieuse pour la croissance de coques épaisses. Nous avons donc cherché à mettre au point un protocole de synthèse de coque épaisse plus rapide et facile à mettre en œuvre.

2.1 Motivation pour une croissance goutte-à-goutte

Commençons par faire un bref historique de la synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS [83]. Les premières synthèses de CdSe/CdS ont été réalisées en 1997 par l'équipe de A. P. Alivisatos [96]. Reposant sur une méthode de goutte-à-goutte, elles permettent d'atteindre de bons rendements quantiques, mais sont limitées à la croissance de fines épaisseurs de coques. De plus, les précurseurs alors utilisés, tels que le diméthylcadmium ($Cd(CH_3)_2$) et le bis-trimethylsylil sulfide ($(TMS)_2S$), sont toxiques, pyrophoriques et très instables à l'air. Au cours des années suivantes, de nombreuses modifications des protocoles de synthèse des cœurs et des coques ont conduit à l'utilisation de précurseurs plus stables et moins toxiques. Ces précurseurs se trouvent sous la forme de sels métalliques (carboxylates [142, 143] ou phosphonates [143, 144] de cadmium) et de molécules contenant du soufre (soufre dissout dans de l'octadécène [142], TOP-S [94], xanthates [145] et dithiocarbamates [146] ou même thiols [147]). L'utilisation de solvants non-coordinants (octadécène) [142, 148] et de ligands spécifiques (acides gras,

amines primaires) a permis de mieux maîtriser la croissance de la coque, en contrôlant la réactivité des précurseurs [149, 150, 151], la structure cristalline [152, 43] et la forme [59, 153, 154] des nanocristaux cœur/coque obtenus. Parallèlement à ces progrès en terme de précurseurs, de solvant et de ligands, la croissance de la coque a également été améliorée par le type d'injection utilisé. La méthode d'injection goutte-à-goutte a été remplacée par la méthode de type SILAR (cf 1.5.3) [97, 92], permettant de maintenir une faible dispersion en taille et d'obtenir des coques de CdS de bonne qualité [155]. Malgré les difficultés à adapter cette méthode à la croissance de coques épaisses [156], il est devenu possible de synthétiser des coques d'épaisseur allant jusqu'à 20 monocouches de CdS [157], soit environ 6 nm d'épaisseur (une monocouche de CdS correspond à un plan d'atomes de Cd et un plan d'atomes de S, et est d'environ 0,3 Å).

Les méthodes SILAR ne sont pas simples à mettre en œuvre, puisqu'elles nécessitent un nombre d'injections égales à deux fois le nombre de monocouches souhaitées, séparées d'intervalles de temps allant d'une dizaine de minutes à plusieurs heures. Une telle méthode de croissance ne semble donc pas très adaptée pour la synthèse de coques épaisses. De plus, les nanocristaux de CdSe/CdS non-clignotants étant très prometteurs pour de nombreuses applications, il est nécessaire que leur synthèse soit rapide, facile à mettre en œuvre, et très robuste. Un tel protocole n'ayant pas encore été proposé, nous nous sommes attachés à en développer un. Pour cela, nous nous sommes réintéressés à la méthode goutte-à-goutte, beaucoup plus simple à mettre en œuvre que la méthode SILAR. Ces travaux ont été réalisés en partenariat avec Benoît Mahler.

2.2 Méthodes de caractérisation utilisées

2.2.1 Absorbance

Nous avons vu en 1.4.1.1 que le spectre d'absorbance d'une population de nanocristaux met en évidence leur structure excitonique (figure 2.1). Pour les cœurs, un tel spectre permet de déterminer la taille moyenne des nanocristaux, la dispersion de l'échantillon, et la concentration des nanocristaux. C'est donc un outil très simple et très puissant, utilisé systématiquement lors de la synthèse de cœurs. Les mesures de spectres d'absorbance sont réalisées avec un spectrophotomètre Cary E5 de Varian.

Détermination de la taille et la concentration des nanocristaux à partir du spectre d'absorbance

La taille et la concentration d'un échantillon de nanocristaux de CdSe en solution peuvent être évaluées à partir du spectre d'absorbance en utilisant respectivement les formules établies par les groupes de X. Peng [158] et de M. Bawendi [159]. Les deux formules reportées ci-dessous ont été confirmées par des travaux ultérieurs de l'équipe de P. Mulvaney [160].

Le diamètre D des nanocristaux est déterminé à partir de la formule empirique établie par W. Yu *et al.* [158], qui utilise la longueur d'onde λ du maximum du premier

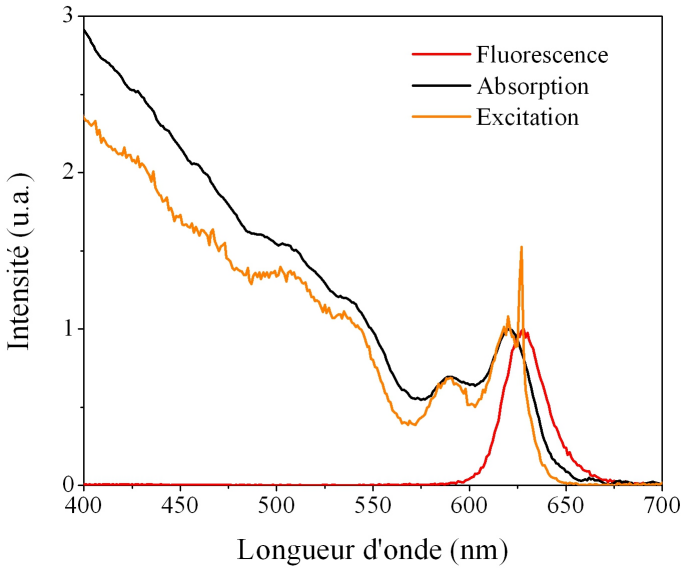

FIGURE 2.1 – Spectres de fluorescence (rouge), d'absorbance (noir) et d'excitation (orange) d'un ensemble de nanocristaux de CdSe de 5 nm de diamètre environ.

pic excitonique :

$$D = (1,6122.10^{-9})\lambda^4 - (2,6575.10^{-6})\lambda^3 + (1,6242.10^{-3})\lambda^2 - 0,4277\lambda + 41,57 \quad (2.1)$$

La longueur d'onde et le diamètre sont exprimés en nm.

La concentration C des nanocristaux en solution peut être calculée à partir du rayon r et de l'absorbance A_{350} de l'échantillon à 350 nm. C. Leatherdale *et al.* [159] ont établi la relation suivante, entre le coefficient d'extinction molaire ϵ et le rayon des nanocristaux r, valable pour une excitation loin des bords de bande afin de s'affranchir de l'effet de confinement quantique :

$$\epsilon = (1,438.10^{26}) \times r^3 \quad (2.2)$$

où ϵ est exprimé en $M^{-1}.cm^{-1}$, et r en cm. D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = C.\epsilon.l \quad (2.3)$$

où l est la longueur de la cuve, soit 1 cm. La concentration des nanocristaux en solution est donc donnée par :

$$C = \frac{A_{350}}{r^3} \times 6,954.10^{-6} \quad (2.4)$$

où r est exprimé en nm, et C en $mol.L^{-1}$.

2.2.2 Fluorescence

Le deuxième outil permettant de suivre en temps réel l'évolution d'un échantillon de nanocristaux pendant leur croissance est le spectre de fluorescence, appelé spectre de photolumincescence (PL) (figure 2.1).

Cette mesure permet notamment d'observer plus facilement la dispersion en taille de l'échantillon. La largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence rend compte directement de la dispersion en taille, en supposant que le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux est indépendant de leur taille au sein d'un même échantillon. Lors de la croissance de structures cœur/coque de CdSe/CdS, une augmentation de la largeur à mi-hauteur pendant la synthèse de la coque indique que celle-ci se fait de façon inhomogène.

D'autre part, les spectres de fluorescence permettent également de repérer l'apparition d'un phénomène de nucléation secondaire par la présence d'un pic de fluorescence supplémentaire, dans le cas où la population secondaire est fluorescente.

Enfin, l'ensemble du spectre de fluorescence et du spectre d'absorption permet d'évaluer grossièrement le rendement quantique des nanocristaux synthétisés en comparaison avec un fluorophore de référence.

Les mesures de spectres de fluorescence sont réalisées avec un spectrofluoromètre FCS900 d'Edinburgh Instruments, équipé d'un détecteur photomultiplicateur R928-P de Hamamatsu.

Évaluation du rendement quantique de fluorescence des nanocristaux

Le rendement quantique des nanocristaux RQ peut être évalué en les comparant à un fluorophore dont le pic d'émission est proche de celui des nanocristaux étudiés, et dont le rendement quantique RQ_{ref} dans un solvant donné est connu. Typiquement pour nos nanocristaux nous utilisons la Rhodamine 6G, dont l'émission est centrée sur 520 nm et dont le rendement quantique dans l'éthanol est de 95 %. Le rendement quantique des nanocristaux est donné par la relation suivante :

$$RQ = RQ_{ref} . \frac{I}{I_{ref}} . \frac{OD_{ref}}{OD} . \frac{n^2}{n_{ref}^2} \tag{2.5}$$

où :

- I et I_{ref} sont respectivement les aires du spectre de fluorescence des nanocristaux et du fluorophore de référence, obtenues pour une longueur d'onde d'excitation comprise dans le pic d'absorption du fluorophore (typiquement 500 nm pour la Rhodamine 6G).
- OD et OD_{ref} sont respectivement les valeurs de l'absorbance des nanocristaux et du fluorophore de référence à la longueur d'onde d'excitation. Attention la formule 2.5 est valide seulement si l'échantillon de nanocristaux n'est pas trop concentré et donc si l'absorbance mesurée est inférieure à 0,1.
- n et n_{ref} sont les indices de réfraction des solvants utilisés.

2.2.3 Excitation

Les spectres d'excitation (PLE pour *PhotoLuminescence Excitation*) sont le troisième type de données spectroscopiques utiles lors de la synthèse de nanocristaux (figure 2.1). Pour acquérir un tel spectre, la longueur d'onde de mesure de la fluorescence est fixée, en général sur le maximum de fluorescence des nanocristaux, tandis que la longueur d'onde d'excitation est balayée. Le rendement quantique de fluorescence des nanocristaux étant indépendant de la longueur d'onde d'excitation [161], le spectre mesuré est représentatif de l'absorbance de la population émettant à la longueur d'onde d'observation. Le spectre de PLE ne permettant de sonder qu'une partie de l'échantillon, on s'affranchit de la dispersion en taille et les pics excitoniques sont en général mieux définis que sur un spectre d'absorbance. Notons que sur le spectre d'excitation, le pic fin à 630 nm est dû à la diffusion du faisceau excitateur, détectée lorsque la longueur d'onde d'excitation est égale à la longueur d'onde de mesure.

La comparaison entre les spectres d'absorbance et de PLE d'un échantillon de nanocristaux permet de repérer la présence de nucléation secondaire. En effet, si l'échantillon étudié possède une bonne monodispersité, les spectres d'absorbance et de PLE sont très similaires. En revanche, ce n'est plus le cas si un phénomène de nucléation secondaire se produit au cours de la synthèse de nanocristaux ou de la croissance d'une coque.

Enfin, la mesure des spectres de PLE est un outil très pratique pour caractériser la croissance des coques de CdS sur les cœurs de CdSe, que nous avons utilisé systématiquement. La croissance de la coque s'accompagne d'une augmentation de la section efficace d'absorption aux longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de la transition de bord de bande du matériau massif, qui est de 515 nm pour le CdS massif. La comparaison des spectres de PLE au cours de la synthèse permet donc de suivre la croissance de la coque. Le suivi des spectres d'absorbance permet de suivre la quantité de CdS en solution mais ne permet pas de l'attribuer à la croissance de la coque ou à la présence d'une nucléation de CdS.

Les mesures de spectres d'excitation sont également réalisées avec le spectrofluoromètre F900 d'Edinburgh Instruments.

2.2.4 Microscopie électronique

L'utilisation d'un microscope électronique permet de réaliser une observation directe de la morphologie des nanocristaux étudiés (taille, dispersion, géométrie, cristallinité...). Une telle observation est indispensable en complément des mesures spectroscopiques réalisées au cours de la synthèse.

Les électrons, lorsqu'ils sont accélérés par une tension de 200 kV dans un microscope électronique, ont une longueur d'onde de De Broglie de 0,0025 nm, inférieure au pas du réseau cristallin dont l'ordre de grandeur est de 0,1 nm. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon donne lieu à un faisceau transmis et des faisceaux diffractés. Nous nous intéressons ici aux électrons transmis qui, analysés par le détecteur, produisent une image contrastée de l'échantillon. Le contraste est d'autant plus fort que

le numéro atomique des atomes constituant l'échantillon est grand, et que l'échantillon est épais. Des nanocristaux de quelques nanomètres de diamètre sont plus difficiles à observer que des nanocristaux d'une dizaine de nanomètres. La résolution atteinte par le microscope électronique en transmission (MET) n'est pas, contrairement à un microscope optique, de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du faisceau incident. En effet, les lentilles électromagnétiques utilisées pour focaliser le faisceau d'électron sur l'échantillon introduisent des abérrations qui limitent en pratique la résolution spatiale d'un MET à quelques dizièmes de nanomètres.

Un MET permet à la fois de réaliser des clichés à « faible » grossissement (de 50 000 à 100 000 fois) avec une résolution de l'orde du nanomètre, et des clichés à fort grossissement (de 500 000 à 800 000 fois) avec une résolution du dizième de nanomètre. Les clichés à faible grossissement donnent des informations d'ensemble sur la taille moyenne et la géométrie des nanocristaux et leur dispersion, tandis que les clichés à fort grossissement permettent d'observer la cristallinité des nanocristaux à l'échelle atomique.

La préparation des échantillons est simple. Le support pour observer les nanocristaux avec le microscope électronique est une grille de cuivre recouverte d'une couche de carbone. La grille est déposée sur un papier absorbant, puis une goutte de solution de nanocristaux dans l'hexane (concentration d'environ 5 µM) est laissée tomber sur cette grille. L'excédent de la goutte est absorbé par le papier, et la grille est laissée à sécher à l'air quelques minutes. La grille est ensuite dégazée sous vide pendant une nuit avant d'être observée au microscope électronique.

Ces mesures sont réalisées sur un microscope électronique à transmission Jeol 2010 équipé d'un canon d'émission à effet de champ.

2.2.5 Diffraction de rayons X

La méthode de caractérisation de la structure cristalline des nanocristaux la plus efficace est la diffraction des rayons X de poudres.

Les rayons X utilisés en diffraction sont ceux de la raie K_α du cuivre, de longueur d'onde 0,15 nm, et sont diffusés élastiquement par les électrons de l'échantillon étudié. Pour obtenir un diagramme de poudre, un échantillon composé d'un grand nombre de nanocristaux orientés aléatoirement est éclairé par un faisceau monochromatique. Un détecteur récupère l'intensité diffusée en fonction de l'angle 2θ de détection par rapport au faisceau incident. Le diffractogramme obtenu est caractéristique de la structure cristalline d'un matériau, et permet ainsi de déterminer la composition et la structure des nanocristaux grâce à l'utilisation d'une base de données regroupant un grand nombre de diagrammes de poudres de composés modèles.

La finesse des pics du diffractogramme est donnée par la formule de Scherrer, qui indique que les pics sont d'autant plus fins que les cristallites constituant l'échantillon sont gros :

$$FWHM(2\theta) = \frac{0,91\lambda}{Rcos(\theta)} \tag{2.6}$$

où $FWHM$ est la largeur à mi-hauteur du pic à l'angle 2θ, λ est longueur du faisceau

incident de rayons X, R est la taille moyenne des cristallites, et θ est l'angle de diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des structures zinc-blende et wurtzite étant très proches, cette méthode de caractérisation est inutilisable pour les petits nanocristaux (inférieurs à 3 nm de diamètre) mais est d'autant plus facile à interpréter que les nanocristaux sont gros.

La préparation de l'échantillon consiste à déposer sur un substrat plan de silicium une mince couche d'un ensemble de nanocristaux sur une zone d'environ $4\,cm^2$. Pour cela, les nanocristaux sont suspendus dans 200 µL de chloroforme. Les gouttes de nanocristaux sont déposées lentement une à une sur le substrat, le chloroforme s'évaporant rapidement ,jusqu'à obtenir une couche homogène de nanocristaux.

Les mesures sont réalisées sur un diffractomètre Philips X'Pert équipé d'une source Cu K_α.

2.2.6 Spectroscopie de rétrécissement de la raie de fluorescence

L'intérêt principal de la méthode de rétrécissement de la raie de fluorescence (FLN pour Fluorescence Line Narrowing) est qu'elle permet de s'affranchir en partie de l'élargissement induit par la dispersion en taille des nanoparticules.

Un spectre de rétrécissement de la raie de fluorescence (FLN pour *Fluorescence Line Narrowing*) correspond au spectre d'émission d'un sous-ensemble de l'échantillon de nanocristaux étudié. Un tel spectre est obtenu à l'aide d'un laser très monochromatique (typiquement un laser à colorant). Les nanocristaux sont excités à une longueur d'onde comprise dans le premier pic excitonique en absorption. En particulier, en excitant l'échantillon sur le côté de basse énergie du premier pic excitonique en absorption, seuls les plus gros nanocristaux sont excités. Grâce à cette méthode, la largeur homogène en ensemble peut être réduite à quelques meV (soit quelques nanomètres) à température cryogénique, en comparaison aux quelques 60 meV (soit une quinzaine de nanomètres) d'un spectre de photoluminescence classique.

Le spectre de FLN est composé de la raie d'émission sans phonon et des répliques de phonons optiques, comme schématisé figure 2.2. La raie sans phonon correspond à l'émission de bord de bande des nanocristaux. L'émission peut également être due à des recombinaisons assistées par phonons, c'est-à-dire que la paire électron-trou transmet une partie de son énergie à un phonon optique avant de se recombiner en émettant un photon. La longueur d'onde du photon émis correspond alors à l'énergie de bord de bande réduite de l'énergie d'un phonon optique. C'est le pic d'émission à cette longueur d'onde que l'on appelle la première réplique de phonons optiques.

Cette méthode permet donc de distinguer les répliques de phonons optiques dont l'analyse est riche en informations. En particulier, il est possible d'obtenir des informations sur la nature de l'interface entre le cœur et la coque des nanocristaux de CdSe/CdS.

Les mesures ont étés réalisées en collaboration avec l'équipe de M. Bayer à Dortmund, à l'aide d'un triple spectromètre (Jobin-Yvon) et d'un cryostat à bain d'hélium liquide. Les nanocristaux ont été excités par un laser à colorant (Rhodamine 6G).

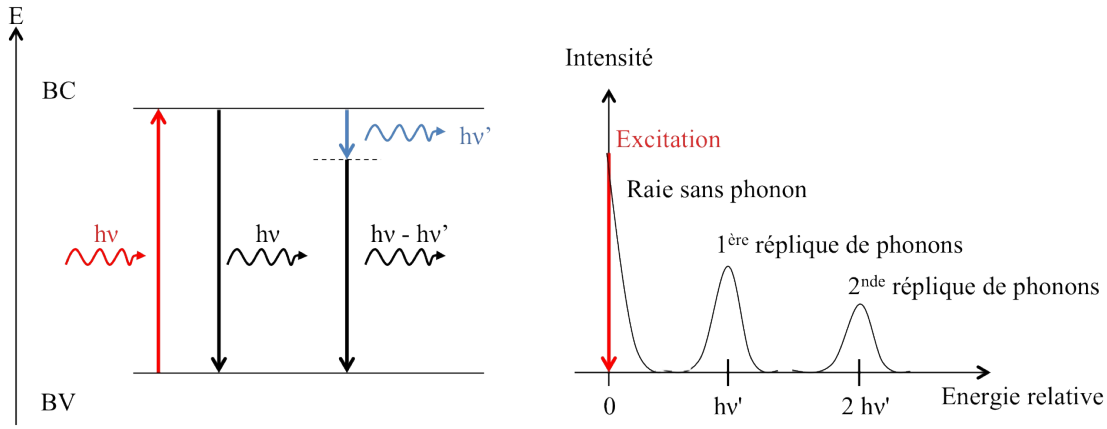

FIGURE 2.2 – Représentation schématique des contributions à un spectre de FLN (émission de photons en noir, émission de phonons en bleu).

2.3 Protocole de synthèse développé

2.3.1 Dispositif expérimental

Toutes les synthèses sont réalisées dans des ballons tricols, généralement de 100 mL, selon le dispositif représenté figure 2.3. La seringue de précurseurs est injectée de façon contrôlée par un pousse-seringue.

2.3.2 Précurseurs

Nous fabriquons au laboratoire une grande partie des précurseurs utilisés pour la synthèse des nanocristaux de CdSe/CdS :

- $Cd(myristate)_2$: 4 mmol (soit 1,23 g) de nitrate de cadmium tétrahydraté sont dissous dans 40 mL de méthanol. En parallèle, 12,5 mmol (soit 3,13 g) de myristate de sodium sont dissous dans 250 mL de méthanol. Le nitrate se dissout facilement tandis que le myristate de sodium demande au moins une heure d'agitation forte et de sonication pour se dissoudre. Après solubilisation complète du myristate, la solution de nitrate de cadmium y est lentement versée, entraînant l'apparition immédiate d'un précipité blanc de myristate de cadmium. Celui-ci est filtré et lavé sur büchner avec du méthanol avant d'être séché sous vide durant une nuit.
- $Cd(oléate)_2$ 0,5 M : 6,42 g d'oxyde de cadmium sont chauffés dans 100 mL d'acide oléique à 160 °C sous atmosphère d'argon pendant une heure, jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Elle est ensuite dégazée sous vide à 70 °C pendant 30 min. La solution est ensuite rapidement transvasée dans une bouteille de stockage avant qu'elle ne se solidifie en refroidissant.
- SeODE 0,1 M : 140 mL de 1-octadécène (ODE) sont dégazés sous vide à 100 °C puis chauffés à 170 °C sous atmosphère d'argon. En parallèle, 1,185 g de sélénium élémentaire en poudre sont dispersés par sonication dans 10 mL d'ODE. Cette

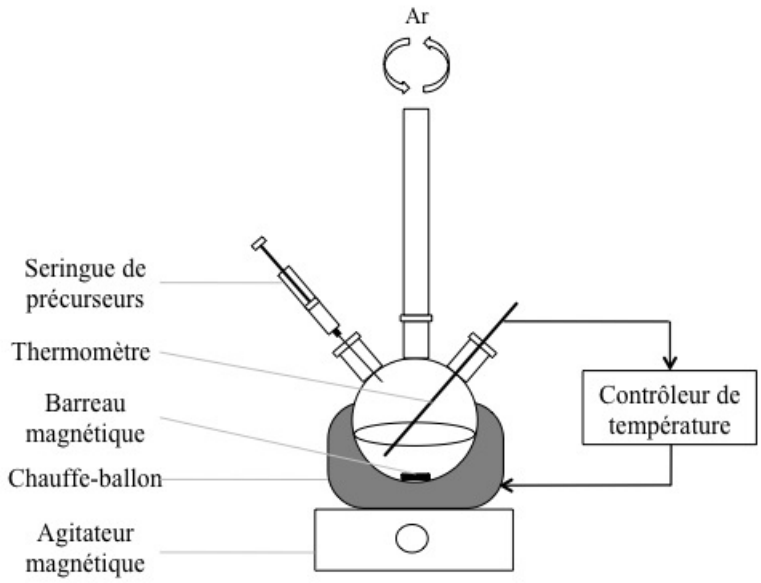

FIGURE 2.3 – Dispositif expérimental de synthèse des nanocristaux.

préparation est ensuite injectée lentement dans le ballon d'ODE chaud, tout en montant progressivement la température jusqu'à 205 °C. Après chaque petite injection, la solution redevient limpide après quelques minutes, de couleur jaune puis rouge quand tout le sélénium est injecté. Après l'injection de la totalité du sélénium, la solution est laissée à 205 °C durant 30 min afin d'assurer une dissolution totale du sélénium. La solution résultante est limpide de couleur jaune foncé.

– SODE 0,1 M : 100 mL d'ODE sont dégazés sous vide à 70 °C, puis passés sous atmosphère d'argon. 320 mg de paillettes de soufre élémentaire sont alors ajoutés dans le ballon, et le tout est chauffé à 120 °C jusqu'à dissolution complète du soufre. La solution est alors limpide de couleur jaune clair, et redevient transparente en refroidissant.
– TOPSe 1 M : 7,9 g de sélénium élémentaire en poudre sont dissous dans 100 mL de trioctylphosphine (TOP), à froid sous agitation pendant quelques heures. La solution est préparée et conservée en boîte à gants.

2.3.3 Cœurs de CdSe

Nous avons utilisé trois types de synthèse de cœurs de CdSe au cours du développement de la synthèse de coques épaisses de CdS. Ces trois types de cœurs diffèrent par le type de ligands adsorbés à leur surface et par leur structure cristalline.

2.3.3.1 Cœurs de CdSe avec une structure zinc-blende et des ligands carboxylates (cœurs ZB-1)

Ces nanocristaux de CdSe sont préparés selon un protocole « *one-pot* » adapté par B. Mahler [43] de Y. Yang *et al.* [162].

Un mélange de 16 mL d'ODE, 0,3 mmol (soit 174 mg) de $Cd(myristate)_2$ et 0,15 mmol (soit 12 mg) de sélénium en poudre (préalablement dispersés dans une portion de l'ODE) est dégazé sous vide à température ambiante pendant 30 min, puis chauffé sous argon jusqu'à 240 °C. Le sélénium en poudre se dissout vers 160-180 °C. La solution devenue transparente se teinte alors progessivement du jaune au rouge. Le système n'évolue plus environ 10 min après avoir atteint les 240 °C. 200 µL d'acide oléique sont alors injectés afin d'assurer la stabilité colloïdale des nanocristaux formés, et la solution est refroidie jusqu'à température ambiante. Les nanocristaux sont conservés dans le brut réactionnel. Les nanocristaux obtenus, de structure cristalline zinc-blende, émettent à environ 570 nm et ont un diamètre d'environ 3 nm.

Une légère modification de ce protocole permet d'obtenir des nanocristaux de CdSe plus gros ayant jusqu'à 6 nm de rayon. Pour cela, on réinjecte une solution de précurseurs à température plus élévée après la première étape de croissance [43]. Après l'injection des 200 µL d'acide oléique, la température est montée à 260 °C. Une fois à 260 °C, 2 mL d'oleylamine sont injectés, et la solution est conservée à 260 °C pendant 20 min. La température est ensuite montée à 280 °C. En parallèle, une solution de précurseurs composée de 5 mL de SeODE 0,1 M et 1 mL de $Cd(oléate)_2$ 0,5 M est préparée dans une seringue. À 280 °C, l'injection goutte-à-goutte des précurseurs est lancée à 36 mL/h et la température de consigne est fixée à 305 °C. L'injection est arrêtée lorsque les nanocristaux ont atteint la taille souhaitée. La solution est refroidie jusqu'à température ambiante et les nanocristaux sont conservés dans le brut réactionnel. Les nanocristaux souhaités, obtenus après avoir injectés 4 mL de précurseurs, émettent à environ 630 nm et ont un rayon de 2,5 à 3 nm.

2.3.3.2 Cœurs de CdSe avec une structure zinc-blende et des ligands phosphonates (cœurs ZB-2)

Ces nanocristaux sont préparés selon un protocole également adapté par B. Mahler [17] de M. Mohamed *et al.* [163].

Un mélange de 2 mL de $Cd(oléate)_2$ 0,5 M et 3 mL d'ODE est dégazé sous vide à 70 °C pendant 30 min, puis chauffé sous argon jusqu'à 240 °C. Pendant ce temps, un mélange composé de 1,5 mL de TOPSe 1 M, 1,5 mL d'oleylamine et 1 g d'acide tétradécylphosphonique (TDPA) est chauffé au pistolet à air chaud jusqu'à fusion totale du TDPA. À 240 °C, le mélange dissous est injecté rapidement dans le ballon dont on a retiré le chauffe-ballon. Le chauffe-ballon est ensuite remis avec une température de consigne à 190 °C pendant 8 min. La solution est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante. 20 mL environ d'éthanol sont alors ajoutés, et le mélange est partagé dans deux tubes de centrifugation de 50 mL, complétés à l'éthanol et mis à centrifugés. Dans chaque tube, le précipité contient les nanocristaux et le TDPA, et est repris dans 10 mL

de toluène puis centrifugé. Cette fois le TDPA en excès précipite et les nanocristaux sont contenus dans le surnageant. Le surnageant est récupéré dans deux nouveaux tubes, complétés à l'éthanol et centrifugés. Le précipité, contenant les nanocristaux, est repris dans 10 mL d'hexane. La solution contenant encore du TDPA, il est préférable de la laisser reposer quelques heures à -20 °C pour cristalliser le TDPA et le supprimer par centrifugation. Les nanocristaux obtenus, de structure cristalline zinc-blende, émettent à environ 545 nm et ont un rayon de 1,3 à 1,5 nm.

Une petite modification de ce protocole permet d'obtenir des nanocristaux plus petits. Après l'injection à 240 °C, le mélange réactionnel est immédiatement refroidi à température ambiante. La procédure de purification des nanocristaux est inchangée. Les nanocristaux obtenus émettent à environ 470 nm et ont un rayon d'environ 1 nm.

2.3.3.3 Cœurs de CdSe avec une structure wurtzite (cœurs W)

Ces nanocristaux sont préparés selon un protocole adapté par B. Mahler et E. Cassette [59] de J. Li *et al.* [97].

Un mélange de 0,75 mL de Cd(oléate)$_2$ 0,5 M, 1,3 mL d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et 5 mL d'ODE est dégazé sous vide à température ambiante pendant 30 min, puis chauffé sous argon jusqu'à 300 °C. À 300 °C, un mélange de 4 mL de TOPSe 1 M et 3 mL d'oleylamine est injecté et la solution est conservée à 280 °C pendant 6 min. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante. Les nanocristaux sont purifiés par précipitation à l'éthanol et centrifugation puis repris dans 10 mL d'hexane. Les cœurs de CdSe obtenus, de structure wurtzite, émettent à environ 560 nm et ont un rayon d'environ 1,5 nm.

2.3.4 Coques de CdS

2.3.4.1 Protocole de synthèse

Nous avons mis au point le protocole de croissance de coques épaisses sur les cœurs ZB-1. Ce type de cœurs permet une synthèse « *one-pot* », c'est-à-dire que les coques peuvent être déposées sur les cœurs sans que ceux-ci n'aient besoin d'être purifiés au préalable. Un quart du brut réactionnel des cœurs de CdSe (soit 4 mL pour les cœurs de taille moyenne, et 5 mL pour les cœurs plus gros) est mis à dégazer à température ambiante pendant 30 min, puis chauffé à 260 °C. Pour adapter le protocole de croissance des coques sur les autres types de cœurs, nous rajoutons du Cd(myristate)$_2$ dans la solution de cœurs purifiés afin d'imiter le brut réactionnel des cœurs ZB-1 qui est en double excès de cadmium (voir 2.3.3.1). Les cœurs ZB-2 et W, en quantité identique à la quantité de cœurs ZB-1 dans le protocole précédent (soit 0,8 mL pour les cœurs ZB-2 et 1 mL pour les cœurs W), sont donc mélangés avec 22 mg de Cd(myristate)$_2$ et 4 mL d'ODE (solvant non-coordinant). Cette solution est également dégazée à température ambiante pendant 30 min, puis chauffée à 260 °C.

Le protocole permettant d'obtenir une coque épaisse est le suivant. À 260 °C, 2 mL d'oleylamine sont ajoutés, et la solution est maintenue à 260 °C pendant 20 min. En

parallèle, une seringue de précurseurs de CdS composée de 16,5 mL de SODE 0,1 M et 3,5 mL de Cd(oléate)$_2$ est préparée. Une première étape d'injection goutte-à-goutte est lancée à 2,25 mL/h pendant 2 h. La température est ensuite montée à 310 °C, et la seconde étape d'injection consiste à injecter les 15,5 mL de précureurs restants en goutte-à-goutte en 1 h. La solution est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante, et environ 20 mL d'éthanol sont ajoutés dans le ballon. La solution obtenue est partagée dans deux tubes de centrifugation, complétés à l'éthanol et centrifugés à 5 000 tours/min pendant une dizaine de minutes. Les nanocristaux sont repris dans 10 mL d'hexane. Ils sont purifiés une deuxième fois par précipitation au butanol et centrifugation, et repris dans 10 mL d'hexane.

Des coques d'une épaisseur d'environ 10 nm peuvent être obtenues en modifiant légèrement le protocole ci-dessus. Après avoir injecté les 20 mL de précurseurs de CdS à 310 °C, les deux tiers du brut réactionnels sont prélevés et purifiés comme expliqué ci-dessus. Une deuxième seringue de 20 mL de précurseurs de CdS (16,5 mL de SODE 0,1 M et 3,5 mL de Cd(oléate)$_2$) est alors injectée en goutte-à-goutte en 3 h sur le tiers de nanocristaux restants. La procédure de purification des nanocristaux obtenus est identique à la précédente.

2.3.4.2 Calcul de l'épaisseur de coque en fonction de la quantité de précurseurs injectés

Il est facile de calculer la quantité de précurseurs de CdS à injecter pour obtenir une certaine épaisseur de coque.

En premier lieu, le rayon r (en nm) et la concentration c (en mol.L^{-1}) des cœurs de CdSe sont estimés en utilisant leur spectre d'absorption, comme expliqué en 2.2.1. Notons V (en L) le volume de cœurs de concentration c utilisés, et donc n_C (en mol) la quantité de cœurs utilisés pour la croissance des coques. Le nombre de cœurs de CdSe présents en solution est donné par $N_C = n_C.N_a = c.V.N_a$ où N_a est le nombre d'Avogadro. La quantité de matière de précurseurs nécessaires pour faire croître une coque d'épaisseur E (en nm) est notée n_E (en mol). Le rayon final des nanocristaux cœur/coque est donné par $R = r + E$ (en nm). Le volume final d'un nanocristal cœur/coque est égal au volume du cœur initial auquel on ajoute le volume de coque déposée sur le cœur. On obtient la relation suivante qui relie l'épaisseur de coque de CdS à la quantité de précurseurs de CdS injectée :

$$\frac{4}{3}\pi(r+E)^3 = \frac{4}{3}\pi r^3 + \frac{n_E M_{CdS}}{n_C N_A d_{CdS}} 10^{21}, \tag{2.7}$$

où la masse molaire M_{CdS} du CdS vaut 144,5 g.mol^{-1}, et sa densité d_{CdS} vaut 4,82 g.cm^{-3}.

2.4 Un protocole simple, rapide et robuste pour des nanocristaux non-clignotants

2.4.1 Caractérisation de la croissance de la coque de CdS

2.4.1.1 Présentation du protocole de synthèse

La croissance d'une coque épaisse de bonne qualité est caractérisée par l'absence de nucléation secondaire du matériau formant la coque, une faible dispersion en taille, ainsi qu'une bonne cristallinité. Plus la coque est épaisse, plus il s'avère difficile de satisfaire tous ces critères. Les paramètres à adapter pour y parvenir par une méthode d'injection goutte-à-goutte sont la température d'injection des précureurs du matériau formant la coque, leur vitesse d'injection, ainsi que la nature et la quantité des ligands présents lors de la formation de la coque. Nous avons donc adapté ces paramètres pour obtenir un protocole de synthèse de coques épaisses simple, rapide et robuste satisfaisant les critères évoqués ci-dessus.

Nous avons décidé de développer ce protocole en utilisant les cœurs ZB-1 pour plusieurs raisons. D'une part, le brut réactionnel est en double excès de cadmium, le sélénium est donc entièrement consommé à la fin de la synthèse tandis qu'il reste du cadmium en solution. Un tel brut réactionnel est donc propice à la croissance de coques de CdS, ce qui permet d'utiliser les cœurs tels quels sans les purifier. C'est ce qu'on appelle une synthèse *« one-pot »*. De plus, le fait que le brut réactionnel ne contienne que de l'acide myristique et du cadmium myristate limite la dissolution des cœurs de CdSe lors de l'étape de chauffage, et limite ainsi d'éventuelles nucléations secondaires de CdSeS ou de CdS pendant l'injection des précurseurs. D'autre part, B. Mahler a montré précédemment que ces cœurs ZB-1 étaient facilement ajustables en taille en utilisant une réinjection de précurseurs de CdSe [43]. Ces nanocristaux de CdSe/CdS étant synthétisés dans le but d'étudier la réduction du phénomène de clignotement, il est important de pouvoir faire varier facilement la taille du cœur pour en étudier l'influence sur le clignotement, comme nous le verrons au chapitre 4. Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus sur les cœurs ZB-1, de 2,5 nm de rayon.

Les précurseurs de coque, SODE et Cd(oléate)$_2$, sont choisis pour leur stabilité et leur faible réactivité à basse température. Ils peuvent ainsi être mélangés sans risque de nucléation avant l'injection, et limitent la nucléation homogène de CdS pendant l'injection. Le Cd(oléate)$_2$ est solide d'aspect cireux à température ambiante, mais reste liquide pendant la durée de l'injection lorsqu'il est préalablement chauffé et mélangé au SODE. Le fait de travailler à haute température et d'ajouter de l'oleylamine [150, 149] permet d'augmenter suffisamment la réactivité de ces précurseurs pour favoriser la croissance de la coque.

Partant de ces cœurs de CdSe et de ces précurseurs de CdS, le protocole de croissance de coques épaisses que nous avons développé, décrit en 2.3.4.1, est représenté schématiquement sur la figure 2.4.

La croissance des coques se fait par une méthode d'injection goutte-à-goutte sur le

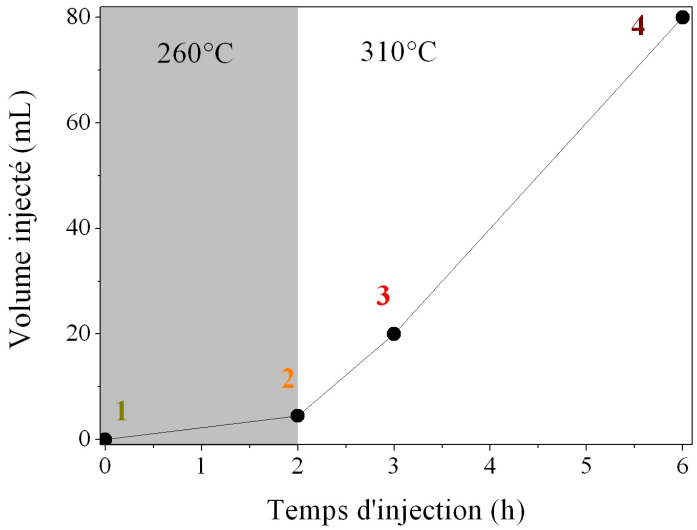

FIGURE 2.4 – Représentation schématique du protocole de synthèse de coques épaisses de CdS sur des cœurs de CdSe.

brut réactionnel des cœurs de CdSe. L'injection des précurseurs se fait en deux étapes :

- une première étape d'injection lente à 2,25 mL/h pendant deux heures à 260 °C. Cette étape permet une croissance epitaxiée de la coque sur le cœur et minimise l'appartion de nucléation secondaire.
- une deuxième étape d'injection rapide à 15,5 mL/h pendant une heure puis à 20 mL/h à 310 °C jusqu'à l'obtention de l'épaisseur de coque souhaitée. Cette étape permet une croissance plus rapide de la coque, de manière à limiter la durée de la synthèse.

2.4.1.2 Suivi de la croissance de la coque

La croissance de la coque est suivie en effectuant au fur et à mesure de la synthèse des spectres de fluorescence, d'absorbance et de PLE. Des observations au microscope électronique à transmission *a posteriori* permettent de confirmer le bon déroulement de la croissance de la coque. Des prélèvements sont effectués au cours de la synthèse, numérotés de 1 à 4, et reportés sur le schéma de la figure 2.4. L'échantillon 1 correspond ici aux cœurs de CdSe de 5,6 nm de diamètre.

La croissance de la coque est tout d'abord mise en évidence sur les spectres d'émission par le décalage vers les hautes longueurs d'onde du pic d'émission des nanocristaux (figure 2.5). Ce décalage vers le rouge est dû à la délocalisation des fonctions d'onde des porteurs de charge dans la coque, et donc à une diminution du confinement des porteurs de charge. Cependant, le décalage du pic d'émission des nanocristaux s'arrête rapidement, il ne bouge presque plus après l'échantillon 2.

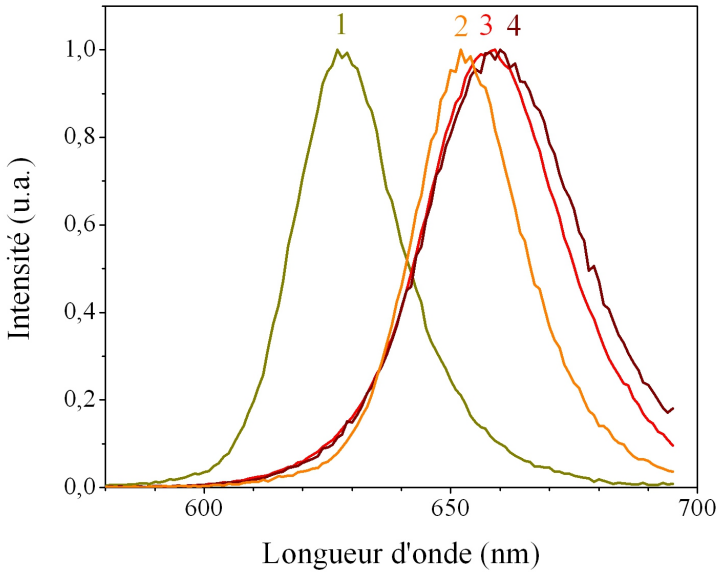

FIGURE 2.5 – Spectres d'émission normalisés des échantillons 1 à 4 prélevés au cours de la synthèse, comme indiqué sur le schéma de la figure 2.4.

Les spectres de PLE sont effectués en parallèle, et permettent de suivre la croissance de la coque pendant toute la synthèse. Les spectres de PLE sont normalisés au premier exciton pour les échantillons 1 à 4 et sont reportés sur la figure 2.6. L'énergie de la bande interdite du CdS est de 2,4 eV soit 515 nm. La forte augmentation du signal de PLE pour les longueurs d'onde inférieures à 515 nm montre donc sans ambiguité que la croissance de la coque de CdS sur les cœurs de CdSe est effective. En effet, l'augmentation du volume de CdS déposé sur les nanocristaux induit une augmentation importante de la section efficace d'absorption pour ces longueurs d'onde [155]. De plus, l'alignement des bandes entre le CdSe et le CdS est de quasi-type II à température ambiante [17, 96] (voir la section 4.5.1.1 pour plus de références), ce qui induit une délocalisation de l'électron dans tout le nanocristal tandis que le trou est confiné dans le cœur (figure 2.7). L'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou diminue donc drastiquement pendant la croissance de la coque, et la force d'oscillateur de la première transition excitonique du cœur de CdSe également. La combinaison de l'augmentation de la section efficace d'absorption aux faibles longueurs d'onde et de la réduction de la force d'oscillateur de la première transition excitonique entraîne une forte augmentation du signal aux longueurs d'onde inférieures à 515 nm sur les spectres de PLE normalisés au premier exciton.

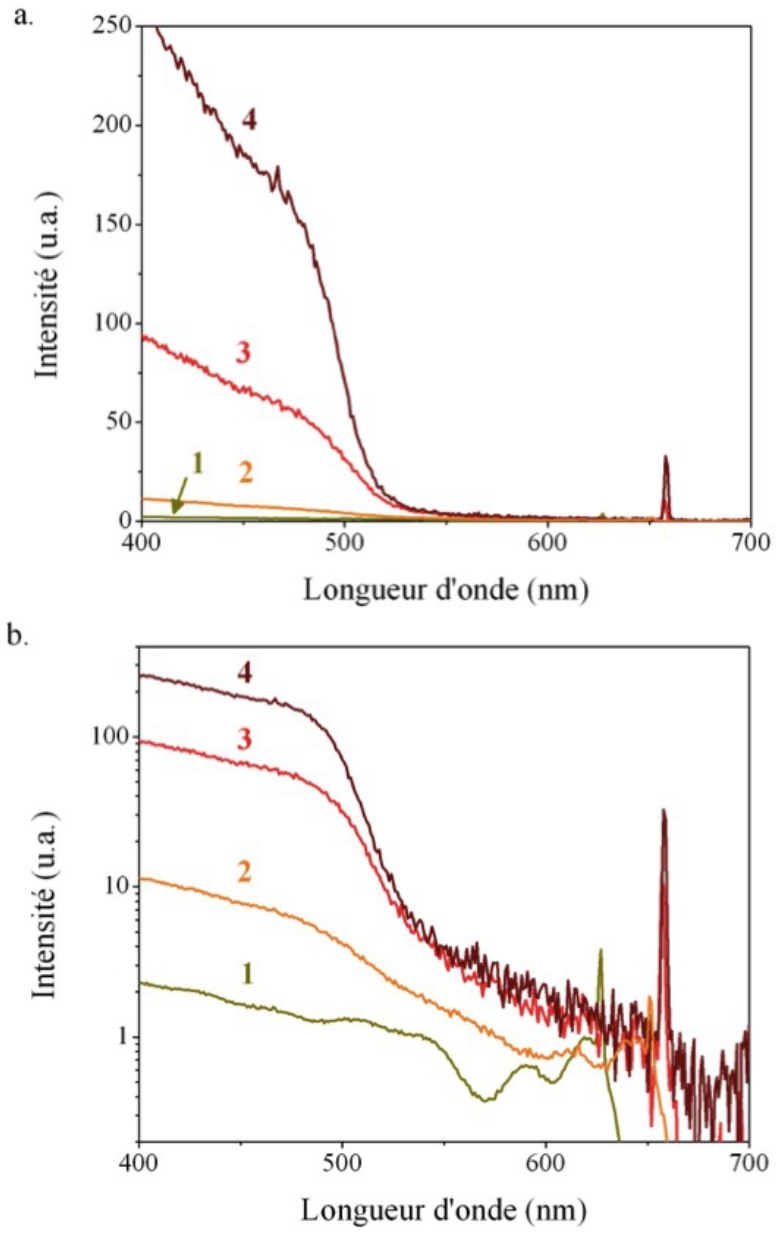

FIGURE 2.6 – Spectres de PLE des échantillons 1 à 4, normalisés au premier exciton, en échelle linéaire (a.) et en échelle semi-logarithmique (b.).

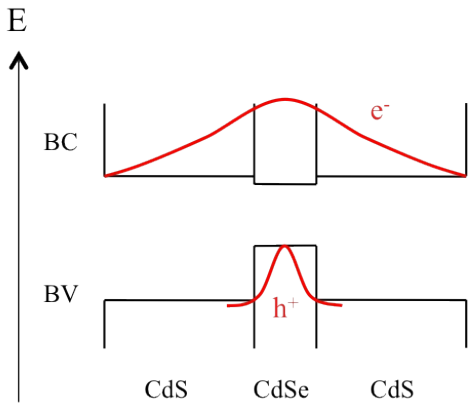

FIGURE 2.7 – Représentation schématique de l'alignement de bandes et de la localisation des porteurs de charge dans le système CdSe/CdS à température ambiante.

2.4.1.3 Contrôle de la nucléation secondaire

Les spectres de PLE permettent de suivre la croissance de la coque de CdS, mais ne permettent pas de détecter la présence d'éventuelles nucléations secondaires de CdSeS ou de CdS. Les outils efficaces pour cela sont la comparaison des spectres de PLE et d'absorbance, et l'observation des nanocristaux au MET afin de mesurer leur taille et de la comparer à la taille attendue.

La figure 2.8 montre que les spectres de PLE et d'absorbance se superposent très bien pendant la croissance des coques, ce qui témoigne de l'absence d'une éventuelle nucléation secondaire.

Notons que lorsque la coque de CdS devient épaisse les spectres d'absorbance et de PLE deviennent difficiles à superposer. La forte différence de signal entre les basses longueurs d'onde et le premier pic excitonique rend difficile l'acquisition d'un spectre non saturé aux basses longueurs d'onde avec suffisamment de signal au niveau du premier pic excitonique. Il faut alors réaliser des spectres de PLE et d'absorbance pour une solution concentrée de l'échantillon étudié et pour une solution diluée, puis recoller ces spectres pour pouvoir les superposer et les comparer. C'est ce que nous avons fait en figure 2.9 pour vérifier que l'échantillon 4 ne contenait pas de nucléation secondaire.

L'absence de nucléation secondaire est confirmée par la mesure de la taille des nanocristaux obtenus sur les images de MET (figure 2.10) . La taille mesurée est moyennée sur une centaine de nanocristaux. Pour les nanocristaux en forme de losange, leur taille est estimée par la moyenne de leurs grande et petite diagonales.

Les tailles mesurées, reportées sur la figure 2.10, sont comparées aux tailles attendues d'après la quantité de précurseurs de coques injectée sur les cœurs (voir 2.3.4.2 pour le calcul). Le graphe de la figure 2.11 permet de comparer ces tailles mesurées et théoriques. La taille mesurée pour les nanocristaux des échantillons 3 et 4 correspond à la taille attendue, ce qui confirme l'absence de nucléation secondaire pendant la croissance de la coque.

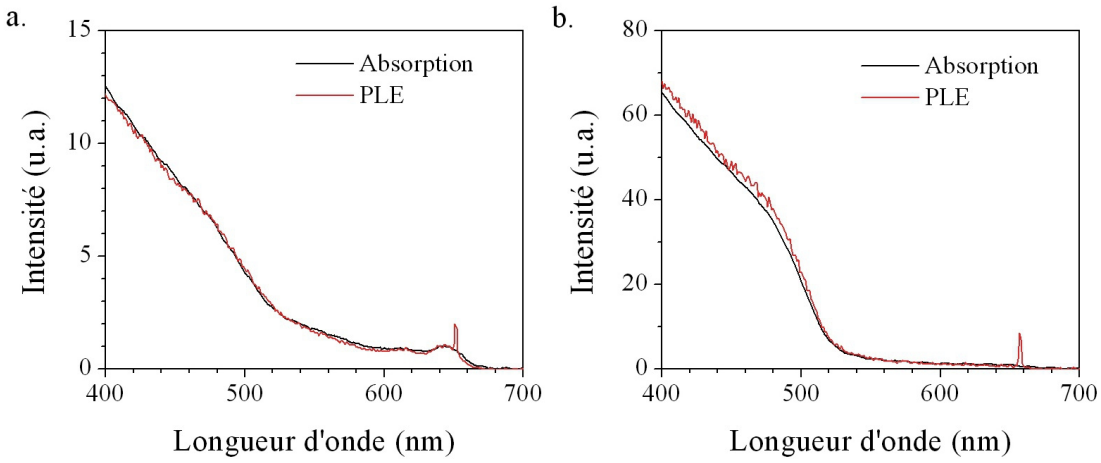

FIGURE 2.8 – Comparaison des spectres de PLE et d'absorbance pour les échantillons 2 (a.) et 3 (b.).

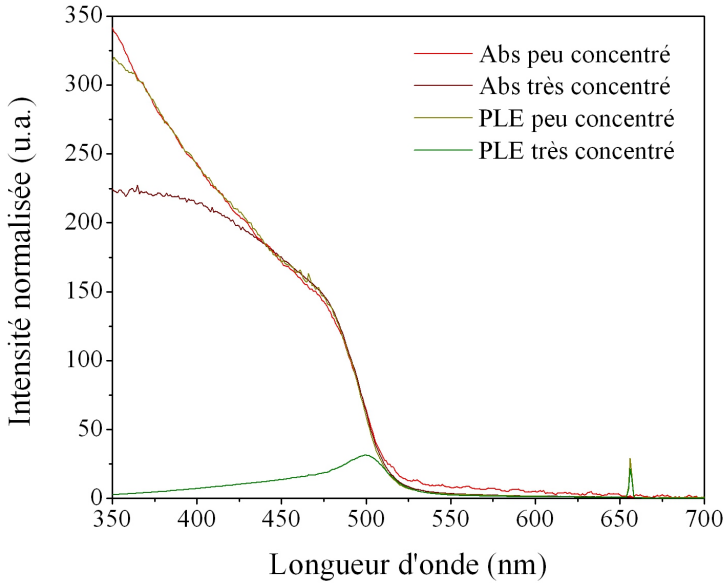

FIGURE 2.9 – Comparaison des spectres de PLE et d'absorbance pour un échantillon de nanocristaux de CdSe/CdS à coque très épaisse.

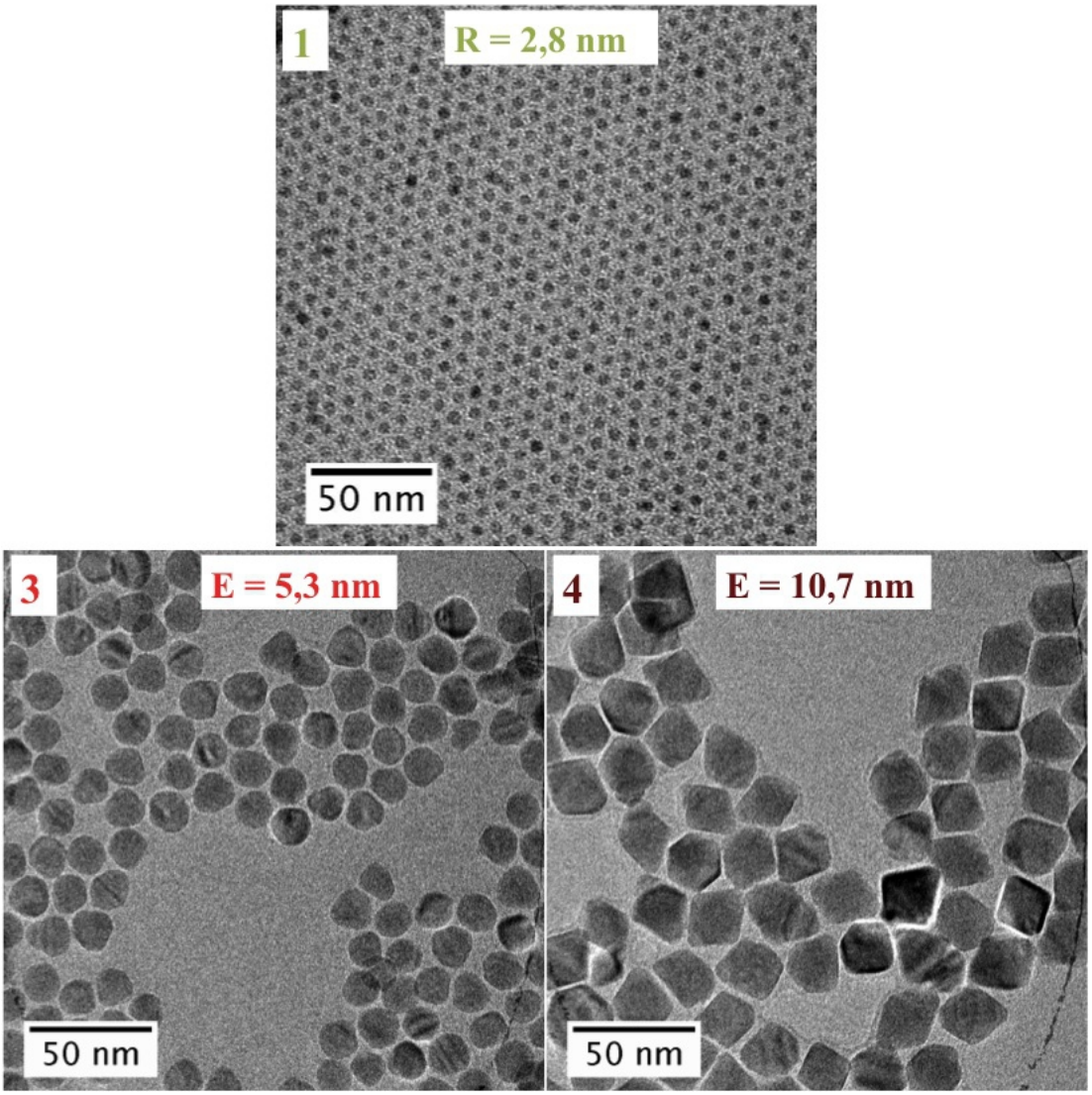

FIGURE 2.10 – Images de MET des échantillons 1 à 4. Les tailles des nanocristaux reportées sont mesurées et moyennées sur une centaine de nanocristaux. R désigne le rayon des cœurs, et E désigne l'épaisseur de coque.

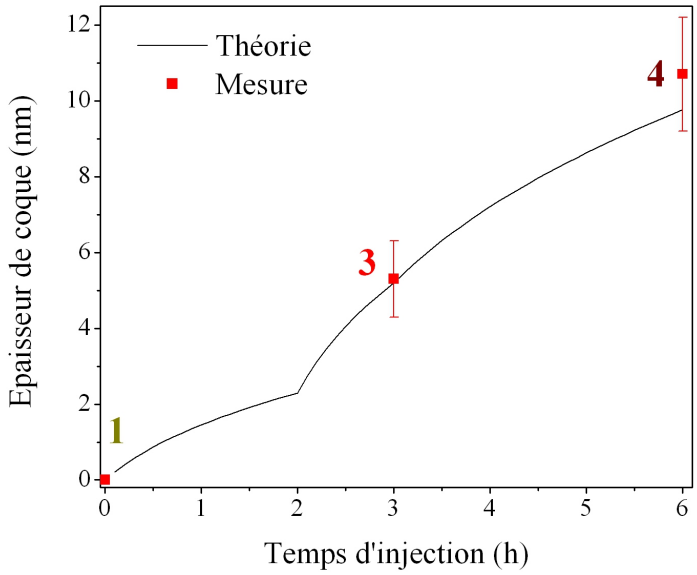

FIGURE 2.11 – Graphe représentant l'épaisseur théorique (trait plein) de la coque de CdS au cours de la synthèse et l'épaisseur mesurée sur les images de MET (points rouges).

Il est important de noter que, en fonction du fournisseur d'oleylamine, une nucléation secondaire peut être observée lorsqu'on reproduit le protocole ci-dessus. La figure 2.12 a. montre que dans ce cas la nucléation secondaire est détectée rapidement en comparant les spectres d'absorbance et de PLE. Les deux spectres ne se superposent pas aux basses longueurs d'onde lorsqu'on les normalise au premier exciton, ce qui témoigne de la présence d'une nucléation secondaire. Cette nucléation secondaire est directement visible sur les images de MET réalisées après 2 h et 3 h d'injection des précurseurs (figure 2.12 c.). Les images de MET réalisées après 4,5 h et 6 h d'injection ne permettent plus de distinguer la nucléation secondaire. Cependant, la comparaison de la taille des nanocristaux obtenus avec la taille attendue montre clairement que la coque de CdS ne s'est pas déposée comme souhaité (figure 2.12 b.). Quelque soit le prélèvement étudié, la taille des nanocristaux est inférieure à la taille attendue, mais l'écart entre la taille réelle et la taille attendue ne se creuse pas au cours de la synthèse. Il semble donc que la nucléation secondaire de CdS, après son apparition, n'évolue pas significativement en taille ni en concentration. Il serait intéressant de tester le protocole développé en remplaçant l'oleylamine par de l'octadecylamine par exemple dont le taux d'impuretés est plus faible, et de vérifier l'absence de nucléation secondaire dans ce cas. Précisons que l'oleylamine utilisée lors de la mise au point du protocole et ne générant pas de nucléation secondaire est de la marque Fluka.

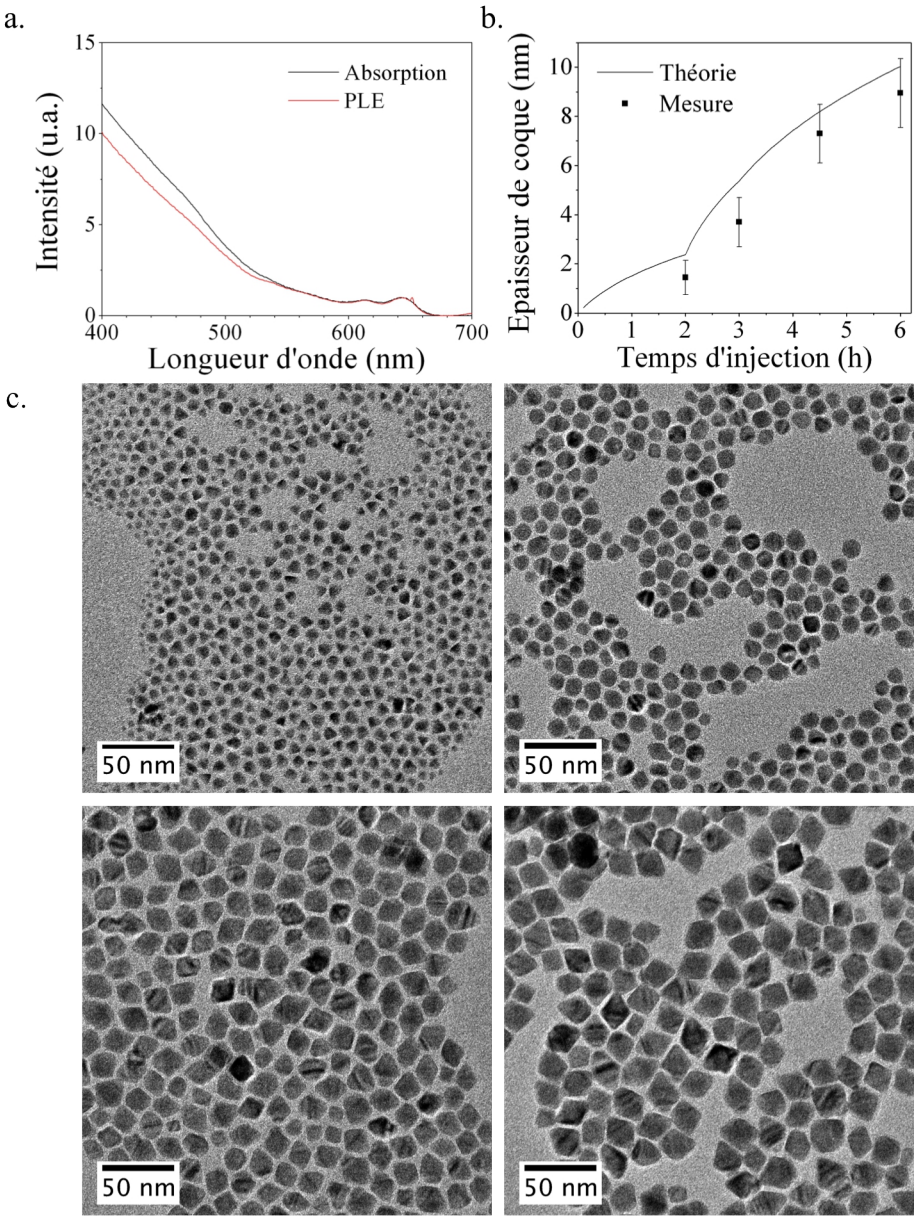

FIGURE 2.12 – Cas de la présence de nucléation secondaire. a. Comparaison des spectres d'absorbance et d'excitation après 2 h d'injection des précurseurs. b. Graphe représentant l'épaisseur théorique (trait plein) de la coque de CdS au cours de la synthèse et l'épaisseur mesurée sur les images de MET (points rouges). c. Images de MET des nanocristaux après 2 h, 3 h, 4,5 h et 6 h d'injection des précurseurs.

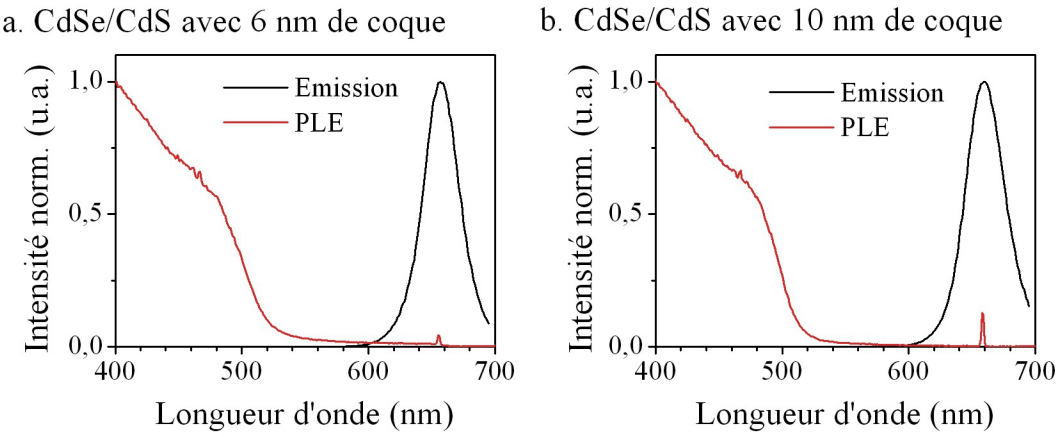

FIGURE 2.13 – Spectres d'émission et de PLE des nanocristaux de CdSe/CdS obtenus avec 6 nm d'épaisseur de coque (a.) et avec 10 nm d'épaisseur de coque (b.).

2.4.2 Propriétés des nanocristaux résultants

2.4.2.1 Propriétés morphologiques

Le protocole développé permet donc de faire croître des coques épaisses de manière contrôlée, en minimisant les nucléations secondaires. Les nanocristaux obtenus satisfont également les critères de dispersité en taille et en forme, et les critères de cristallinité.

Nous prenons ici deux exemples de nanocristaux de CdSe/CdS obtenus après purification, à coque épaisse d'environ 6 nm d'épaisseur, et à coque très épaisse d'environ 10 nm d'épaisseur. Les spectres finaux de fluorescence et de PLE de ces nanocristaux sont donnés en figure 2.13. Les pics d'émission sont symétriques et leur largeur à mi-hauteur ne dépasse pas 35 nm, ce qui témoigne d'une croissance de coque de CdS relativement homogène sur les cœurs de CdSe.

Les images de MET à faible résolution, en figure 2.14, montrent que les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse ou à coque très épaisse, obtenus par ce protocole de synthèse, présentent une dispersité en taille correcte. Cette dispersité peut encore être améliorée en effectuant une précipitation sélective sur l'échantillon permettant d'éliminer les nanocristaux les plus petits (figure 2.14).

Les nanocristaux obtenus présentent également une bonne dispersité en forme. Les nanocristaux ayant une épaisseur de coque allant jusqu'à environ 6 nm sont sphériques, mais deviennent facétés pour des coques plus épaisses. Ils apparaissent sous forme de losanges sur les images de MET. Une telle géométrie est surprenante, et nous tenterons de l'expliquer par un modèle cristallographique dans la section 2.4.4.3.

Des clichés de MET à haute résolution mettent en évidence la très bonne cristallinité des nanocristaux obtenus, quelle que soit leur épaisseur de coque (figure 2.15). Ce protocole de synthèse favorise donc une croissance épitaxiée de la coque de CdS sur les cœurs de CdSe.

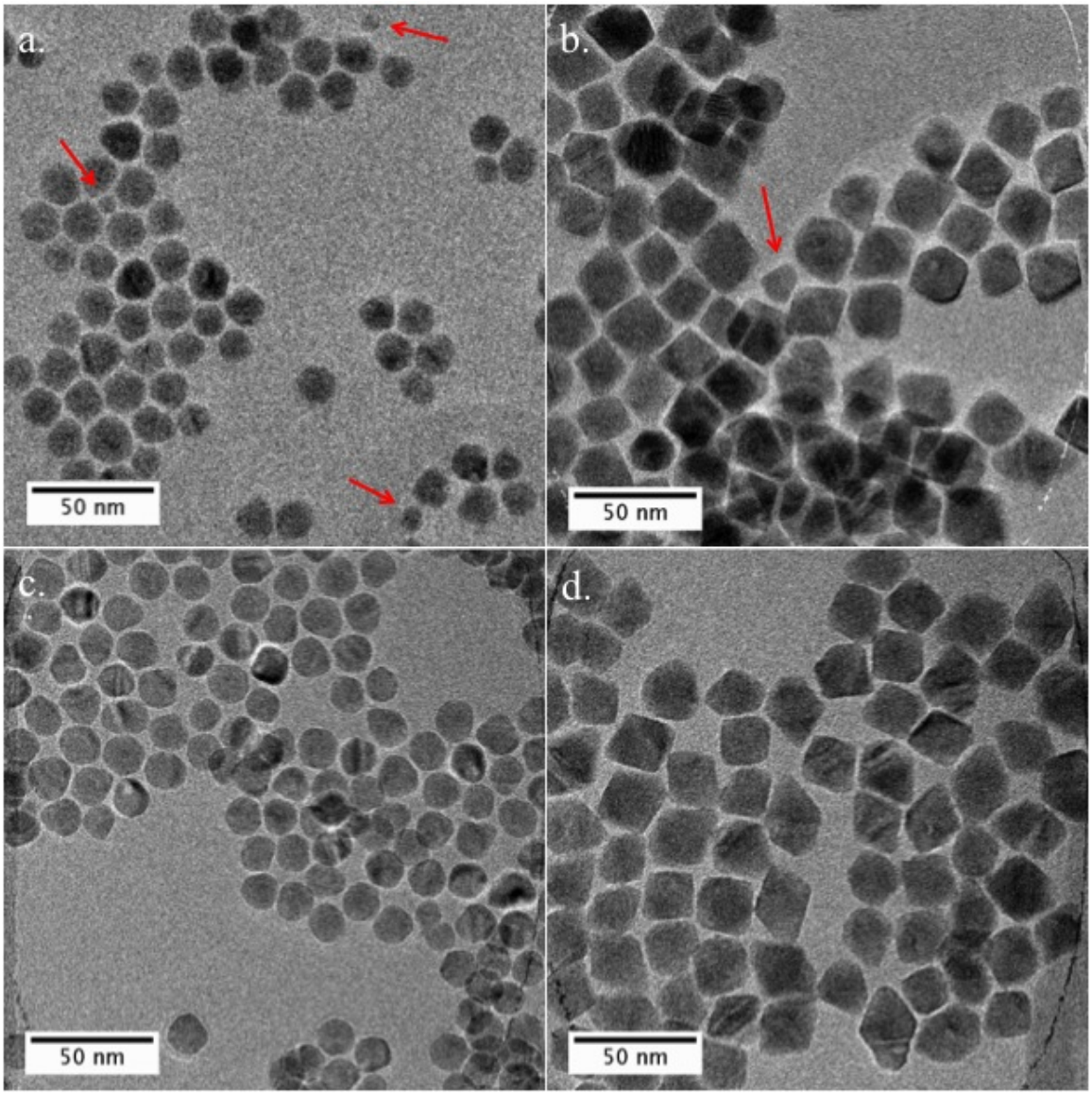

FIGURE 2.14 – Images de MET des nanocristaux obtenus de CdSe/CdS avec 6 nm d'épaisseur de coque (a.) et avec 10 nm d'épaisseur de coque (b.). c.d. Images de MET des mêmes échantillons de nanocristaux après précipitation sélective.

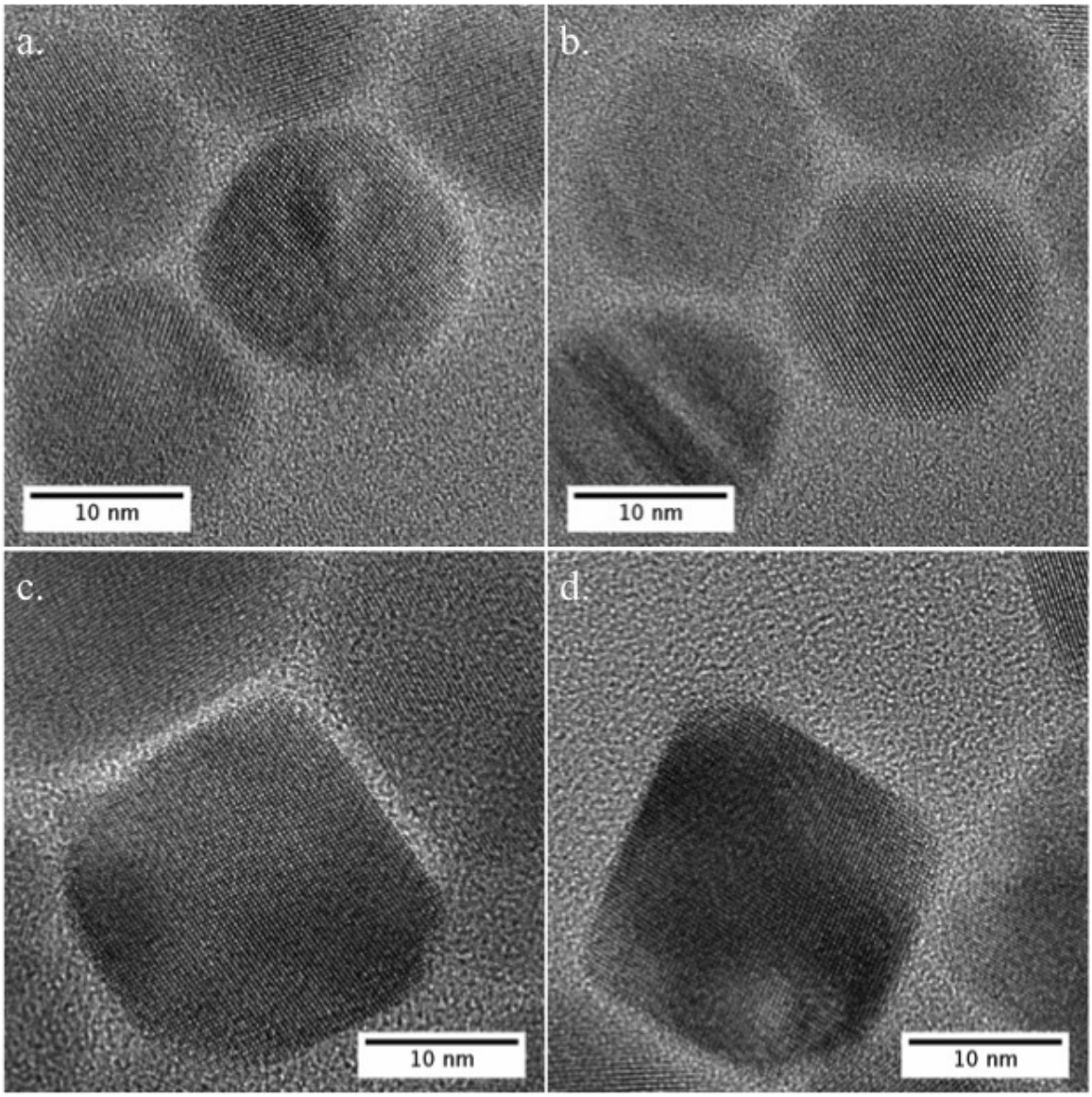

FIGURE 2.15 – Images de MET à haute résolution pour les nanocristaux de 6 nm d'épaisseur de coque (a., b.) et de 10 nm d'épaisseur de coque (c., d.)

2.4.2.2 Rendement quantique d'ensemble

Pour des épaisseurs de coque allant de 6 nm à 10 nm, les échantillons de nanocristaux ont un rendement quantique en ensemble d'environ 30 % (voir 2.2.2 pour l'estimation du rendement quantique). Un tel rendement quantique est raisonnable, mais pas optimal. Nous n'avons pas réussi à obtenir des rendements quantiques meilleurs.

Contrairement aux nanocristaux synthétisés par B. Mahler en 2008 [17], ceux-ci ne gagnent pas en rendement quantique après une exposition sous rayonnement UV pendant quelques heures.

D'autre part, nous n'avons pas déterminé l'origine de la limitation du rendement quantique. En effet, le phénomène de clignotement, à l'origine de la réduction du rendement quantique au niveau des particules individuelles (voir chapitre 4), ne semble pas être la seule cause de cette valeur de rendement quantique d'ensemble. D'une part, les nanocristaux observés à l'échelle individuelle (voir chapitre 4) présentent un clignotement d'autant plus réduit que la coque est épaisse. Or nous n'observons pas de variation notable du rendement quantique en ensemble entre les nanocristaux ayant une coque de 6 nm d'épaisseur et ceux ayant une coque de 10 nm d'épaisseur. De plus, prenons l'exemple des nanocristaux ayant une coque de 10 nm d'épaisseur. Leur observation à l'échelle individuelle montre qu'ils oscillent entre deux états émissifs, de rendement quantiques respectifs de 100 % et de 50 % (voir chapitre 4). On pourrait donc les caractériser par un rendement quantique global d'environ 75 %, valeur largement supérieure au rendement quantique d'ensemble mesuré. Ceci signifierait soit que la moitié des nanocristaux sont non-émissifs, ce qui paraît étonnant, soit qu'il y a des mécanismes non-radiatifs autres que le clignotement qui contribuent à diminuer le rendement quantique d'ensemble de ces nanocristaux. Cette dernière hypothèse paraît plus probable, surtout si l'on prend en compte le fait que l'environnement des nanocristaux est différent lorsqu'on les observe en ensemble ou individuellement. En ensemble, les nanocristaux sont en solution, tandis que lors de leur observation individuelle ils sont déposés sur une lamelle de saphir et sont au contact de l'air. Finalement, nous montrons également au chapitre 4 que les électrons ont toujours accès à la surface, même dans ces nanocristaux à coque très épaisse. L'hypothèse d'une influence de la surface ou du milieu environnant, donnant lieu à des voies de recombinaisons non-radiatives lorsque les nanocristaux sont en solution, paraît donc cohérente.

Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude du rendement quantique pour essayer de l'améliorer, peut-être en modifiant les ligands de surface des nanocristaux, ou en rajoutant une fine coque supplémentaire de ZnS de manière à isoler les porteurs de charge de la surface des nanocristaux.

2.4.3 Robustesse du protocole sur différents cœurs de CdSe

2.4.3.1 Cœurs de différentes tailles

Ce protocole de synthèse de coques épaisses ayant été développé dans le but d'étudier la réduction du clignotement dans ces nanocristaux, il était important qu'il soit

fonctionnel sur différentes tailles de cœurs. Les cœurs utilisés dans la partie précédente ont un rayon d'environ 2,5 nm. Nous avons également testé le protocole sur des cœurs de CdSe de 1 nm (synthétisés d'après le protocole de cœurs ZB-2) et de 1,5 nm (synthétisés d'après le protocole de cœurs ZB-1) de rayon.

La synthèse de coques épaisses suivant ce protocole donne des résultats similaires quelle que soit la taille des cœurs de CdSe. La figure 2.16 montre des images de MET pour des coques d'environ 6 nm d'épaisseur et des coques d'environ 10 nm d'épaisseur pour les différentes tailles de cœurs.

Les nanocristaux obtenus présentent les mêmes caractéristiques morphologiques et optiques que ceux étudiés en détail précédemment. Le protocole développé est donc adaptable à toute taille de cœur, ce qui lui confère une grande robustesse.

Nous avons mentionné en 2.4.1.2 que le système CdSe/CdS était une structure de quasi-type II à température ambiante. Les données spectroscopiques obtenues sur les nanocristaux de CdSe/CdS avec différentes tailles de cœurs confirment cette attribution. Sur la figure 2.17 a. , nous avons reporté l'évolution de la position du pic d'émission des nanocristaux de CdSe/CdS en fonction de l'épaisseur de coque déposée, pour les trois tailles de cœurs étudiées.

Quelle que soit la taille des cœurs, la longueur d'onde d'émission se décale dans le rouge au début de la croissance de la coque mais reste quasi-constante dès lors que la coque atteint environ 3 nm d'épaisseur. De plus, plus les cœurs sont petits, plus le décalage en longueur d'onde est important lorsque la coque passe de 0 à 3 nm d'épaisseur. Ces deux effets sont caractéristiques d'une structure de quasi-type II. Plus le cœur est petit, plus l'électron est confiné initialement, et plus la variation de son confinement est grande pendant la croissance de la coque. Lorsque le cœur est gros, l'électron est déjà faiblement confiné, et la croissance de la coque affecte peu son confinement. L'évolution du temps de vie de fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS en fonction de l'épaisseur de coque (figure 2.17 b.), associée aux données de la figure 2.17a., confirme une fois de plus la présence d'une structure de quasi-type II.

2.4.3.2 Cœurs de différents ligands de surface et différentes structures cristallines

Nous avons également voulu tester la robustesse de ce protocole de synthèse de coques épaisses sur différents types de cœurs. Nous utilisons pour cela deux autres types de cœurs de CdSe dont les protocoles sont donnés en 2.3.3 :

- les cœurs ZB-2, de structure zinc-blende comme les cœurs ZB-1, mais dont les ligands de surface sont différents. Les cœurs ZB-1 possèdent en surface des ligands carboxylates, qui sont des ligands faibles, tandis que les cœurs ZB-2 possèdent des ligands phosphonates qui sont des ligands plus forts.
- les cœurs W, de structure wurtzite.

De plus, nous voulions vérifier si l'utilisation de cœurs de structure wurtzite permettait de s'affranchir du phénomène de polytypisme présent dans ces nanocristaux (voir 2.4.4).

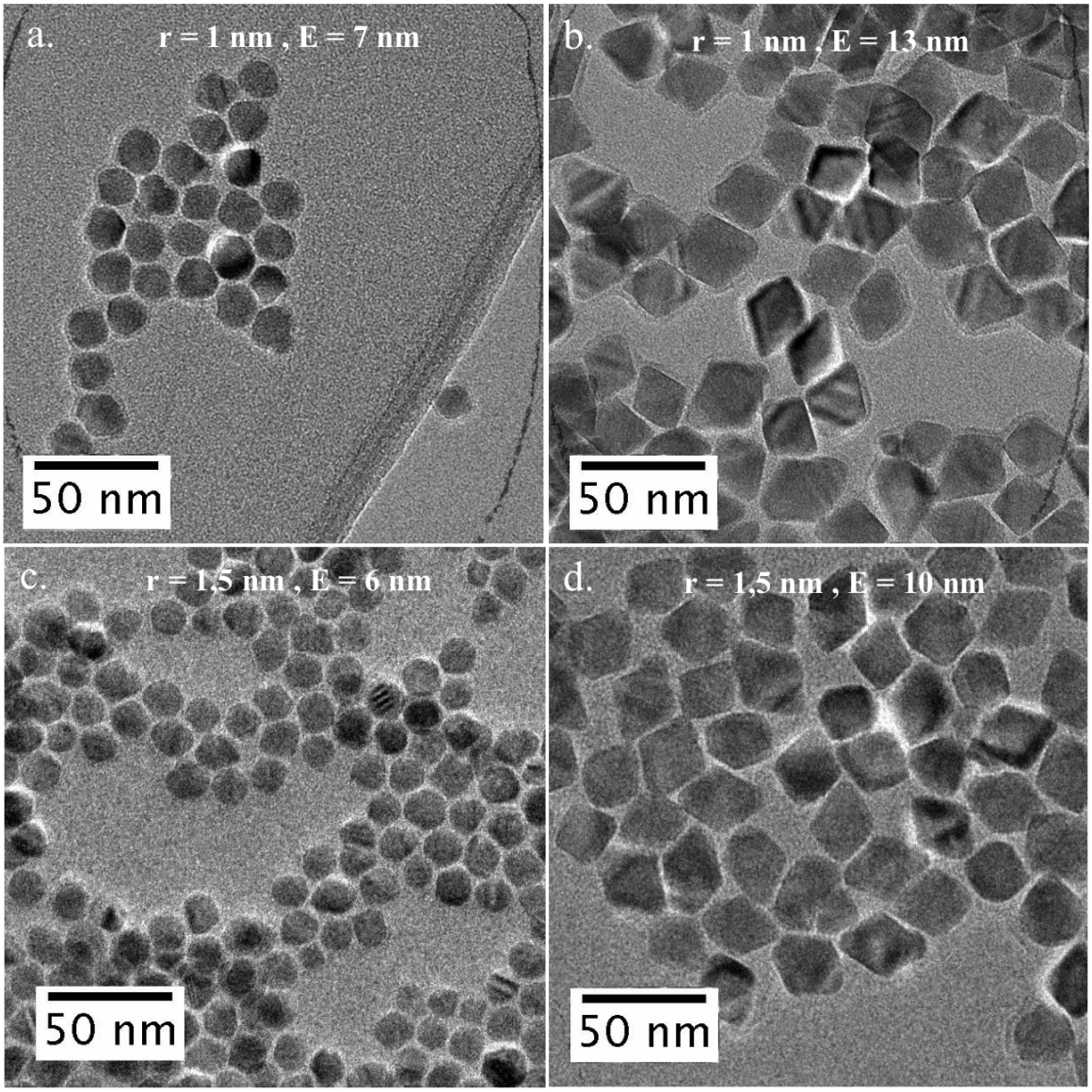

FIGURE 2.16 – Images de MET de nanocristaux de CdSe/CdS avec environ 6 nm d'épaisseur de coque (a., c.) et avec environ 10 nm d'épaisseur de coque (b.,d.) sur des cœurs de 1 nm de rayon (a.,b.) et de 1,5 nm de rayon (c.,d.). r désigne le rayon des cœurs, et E désigne d'épaisseur de coque.

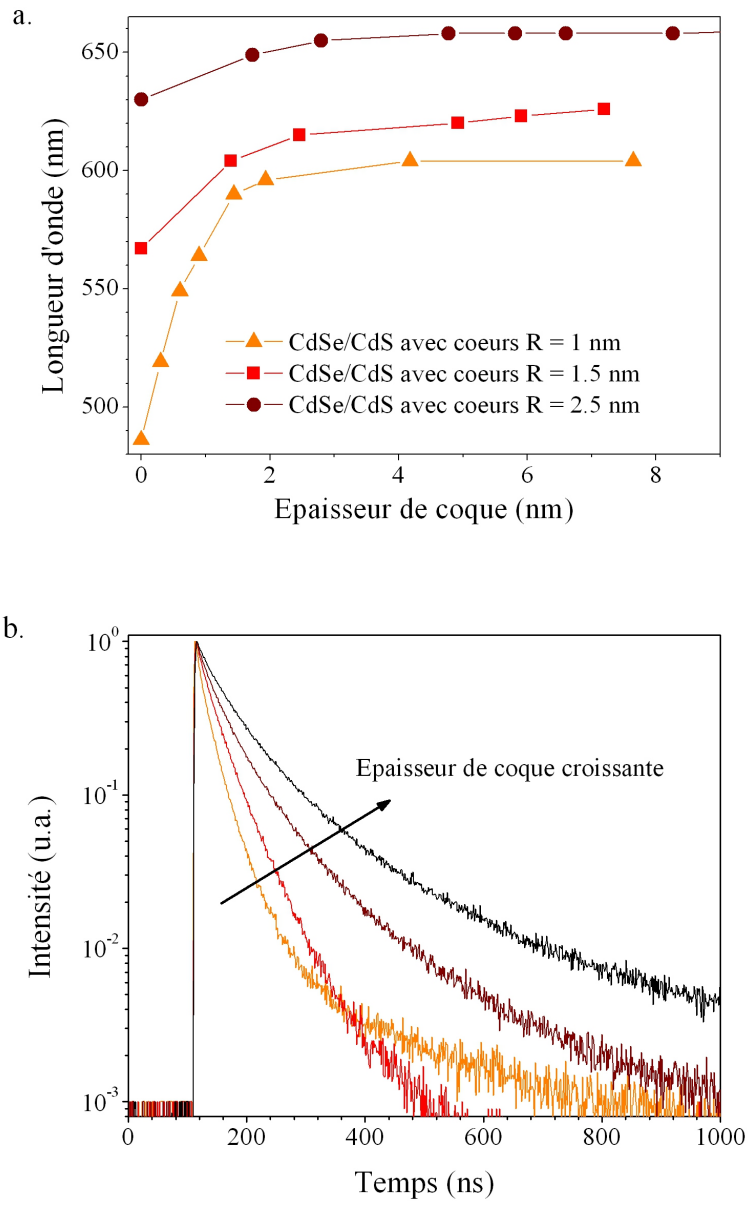

FIGURE 2.17 – a. Évolution de la longueur du maximum d'émission des nanocristaux de CdSe/CdS en fonction de l'épaisseur de coque déposée, pour différentes tailles de cœurs. b. Temps de vie de fluorescence d'un ensemble de nanocristaux de CdSe/CdS avec un cœur de 2,5 nm de rayon, en fonction de l'épaisseur de coque (2 nm, 5 nm, 7 nm et 10 nm).

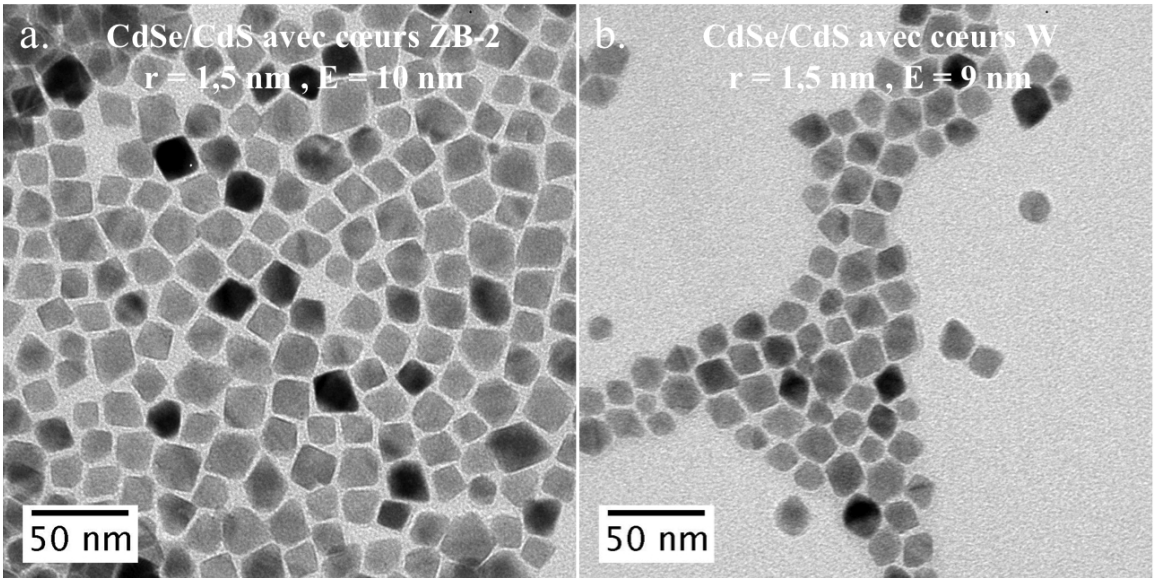

FIGURE 2.18 – Images de MET des nanocristaux de CdSe/CdS obtenus avec les cœurs ZB-2 (a.) et avec les cœurs W (b.).

En général, la morphologie des nanocristaux synthétisés dépend de la structure cristalline des cœurs et des ligands adsorbés en surface, favorisant et inhibant la croissance de certaines faces cristallines [59, 164, 153, 154]. Nous nous attendions ainsi à obtenir des nanocristaux de formes différentes en fonction des cœurs sur lesquels est déposée la coque de CdS. Ces synthèses ont été réalisées par Michel Nasilowski pendant son stage de master.

Contrairement aux cœurs ZB-1, le brut réactionnel des cœurs ZB-2 et W ne permet pas de faire croître facilement une coque de CdS. Les cœurs ZB-2 et W sont donc purifiés après leur synthèse. Le brut réactionnel des cœurs ZB-1 étant favorable à la croissance d'une coque de CdS, nous l'imitons en ajoutant quelques mg de $Cd(myristate)_2$ aux cœurs ZB-2 et W purifiés. Le protocole de synthèse des coques est ensuite appliqué à ces cœurs sans aucune autre modification.

Les nanocristaux de CdSe/CdS résultants sont, de façon surprenante, parfaitement similaires à ceux obtenus précédemment. Les images de MET de la figure 2.18 montrent que les nanocristaux ont exactement la même morphologie sphérique pour les nanocristaux ayant une coque d'environ 6 nm d'épaisseur, et en forme de losange pour ceux ayant une coque plus épaisse.

La croissance d'une coque de CdS par le protocole que nous avons développé semble donc s'effectuer de la même façon quelle que soit la nature des cœurs de CdSe utilisés. Ce protocole est donc extrêmement robuste et reproductible.

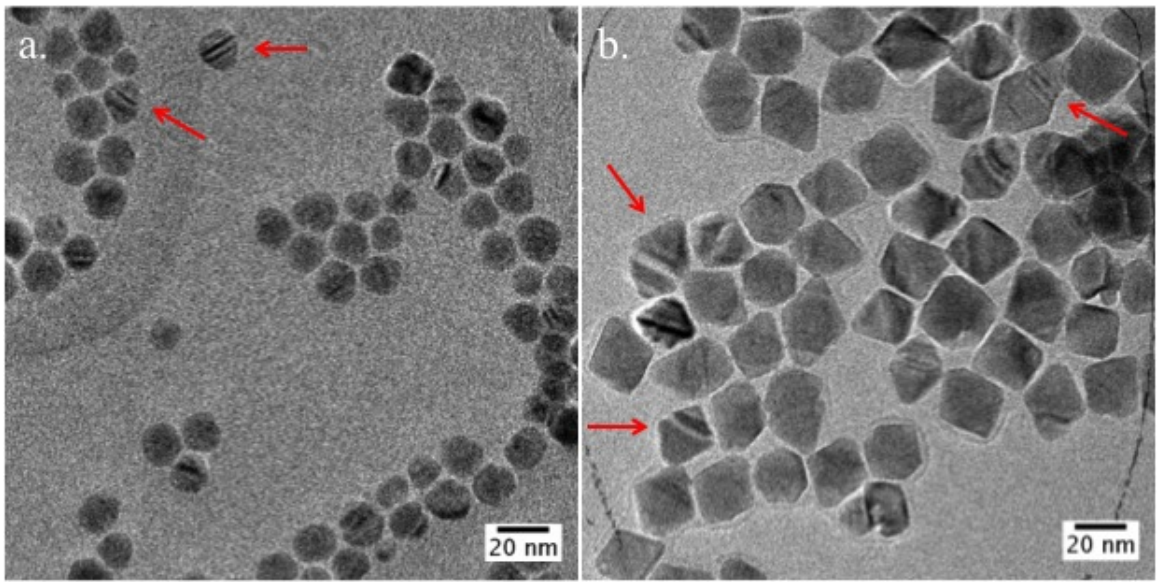

FIGURE 2.19 – Images de MET de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse où l'on peut observer du polytypisme.

2.4.4 Structure cristalline des nanocristaux obtenus

2.4.4.1 Polytypisme détecté par microcopie électronique à transmission

Nous avons évoqué au chapitre 1 la notion de polytypisme (section 1.2.2). Les structures zinc-blende et wurtzite ne diffèrent que par la périodicité de l'empilement de plans compacts suivant un axe cristallin (l'axe (111) pour la structure zinc-blende et (001) pour la structure wurtzite). La présence de défauts dans la périodicité de cet empilement induit la coexistence de domaines de structures wurtzite et zinc-blende au sein d'un même nanocristal. Les nanocristaux de CdSe/CdS que nous avons synthétisés présentent ce phénomène de polytypisme, comme on peut le voir sur les images de MET des figures 2.19 et 2.20.

Sur les images de MET à faible grossissement, les variations de contraste au sein de mêmes nanocristaux sont caractéristiques de la présence de polytypisme.

Le cliché de MET à haute résolution a été obtenu en inclinant le porte-échantillon par rapport au faisceau d'électrons. L'axe de zone observé sur cette image est $[100]_W$ pour les empilements de type wurtzite, et $\left[\bar{1}10\right]_{ZB}$ pour les empilements de type zinc-blende. On observe donc l'empilement compact des plans $(001)_{\mathrm{W}}$ ou $(111)_{\mathrm{ZB}}$. Chaque ligne perpendiculaire à l'axe $[100]_W$ correspond à une double couche atomique de Cd-S, elle-même non résolue sur cette image. L'analyse de l'empilement de ces doubles couches met en évidence la présence d'une structure de type zinc-blende au centre du nanocristal (zone b) avec un empilement de type ABCABC..., et de type wurtzite des deux côtés de cette zone centrale (zones a et c) avec un empilement de type ABAB. Ces deux zones wurtzite contiennent plus ou moins de défauts d'empilement caractéristiques

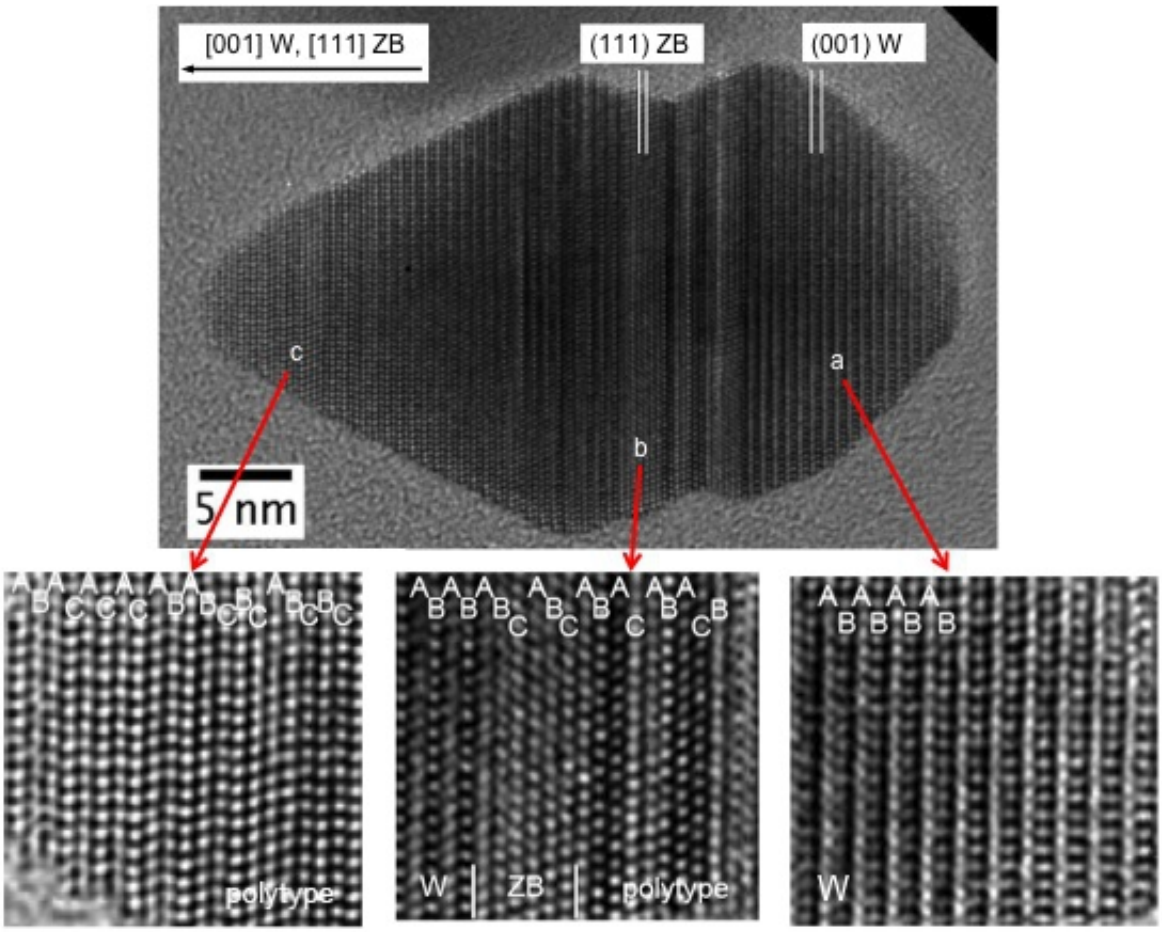

FIGURE 2.20 – Image de MET à haute résolution d'un nanocristal de CdSe/CdS à coque épaisse, obetnue en inclinant l'échantillon par rapport au faisceau d'électrons. Grossissement des zones notées a, b et c. Image obtenue par Arjen Dijksman et Patrick Bassoul.

du polytypisme [165].

Notons que nous ne nous sommes pas inquiétés de la présence de polytypisme pour l'obtention de nanocristaux non-clignotants car il a été montré précédemment que le clignotement n'en était pas affecté [43].

2.4.4.2 Polytypisme détecté par diffraction des rayons X

Nous avons ensuite utilisé la diffraction de rayons X afin de déterminer la structure cristalline des nanocristaux synthétisés. La figure 2.21 présente les diffractogrammes expérimentaux des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse pour les trois types de cœurs, ainsi que les diffractogrammes théoriques du matériau massif de CdS en structure zinc-blende et wurtzite.

Les diffractogrammes expérimentaux des nanocristaux de CdSe/CdS révèlent une structure cristalline wurtzite. Cependant, il est aussi possible de détecter sur ces diffractogrammes la présence de polytypisme, même pour les nanocristaux synthétisés à partir des cœurs W. En effet, bien que les pics communs aux structures wurtzite et zinc-blende soient fins, les pics caractéristiques de la structure wurtzite (pics 1,0,2 et 1,0,3) sont moins intenses et plus larges. D'après la formule de Scherrer (voir 2.2.5) les pics de diffraction sont d'autant plus fins que le domaine cristallin est grand. La présence de défauts d'empilement dans les nanocristaux réduit la taille des domaines de structure wurtzite et entraîne un élargissement des pics de diffraction caractéristiques de la structure wurtzite. Au contraire, les pics communs aux structures wurtzite et zinc-blende restent fins car ils ne sont pas affectés par la présence des défauts. Ces résultats sont donc en accord avec le polytypisme détecté sur les images de MET. Dans le cas des cœurs ZB-1, on peut même distinguer sur le diffractogramme une légère bosse correspondant au pic 2,0,0 de la structure zinc-blende. Il est possible que ce pic soit visible car le cœur de ces nanocristaux est de structure zinc-blende avec un diamètre de 5 nm. Dans le cas des cœurs ZB-2, le diamètre est de 3 nm seulement, peut-être trop petit pour être visible sur le diffractogramme. Les domaines de structure zinc-blende créés par les défauts d'empilement sont probablement trop petits pour entraîner la présence de pics caractéristiques.

Le fait que même les nanocristaux de CdSe/CdS synthétisés à partir de cœurs de structure wurtzite présentent du polytypisme est surprenant. Cela suggère que la croissance de la coque suivant ce protocole est intrinsèquement polytypique, quelle que soit la nature des cœurs de CdSe. Cette caractéristique de la croissance de la coque est probablement à l'origine de la grande robustesse de ce protocole.

2.4.4.3 Modèle cristallographique des nanocristaux obtenus

L'étude de la morphologie intriguante de ces nanocristaux à coque épaisse, en double-pyramide, nous a amenés à proposer un modèle cristallographique décrivant les nanocristaux. Ce modèle a été développé en collaboration avec Patrick Bassoul au laboratoire.

L'image de MET à haute résolution de la figure 2.20 ayant été obtenue en inclinant

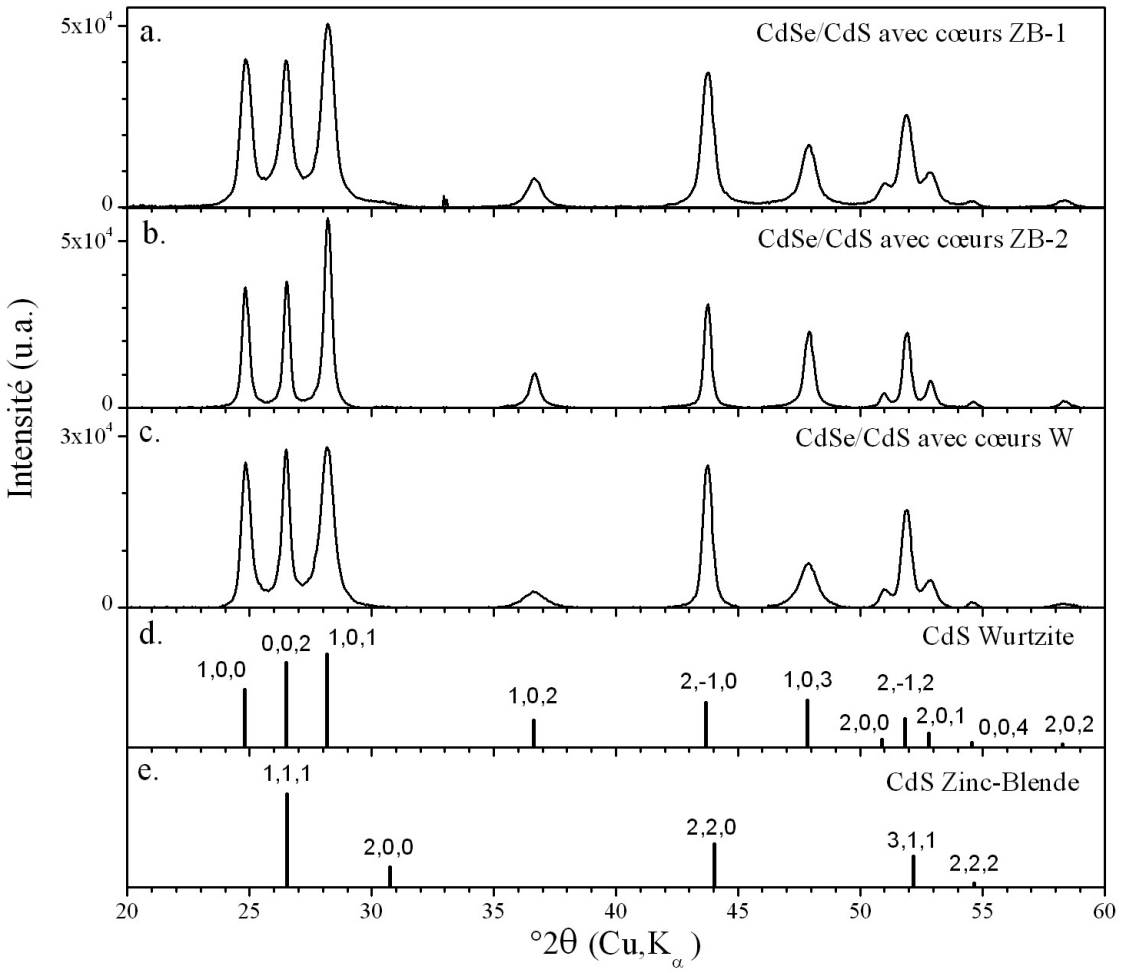

FIGURE 2.21 – a.b.c. Diffractogrammes des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse (environ 10 nm d'épaisseur) déposées sur les cœurs ZB-1, ZB-2 et W. d.e. Diffractogrammes théoriques (PDF 00-041-1049 et PDF 01-080-0019) du matériau massif de CdS en structures zinc-blende et wurtzite.

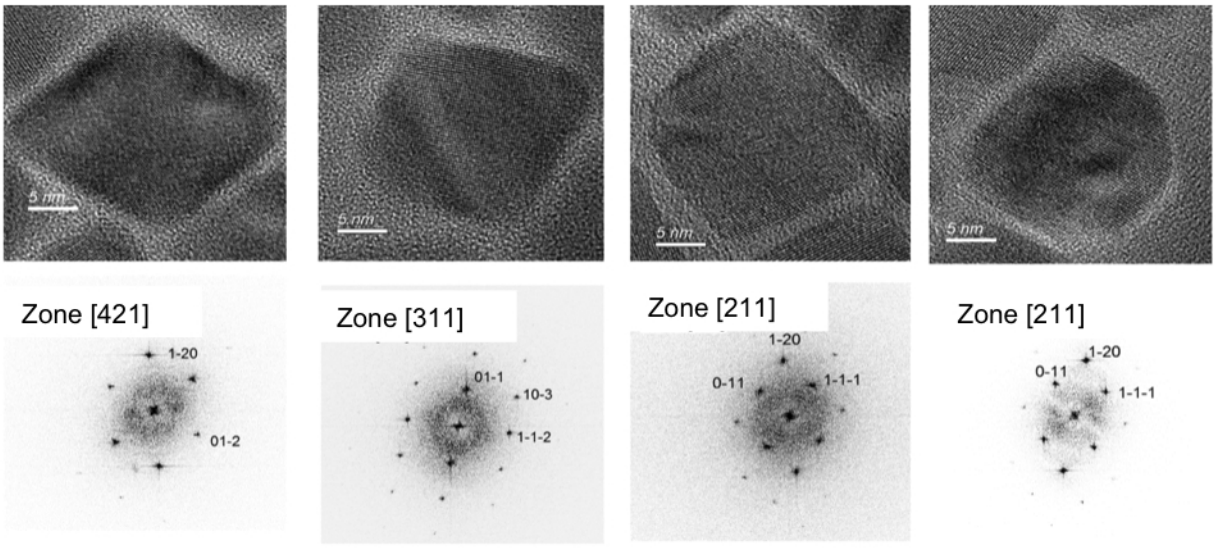

FIGURE 2.22 – Images de MET à haute résolution de nanocristaux de CdSe/CdS, et axes de zone correspondants déduits de leur transformée de Fourier.

le porte-échantillon par rapport au faisceau d'électrons, le type d'axe de zone $\langle 100 \rangle_W$ n'est pas celui qui est observé préférentiellement lorsque les nanocristaux sont déposés sur la grille de MET. Les images de MET à haute résolution de la figure 2.22 et leurs transformées de Fourier montrent que les axes de zone observés habituellement sont par exemple [211], [311] et [421].

En reportant ces axes de zone sur une projection stéréographique selon $(001)_{\mathrm{W}}$(figure 2.23 a.), on remarque qu'ils sont tous très proches de la normale à la face $\{101\}_W$.

Ceci suggère que la forme bipyramidale des nanocristaux est basée sur le système de faces équivalentes $\{101\}_W$ comme schématisé sur la figure 2.23 b. Or un tel cristal est alors pyramidal et non bipyramidal car le groupe d'orientation 6mm ne peut pas donner lieu à une bipyramide. Cependant, la présence d'une mince couche de structure zinc-blende observée sur la zone a de la figure 2.20 peut expliquer le développement de deux structures wurtzites pyramidales indépendantes de chaque côté du centre du nanocristal. Sur le modèle des faces $\{100\}_W$ et $\{001\}_W$ moins développées sont ajoutées pour faire correspondre le modèle à la morphologie des nanocristaux observés. La projection du modèle selon la face $(101)_{\mathrm{W}}$, sur la figure 2.24 , semble correspondre correctement à la forme observée des nanocristaux.

Comme évoqué précédemment, la forme des nanoparticules dépend fortement de leur mode de synthèse et du type de ligands adsorbés à leur surface [166]. Les plans atomiques $\{101\}_W$ correspondent à des couches denses de soufre ou de cadmium. Les couches denses de cadmium peuvent être stabilisées par les ligands oléates utilisés pendant la synthèse, ce qui pourrait expliquer le développement prédominant de ces faces.

Ce modèle cristallographique semble décrire correctement la morphologie bipyramidale des nanocristaux, tout en s'appuyant sur la présence de polytypisme au sein de ces

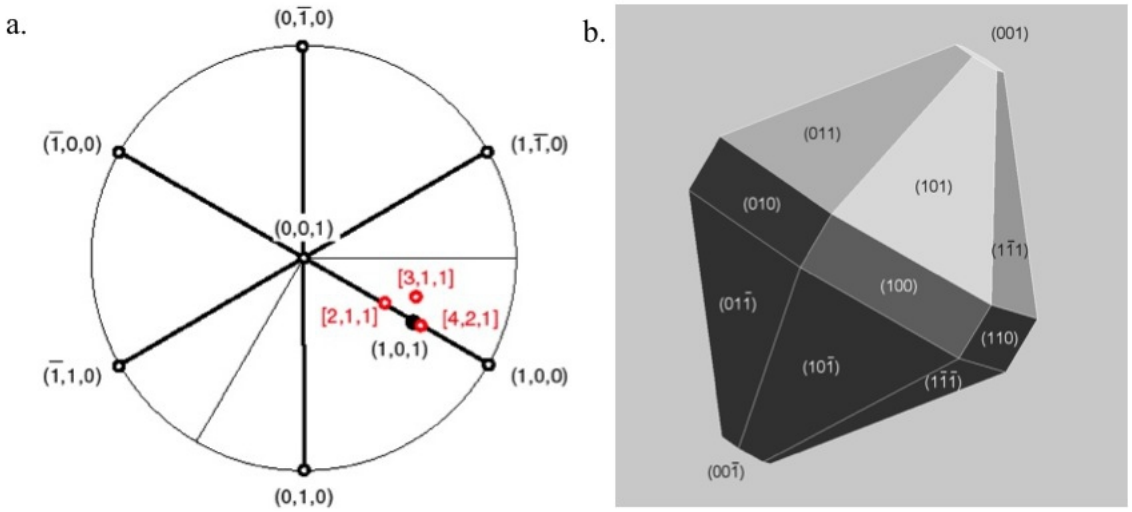

FIGURE 2.23 – a. Projection stéréographique selon $(001)_W$ sur laquelle sont reportés le pôle de la face $(101)_W$ et les axes de zone observés sur les quatre nanocristaux de la figure 2.22. Les angles entre le pôle $(101)_W$ et les axes de zone sont respectivement 2.72° pour [421], 10.15° pour [321] et 15.35° pour [211]. b. Modèle de double pyramide composée des faces équivalentes $\{101\}_W$ d'un coté et $\{10\bar{1}\}_W$ de l'autre coté. Les faces moins développées $\{100\}_W$ et $\{001\}_W$ sont ajoutées pour faire correspondre le modèle à la morphologie des nanocristaux observés.

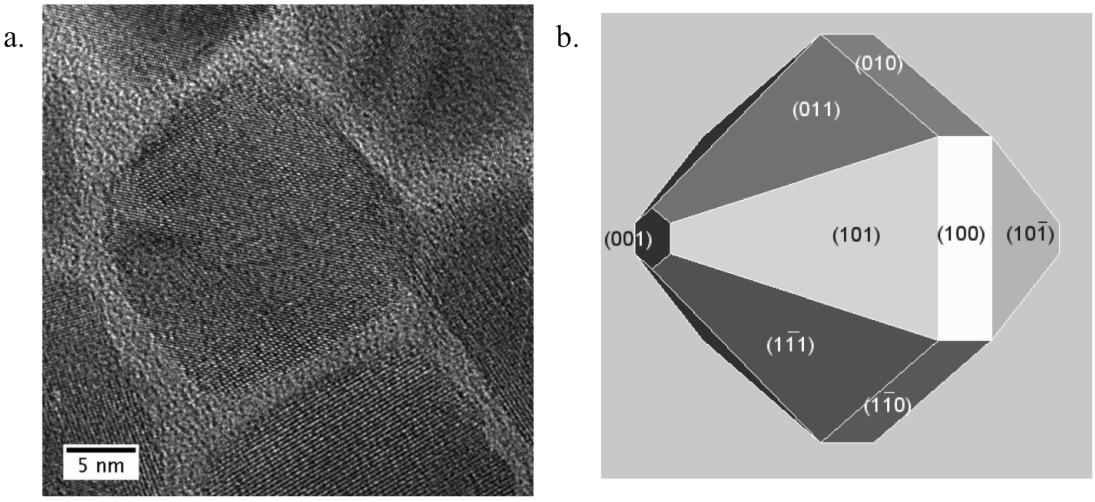

FIGURE 2.24 – Image de MET à haute résolution typiquement observée (a.) et modèle cristallographique des nanocristaux projeté selon la face $(101)_W$(b.).

nanocristaux, en accord avec les observations des sections 2.4.4.1 et 2.4.4.2.

2.4.5 Nature de l'interface cœur/coque

La nature de l'interface entre le cœur et la coque des nanocristaux a un rôle déterminant sur leurs propriétés physiques. D'une part, la présence d'une interface abrupte ou en gradient d'alliage modifie le potentiel auquel sont soumis les porteurs de charge et modifie donc leur confinement. D'autre part, nous avons vu au chapitre 1 en 1.6.3.1 qu'une structure en gradient d'alliage entraîne une forte réduction du phénomène de clignotement [19, 138]. Pour comprendre quelle est l'origine de la réduction du clignotement dans nos nanocristaux, il est important de connaître la nature de l'interface cœur/coque.

Nous avons pour cela réalisé des mesures de rétrécissement de la raie de fluorescence à 4 K (voir 2.2.6). Les résultats obtenus pour des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse (environ 6 nm d'épaisseur) ou très épaisses (environ 10 nm d'épaisseur) sont exactement similaires. La figure 2.25 montre le spectre obtenu pour les nanocristaux ayant 10 nm d'épaisseur de coque.

Nous reportons également sur cette figure le spectre de rétrécissement de la raie de fluorescence obtenu sur des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse (6 nm d'épaisseur) obtenu par l'équipe de V. Klimov [139]. Sur leur spectre (figure 2.25 b.), les répliques de phonons optiques du CdSe (LO_1 et $2LO_1$) et du CdS (LO_2 et $2LO_2$)ont la même intensité et on observe une réplique de phonons intense attribuée à un alliage de CdSeS (LO_{12}). L'interface de leurs nanocristaux est donc consituée d'un gradient d'alliage de CdSeS important, qui permet aux porteurs de charge d'être délocalisés dans tout le nanocristal. En revanche, sur notre spectre (figure 2.25 a.) les répliques de phonons optiques du CdSe (LO_1 et $2LO_1$) sont beaucoup plus intenses que celles du CdS (LO_2, et $2LO_2$ n'est même pas présente), et nous observons une réplique de phonons de CdSeS (LO_{12}) très peu intense. Nous en déduisons que la couche de CdSeS, inévitable à l'interface du cœur et de la coque, est mince dans nos nanocristaux et que les porteurs de charge sont confinés dans le cœur.

D'autre part nous observons que les répliques de phonons sur notre spectre sont légèrement décalées vers les hautes énergies par rapport au deuxième spectre. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une forte pression sur le cœur du nanocristal ($\sim$ 3 GPa) [91], qui entraine une augmentation des fréquences des phonons optiques [167]. Il est possible que dans le cas d'une interface plus abrupte entre le cœur et la coque, les contraintes à l'interface soient moins relaxées que dans le cas d'une interface douce, d'où l'existence d'une forte pression dans le nanocristal.

Ces résultats différents peuvent s'expliquer par les méthodes utilisées pour synthétiser les nanocristaux étudiés. Nous utilisons une méthode de type goutte-à-goutte tandis que l'équipe de V. Klimov utilise une méthode de type SILAR. Cette dernière durant plusieurs jours à haute température, il est probable que l'interdiffusion des anions entre le cœur et la coque y soit favorisée.

Des mesures de spectroscopie Raman sont actuellement en cours de réalisation grâce

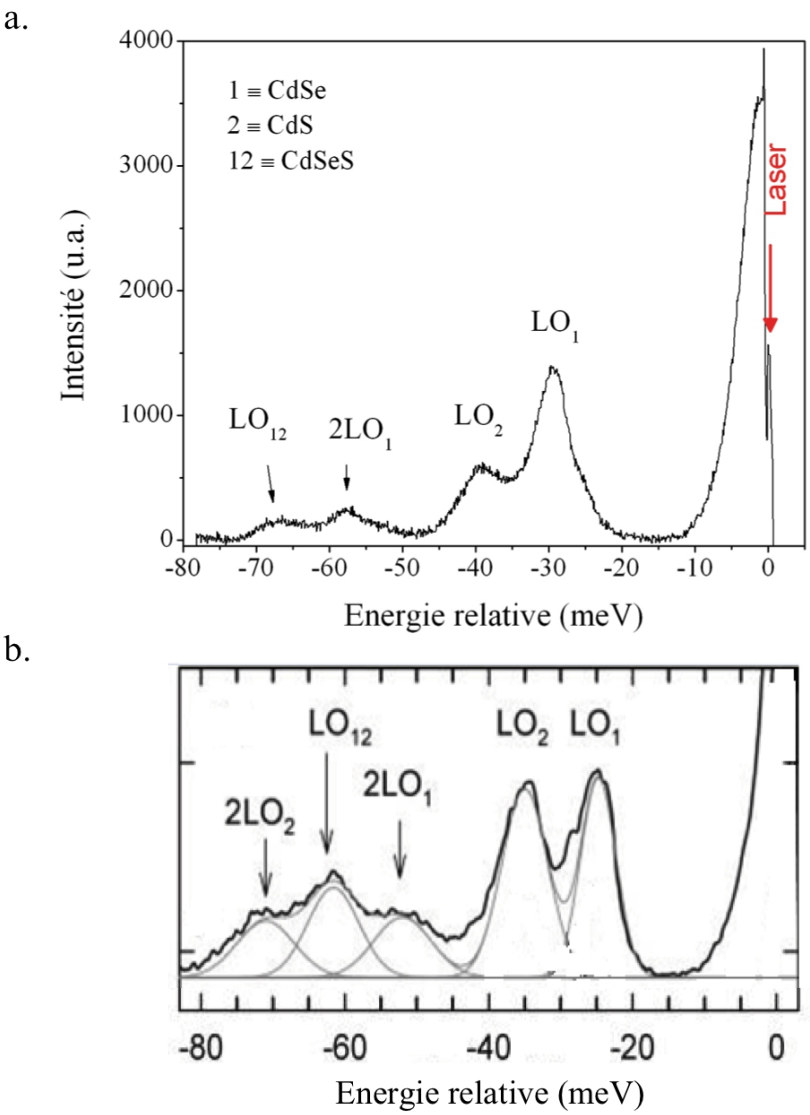

FIGURE 2.25 – a. Spectre de rétrécissement de la raie de fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS ayant 10 nm d'épaisseur de coque. b. Spectre de rétrécissement de la raie de fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS obtenus dans l'équipe de V. Klimov. Figure extraite de [139].

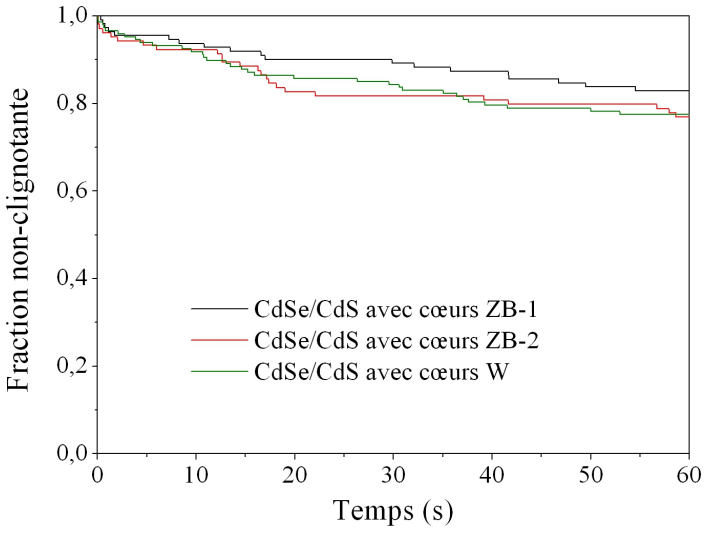

FIGURE 2.26 – Fraction de nanocristaux n'ayant pas clignoté en fonction du temps, pour des échantillons avec chaque type de cœurs et des coques d'environ 10 nm d'épaisseur.

à une collaboration avec Volodymir Dzhagan (Ukraine) afin d'obtenir des informations quantitatives sur la nature de l'interface de nos nanocristaux.

2.4.6 Statistiques de clignotement

Ce protocole de synthèse a été développé dans le but de synthétiser simplement et rapidement des nanocristaux non-clignotants. Nous vérifions que ces nanocristaux présentent effectivement un clignotement réduit par des mesures de statistiques de clignotement.

Une goutte de solution de nanocristaux dilués dans un mélange hexane : octane 9 : 1 est déposée et laissée évaporer sur une lamelle de microscope. L'observation des nanocristaux se fait à l'aide d'un microscope à épifluorescence équipé d'une caméra CCD (Roper 512b) (voir 3.1.2 pour le montage expérimental). Les nanocristaux sont excités par une lampe à mercure et leur fluorescence est collectée par un objectif de grossissement x100 (O.N. 1,4). Une zone comprenant une centaine de nanocristaux est filmée pendant 60 s à 30 Hz. Les données ainsi obtenues sont ensuite traitées grâce à un programme MatLab permettant entre autres de localiser les nanocristaux, d'extraire leurs fluctuations de fluorescence, de les binariser à l'aide d'un seuil réglable, et d'en déduire le moment de leur première extinction. Le seuil d'extinction des nanocristaux est fixé comme étant $\langle N \rangle + 2\sigma$, où $\langle N \rangle$ est la valeur moyenne du bruit de fond proche des nanocristaux et σ est sa déviation standard.

Nous mesurons ainsi la fraction de nanocristaux n'ayant pas clignoté une seule fois au cours du temps, pour les échantillons de CdSe/CdS avec chaque type de cœurs (ZB-

1, ZB-2 et W). Les résultats sont reportés sur la figure 2.26. La fraction de nanocristaux n'ayant pas clignoté au bout de 60 s est proche de 80 % pour les trois échantillons. Le protocole développé permet donc de synthétiser des nanocristaux dont le clignotement est fortement réduit.

Une étude plus détaillée du clignotement est effectuée au chapitre 4 en utilisant le montage expérimental décrit au chapitre 3.

2.5 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons développé un protocole permettant de synthétiser des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse non-clignotants de manière simple, rapide et extrêmement robuste. Ce protocole consiste en l'injection continue des précurseurs de coque par une méthode goutte-à-goutte. Cette technique de synthèse de coque épaisse, utilisée ici pour le système CdSe/CdS, pourrait être étendue à d'autres matériaux.

Nous pouvons ainsi faire croître des coques de CdS ayant jusqu'à 10 nm d'épaisseur sur tout type de cœurs de CdSe. Le protocole est utilisable sans modification sur des cœurs de taille variable, de structure zinc-blende ou wurtzite, et recouverts de ligands plus ou moins forts. Dans tous les cas, les nanocristaux obtenus sont sphériques pour des coques allant jusqu'à 6 nm d'épaisseur puis deviennent facétés et prennent une forme bipyramidale. La structure cristalline est wurtzite, avec un polytypisme zinc-blende notable. Il semble que la croissance de la coque est intrinsèquement polytypique, ce qui est probablement à l'origine de son importante versatilité par rapport au type de cœurs utilisés.

Nous avons donc utilisé ce protocole pour synthétiser des nanocristaux de CdSe/CdS de taille de cœur et d'épaisseur de coque variables, dans le but d'étudier précisément la réduction du phénomène de clignotement dans ces structures.

Chapitre 3

Montages expérimentaux de caractérisations physiques des nanocristaux

L'étude de la réduction du clignotement dans les nanocristaux synthétisés selon le protocole du chapitre 2 a été réalisée à l'aide de plusieurs montages expérimentaux. Un montage permettant de caractériser des ensembles de nanocristaux était initialement présent au laboratoire. Cependant, comme nous l'avons mentionné au chapitre 1 (1.4.2.1), un tel système ne permet pas d'observer le phénomène de clignotement, invisible à l'échelle macroscopique, ni d'obtenir des informations quantitatives précises sur certains paramètres photophysiques étudiés. Nous avons donc développé un montage expérimental permettant d'observer et caractériser les nanocristaux à l'échelle individuelle, en fonction de la température.

3.1 Système d'imagerie pour l'étude de nanocristaux individuels

3.1.1 Préparation de l'échantillon

Afin de pouvoir réaliser des mesures à l'échelle individuelle, les nanocristaux en solution dans l'hexane sont dilués dans un mélange hexane : octane (9 : 1) jusqu'à obtenir une concentration de l'ordre de la nanomole. Une goutte de cette solution est déposée sur une lamelle de microscope et laissée à sécher. La distance moyenne entre les nanocristaux est alors de quelques micromètres.

Notons qu'il est préférable d'utiliser des lamelles nettoyées par plasma pour en limiter l'autofluorescence.

FIGURE 3.1 – Observation simultanée d'un grand nombre de nanocristaux individuels de CdSe/CdS à l'aide du système d'imagerie plein champ à épifluorescence . Image d'environ 100 µm x 100 µm.

3.1.2 Imagerie à épifluorescence

Le système d'imagerie utilisé est constitué d'un microscope à épifluorescence inversé (Olympus IX71), équipé d'une lampe à mercure et de filtres adaptés permettant d'exciter les nanocristaux. Ces derniers peuvent être observés directement à l'oculaire, ou imagés sur une caméra CCD (*Charge Coupled Device*) (Roper 512b) en sortie du microscope.

L'ensemble des filtres utilisés pour l'observation des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse est constitué d'un filtre passe-bas 550 nm à l'excitation, un miroir dichroïque passe-haut 565 nm et un filtre passe-haut 590 nm à l'émission. La puissance reçue au niveau de l'échantillon est alors d'environ 20 W/cm^2. Des densités neutres supplémentaires peuvent être ajoutées afin de régler le régime d'excitation des nanocristaux (voir 3.2.1.2).

La fluorescence des nanocristaux est collectée avec un objectif x 100 à huile (O.N. 1,4) ou x 60 à air (O.N. 0,7).

La caméra CCD permet d'enregistrer des films avec une fréquence d'acquisition de 30 Hz maximum, afin de suivre l'évolution de l'intensité émise par les nanocristaux sous excitation continue. Les données sont traitées avec un programme MatLab, permettant entre autres d'effectuer des statistiques de clignotement (voir 2.4.6), de sélectionner sur l'image les nanocristaux à étudier et de mesurer leur intensité émise au cours du temps.

À l'aide de ce système d'imagerie il est possible d'observer simultanément l'intensité émise par un grand nombre de nanocristaux individuels, comme le montre la figure 3.1. Ce montage a été utilisé notamment pour les statistiques de clignotement présentées en 2.4.6, ainsi que pour les mesures d'intensité en fonction de la température rapportées

en 4.2.3.

3.1.3 Imagerie confocale

3.1.3.1 Principe

La microscopie confocale repose sur l'illumination et la détection d'un même volume de taille réduite. Un faisceau laser est fortement focalisé sur un faible volume limité par la diffraction, appelé volume confocal, à l'aide d'un objectif de grande ouverture numérique. La luminescence de l'échantillon est collectée avec le même objectif. Un trou confocal (appelé aussi sténopé ou *pinhole*) est placé dans un plan focal conjugué du plan focal de l'objectif afin de ne laisser passer vers le détecteur que le signal provenant du volume confocal. L'image confocale est ensuite obtenue par le déplacement du point de focalisation du faisceau d'excitation sur l'échantillon dans les directions transverses X et Y. Cette méthode de microscopie permet de réaliser des images de très faible profondeur de champ (de l'ordre du micromètre).

Dans le cas de l'étude des nanocristaux semi-conducteurs, l'image confocale permet de repérer la position des nanocristaux individuels sur la lamelle de microscope. Le positionnement du point de focalisation du faisceau laser sur un nanocristal individuel permet ensuite de collecter et d'étudier l'émission de fluorescence de ce nanocristal.

3.1.3.2 Schéma global

Le système d'imagerie confocale que nous avons utilisé est le Microtime 200 développé par Picoquant, auquel nous avons apporté quelques modifications. Sa structure globale est représentée figure 3.2.

Le balayage en XY de l'échantillon s'effectue par le déplacement de l'objectif à l'aide d'un scanner piézoélectrique sur lequel est fixé l'objectif. L'aire maximale de balayage du scanner piézoélectrique est de 80 µm x 80 µm.

Nous avons également ajouté un scanner piézoélectrique permettant de déplacer l'objectif en Z, afin de pouvoir focaliser précisément le faisceau laser excitateur sur le nanocristal étudié.

3.1.3.3 Excitation impulsionnelle

L'excitation laser pulsée est réalisée par une diode laser émettant à 402 nm (Picoquant, LDH-D-C-405). Le taux de répétition des impulsions peut être ajusté de 40 MHz à 31,25 kHz. Il est préférable de régler la puissance d'alimentation du laser juste au-dessus du seuil d'émission laser afin de conserver un pulse laser étroit et symétrique (de l'ordre de 50 ps d'après les données constructeur). L'intensité émise par le laser peut ensuite être précisément ajustée à l'aide d'un rideau contrôlé par une vis micrométrique, qui coupe mécaniquement une partie du faisceau laser.

Une lame séparatrice (notée LS1 sur le schéma de la figure 3.2) est placée sur le trajet optique du faisceau laser avant le miroir dichroïque (MD) afin d'en envoyer une partie

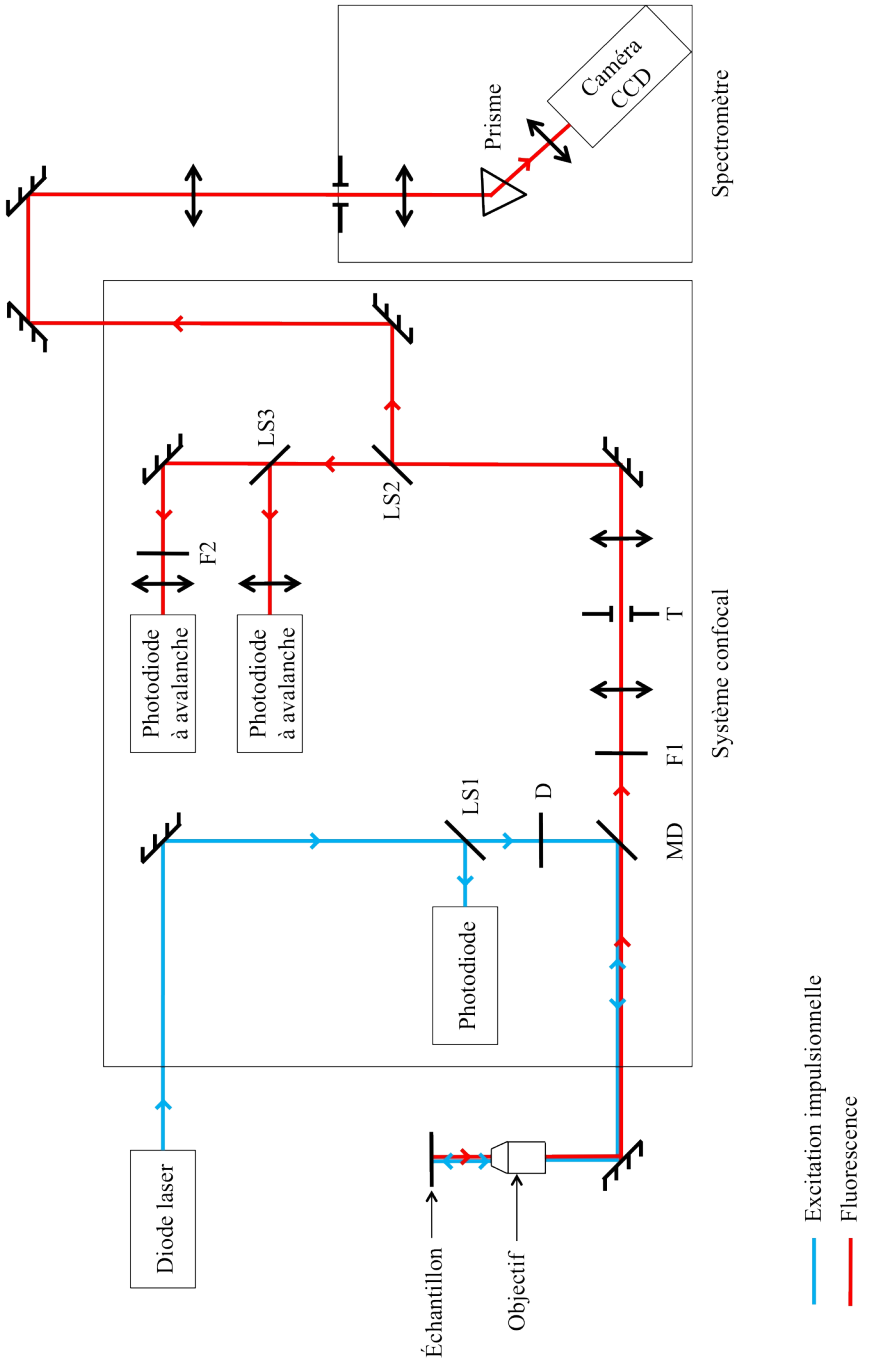

FIGURE 3.2 – Représentation schématique du système d'imagerie confocale pour l'observation de nanocristaux individuels.

vers une photodiode. Cette photodiode mesure l'intensité du faisceau laser excitateur, rapportée par le logiciel d'utilisation du système, en unités arbitraires. Nous avons rajouté une densité neutre (D) sur le trajet du faisceau laser avant MD afin de réduire d'un ordre de grandeur l'intensité envoyée sur l'échantillon. Nous avons alors mesuré la puissance du faisceau laser arrivant sur l'échantillon et l'avons reliée à l'intensité indiquée en unités arbitraires :

$$P(\mu W) = 0,0012 \times I(u.a.). \tag{3.1}$$

Cette relation est valable quelque soit le taux de répétition du laser utilisé. En considérant que la section efficace du faisceau laser sur l'échantillon est donnée par l'aire de la tâche d'Airy à mi-hauteur, la densité de puissance arrivant sur les nanocristaux est donnée par :

$$P(W.cm^{-2}) = 2,4 \times I(u.a.). \tag{3.2}$$

3.1.3.4 Système optique

Le faisceau laser excitateur est envoyé vers le microscope où se trouve l'échantillon à l'aide du miroir dichroïque MD, qui coupe le faisceau laser à son retour et transmet le signal de fluorescence des nanocristaux. Le filtre F1 (passe-haut 590 nm pour les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse) améliore la sélection spectrale du signal transmis et supprime les résidus de faisceau laser. Le signal de fluorescence est ensuite focalisé sur le trou confocal afin d'éliminer les photons provenant de plans hors-foyer. Le trou confocal (T) de 75 µm s'est avéré être le meilleur compromis lors de l'utilisation des objectifs x 100 à huile (O.N. 1,4) et x 60 (O.N. 0,7). La lame séparatrice LS2 est amovible et permet d'envoyer une partie seulement du signal ou sa totalité vers les détecteurs. L'autre partie du signal est envoyée vers le spectromètre (décrit en 3.2.3). La lame séparatrice LS3 permet de séparer le signal de fluorescence en deux parties égales qui sont ensuite envoyées vers les deux détecteurs.

Les deux détecteurs sont des photodiodes à avalanche avec des surfaces actives respectives de 50 µm et 100 µm (MPD, PDM series), et dont la résolution temporelle est de 50 ps. Ces photodiodes ont un temps mort de 80 ns. Un filtre passe-bas 750 nm (F2) est ajouté devant l'une des photodiodes afin d'éviter le phénomène de diaphonie optique (*cross-talk)* [168] gênant pour les mesures d'auto-corrélation de l'intensité de luminescence (voir 3.2.2.3).

Nous avons évalué l'efficacité de collection du système, par une méthode similaire à celle décrite en [169], comme étant d'environ 0,2 % avec l'objectif x 60 (O.N. 0,7).

3.1.3.5 Acquisition

Les photodiodes sont reliées à une carte compteur qui permet de réaliser des images de l'échantillon (figure 3.3) et de visualiser en temps réel le signal de fluorescence détecté par les photodiodes.

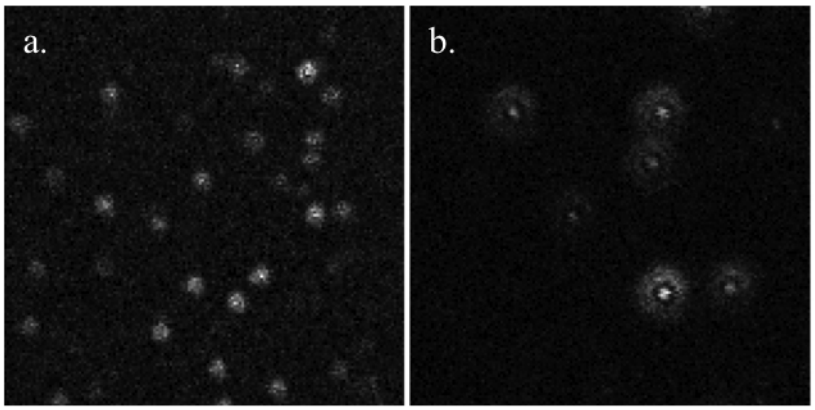

FIGURE 3.3 – Images de microscopie confocale de nanocristaux individuels de CdSe/CdS. a. Image de 40 µm x 40 µm. b. Image de 17 µm x 17 µm. Les deux images sont réalisées avec l'objectif x 60 (O.N. 0,7).

Les anneaux observés sur les images de la figure 3.3 sont plus larges que les anneaux de la tache d'Airy du nanocristal, et sont dus aux aberrations optiques du système.

La carte compteur (Picoquant, Hydraharp 400) permet une acquisition des données en mode « *Time-Tagged-Time-Resolved* » (TTTR). Chaque photon détecté par les photodiodes est accompagné des informations suivantes : son temps d'arrivée absolu, son temps d'arrivée relatif au pulse laser le précédent, et la photodiode sur laquelle il est arrivé. La carte d'acquisition possède 4096 canaux de durée ajustable entre 8 ps et 512 ps.

Un tel système permet de mesurer à la fois l'intensité émise en temps réel par un nanocristal, la courbe de déclin de la photoluminescence du nanocristal, et l'autocorrélation de son intensité.

3.2 Outils de caratérisation de nanocristaux individuels

3.2.1 Conditions d'observation des nanocristaux

3.2.1.1 Section efficace d'absorption des nanocristaux

La section efficace d'absorption est une donnée importante lors de l'étude de nanocristaux individuels car elle reflète la probabilité pour un nanocristal d'absorber un photon incident. Nous verrons dans la section suivante comment quantifier la quantité de photons absorbés par un nanocristal en fonction de la puissance d'excitation.

Nous estimons la section efficace d'absorption des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse loin des transitions excitoniques à l'aide d'un simple modèle de diffusion de la lumière par des petites particules absorbant la lumière, comme rapporté par C. A. Leatherdale *et al.* [159]. Le rapport du volume total sur le volume du cœur de

nos nanocristaux étant de l'ordre de la centaine, nous considérons pour le calcul que nos nanocristaux sont simplement constitués de CdS. Par analogie avec les résultats rapportés dans [159], et en utilisant les valeurs du CdS répertoriées dans [45], nous établissons que la section efficace d'absorption de nos nanocristaux à 402 nm dans l'air est reliée à leur taille par la relation :

$$\sigma(402\,nm) = 1,8.10^5 \times a^3\,cm^2, \tag{3.3}$$

où a est le rayon des nanocristaux en cm. À titre d'exemple, les nanocristaux de CdSe/CdS ayant 10 nm d'épaisseur de coque ont une section efficace d'absorption de l'ordre de $3,6.10^{-13}\,cm^2$.

La section efficace des nanocristaux peut être déterminée expérimentalement à l'aide du spectre d'absorbance de la solution des nanocristaux. L'absorbance A d'une solution est donnée par la loi de Beer-Lambert (en chimie) :

$$A = -log_{10}(\frac{I}{I_0}) = \varepsilon.l.c, \tag{3.4}$$

où I_0 est l'intensité incidente arrivant sur la solution, I est l'intensité transmise par la solution, ε est le coefficient d'extinction molaire, l est la longueur du trajet optique dans la solution, et c est la concentration molaire de la solution. L'absorbance est alternativement définie de la façon suivante (en physique) :

$$A' = -ln(\frac{I}{I_0}) = \sigma.l.N, \tag{3.5}$$

où σ est la section efficace d'absorption des particules en solution, et N est le nombre de particules par unité de volume. Ces deux définitions de l'absorbance permettent d'établir la relation entre l'absorbance et la section efficace d'absorption des particules :

$$\sigma = \frac{A}{l.c}\frac{2302}{\aleph_A}\,cm^2, \tag{3.6}$$

où $\aleph_A$ désigne la constante d'Avogadro.

Nous avons comparé les valeurs de section efficace d'absorption obtenues expérimentalement et théoriquement pour différentes tailles de nanocristaux. Nous mesurons un écart de 20 % entre les valeurs théoriques et expérimentales. La valeur expérimentale dépend de la concentration des nanocristaux, qu'il nous est difficile d'estimer précisément. Nous utiliserons donc par la suite la valeur théorique de la section efficace d'absorption.

3.2.1.2 Régime d'excitation des nanocristaux

Lors de l'étude de nanocristaux individuels, l'interprétation des données spectroscopiques requiert la connaissance du régime d'excitation auquel sont soumis les nanocristaux. Le régime d'excitation des nanocristaux est déterminé en estimant le nombre de paires électron-trou créées dans un nanocristal.

En régime impulsionnel, le nombre moyen ν d'excitons créés dans un nanocristal à chaque pulse laser est donné par la relation [170] :

$$\nu = \frac{P}{A}\sigma\frac{\lambda}{hc}\frac{1}{f}, \tag{3.7}$$

où

- P est la puissance du faisceau laser arrivant sur l'échantillon (en W),
- A est la section efficace du faisceau laser sur l'échantillon (en cm^2), correspondant à la largeur à mi-hauteur de la tache d'Airy du faisceau laser,
- σ est la section efficace d'absorption du nanocristal à la longueur d'onde λ (en cm^2),
- λ est la longueur d'onde du laser excitateur (en m),
- h est la constante de Planck (en J.s),
- c est la vitesse de la lumière dans le vide (en $m.s^{-1}$),
- f est la fréquence du laser (en Hz).

À partir de ce nombre moyen ν d'excitons créés dans un nanocristal par impulsion laser, la probabilité de créer k excitons dans le nanocristal par impulsion laser est donnée par une loi de Poisson de paramètre ν :

$$P(N = k) = \frac{e^{-\nu}\nu^k}{k!}. \tag{3.8}$$

En conséquence de ce comportement en loi de Poisson, il est nécessaire de se placer dans un régime d'excitation pour lequel $\nu \ll 1$ si l'on souhaite créer au maximum un exciton par impulsion et être ainsi en régime monoexcitonique.

En régime continu, on parle de temps moyen $\langle T \rangle$ entre deux absorptions de photons successives, donné par la relation :

$$\langle T \rangle = \frac{A}{P}\frac{1}{\sigma}\frac{hc}{\lambda}. \tag{3.9}$$

La quantification du régime d'excitation est alors moins précise, étant donné que sous excitation continue le délai d'arrivée entre deux photons successifs n'est pas contrôlé de façon déterministe comme sous excitation impulsionnelle.

3.2.2 Analyse temporelle

3.2.2.1 Mesure de l'intensité de photoluminescence

La mesure par la carte d'acquisition du temps de détection absolu de chaque photon reçu par les photodiodes donne accès à l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence. La représentation de la trace d'intensité d'un nanocristal, c'est-à-dire l'évolution de son intensité en fonction du temps (figure 3.4), requiert le choix d'un temps d'échantillonnage.

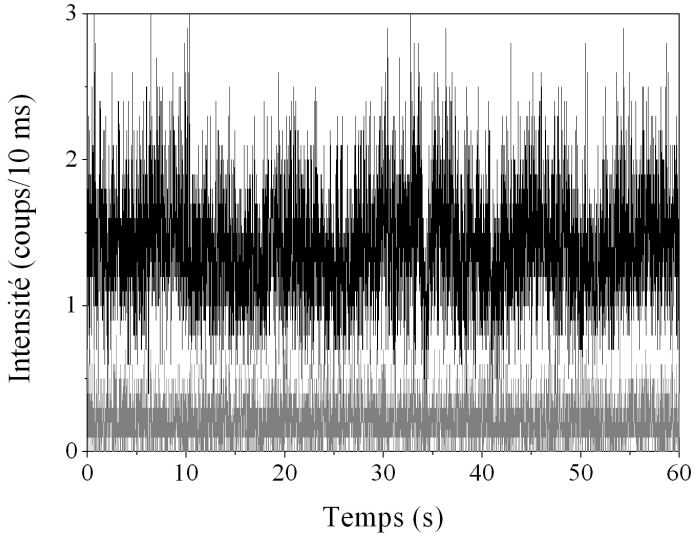

FIGURE 3.4 – Traces d'intensité d'un nanocristal (en noir) et du bruit de fond (en gris) obtenues avec un temps d'échantillonnage de 10 ms. La mesure est réalisée avec l'objectif x 60 (O.N. 0,7).

3.2.2.2 Mesure du déclin de l'intensité de photoluminescence

La carte d'acquisition du système permet entre autres de mesurer le déclin de la photoluminescence d'un nanocristal à l'aide du mode *Time-Correlated Single Photon Counting* (TCSPC). Ce mode permet d'enregistrer le temps d'arrivée des photons un à un par rapport à l'impulsion laser les ayant générés. Une représentation schématique du mode TCSPC est donnée figure 3.5.

Un signal électronique est envoyé à la carte d'acquisition à chaque impulsion laser envoyée sur l'échantillon, déclenchant une horloge. Lorsqu'un photon est détecté sur l'une des deux photodiodes à avalanche, l'horloge est arrêtée. Les intervalles de temps

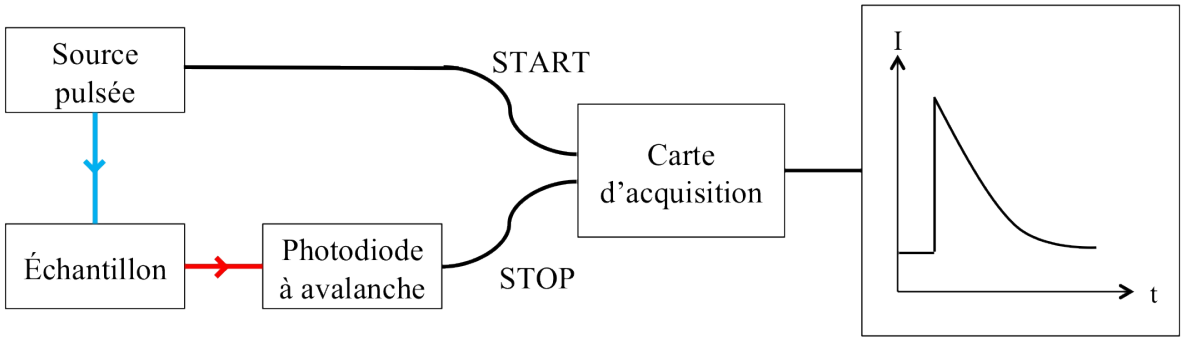

FIGURE 3.5 – Représentation schématique du mode d'acquisition TCSPC.

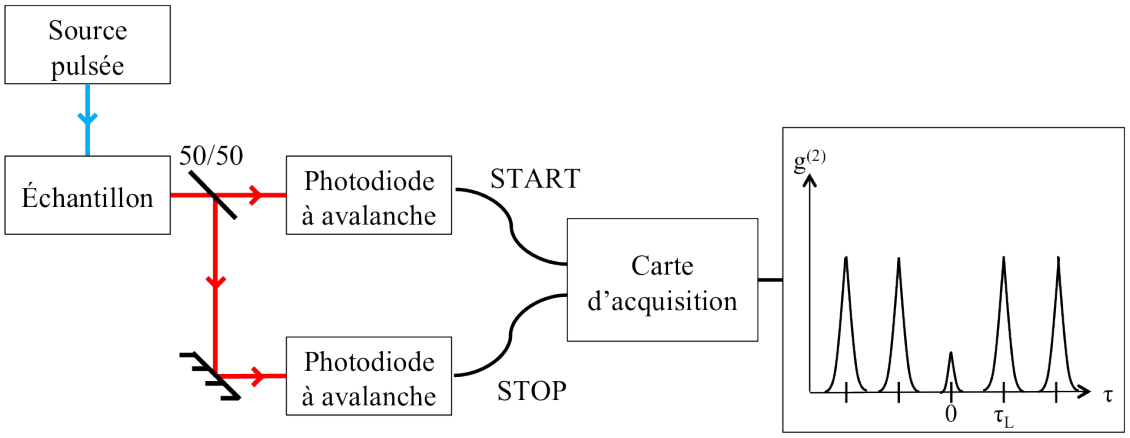

FIGURE 3.6 – Représentation schématique du dispositif HBT de mesure de l'autocorrélation de la photoluminescence.

ainsi mesurés permettent de construire l'histogramme des délais d'arrivée des photons. Cet histogramme est caractérisé par le temps de vie du processus de recombinaison à l'origine de l'émission des photons par le nanocristal.

Lors de nos acquisitions nous avons utilisé un taux de répétition du laser égal à au moins trois fois le temps de vie caractéristique de relaxation du nanocristal étudié. Le nanocristal est ainsi complètement désexcité avant chaque nouvelle impulsion.

3.2.2.3 Mesure de l'autocorrélation de l'intensité de photoluminescence

La mesure de l'autocorrélation de l'intensité de photoluminescence d'un nanocristal est effectuée à l'aide d'un montage de type *Hanbury-Brown and Twiss* (HBT). Ce dispositif permet de mesurer les effets de groupement et de dégroupement de photons.

Mesurer les effets de groupement et de dégroupement de photons revient à mesurer la fonction d'autocorrélation de l'intensité normalisée :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(0)I(\tau)\rangle}{\langle I\rangle^2}, \tag{3.10}$$

où $I(t)$ est l'intensité instantanée à t et les crochets désignent une moyenne temporelle. Si $g^{(2)}(0) = 0$, on dit qu'il y a dégroupement de photons. Cependant, la mesure de l'autocorrélation de l'intensité est plutôt adaptée à des signaux analogiques. Dans le cas du signal émis par un nanocristal, il faudrait utiliser un temps d'intégration fini qui conduirait à la perte de l'information à $\tau = 0$. La méthode la plus répandue pour mesurer $g^{(2)}(\tau)$ consiste à mesurer l'histogramme des coïncidences des photons détectés par les photodiodes, à l'aide d'un montage HBT. Une représentation schématique de ce montage est donnée figure 3.6.

Les photons émis par le nanocristal étudié sont envoyés sur une lame séparatrice 50/50, et dirigés ensuite vers deux photodiodes. Lorsqu'un photon est détecté par la première photodiode, une horloge est déclenchée. Cette horloge est arrêtée dès lors

qu'un photon est détecté par la deuxième photodiode. Les intervalles de temps mesurés permettent de construire l'histogramme des délais entre deux photons successivement détectés par les photodiodes. Ainsi, si deux photons sont détectés pendant une même période du laser excitateur, le délai τ entre les deux photons contribue au pic central de l'histogramme centré sur $\tau = 0$. Si deux photons sont détectés pour deux impulsions laser successives, le délai τ entre les deux photons contribue au premier pic latéral centré sur $\tau = \tau_L$. La présence de deux photodiodes permet d'avoir accès aux temps τ très courts, étant donné que chaque photodiode a un temps mort après chaque évènement de détection (80 ns pour nos photodiodes).

Dans le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS, une telle mesure permet de vérifier l'unicité de l'émetteur étudié. Dans ces nanocristaux le processus Auger de recombinaison multiexcitonique est très efficace. S'il s'agit d'un nanocristal unique, un seul photon au plus est donc émis à la suite d'une impulsion laser, et on observe un effet de dégroupement de photons [171, 172]. Au contraire si l'émetteur est consitué de deux nanocristaux, deux photons peuvent être émis simultanément à la suite d'une impulsion laser, et on observe un effet de groupement de photons.

3.2.3 Analyse spectrale

Nous avons ajouté en sortie du système confocal un spectromètre afin de pouvoir étudier les spectres de photoluminescence des nanocristaux.

Ce spectromètre, représenté sur la droite du schéma donné en figure 3.2, est basé sur l'utilisation d'un prisme dispersif. Le signal de photoluminescence du nanocristal est focalisé sur le prisme, et le faisceau dispersé est ensuite imagé sur une caméra CCD (Roper 512b). Ce spectromètre permet une résolution maximale d'environ 10 meV (soit environ 4 nm). La calibration est réalisée en envoyant la lumière émise par la lampe à mercure vers le spectromètre, et en prenant comme références les deux raies les plus intenses (de longueurs d'onde respectives 546 et 579 nm).

Nous verrons au chapitre 4 qu'une étude spectroscopique fine des nanocristaux nécessitera le développement ou l'acquisition d'un spectromètre possédant une meilleure résolution.

3.3 Système de cryogénie

3.3.1 Description du système

Afin de pouvoir réaliser des mesures de nanocristaux individuels sous vide et à basses températures, nous avons également équipé le montage optique d'un système de cryogénie. Le montage correspondant est représenté sur la figure 3.7. Une photographie du montage expérimental global est également donnée en figure 3.8.

Le cryostat utilisé (Oxford Instrument, Microstat-HiResII) fonctionne à l'aide d'un flux continu d'hélium. L'enceinte du cryostat doit tout d'abord être mis sous vide à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire jusqu'à l'obtention d'un vide secondaire ($\sim 10^{-6}\, mbar$)

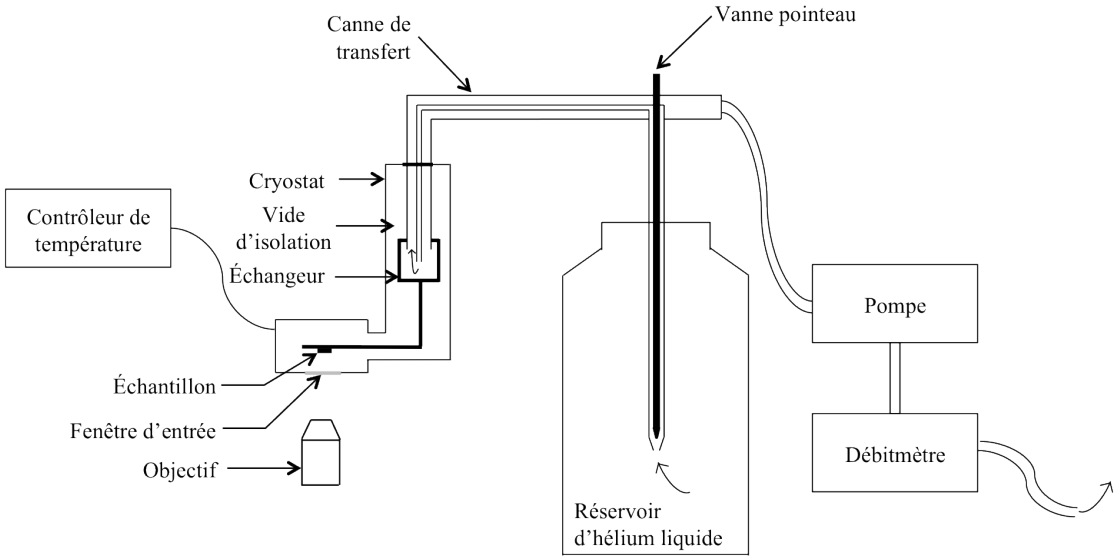

FIGURE 3.7 – Représentation schématique du montage de cryogénie.

afin de limiter les transferts de chaleur par convection. La canne de transfert d'hélium permet ensuite de faire circuler l'hélium liquide de la bouteille vers le cryostat. L'utilisation d'une pompe primaire place en dépression le circuit emprunté par l'hélium, assurant ainsi sa circulation. Le débit d'hélium circulant dans le cryostat est contrôlé par la vanne pointeau de la canne de transfert, ainsi que par le débitmètre relié à la pompe primaire. L'hélium étant utilisé en flux continu, il est évacué par la canne de transfert à sa sortie du cryostat.

Le cryostat est équipé d'un pont de résistances permettant de mesurer la température (à l'aide d'une méthode quatre pointes) de l'échangeur en cuivre, ainsi que d'une résistance chauffante également au niveau de l'échangeur. La température au niveau de l'échangeur peut ainsi être suivie en permanence à l'aide d'un contrôleur de température (Oxford Instruments, ITC 503). Elle est contrôlée en ajustant le débit d'hélium et la tension aux bornes de la résistance chauffante.

Nous avons cherché à fixer le cryostat sur le microscope de telle sorte que les degrés de liberté de la platine de microscope soient conservés, tout en infligeant le moins de tensions possible sur le cryostat. Il est donc fixé sur une plaque optique elle-même fixée sur la platine du microscope.

L'objectif utilisé, de grossissement x 60 (O.N. 0,7), est à bague réglable afin de pouvoir ajuster la focale sur l'échantillon qui se trouve à l'intérieur du cryostat.

Notons qu'il est important à chaque utilisation de la canne de transfert de commencer par effectuer une purge à l'hélium gazeux. La canne est composée d'un capillaire, dans lequel circule l'hélium, qui peut se boucher facilement par la présence d'impuretés.

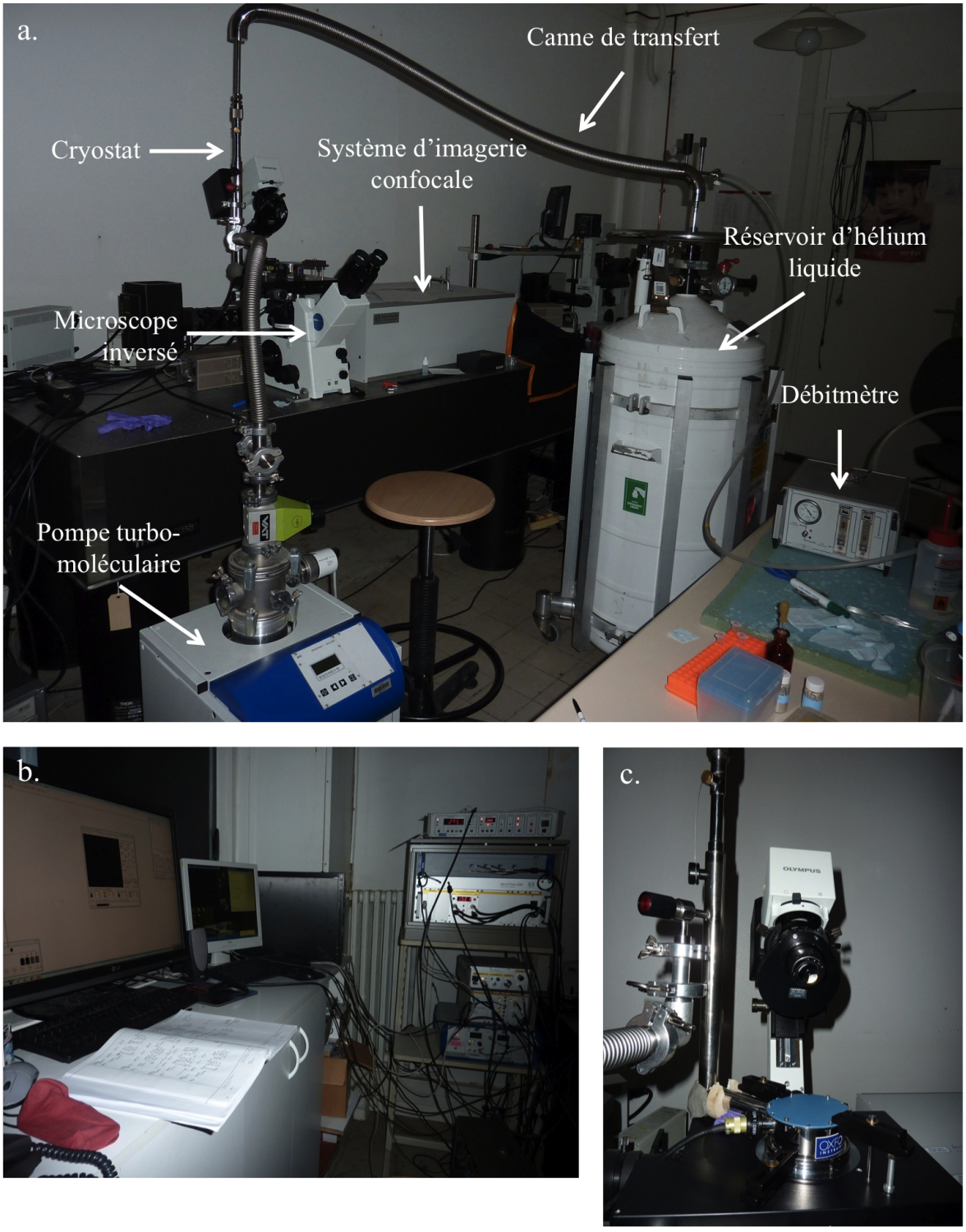

FIGURE 3.8 – Photographie du montage expérimental global. a. Système d'imagerie confocale équipé du système de cryogénie. b. Électroniques du montage. c. Cryostat fixé sur le microscope optique.

3.3.2 Préparation de l'échantillon

Pour les mesures cryogéniques, l'échantillon étudié est déposé sur une lame de saphir (Al_2O_3) et non plus une lame de verre ou quartz. Nous avons en effet remarqué que le saphir nous permettait d'atteindre des températures plus basses en raison de sa haute conductivité thermique (0,35-0,4 $W.cm^{-1}.K^{-1}$). La lame de saphir est collée sur l'échangeur du cryostat à l'aide de laque d'argent qui assure la conduction thermique. La laque d'argent doit être répartie de façon homogène sur l'échangeur, et doit être changée à chaque nouvelle descente en température pour une meilleure conduction thermique.

Notons que la présence d'impuretés de chrome dans le saphir conduit à la présence d'un pic d'émission à 700 nm. Le temps de vie de ces photons étant de l'ordre de la milliseconde [173], leur présence n'est pas gênante pour les mesures de temps de vie des nanocristaux.

3.3.3 Performances du système

Ce système permet tout d'abord d'étudier le comportement des nanocristaux à l'air et sous vide. Il permet ensuite d'asservir la température de l'échantillon entre 300 K et 30 K.

Nous avons calibré la température réelle de l'échantillon, qui est souvent différente de celle affichée par le contrôleur de température dans ce type de cryostat. Une sonde étant difficilement insérable au niveau de l'échantillon, nous avons utilisé un ensemble de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse comme sonde de température. La température du cryostat utilisé pour les mesures d'ensemble avait été préalablement calibrée en ajoutant une sonde au niveau de l'échantillon (voir 3.4.2.2). En comparant la longueur d'onde minimale atteinte par un ensemble de nanocristaux donnés dans les deux cryostats, nous avons mesuré la température minimale de l'échantillon comme étant de 30 K. La descente à des températures inférieures à 30 K est actuellement limitée par la conception interne du cryostat. En effet, l'absence d'un écran froid entre l'échangeur sur lequel est fixé l'échantillon et l'enceinte du cryostat conduit à l'émission et l'absorption de radiations infrarouges par l'échangeur, entraînant un réchauffement de l'échantillon.

3.4 Mesures à basses températures sur des ensembles de nanocristaux

3.4.1 Préparation de l'échantillon

Pour effectuer des mesures sur un ensemble de nanocristaux, une goutte d'une solution concentrée de nanocristaux est déposée et laissée à sécher sur une lame de saphir. Cette lame de saphir, comme pour le système précédent, est collée sur l'échangeur du cryostat à l'aide de laque d'argent.

3.4.2 Mesure des propriétés optiques

3.4.2.1 Système de mesure

Nous disposons au laboratoire d'un spectrophotomètre (Edinburgh Instruments, FCS 900), utilisé au chapitre 2 pour la caractérisation des nanocristaux lors de leur synthèse. Ce spectrophotomètre permet de mesurer les spectres d'émission, les spectres d'excitation ainsi que les courbes de temps de vie des nanocristaux.

Il est équipé de plusieurs sources lumineuses : une lampe à Xenon permet de réaliser les mesures de spectres d'émission et d'excitation, et une diode laser émettant à 377 nm permet de réaliser les mesures de spectres d'émission et de temps de vie. Un laser pulsé accordable en longueur d'onde (NKT), de 400 à 780 nm avec une largeur réglable jusqu'à 4 nm, est également adaptable sur le spectrophotomètre.

La puissance du faisceau laser excitant l'échantillon varie entre 0,1 $W.cm^{-2}$ et 1.10^{-4} $W.cm^{-2}$ pour un taux de répétition du laser allant de 20 MHz à 50 kHz. Notons qu'une telle puissance d'excitation est nettement plus faible que la puissance reçue par un nanocristal individuel sur le système d'imagerie confocale.

3.4.2.2 Système de cryogénie

Ce spectrophotomètre peut également être équipé d'un cryostat permettant de réaliser des mesures d'ensemble à l'air et sous vide, et à basses températures.

Le principe de fonctionnement du système de cryogénie utilisé est le même que celui présenté précédemment (voir 3.3.1).

La température atteinte par l'échantillon a été calibrée précisément en ajoutant une sonde de température supplémentaire au niveau de l'échantillon. Ce système permet de descendre la température des nanocristaux jusqu'à 8 K. Notons que la différence de température en comparaison avec le système précédent est due à la présence d'un écran froid entre l'échangeur et l'enceinte du cryostat.

3.4.3 Mesure des propriétés magnéto-optiques

Les mesures d'ensemble sous champ magnétique ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Manfred Bayer à Dortmund.

Le schéma du montage est représenté sur la figure 3.9. Les nanocristaux sont déposés sur une lame de quartz. L'échantillon est ensuite fixé sur un porte-échantillon et inséré dans un cryostat à hélium liquide équipé de bobines superconductrices permettant d'atteindre des champs magnétiques de 15 T. L'échantillon est monté dans le cryostat selon la configuration de Faraday, c'est-à-dire que le champ magnétique appliqué est perpendiculaire à la lame de quartz.

Le laser excitateur est dirigé vers les nanocristaux à l'aide de la fibre optique multimode couplée au porte-échantillon. Pour les mesures de photoluminescence résolue en polarisation, les nanocristaux sont excités par une diode laser continue émettant à

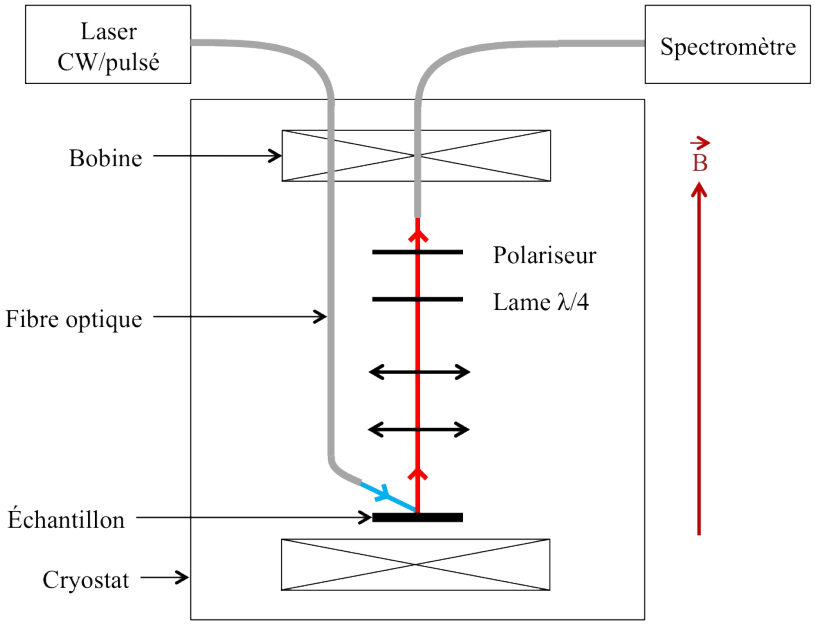

FIGURE 3.9 – Représentation schématique du montage de mesures d'ensemble sous champ magnétique.

372 nm. Pour les mesures de déclin de la luminescence résolu en polarisation, les nanocristaux sont excités par une diode laser impulsionnelle émettant à 405 nm, dont la largeur des impulsions est de 50 ps et le taux de répétition est de 1 MHz.

Une lame $\frac{\lambda}{4}$ ainsi qu'un polariseur sont placés en amont de la fibre de détection multimode afin de mesurer la photoluminescence polarisée σ^+ ou σ^-. Les différentes polarisations sont favorisées en modifiant la polarité du champ magnétique.

Pour les mesures de photoluminescence résolue en polarisation, le signal est envoyé vers un spectromètre (de focale 0,55 m) et enregistré par une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. Pour les mesures de déclin de la luminescence résolu en polarisation, le signal est filtré à l'aide d'un filtre passe-bande de 50 nm centré sur le maximum du pic d'émission des nanocristaux puis envoyé vers un montage classique de type TCSPC (voir 3.2.2.2) composé d'une photodiode à avalanche permettant d'enregistrer les photons un à un. La fonction de réponse instrumentale du montage a une largeur à mi-hauteur de 800 ps en raison de la dispersion modale induite par la fibre optique.

3.5 Conclusion

Nous avons entièrement développé au cours de cette thèse une activité, initialement inexistante au laboratoire, d'étude de nanocristaux individuels équipée d'un système de cryogénie. Des améliorations du dispositif actuel sont encore nécessaires, telles que la possibilité d'atteindre des températures inférieures à 30 K, ou encore la mise en place d'un spectromètre à réseau ayant une meilleure résolution. Cependant, cette activité est

parfaitement fonctionnelle, et a permis d'étudier les nanocristaux décrits au chapitre 2 ainsi que d'autres nanomatériaux également synthétisés au laboratoire [174]. Les résultats issus de l'étude des propriétés physiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse à l'aide de ces montages expérimentaux sont présentés au chapitre 4.

Chapitre 4

Activation thermique de la recombinaison Auger dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse

Nous avons vu au chapitre 1 que deux types de nanocristaux ont été rapportés récemment présentant un clignotement fortement réduit : les nanocristaux de CdZnSe/ZnSe à gradient de composition radiale [19] et les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse [17, 18]. Si l'origine de la réduction du clignotement dans les structures à gradient de composition radiale semble être comprise [138], aucune explication concernant les structures à coque épaisse n'a encore été apportée. Les nanocristaux de CdSe/CdS à coque très épaisse, présentés au chapitre 2, et les montages expérimentaux décrits au chapitre 3 nous ont permis d'étudier de manière approfondie la réduction du phénomène de clignotement dans ce type de structures. Nous avons combiné les mesures d'ensemble et les mesures à l'échelle de la particule individuelle en cryogénie pour déterminer l'origine de cette réduction du clignotement. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans Nature Nanotechnology [175].

4.1 Motivation

4.1.1 Contexte

Les processus Auger de recombinaison multiexcitonique, définis au chapitre 1, jouent un rôle primordial dans la physique des nanocristaux semi-conducteurs. Lors de ces processus, l'énergie libérée par la recombinaison d'une paire électron-trou est transférée à une troisième charge. Nous avons vu que ces recombinaisons non-radiatives étaient l'une des origines du phénomène de clignotement [14, 110]. Les processus Auger ont également été identifiés comme étant la cause du faible rendement quantique de photoluminescence dans les diodes électroluminescentes [15] et de l'augmentation du seuil

d'émission stimulée dans les lasers [16]. La réduction de l'efficacité des processus Auger dans les nanocristaux semi-conducteurs est donc un sujet dont l'enjeu est majeur pour de nombreux travaux de recherche.

Les études du phénomène de clignotement montrent que les processus Auger ne sont pas la seule source de recombinaisons non-radiatives dans les nanocristaux (voir 1.6.2). La présence de défauts à la surface des nanocristaux, piègeant les porteurs de charges, entraîne également une diminution de la photoluminescence des nanocristaux. Ces processus non-radiatifs dépendent fortement de la composition des nanocristaux et de l'état de leur surface. La présence simultanée de ces différents types de recombinaisons non-radiatives rend difficile l'étude spécifique des processus Auger, et n'a pas permis jusqu'à maintenant de se diriger vers la conception d'une structure ayant 100 % de rendement quantique.

Comme expliqué au chapitre 1, deux approches récentes ont permis de réduire notamment l'efficacité des processus Auger : la structure CdZnSe/ZnSe à gradient de composition radiale [19] et la structure CdSe/CdS à coque épaisse [17, 18]. Dans les nanocristaux de CdZnSe/ZnSe, chargés positivement, l'efficacité de recombinaison Auger du trion positif est du même ordre de grandeur que sa recombinaison radiative. Les deux types de recombinaison ont un temps caractéristique d'environ 10 ns. La réduction de l'efficacité des processus Auger est attribuée à la pente douce du profil de potentiel entre le cœur et la coque [138]. L'émission de ces nanocristaux est parfaitement stable, mais leur rendement quantique n'est que de 50 %. À température ambiante, les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse oscillent entre un état neutre et un état chargé [20]. Dans l'état neutre, leur rendement quantique est de 100 %. Lorsqu'ils sont chargés, leur rendement quantique est d'environ 30 %. L'efficacité de la recombinaison Auger dans ces structures est aussi fortement réduite, avec un temps caractéristique de la dizaine de nanosecondes. Des hypothèses ont été émises quant à l'origine de cette réduction qui n'a pas été déterminée précisément. L'influence de la surface sur le rendement quantique de photoluminescence est minimisée dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Ils apparaissent donc comme un système modèle pour l'étude de la réduction des processus Auger. Nous avons cherché à déterminer l'origine de la réduction de l'efficacité des recombinaisons Auger dans ces structures.

4.1.2 Échantillons étudiés

Nous avons synthétisé, selon le protocole décrit au chapitre 2, quatre échantillons de tailles de cœur et de coque variables afin d'étudier à la fois l'influence de l'épaisseur de coque et de la taille du cœur sur la réduction des processus Auger. Plus précisément, nous avons synthétisé des cœurs de CdSe de 3 et 5 nm de diamètre, et y avons déposé des coques de 6 et 10 nm d'épaisseur environ. Les images de MET des quatre échantillons sont rapportées sur la figure 4.1, et leurs spectres d'émission et d'excitation sont donnés sur la figure 4.2. Dans la suite du manuscrit les différents échantillons seront désignés par la notation « a nm/b nm » où a et b correspondent au rayon du cœur de CdSe et à l'épaisseur de la coque de CdS respectivement. Les sections efficaces d'absorption à

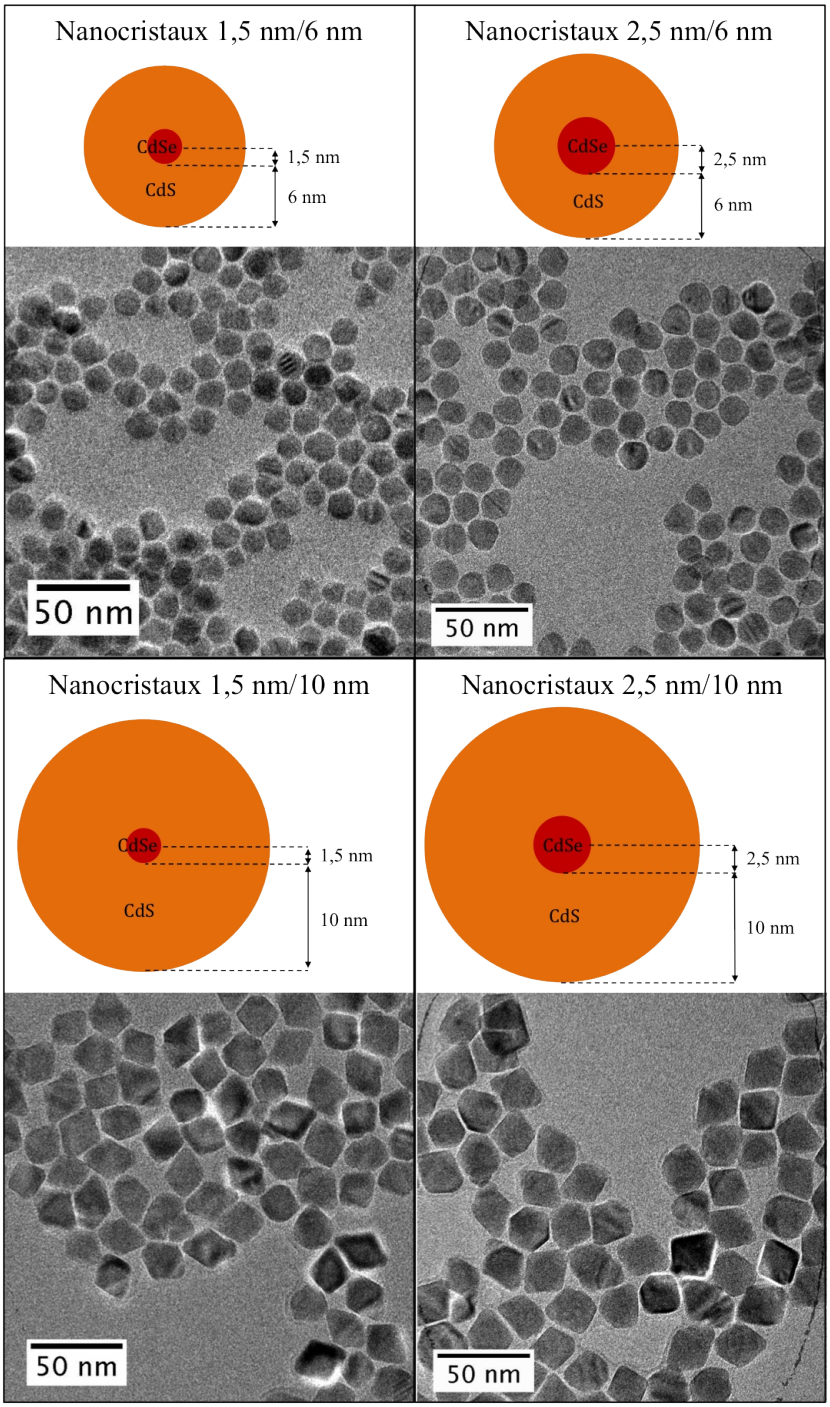

FIGURE 4.1 – Images de MET et représentation schématique des quatre échantillons étudiés.

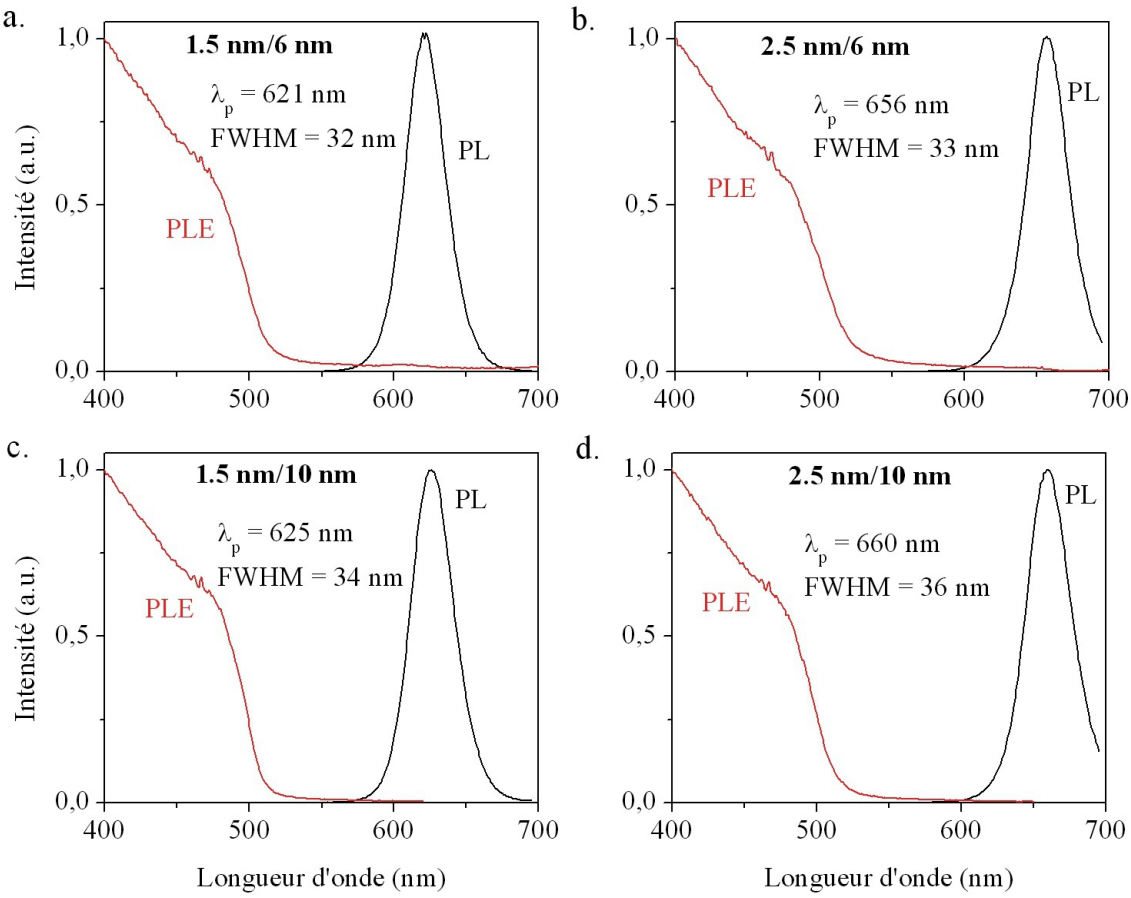

FIGURE 4.2 – Spectres d'émission et d'excitation des quatre échantillons étudiés.

Nanocristaux cœur/coque	Section efficace d'absorption σ
1,5 nm/6 nm	$7{,}7.10^{-14}$ cm^2
2,5 nm/6 nm	$1{,}1.10^{-13}$ cm^2
1,5 nm/10 nm	$2{,}8.10^{-13}$ cm^2
2,5 nm/10 nm	$3{,}6.10^{-13}$ cm^2

TABLE 4.1 – Sections efficaces d'absorption à 402 nm des quatre types de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse étudiés.

402 nm des quatre échantillons, évaluées en 3.2.1.1, sont rapportées dans le tableau 4.1.

4.1.3 Observations préliminaires

Nous avons dans un premier temps réalisé des mesures d'ensemble sur les quatre échantillons présentés précédemment, en faisant varier la température. L'étude des nanocristaux à basse température permet d'une part de réduire les mécanismes thermiques tels que le couplage avec les phonons [63]. D'autre part, le comportement avec la variation de température dépend de la nature et de la structure électronique des objets observés. Les études en fonction de la température peuvent ainsi aider à mieux comprendre la structure électronique des nanocristaux étudiés.

Nous avons mesuré le spectre d'émission et le déclin de la luminescence des quatre échantillons pour des températures allant de 30 K à 300 K. Les spectres d'émission sont réalisés en excitant les nanocristaux avec une lampe à Xenon, et les courbes de déclin de la luminescence en les excitant avec la diode laser émettant à 377 nm. Les courbes obtenues sont données en figure 4.3.

On observe sur cette figure que, quelque soit l'échantillon, le pic d'émission des nanocristaux s'affine et se décale vers les basses longueurs d'onde lorsque la température diminue, en accord avec les observations rapportées dans la littérature [176]. Ces deux effets sont associés à la réduction du couplage exciton-phonon majoritairement, et à la contraction de la maille cristalline [177]. La dépendance en température de l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs suit la loi empirique de Varshni selon laquelle [177] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \tag{4.1}$$

où $E_g(T)$ désigne l'énergie de la bande interdite à la température T, $E_g(0)$ désigne l'énergie de la bande interdite à 0 K, α est le coefficient thermique du matériau, et β est proche de la température de Debye du matériau. Généralement, l'énergie du maximum du pic d'émission des nanocristaux suit également cette loi, et les valeurs de α et β déduites des courbes expérimentales sont proches de celles du matériau massif de CdSe, c'est-à-dire des valeurs comprises entre (2,6-4,1).10^{-4} eV.K^{-1}pour α et 180-315 K pour β *[176, 178]*. Pour nos quatre échantillons (l'échantillon 2,5 nm/10 nm est donné pour exemple en figure 4.4), les valeurs des paramètres α et β sont respectivement d'environ 7.10^{-4} eV.K^{-1}et 700 K, différentes des valeurs habituelles. Il semble donc que nos nanocristaux se comportent différemment de ce qui a pu être rapporté dans la littérature jusqu'à maintenant.

D'autre part, le suivi en température du déclin de la luminescence révèle une diminution surprenante du temps de vie des nanocristaux lorsque la température diminue. En effet, le temps caractéristique passe de la centaine de nanosecondes à 300 K à la dizaine de nanosecondes à température cryogénique. Une telle dépendance avec la température du déclin de la luminescence n'a jamais été observé jusqu'alors sur des nanocristaux sphériques de CdSe, CdSe/ZnS, ou CdSe/CdS (ce point sera détaillé en 4.3.1). Nous

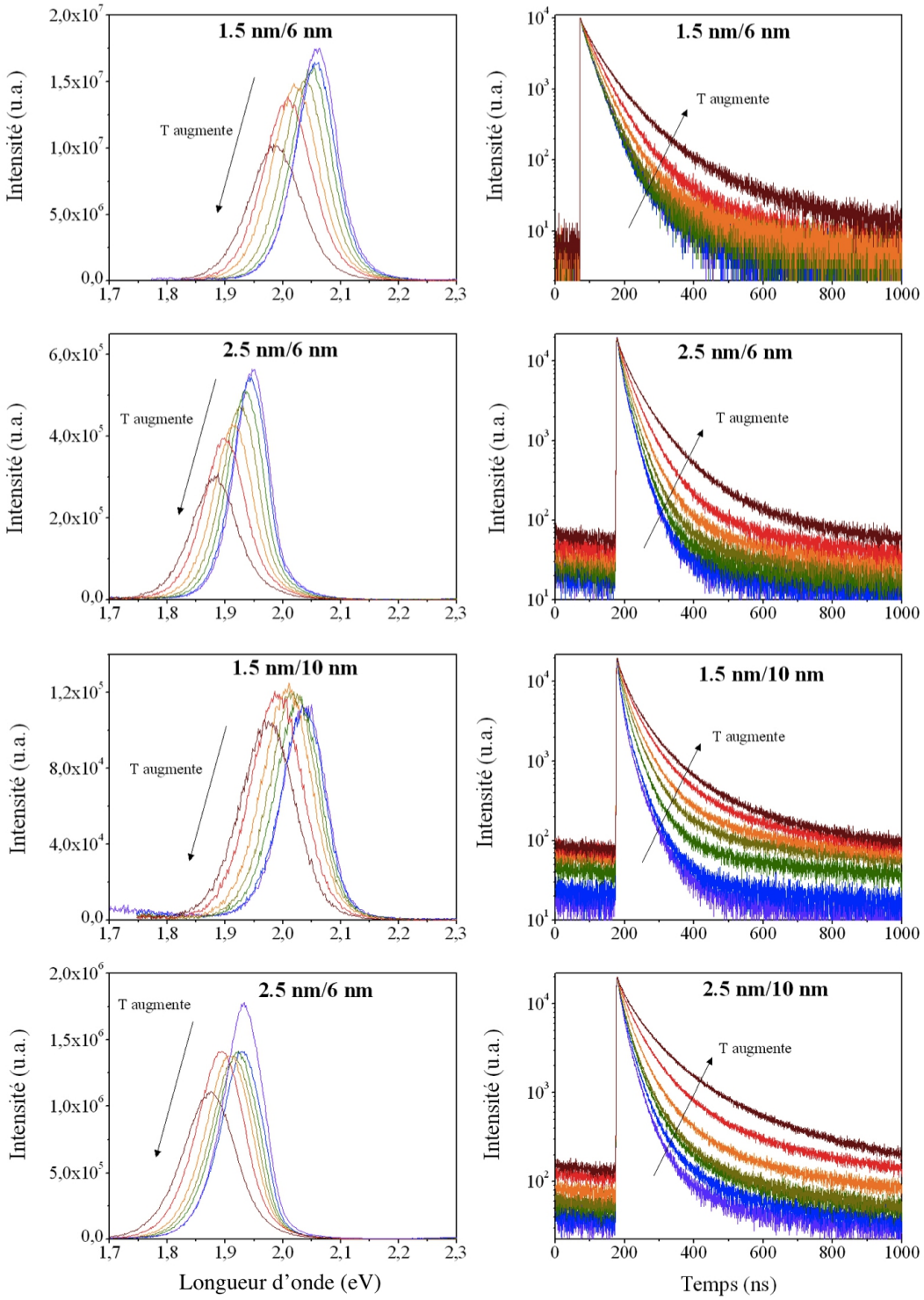

FIGURE 4.3 – Spectres d'émission et courbes de déclin de la luminescence en fonction de la température (de 30 K à 300 K par paliers de 50 K) pour les quatre échantillons. Les spectres d'émission sont réalisés en excitant les nanocristaux avec une lampe à Xenon. Les courbes de déclin de la luminescence sont réalisées en excitant les nanocristaux avec la diode laser émettant à 377 nm.

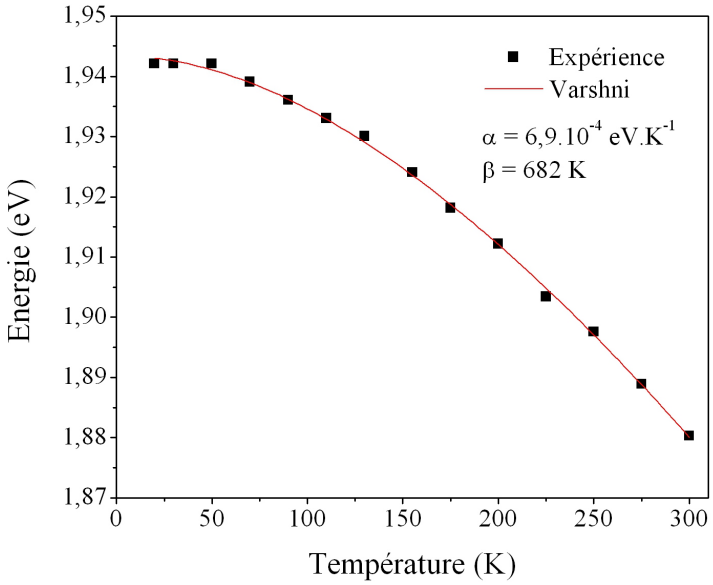

FIGURE 4.4 – Évolution de l'énergie du maximum du pic d'émission en fonction de la température pour l'échantillon 2,5 nm/10 nm (points noirs), ajustée par la loi de Varshni.

avons donc décidé d'observer ces nanocristaux à l'échelle individuelle, de manière à en extraire des informations quantitatives et comprendre leur comportement (voir 1.4.2.1).

4.2 Nanocristaux chargés avec 100 % de rendement quantique à basse température

Dans cette partie, nous étudions les nanocristaux à l'échelle individuelle sous trois conditions expérimentales différentes : à température ambiante à l'air, à température ambiante sous vide, et à basse température nécessairement sous vide. Nous allons montrer que les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse oscillent entre un état neutre et un état chargé à température ambiante, mais qu'ils sont chargés de façon permanente avec un rendement quantique de 100 % à basse température. Ce comportement est observé sur les quatre échantillons, quelles que soient la taille du cœur de CdSe et l'épaisseur de la coque de CdS.

4.2.1 Étude des nanocristaux ayant 6 nm d'épaisseur de coque

4.2.1.1 Deux états émissifs à 300 K à l'air

Nous commençons par étudier les nanocristaux 2,5 nm/6 nm à 300 K à l'air à l'aide du système d'imagerie confocale (décrit au chapitre 3 en 3.1.3). Les nanocristaux sont étudiés dans le cryostat avec l'objectif x 60 (O.N. 0,7), afin de pouvoir les observer ensuite sous vide et à basse température. Ils sont excités par la diode laser impulsionnelle émettant à 402 nm, de telle sorte que le nombre moyen ν d'excitons créés par nanocristal par impulsion est d'environ 0,1 (voir 3.2.1.2 pour le calcul de ν). Ces mesures ont été réalisées en partenariat avec Jean-Pierre Hermier.

La figure 4.5 a. montre l'intensité de photoluminescence en fonction du temps d'un nanocristal individuel. Cette trace est typique du comportement des nanocristaux de cet échantillon. On observe que l'intensité du nanocristal oscille entre deux valeurs distinctes. L'histogramme des valeurs de l'intensité émise par le nanocristal (figure b.) est effectivement décrit par un ensemble de deux distributions de Poisson. L'état de plus haute intensité désigné comme l'état « brillant » correspond à l'intensité émise lors de la recombinaison excitonique (l'exciton est noté X) lorsque le nanocristal est neutre [20]. L'état de plus basse intensité est désigné comme l'état « gris » et correspond à l'intensité émise par le trion (noté X*) lorsque le nanocristal est chargé [20, 179].

Nous avons mesuré le rendement quantique de l'état brillant par une méthode similaire à celle utilisée dans [20]. Des nanocristaux de CdSe/ZnS dont le rendement quantique de l'état brillant a été mesuré selon la méthode développée par X. Brokmann *et al.* [140] sont pris comme référence. Le rendement quantique de l'état brillant de ces nanocristaux de CdSe/ZnS est mesuré comme étant proche de 100 % dans un milieu diélectrique d'indice $n = 1,5$ (PMMA). X. Brokmann *et al.* déduisent également de leur étude que la coque de ZnS passive efficacement tous les pièges non-radiatifs de la surface du cœur de CdSe. Le taux de recombinaisons non-radiatives ne dépend donc pas du milieu environnant, et reste très faible lorsque les nanocristaux de CdSe/ZnS sont à l'air et non plus dans du PMMA. Le taux de recombinaisons radiatives dépend de l'indice du milieu environnant, mais le rendement quantique étant proche de 100 % il varie très peu. Le rendement quantique de l'état brillant des nanocristaux de CdSe/ZnS est donc proche de 100 % à l'air. Les nanocristaux de CdSe/CdS et CdSe/ZnS sont ensuite observés dans les mêmes conditions d'excitation et de collection. En comparant le taux de photons collectés dans l'état brillant des deux types de nanocristaux, nous pouvons en déduire le rendement quantique de l'état brillant des nanocristaux de CdSe/CdS. Nous mesurons un taux de photons collectés dans l'état brillant très similaire pour les deux types de nanocristaux. Le rendement quantique de l'état brillant des nanocristaux de CdSe/CdS étudiés est donc également proche de 100 %. Nous pouvons alors en déduire le rendement quantique de l'état gris, qui est de 38 %.

La présence des deux états émissifs, l'état brillant et l'état gris, est confirmée par l'analyse du déclin de la luminescence du nanocristal dont la trace est étudiée ci-dessus, représenté sur la figure 4.6. Rappelons que dans le cas de l'étude de nanocristaux individuels, le déclin de la luminescence peut en général être ajusté par une fonction

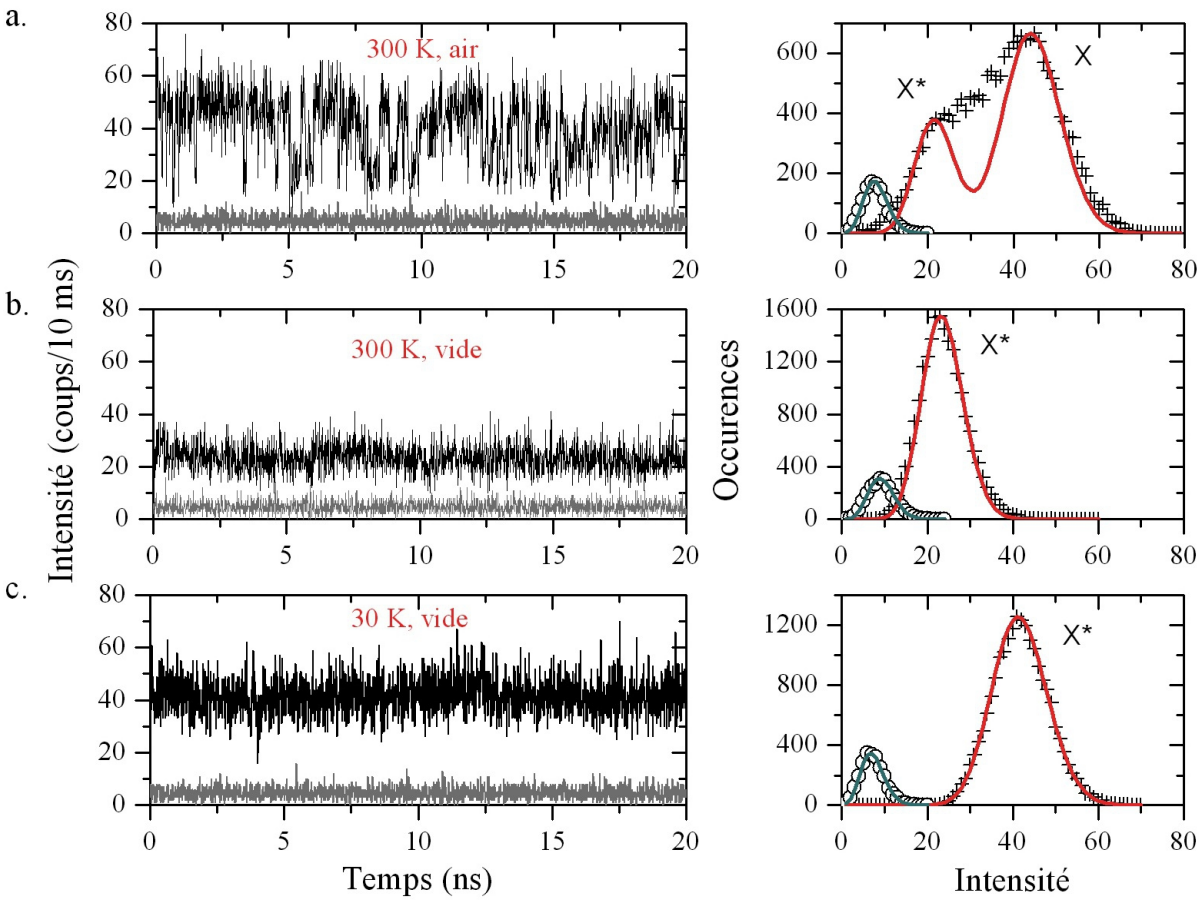

FIGURE 4.5 – Traces temporelles d'intensité d'un nanocristal 2,5 nm/6 nm individuel. À gauche : Trace du nanocristal (trace noire) à 300 K à l'air (a.), à 300 K sous vide (b.) et à 30 K sous vide (c.). La trace grise est la trace du bruit de fond. La résolution temporelle des traces est de 10 ms. À droite : Histogrammes d'intensité correspondant aux traces du nanocristal (croix noires) et du bruit (ronds gris). Les courbes rouges sont des distributions de Poisson décrivant bien les histogrammes expérimentaux, avec des valeurs moyennes respectives de 44,5 et 22 pour (a.), 23,7 pour (b.) et 42 pour (c.). La courbe bleue est une distribution de Poisson décrivant l'histogramme du bruit, avec une valeur moyenne de 8 pour (a.), 9,3 pour (b.) et 7,3 pour (c.). Afin de s'affranchir des changements de plan de focalisation et des fluctuations de la diode laser, l'intensité de fluorescence du nanocristal corrigée est définie par $I = \frac{I_{NC}-I_{BF}}{I_{BF}}$, où$I_{NC}$ est l'intensité du nanocristal et I_{BF} est l'intensité du bruit de fond. Les valeurs corrigées des intensités prises par le nanocristal sont alors 4,56 et 1,75 pour (a.), 1,55 pour (b.) et 4,75 pour (c.).

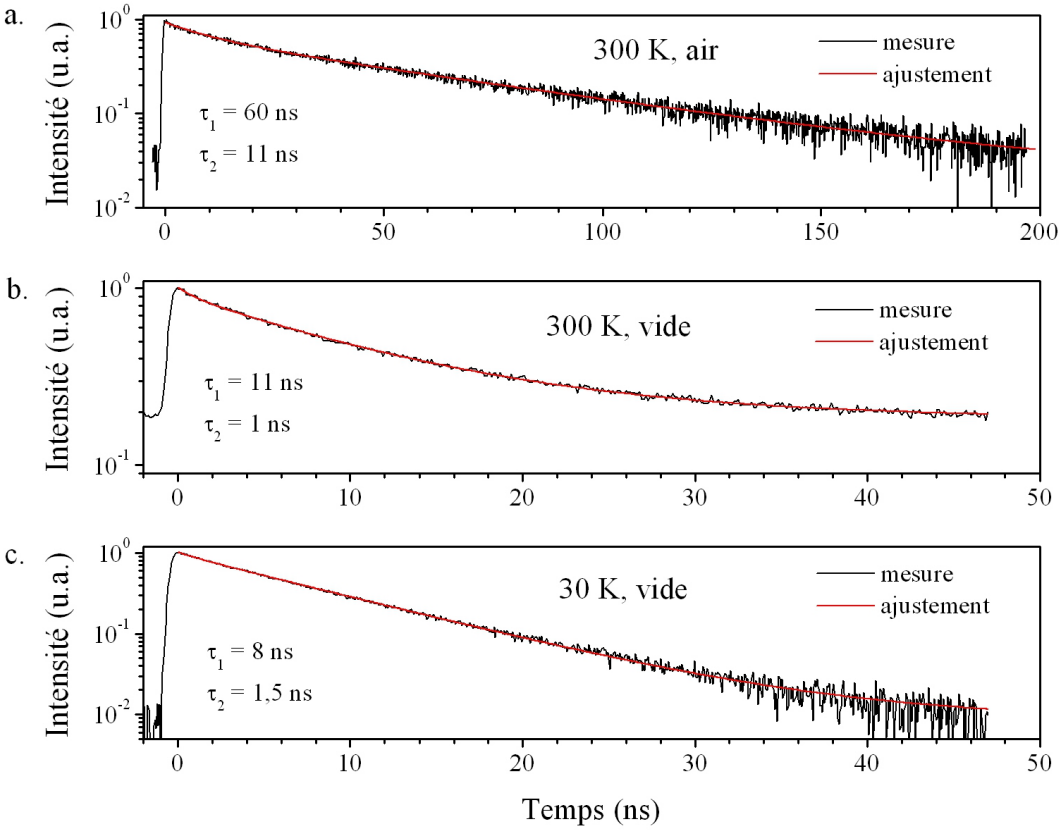

FIGURE 4.6 – Courbes de déclin de la luminescence d'un nanocristal 2,5 nm/6 nm individuel à 300 K à l'air (a.), à 300 K sous vide (b.) et à 30 K sous vide (c.).

composée d'une ou plusieurs exponentielles de la forme :

$$I(t) = B + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + ..., \tag{4.2}$$

où les τ_i sont les temps caractéristiques du déclin et le produit $A_i\tau_i$ donne la proportion de photons arrivés avec ce temps caractéristique τ_i. La courbe de la figure 4.6 a. est bien décrite par un déclin bi-exponentiel. La composante longue ($\tau_b = 60\,ns$) correspond à la recombinaison de l'exciton dans l'état brillant, et la composante courte ($\tau_g = 11\,ns$) correspond à la recombinaison du trion dans l'état gris. Ces deux valeurs sont bien de l'ordre de celles rapportées par P. Spinicelli *et al.* [20]. Le temps de vie de l'exciton ($\tau_b = 60\,ns$) est long, en accord avec le fait que ces structures sont de quasi-type II à température ambiante comme nous l'avons montré au chapitre 2. De plus, cette étude confirme que les différents états d'un nanocristal peuvent être distingués lors de l'analyse de son déclin de la luminescence.

Le comportement de ces nanocristaux est schématisé sur la figure 4.7. À 300 K à l'air, ils oscillent entre un état neutre (X) et un état chargé (X*) dont les rendements

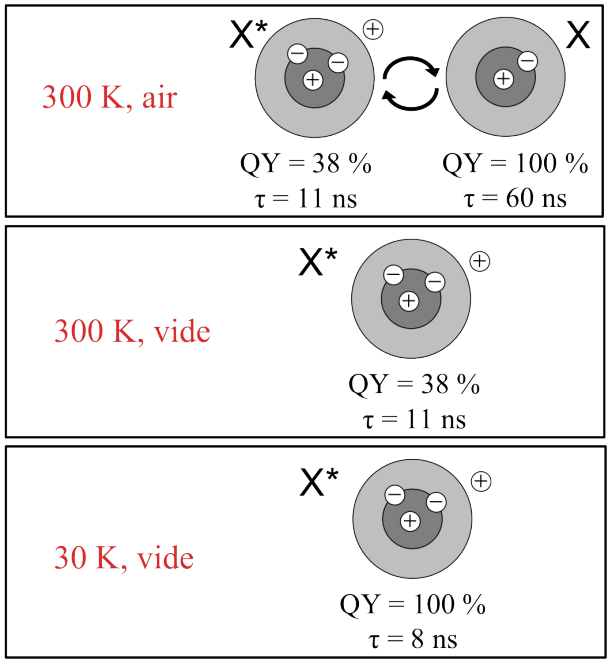

FIGURE 4.7 – Représentation schématique de l'état de charge des nanocristaux 2,5 nm/6 nm. À l'air, ils oscillent entre un état neutre et un état chargé. Sous vide, ils sont chargés de façon permanente, et leurs rendement quantique et temps de vie dépendent de la température.

quantiques sont respectivement 100 % et 38 %, et les temps de vie sont respectivement 60 ns et 11 ns. En utilisant la définition du rendement quantique (voir 1.4.2.4) qui se traduit par la relation $RQ = \frac{k_R}{k}$, nous pouvons en déduire que le temps de vie radiatif du trion est de 29 ns et que le temps de vie de la recombinaison Auger du trion est de 18 ns.

4.2.1.2 Passage sous vide à 300 K

Le même nanocristal est ensuite observé à 300 K sous vide (à l'aide du cryostat décrit au chapitre 3 en 3.3).

La trace d'intensité de son émission et l'histogramme correspondant sont donnés sur la figure 4.5 b. On observe que l'intensité du nanocristal est stable pendant toute l'acquisition, et que son histogramme est bien décrit par une distribution de Poisson dont la valeur moyenne est très proche de la valeur de l'état gris du nanocristal à l'air. Notons que les valeurs d'intensité du nanocristal sont corrigées à l'aide de l'intensité du bruit de fond à proximité du nanocristal (mais suffisamment loin pour que le signal enregistré provienne seulement du bruit de fond) afin de s'affranchir d'une éventuelle défocalisation ou fluctuation de la diode laser.

De plus, la courbe de déclin de la luminescence donnée sur la figure 4.6 b. est ajustée par un déclin bi-exponentiel dont les composantes sont respectivement de 11 ns et 1 ns.

Le temps caractéristique de 11 ns correspond exactement au temps de vie associé à la recombinaison du trion (X*) observé à l'air. Le temps de vie de 1 ns correspond à la recombinaison du biexciton chargé (XX*). En effet, nous avons vu au chapitre 3 que le mode d'acquisition TCSPC du système d'imagerie confocale permettait d'enregistrer le temps d'arrivée de chaque photon relativement à l'impulsion laser l'ayant généré (voir 3.2.2.2). Ainsi, la présence de bi-évènements de détection de photons entre deux impulsions laser successives confirme la présence d'une recombinaison biexcitonique. Notons qu'il est possible d'observer la recombinaison radiative dans ces nanocristaux car l'efficacité des recombinaisons Auger est fortement réduite. Généralement, la recombinaison des multi-excitons est dominée par les processus Auger, bien plus efficaces que leur recombinaison radiative [170].

Nous pouvons donc déduire de ces données que le nanocristal est essentiellement chargé lorsqu'on le place sous vide, comme représenté sur le schéma de la figure 4.7.

Ces résultats confirment l'influence déjà observée de l'eau ou de l'air sur le clignotement des nanocristaux [179, 180]. J. Müller *et al.* [180] ont observé que les nanocristaux individuels de CdSe/ZnS étaient plus souvent et plus longtemps dans un état non-émissif sous vide que à l'air. Ils attribuent cet effet à la présence de molécules de dioxygène et d'eau à la surface des nanocristaux lorsqu'ils sont à l'air. Le dioxygène permet au nanocristal de se décharger de sa charge supplémentaire par la réaction d'oxydation de O_2 en O_2^-. Les molécules d'eau facilitent ce transfert d'électron, et permettent également de mieux passiver la surface du nanocristal. Enfin, le passage du nanocristal sous vide induit probablement une évaporation partielle des ligands de surface et donc une moins bonne passivation de la surface. D. Gomez *et al.* [179] ont ensuite observé l'influence de la présence de dioxygène et d'eau sur le clignotement de nanocristaux individuels de CdSe/CdS. Le rendement quantique des nanocristaux est plus élevé en présence simultanée de molécules d'eau et de dioxygène. Les auteurs attribuent également cet effet à l'adsorption de ces molécules à la surface des nanocristaux conduisant à une meilleure passivation.

4.2.1.3 Rendement quantique de 100 % à 30 K

Le nanocristal 2,5 nm/6 nm observé à l'air puis sous vide à 300 K est enfin observé à 30 K, toujours sous vide.

La trace de son intensité et l'histogramme correspondant sont donnés sur la figure 4.5 c. L'intensité émise par le nanocristal est parfaitement stable au cours du temps, et est parfaitement décrite par une distribution de Poisson comme le montre la figure 4.8 où l'histogramme est représenté en échelle logarithmique. Les fluctuations de l'intensité de luminescence du nanocristal sont donc uniquement dues au bruit de photon. De plus, la valeur de l'intensité émise est très proche de celle de l'intensité de l'état brillant du nanocristal à 300 K à l'air, et est donc proche de 100 %.

La courbe de déclin de la luminescence correspondante est donnée sur la figure 4.6 c et confirme le caractère chargé du nanocristal. En effet, elle est bien décrite par un déclin bi-exponentiel dont les composantes sont respectivement de 8 ns et 1,5 ns. La

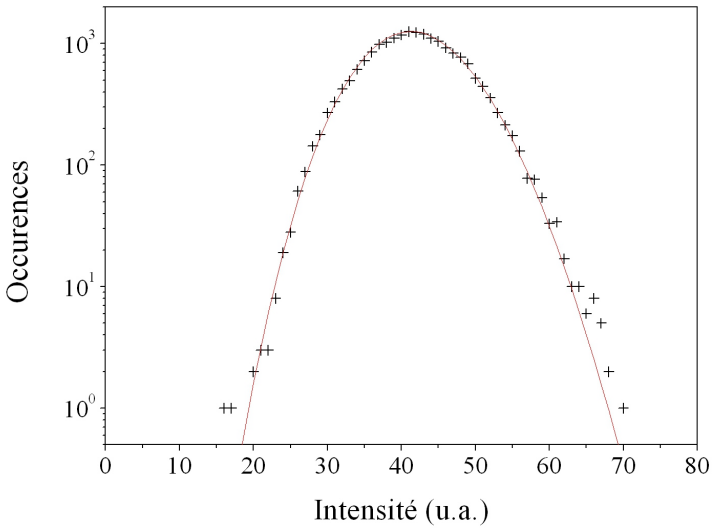

FIGURE 4.8 – Histogramme d'intensité de la figure 4.5 c. représenté en échelle logarithmique. Les croix noires correspondent aux données expérimentales, et la ligne rouge est la distribution de Poisson.

composante très courte de 1,5 ns correspond à une recombinaison biexcitonique. Un temps de vie inférieur à une dizaine de nanosecondes à 30 K est inhabituel dans les nanocristaux sphériques de CdSe, CdSe/ZnS ou CdSe/CdS. Des nanocristaux de CdSe dont le diamètre varie entre 1,7 et 6,3 nm ont été étudiés en fonction de la température par C. Donegá *et al.* [181]. Ces nanocristaux ont des temps de vie allant jusqu'à la microseconde à quelques kelvins, et de l'ordre de la centaine de nanosecondes à 30 K. Ces longs temps de vie sont dus à la présence de l'exciton noir de plus basse énergie de la structure fine de la première transition excitonique [60], comme évoqué au chapitre 1 en 1.3.3.3. D'autre part, des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse ont été observés à basse température par S. Brovelli *et al.* [182], et présentaient des temps de vie d'une centaine de nanosecondes à 30 K. Dans ces nanocristaux le niveau de l'exciton noir est très proche de celui de l'exciton brillant et n'entraîne donc pas une augmentation importante du temps de vie à basse température. Ces longs temps de vie pour l'exciton sont dus à la délocalisation de l'électron dans la coque de CdS. Dans notre cas, les mesures de temps de vie courts à basse température ne peuvent s'expliquer que si les nanocristaux sont chargés, comme cela a déjà été rapporté pour des nanocristaux de CdSe/ZnS [183]. Si les nanocristaux sont chargés, la création d'un exciton par photoexcitation conduit à la formation d'un exciton chargé, communément appelé trion. Il peut s'agir d'un trion positif s'il est constitué d'un électron et de deux trous, ou d'un trion négatif s'il est constitué de deux électrons et d'un trou. Dans les deux cas, à basse température, les deux trous ou les deux électrons occupent leur niveau de plus basse énergie avec deux moments de spins opposés. La charge non-

appariée (l'électron dans le cas du trion positif, et le trou dans le cas du trion négatif) peut alors toujours se recombiner avec l'une des deux charges appariées en donnant lieu à l'émission d'un photon de moment ± 1. Le niveau de plus basse énergie du trion correspond donc à une transition autorisée par la conservation du moment de spin, contrairement au niveau de plus basse énergie de l'exciton neutre. En conséquence, le temps de vie du trion à basse température est bien plus court que le temps de vie de l'exciton. Nous attribuons donc le temps de vie de 8 ns mesuré sur notre nanocristal au temps de vie du trion (X*) à 30 K, et le temps de 1,5 ns au temps de vie du biexciton chargé (XX*).

Le fait que nos nanocristaux soient chargés avec un rendement quantique de 100 % à basse température implique que la recombinaison Auger non-radiative du trion est complètement supprimée à basse température. Nous pouvons également en déduire que le temps de vie radiatif du trion à 30 K est de 8 ns.

4.2.2 Étude des nanocristaux ayant 10 nm d'épaisseur de coque

4.2.2.1 Une intensité stable à 300 K à l'air

Nous étudions maintenant les nanocristaux 2,5 nm/10 nm, afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de coque sur leur comportement.

Lorsqu'on observe ces nanocristaux dans le cryostat avec l'objectif x 60 (O.N. 0,7) avec une résolution temporelle de 10 ms, la plus faible puissance d'excitation permettant de collecter un signal distinct du bruit à 300 K sous vide correspond à un nombre moyen d'excitons créés par pulse dans le nanocristal de $\nu \approx 1$. Ce fort régime d'excitation, malgré une faible puissance d'excitation, s'explique d'une part par l'importante section efficace d'absorption ($\sigma \approx 3,6.10^{-13}\,\mathrm{cm}^2$ à 402 nm). D'autre part, le temps de vie de ces nanocristaux très long à température ambiante, de l'ordre de la centaine de nanoseconde, nécessite l'utilisation de la diode laser à une faible fréquence de 1 MHz et conduit à un faible nombre de photons collectés par seconde. Toutes les mesures sur ces nanocristaux ont donc été réalisées avec une intensité d'excitation correspondant à $\nu \approx 1$.

Observés dans ces conditions, les nanocristaux 2,5 nm/10 nm ont souvent une intensité plus stable que les nanocristaux 2,5 nm/6 nm comme le montre la figure 4.9. L'histogramme des intensités correspondant ne permet pas de distinguer deux états émissifs comme dans le cas des nanocristaux 2,5 nm/6 nm. Cependant, nous avons montré en étudiant les nanocristaux 2,5 nm/6 nm que l'analyse du déclin de la fluorescence d'un nanocristal permettait de mettre en évidence la présence d'un ou plusieurs états émissifs.

Le déclin de la luminescence d'un nanocristal individuel 2,5 nm/6 nm est représenté sur la figure 4.10. Il est bien décrit par un déclin tri-exponentiel dont les composantes sont respectivement de 88 ns, 29 ns et 5 ns. Par analogie avec les nanocristaux 2,5 nm/6 nm, la composante longue de 88 ns correspond à la recombinaison de l'exciton (X) lorsque le nanocristal est neutre, la composante de 29 ns correspond à la recom-

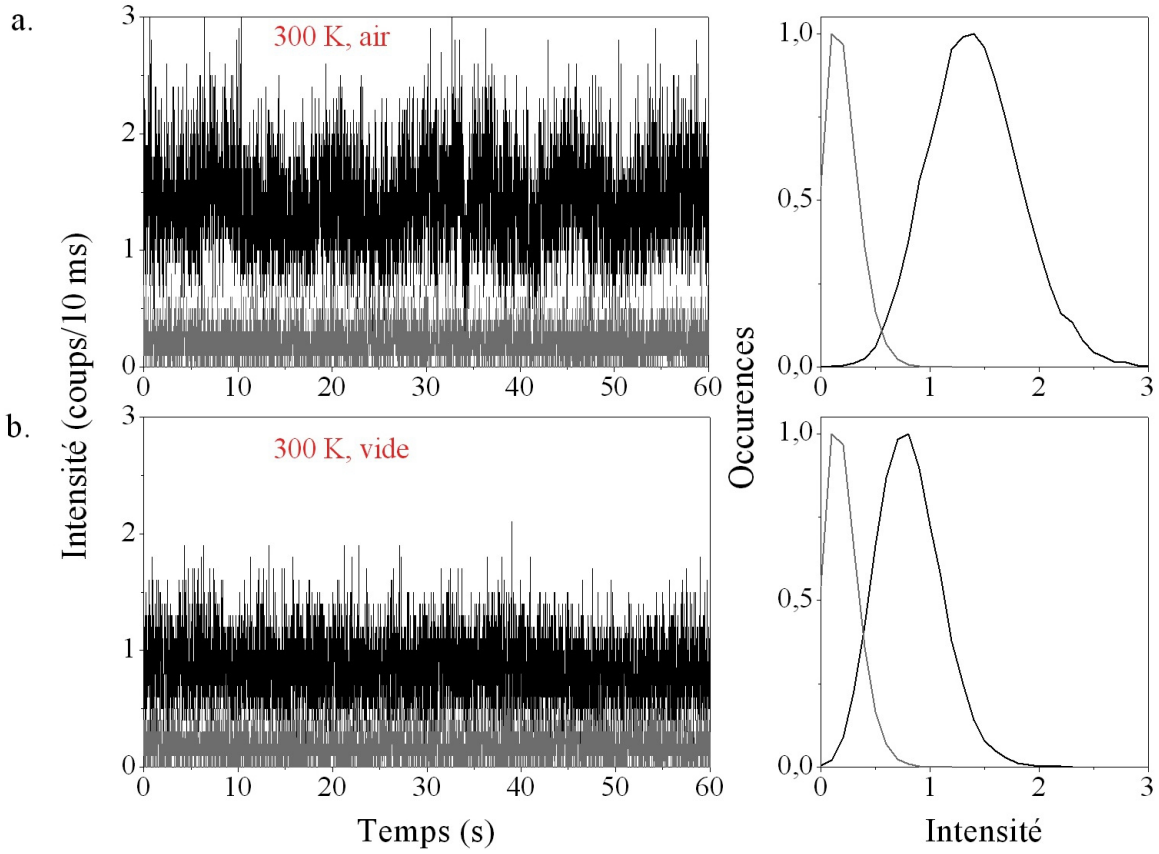

FIGURE 4.9 – Traces d'intensité d'un nanocristal 2,5 nm/10 nm individuel, pour une intensité d'excitation équivalente à $\nu \approx 1$. À gauche : Traces du nanocristal (trace noire) et du bruit de fond à 300 K à l'air (a.) et à 300 K sous vide (b.). La résolution temporelle des traces est de 10 ms. À droite : Histogrammes d'intensité normalisés correspondant aux traces du nanocristal (trait noir) et aux traces du bruit (trait gris).

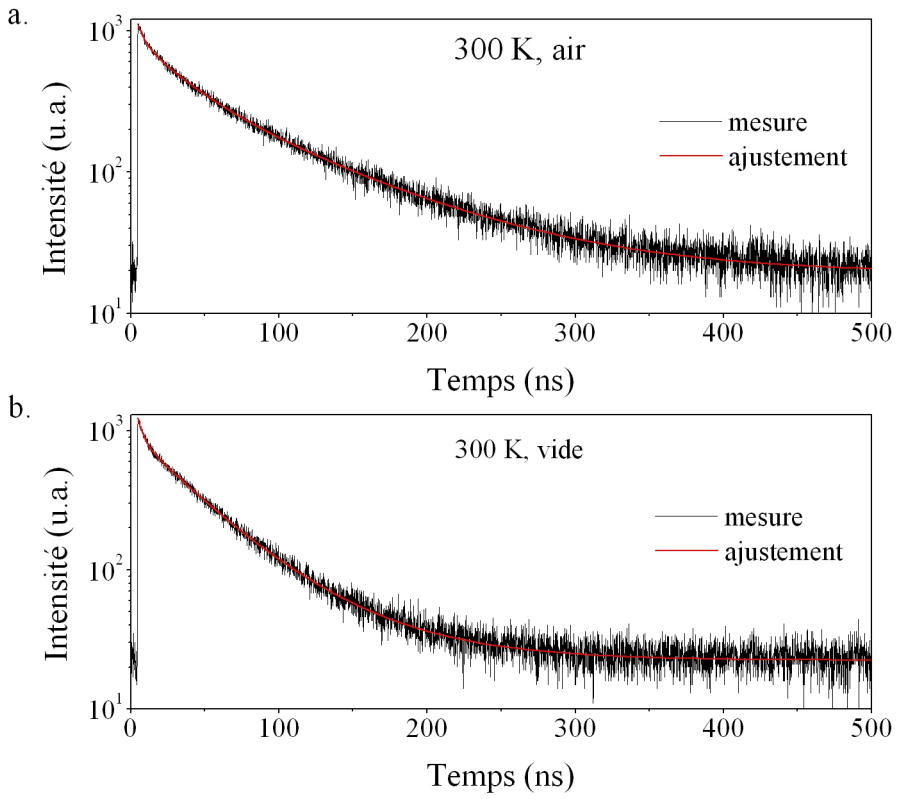

FIGURE 4.10 – Courbes de déclin de la luminescence d'un nanocristal 2,5 nm/10 nm individuel pour une intensité d'excitation équivalente à $\nu \approx 1$. a. À 300 K à l'air, la courbe est ajustée par un déclin tri-exponentiel dont les composantes sont de 88 ns, 29 ns et 5 ns. b. À 300 K sous vide, la courbe est également ajustée par un déclin tri-exponentiel dont les composantes sont de 65 ns, 36 ns et 4 ns. Seules les proportions des différentes composantes changent (voir tableau 4.2) lorsque le nanocristal est passé sous vide.

binaison du trion (X*) lorsque le nanocristal est chargé, et la composante courte de 5 ns correspond à la recombinaison du biexciton neutre ou chargé (XX/XX*). Cette attribution est confirmée par l'analyse du fichier brut des temps d'arrivée des photons. La présence de deux photons entre deux impulsions successives est détectée avec une proportion correspondant à celle des photons arrivés avec le temps caractéristique de 5 ns d'après la courbe de déclin de la luminescence. La recombinaison radiative efficace du biexciton dans ces nanocristaux est également confirmée par l'analyse du pic central de l'autocorrélation de l'intensité de fluorescence, dont une courbe typique est donnée sur la figure 4.11. On observe effectivement que le rendement quantique du biexciton, lié au rapport entre le pic central et les pics latéraux [184], est important dans ces NCs. Dans les nanocristaux de CdSe/ZnS ou CdSe/CdS observés habituellement, la recombinaison Auger des multiexcitons est beaucoup plus rapide que leur recombinaison

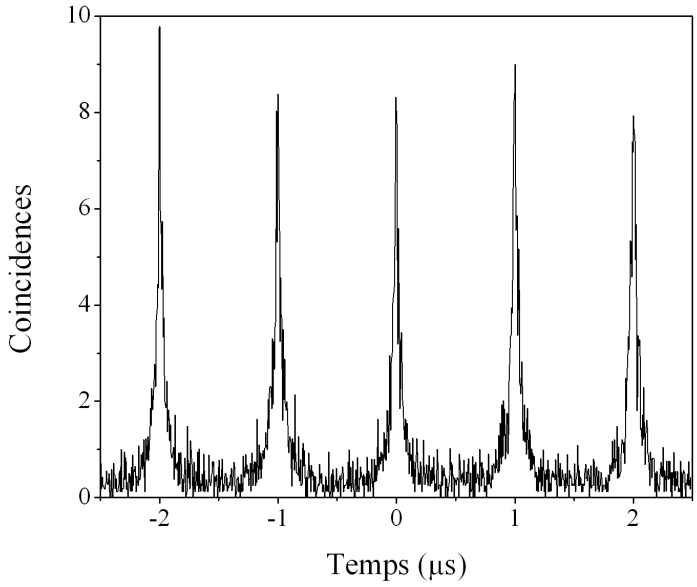

FIGURE 4.11 – Courbe de mesure de l'autocorrélation de l'intensité d'un nanocristal 2,5 nm/10 nm à 300 K à l'air. Le régime d'excitation est toujours de $\nu \approx 1$.

radiative [170]. Il en résulte un effet de dégroupement de photons même en régime multiexcitonique, qui permet de vérifier l'unicité du nanocristal étudié (voir 3.2.2.3). Dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, la recombinaison radiative du biexciton conduit à un effet de groupement de photons. L'observation de la courbe d'autocorrélation de l'intensité ne permet donc plus de vérifier l'unicité du nanocristal étudié. Notons que nous nous assurons de l'unicité du nanocristal étudié à l'aide de la valeur moyenne de son intensité, du caractère monoexponentiel du déclin de la luminescence et de la présence d'un seul pic sur le spectre d'émission à basse température (voir 4.2.2.3).

Nous pouvons déduire de l'analyse du déclin de la luminescence que les nanocristaux 2,5 nm/10 nm oscillent également entre un état neutre et un état chargé à 300 K, bien que ces deux états émissifs ne soient pas distinguables sur leur trace d'intensité. Des résultats similaires ont été rapportés récemment par C. Galland *et al.* [185].

Afin d'estimer l'efficacité des processus Auger dans ces nanocristaux, nous ajustons l'histogramme des intensités du nanocristal étudié avec deux distributions gaussiennes. Les valeurs moyennes de ces deux distributions conduisent à des rendements quantiques de 100 % et 70 % pour les états respectivement neutre et chargé. Comme précédemment, la relation $RQ = \frac{k_R}{k}$ permet d'en déduire que le temps de vie radiatif du trion est de 41 ns et que le temps de vie de la recombinaison Auger du trion est de 100 ns. L'augmentation de l'épaisseur de coque de 6 à 10 nm permet donc de réduire l'efficacité de la recombinaison Auger du trion d'un ordre de grandeur supplémentaire.

	Etat neutre	Etat chargé	Etat biexcitonique
AIR	88 ns (74 %)	29 ns (24 %)	5 ns (2 %)
VIDE	65 ns (39 %)	36 ns (58 %)	4 ns (3 %)

TABLE 4.2 – Temps de vie et proportions relatives des trois composantes permettant de décrire le déclin de la luminescence du nanocristal à l'air et sous vide de la figure 4.10.

4.2.2.2 Passage sous vide à 300 K

Lorsqu'on les observe sous vide, l'intensité des nanocristaux 2,5 nm/10 nm diminue par rapport à leur intensité à l'air (figure 4.9), comme les nanocristaux 2,5 nm/6 nm. Cependant, l'analyse du déclin de la luminescence montre que, sous vide, les nanocristaux 2,5 nm/10 nm continuent d'osciller entre un état neutre et un état chargé. La figure 4.10 donne les courbes de déclin de la luminescence à l'air et sous vide d'un même nanocristal. Sous vide, la courbe est également ajustée par un déclin tri-exponentiel dont les composantes sont de 65 ns, 36 ns et 4 ns et correspondent respectivement aux états neutre, chargé et biexcitonique. Cependant, les proportions relatives de chacune des composantes varient lors du passage du nanocristal de l'air au vide, comme indiqué dans le tableau 4.2.

Bien que le nanocristal oscille toujours entre l'état neutre et l'état chargé, on observe un inversement du temps passé par le nanocristal dans ces deux états lorsqu'il passe de l'air au vide. À l'air, le nanocristal est principalement neutre, tandis qu'il est essentiellement chargé sous vide. Ces résultats sont donc bien en accord avec les résultats des nanocristaux 2,5 nm/6 nm, et semblent indiquer que l'ionization des nanocristaux est d'autant plus difficile que la coque de CdS est épaisse.

Notons que les valeurs des temps de vie obtenues pour les états neutre, chargé et biexcitonique varient légèrement entre l'air et le vide. En effet, il est difficile d'obtenir des valeurs précises de temps de vie lors de l'ajustement d'un déclin par trois exponentielles.

4.2.2.3 Rendement quantique de 100 % à 30 K

Les nanocristaux 2,5 nm/10 nm présentent également une intensité extrêmement stable à 30 K avec un rendement quantique de 100 %, dont une trace typique est donnée sur la figure 4.12.

Le déclin de la luminescence est bi-exponentiel pour une intensité d'excitation correspondant à $\nu \approx 1$ (figure 4.13). La composante longue a un temps caractéristique d'environ 7 ns correspondant au temps de vie du trion comme nous l'avons vu précédemment. La composante courte d'environ 2 ns correspond au temps de vie du biexciton chargé. La proportion relative de photons provenant de la recombinaison biexcitonique est d'environ 20 %, et correspond à la probabilité de créer des biexcitons à $\nu \approx 1$ qui est de 18 %. Il semble donc que l'efficacité de la recombinaison Auger du biexciton chargé soit également nulle à basse température pour les nanocristaux 2,5 nm/10 nm.

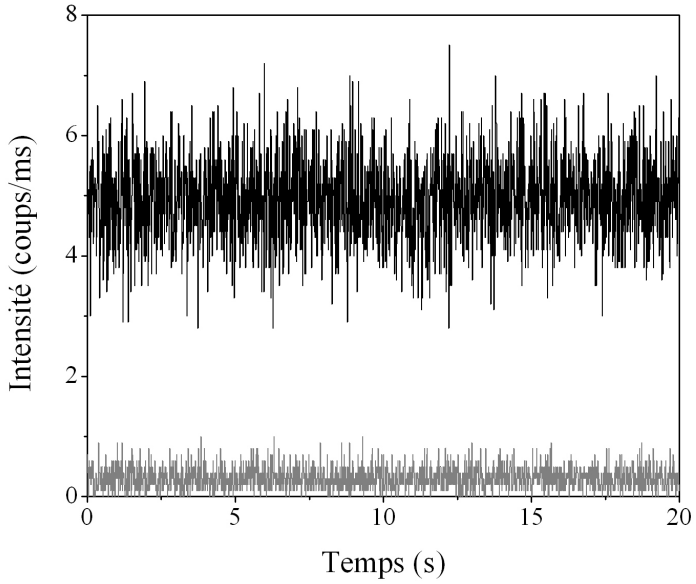

FIGURE 4.12 – Trace d'intensité d'un nanocristal 2,5 nm/10 nm à 30 K sous vide. La résolution temporelle des traces est de 10 ms. Le régime d'excitation est $\nu \approx 1$.

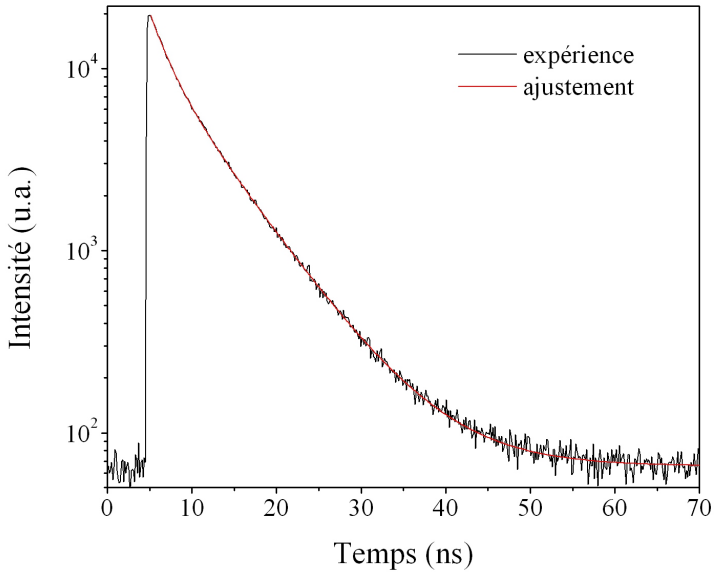

FIGURE 4.13 – Courbe de déclin de la luminescence du nanocristal 2,5 nm/10 nm dont la trace correspondante est représentée sur la figure 4.12, à 30 K sous vide. La courbe est ajustée par un déclin bi-exponentiel dont les temps caractéristiques sont 6,7 ns et 2 ns.

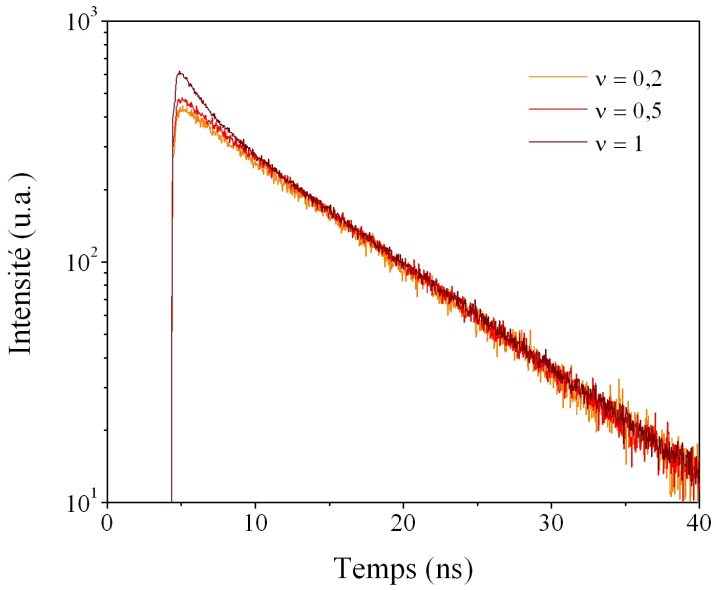

FIGURE 4.14 – Courbes de déclin de la luminescence d'un nanocristal 2,5 nm/10 nm à environ 80 K sous vide, pour une intensité d'excitation variant de $\nu \approx 0,2$ à $\nu \approx 1$.

Une étude en puissance du déclin de la luminescence de nanocristaux 2,5 nm/10 nm réalisée à basse température montre que la proportion du temps court ($\approx 2\,ns$) augmente lorsque l'intensité d'excitation augmente de $\nu \approx 0,2$ à $\nu \approx 1$ (figure 4.14), et inversement, ce qui confirme le caractère biexcitonique de cette composante.

D'autre part, nous avons essayé de relever la signature spectrale du trion et du biexciton chargé de ces nanocristaux en mesurant leur spectre d'émission parallèlement à la mesure du déclin de la luminescence. Malheureusement, la faible résolution du spectromètre à prisme et la température minimale atteinte par le cryostat ne permettent pas de distinguer les différents pics caractéristiques du trion et du biexciton chargé. Les pics sont trop élargis par les phonons, comme le montre la figure 4.15. D'après la littérature, l'énergie de liaison du biexciton dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse est d'environ 25 meV, et celle du biexciton chargé est d'environ 75 meV [186]. Le pic du biexciton est donc probablement noyé dans le bain de phonons sur nos spectres.

4.2.2.4 Influence de la taille du cœur de CdSe

Les nanocristaux 1,5 nm/10 nm présentent le même comportement que les nanocristaux 2,5 nm/10 nm à 300 K et à 30 K. Ils oscillent entre un état neutre et un état chargé à l'air à température ambiante, se chargent de façon quasi-permanente sous vide, et leur intensité est également très stable à 30 K (figure 4.16) avec un temps de vie court (< 10 ns).

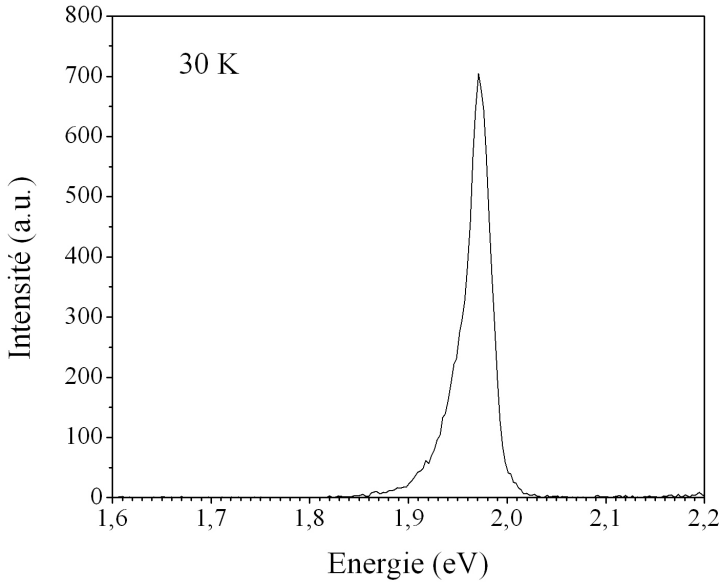

FIGURE 4.15 – Spectre de photoluminescence d'un nanocristal 2,5 nm/10 nm à 30 K. Le régime d'excitation est $\nu \approx 1$.

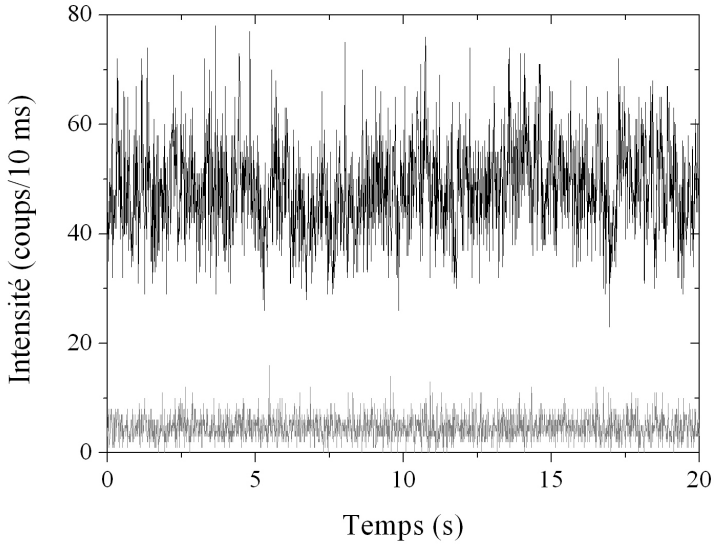

FIGURE 4.16 – Trace d'intensité d'un nanocristal 1,5 nm/10 nm individuel (en noir) et du bruit de fond (en gris) à 30 K sous vide. La résolution temporelle est de 10 ms.

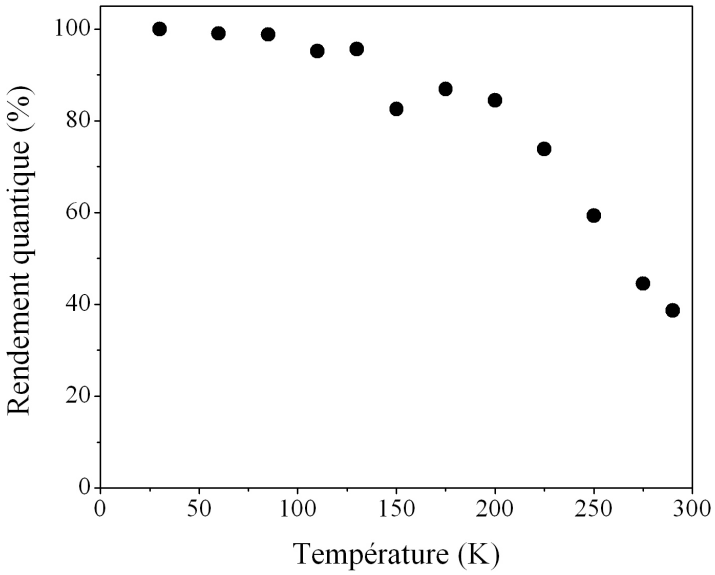

FIGURE 4.17 – Évolution du rendement quantique des nanocristaux 2,5 nm/10 nm en fonction de la température.

4.2.3 Activation thermique des processus Auger

Le fait que la recombinaison Auger du trion soit efficace à 300 K tandis qu'elle est complètement supprimée à 30 K suggère une dépendance en température de l'efficacité des processus Auger.

Afin d'avoir une meilleure statistique sur l'évolution de l'intensité des nanocristaux en fonction de la température, nous mesurons simultanément l'intensité de 120 nanocristaux 2,5 nm/10 nm individuels à l'aide du système d'imagerie à épifluorescence (décrit au chapitre 3 en 3.1.2), pour des températures allant de 300 K à 30 K par paliers de 25 K (figure 4.17). Les nanocristaux sont excités de façon continue par la lampe à mercure, avec une intensité d'excitation de 10 mW/cm^2 telle que le temps moyen entre deux absorptions de photons est d'environ 100 µs. Les données sont moyennées sur les 120 nanocristaux individuels.

Nous observons tout d'abord que l'intensité d'émission varie d'un nanocristal à l'autre, à toutes températures. Ces disparités en intensité sont certainement dues à la dispersion en taille et en forme des nanocristaux et donc à la dispersion de leur section efficace d'absorption, ainsi qu'à la variation de l'efficacité de la recombinaison Auger d'un nanocristal à l'autre. Cependant, tous les nanocristaux présentent le même comportement en fonction de la température, à savoir une augmentation continue de l'intensité lorsque la température diminue. La figure 4.17 représente l'évolution de leur rendement quantique en fonction de la température. On observe que le rendement quantique diminue légèrement de 100 % à 80 % entre 30 K et 200 K et diminue ensuite

fortement pour atteindre une valeur de 40 % à 300 K.

Notons que la valeur du rendement quantique à 300 K est légèrement plus basse (facteur 0,7) après un passage de l'échantillon à 30 K. Le fait d'observer les nanocristaux à basse température semble donc avoir un effet irréversible sur la passivation de la surface par les ligands.

Ces mesures de l'évolution du rendement quantique avec la température suggèrent donc une activation thermique de la recombinaison Auger du trion dans ces nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse.

4.2.4 Conclusion partielle

En conclusion de cette partie, nous avons obtenu plusieurs résultats notables :

- À 300 K à l'air, les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse oscillent entre un état neutre et un état chargé. Le rendement quantique de l'état neutre est de 100 %. Le rendement quantique de l'état chargé dépend de l'épaisseur de coque et varie entre 40 % et 70 % pour des épaisseurs de coques allant de 6 nm à 10 nm. Plus la coque est épaisse, plus l'efficacité de la recombinaison Auger du trion est réduite. Son temps caractéristique atteint la centaine de nanosecondes pour une épaisseur de coque de 10 nm.
- À 300 K sous vide, les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse sont essentiellement dans l'état chargé. Cependant, plus la coque est épaisse, moins les mécanismes d'ionisation semblent efficaces.
- À 30 K sous vide, les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse sont chargés en permanence. Leur rendement quantique est de 100 % et leur émission suit une distribution en loi de Poisson. La recombinaison Auger du trion est donc complètement supprimée à basse température.
- Ces différences d'efficacité de la recombinaison Auger du trion à 300 K et à 30 K suggèrent fortement une activation thermique.

Il semble important de compléter ces résultats pour mieux comprendre l'évolution du comportement de ces nanocristaux avec la température. Nous allons donc dans la partie suivante étudier précisément l'évolution du temps de vie du trion en fonction de la température.

4.3 Raccourcissement du temps de vie avec la température

Dans cette partie, nous étudions l'évolution du déclin de la luminescence dans les nanocristaux 2,5 nm/10 nm lorsque la température varie entre 300 K et 30 K. Nous montrons que ces mesures confirment le fait que les nanocristaux sont chargés en permanence à basse température. De plus, nous montrons que le temps de vie du trion diminue drastiquement avec la température de façon inhabituelle.

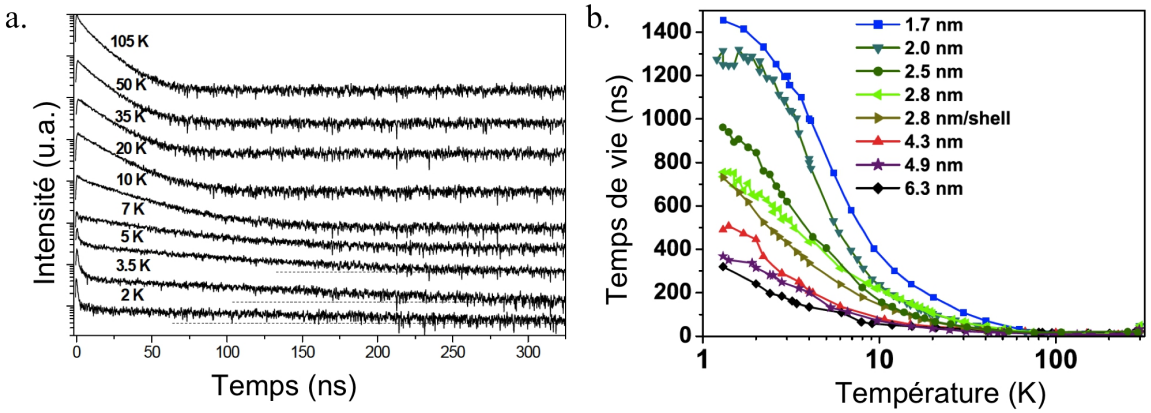

FIGURE 4.18 – a. Courbes de déclin de la luminescence d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS à différentes températures. Figure extraite de [63]. b. Évolution avec la température du temps de vie excitonique des nanocristaux de CdSe de diamètres variables. Figure extraite de [181].

4.3.1 Evolution du temps de vie avec la température pour des nanocristaux neutres

Nous présentons dans cette section les résultats rapportés dans la litérature concernant l'évolution du temps de vie avec la température pour des nanocristaux neutres de CdSe ou CdSe/ZnS.

4.3.1.1 Allongement du temps de vie à basse température dû à l'exciton noir

Pour des températures cryogéniques, les nanocristaux de CdSe ou CdSe/ZnS présentent un déclin de la luminescence bi-exponentiel [187, 61, 181, 63]. La figure 4.18 a. montre que la relaxation s'effectue sur deux échelles de temps bien distinctes, avec une composante très courte de l'ordre de la nanoseconde, et une composante longue de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Cette composante longue varie de la centaine de nanosecondes à la microseconde à basse température en fonction de la taille des nanocristaux de CdSe (figure 4.18 b.). Elle est attribuée à la recombinaison de l'exciton noir, interdite dans l'approximation dipolaire électrique (voir 1.3.3.3). Il semble que sa recombinaison soit cependant rendue possible par le couplage de l'état noir avec l'état brillant en raison de la présence d'un champ magnétique intrinsèque au sein du nanocristal [66]. L'écart énergétique entre les états noir et brillant diminue lorsque la taille du nanocristal augmente (voir 1.3.3 et figure 1.5), ce qui rend le couplage entre les deux états plus facile pour les nanocristaux de CdSe de plus grosse taille. Ainsi, le temps de relaxation de l'exciton noir à basse température est plus court dans les gros nanocristaux de CdSe (figure 4.18 b.).

Lorsque la température augmente, la composante longue se raccourcit tandis que la

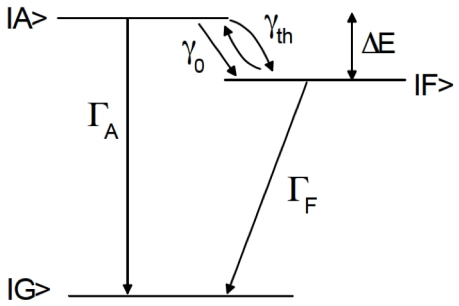

FIGURE 4.19 – Modèle du système à trois niveaux. Les niveaux $|A\rangle$, $|F\rangle$, et $|G\rangle$ désignent respectivement l'état brillant, l'état noir, et l'état vide d'exciton. Γ_A et Γ_F sont les taux de relaxation de l'état brillant et de l'état noir, γ_0 est le taux de relaxation de l'état $|A\rangle$ vers l'état $|F\rangle$, et γ_{th} rend compte du mélange thermique entre les deux niveaux. Figure extraite de [63].

composante courte disparaît rapidement. En général, l'étude de l'évolution du temps de vie des nanocristaux de CdSe avec la température repose donc sur l'étude de la composante longue, d'autant plus que l'étude de la composante courte est souvent limitée par la résolution temporelle expérimentale et peut être parasitée par des recombinaisons multiexcitoniques. La figure 4.18 b. indique que le temps caractéristique de la composante longue se raccourcit lorsque la température augmente, quelle que soit la taille des nanocristaux de CdSe [188, 187, 61, 181]. Ce raccourcissement est attribué au mélange thermique de l'état noir et de l'état brillant de plus basses énergies de la structure fine. Lorsque la température augmente, le nombre de modes de phonons disponibles augmente, ce qui permet à l'exciton de passer de l'état noir à l'état brillant et de se relaxer plus rapidement.

Ce comportement usuel des nanocristaux de CdSe est décrit par un modèle à trois niveaux [187, 61, 181, 63, 189] représenté sur la figure 4.19. Le niveau $|G\rangle$ est l'état fondamental vide d'exciton. Les niveaux $|A\rangle$ et $|F\rangle$ correspondent respectivement aux niveaux $\pm 1^L$ et ± 2 séparés par l'énergie ΔE et dont les taux de relaxation sont respectivement Γ_A et Γ_F. γ_0 est le taux de relaxation de l'état $|A\rangle$ vers l'état $|F\rangle$, et γ_{th} rend compte du mélange thermique entre les deux niveaux, assuré par les phonons acoustiques.

À partir de ce modèle, il a été montré que la composante longue du déclin de la luminescence des nanocristaux est effectivement liée au mélange thermique entre les états noirs et brillants, et que la composante courte est liée aux processus de relaxation entre ces deux états [61, 63]. La résolution des équations de population de ce système à trois niveaux donne les expressions analytiques des taux de recombinaison Γ_L et Γ_S de la composante longue et de la composante courte du déclin de la luminescence. En considérant que $\gamma_0 \gg \Gamma_A, \Gamma_F$, on obtient les expressions suivantes [61] :

$$\begin{cases} \Gamma_L(T) = \frac{\Gamma_A+\Gamma_F}{2} - \frac{\Gamma_A-\Gamma_F}{2} tanh(\frac{\triangle E}{2k_BT}) \\ \Gamma_S(T) = \gamma_0(2\frac{1}{e^{\frac{\triangle E}{k_BT}}-1} + 1), \end{cases} \tag{4.3}$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

À basse température ($k_BT \ll \Delta E$) ces expressions deviennent :

$$\begin{cases} \Gamma_L = \Gamma_F \\ \Gamma_S = \gamma_0. \end{cases} \tag{4.4}$$

Le temps caractéristique de la composante longue est bien donné par le temps de relaxation de l'état noir, et le temps caractéristique de la composante courte est lié à la relaxation de l'exciton de l'état brillant vers l'état noir.

À haute température ($k_BT \gg \Delta E$) le taux de recombinaison associé à la composante longue devient :

$$\Gamma_L = \frac{\Gamma_F + \Gamma_A}{2} \simeq \frac{\Gamma_A}{2}. \tag{4.5}$$

Le taux de recombinaison associé à la composante longue peut encore s'écrire en fonction de la température sous la forme :

$$\Gamma_L(T) = \Gamma_F(\frac{e^{\Delta E/kT}}{1+e^{\Delta E/kT}}) + \Gamma_A(\frac{1}{1+e^{\Delta E/kT}}). \tag{4.6}$$

L'ajustement de la dépendance en température de la composante longue par cette expression permet de déterminer l'écart d'énergie ΔE entre les deux niveaux $|A\rangle$ et $|F\rangle$ [187, 61, 181, 63].

Plusieurs travaux ont montré récemment que l'état émissif de plus basse énergie correspond bien à l'exciton noir mais que l'énergie d'activation ΔE extraite des mesures expérimentales correspond plutôt à l'énergie des modes de phonons acoustiques confinés [190, 191], qui est inférieure à l'écart d'énergie entre l'état noir et l'état brillant. Le temps court est alors attribué à une relaxation transitoire assistée par phonons [191].

4.3.1.2 Cas des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse avec un gradient de composition à l'interface cœur/coque

Dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, à température ambiante, l'électron est délocalisé dans la coque de CdS alors que le trou est localisé dans le cœur. Le recouvrement des fonctions d'onde des deux porteurs de charge est donc faible, ainsi que l'interaction d'échange électron-trou. En conséquence, l'écart énergétique entre l'exciton noir et l'exciton brillant de plus basses énergies de la structure fine du premier exciton est fortement réduit (voir 1.3.3.2). On s'attend donc à ce que l'exciton soit à l'équilibre thermique entre l'état noir et l'état brillant jusqu'à des températures de quelques kelvins, et à ce que le temps de vie excitonique soit constant en fonction de la température.

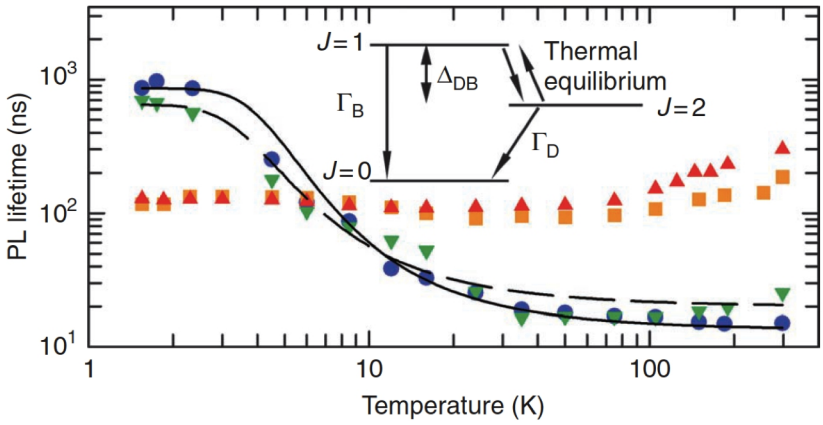

FIGURE 4.20 – Évolution du temps de vie en fonction de la température de nanocristaux de CdSe/CdS d'épaisseur de coque variable. Le nombre de monocouches de CdS est de 4 (ronds bleus), 7 (triangles verts), 14 (carrés oranges), et 19 (triangles rouges). Figure extraite de [182].

D'autre part, dans ces nanocristaux à coque épaisse l'énergie de quantification des phonons est également réduite. Les modes de phonons acoustiques confinés seront donc disponibles quelle que soit la température, et on s'attend également à ce que la présence de processus de recombinaison assistés par phonons rendent le temps de vie excitonique constant avec la température.

L'étude du déclin de la luminescence de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse a déjà été réalisée par S. Brovelli *et al.* [182]. Il est important que noter que ces nanocristaux présentent un gradient de composition à l'interface entre le cœur de CdSe et la coque de CdS [139]. En accord avec les prédictions évoquées ci-dessus, les auteurs observent qu'à partir de 5 nm d'épaisseur de coque le temps de vie excitonique ne s'allonge plus lorsque la température diminue (figure 4.20). En effet, le temps de vie excitonique reste constant, de l'ordre de la centaine de nanosecondes, de 300 K à 2 K. Les auteurs attribuent effectivement ce comportement à la forte réduction de l'écart énergétique entre les états noir et brillant de plus basses énergies, due à l'épaisse coque de CdS.

Nous allons voir dans la partie suivante que nos nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse présentent un comportement différent de ceux-ci lorsque la température diminue.

4.3.2 Evolution du temps de vie avec la température pour les nanocristaux à coque épaisse

4.3.2.1 Résultats expérimentaux

Nous avons étudié le déclin de la luminescence de cinq nanocristaux 2,5 nm/10 nm individuels pour des températures allant de 300 K à 30 K par paliers de 25 K. La figure 4.21 représente l'évolution typique de leur déclin de luminescence. On observe que le

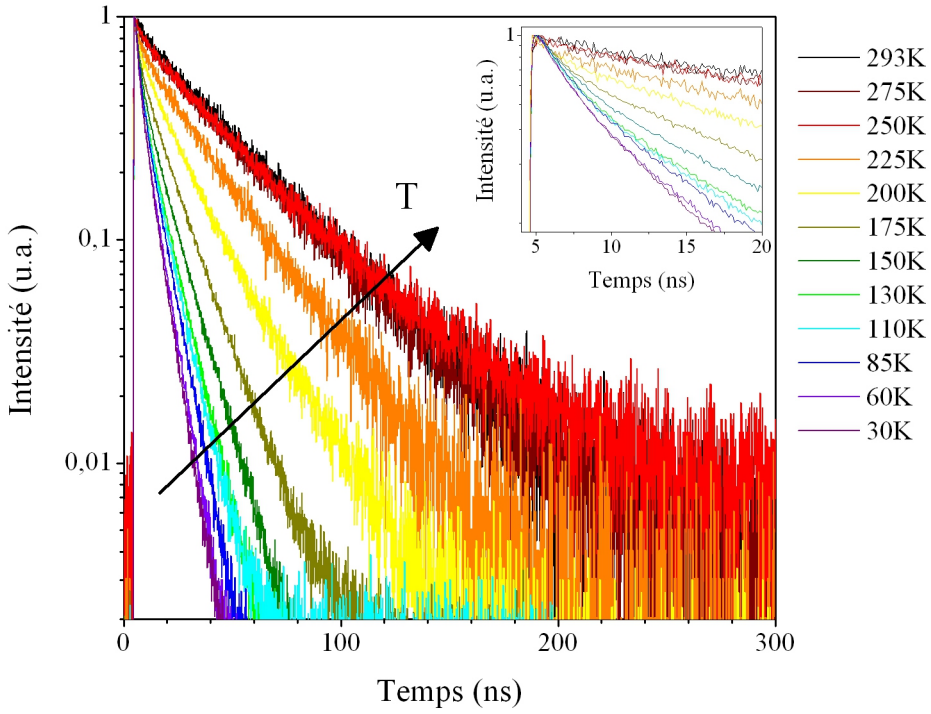

FIGURE 4.21 – Courbes de déclin de la luminescence normalisées d'un nanocristal 2,5 nm/10 nm pour des températures allant de 300 K à 30 K sous vide. L'intensité d'excitation correspond à $\nu \approx 1$. Insert : Grossissement des courbes de déclin de la luminescence aux temps courts.

temps caractéristique du déclin de la luminescence se raccourcit continument lorsque la température varie de 300 K à 30 K, contrairement à ce qui a été observé par l'équipe de V. Klimov [182].

Chacune de ces courbes peut être décrite par la somme de deux ou trois exponentielles décroissantes. Les composantes sont attribuées, d'après les résultats obtenus dans la partie 4.2.2, à la recombinaison de l'exciton (X), du trion (X*), et du biexciton neutre ou chargé (XX/XX*). Les valeurs des composantes sont reportées sur la figure 4.22. De 300 K à 225 K, les courbes sont bien décrites par un déclin tri-exponentiel. La composante longue ($\approx$ 65 ns) correspond à la recombinaison de l'exciton, la composante courte ($\approx$ 35 ns) correspond à la recombinaison du trion, et la composante très courte ($\approx$ 5 ns) correspond à la recombinaison du biexciton neutre ou chargé. Pour les températures inférieures à 200 K, les courbes sont bien décrites par un déclin bi-exponentiel. La composante courte ($\approx$ 10 ns) correspond à la recombinaison du trion et la composante très courte ($\approx$ 2 ns) correspond à la recombinaison du biexciton chargé.

Notons que lorsque le déclin est bi-exponentiel, les temps caractéristiques des deux

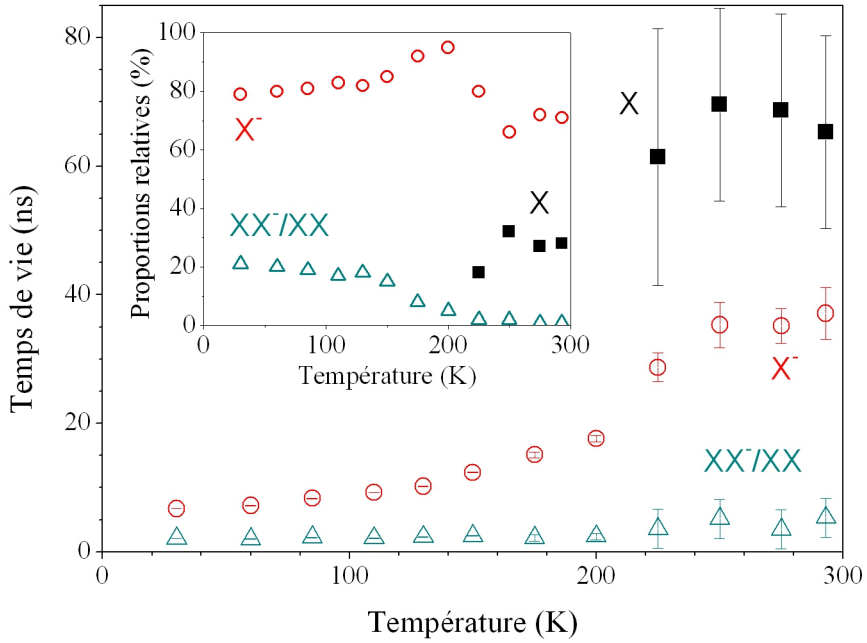

FIGURE 4.22 – Évolution avec la température des valeurs des temps de vie des deux ou trois composantes décrivant les courbes de déclin de la luminescence de la figure 4.21. Les notations X, X* et XX/XX* désignent respectivement l'exciton, le trion et le biexciton neutre ou chargé. Insert : Évolution avec la température des proportions relatives de chaque composante.

composantes sont mesurés précisément. En revanche, il est plus difficile d'extraire précisément les valeurs des composantes lorsque le déclin est tri-exponentiel, et encore plus pour les composantes dont les proportions relatives sont faibles. C'est pourquoi les barres d'erreur sont plus importantes sur la composante correspondant à la recombinaison de l'exciton.

Le fait que la composante correspondant à la recombinaison de l'exciton ne soit plus visible pour les températures inférieures à 200 K montre bien que le nanocristal devient chargé en permanence. Cet effet est confirmé par l'observation des proportions relatives des trois composantes du déclin sur l'insert de la figure 4.22. La proportion de la composante correspondant à la recombinaison de l'exciton diminue à partir de 250 K et disparaît à 200 K. Le chargement permanent des nanocristaux à 200K peut être attribué à une transition de phase des ligands de surface du nanocristal, comme cela a été rapporté par S. F. Wuister *et al.* [192]. Lors de cette transition de phase, les ligands perdent ou gagnent un degré de liberté et les atomes de surface du nanocristal peuvent se réorganiser. Les niveaux d'énergie des pièges de surface sont alors modifiés, et favorisent ou défavorisent le chargement du nanocristal. Cet effet de chargement peut

aussi être dû, comme nous allons le voir par la suite, à la relocalisation de l'électron vers le cœur et ainsi à la diminution de l'interaction de l'électron avec la surface pour les températures inférieures à 200 K.

4.3.2.2 Discussion

Les données expérimentales rapportées ci-dessus révèlent que le temps de vie du trion diminue d'un facteur 5, de 35 ns à 7 ns, lorsque la température décroît de 300 K à 30 K. Ces mesures surprenantes sont très différentes de celles qui ont été rapportées auparavant sur des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse (voir 4.3.1.2).

Peu de travaux se trouvent dans la littérature, rapportant un raccourcissement du temps de vie des nanocristaux lorsque la température diminue. C'est le cas des nanocristaux de CdS suffisamment gros pour lesquels les niveaux fondamentaux de l'électron et du trou sont tous deux des orbitales s, et le premier état excité du trou est une orbitale p. Dans ces nanocristaux, le couplage spin-orbite est faible et le temps de vie dépend simplement des règles de sélection entre les orbitales s et p. Leur temps de vie est rallongé à haute température par le mélange thermique des orbitales s et p du trou, et diminue à basse température lorsque les deux porteurs de charge sont dans une orbitale s [193]. Une telle description ne peut être utilisée pour les nanocristaux usuels de CdSe dans lesquels le couplage spin-orbite est important, et où les dynamiques de la recombinaison excitonique sont gouvernées par la structure fine du premier exciton. Cependant, nos nanocristaux étant chargés, l'état fondamental de la structure fine n'est plus un état noir. Nous pourrions donc supposer que l'augmentation du temps de vie du trion avec la température est due au mélange thermique du trou avec un état d'orbitale p. Or dans ce cas, le temps de vie augmenterait au maximum d'un facteur 2 et non pas d'un facteur 5.

La diminution du temps de vie avec la température a d'autre part été rapportée pour des nanocristaux sphériques de CdSe enrobés d'un bâtonnet de CdS, appelés *« dots-in-rods »* [178]. Les auteurs attribuent cet effet à la relocalisation de l'électron vers le cœur de CdSe lorsque la température diminue, en conséquence de la variation du décalage des bandes de conduction du CdSe et du CdS avec la température. C'est cette hypothèse que nous retenons pour expliquer le comportement de nos nanocristaux, et que nous détaillerons dans la partie 4.5.

4.4 Identification de la charge supplémentaire

Avant de se tourner vers un modèle théorique permettant d'expliquer nos résultats, il est nécessaire de savoir si les nanocristaux sont chargés positivement ou négativement. Nous allons dans cette partie montrer que nous avons pu déterminer le signe de la charge supplémentaire de nos nanocristaux à l'aide de mesures d'ensemble de leurs propriétés magnéto-optiques.

4.4.1 Détermination du signe de la charge supplémentaire

Nous avons montré précédemment que nos nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse étaient chargés en permanence à basse température. Un porteur de charge supplémentaire réside donc au sein des nanocristaux. Cependant, les mesures de photoluminescence résolues en temps ne permettent pas d'identifier s'il s'agit d'un électron ou d'un trou. Des techniques de mesures magnéto-optiques permettent d'induire une polarisation du spin des porteurs de charge et peuvent permettre d'identifier le type du porteur de charge supplémentaire. En particulier, le signe du degré de polarisation circulaire du trion sous un champ magnétique externe permet de distinguer sans ambiguïté la présence d'un trion chargé positivement ou négativement, comme cela a déjà été fait pour des puits quantiques de CdTe [194]. Ces mesures ont été réalisées sur les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse en collaboration avec l'équipe de Manfred Bayer à Dortmund (voir 3.4.3 pour le montage expérimental).

4.4.1.1 Mesure du degré de polarisation circulaire

Lorsqu'on applique un champ magnétique sur les nanocristaux, nous avons vu au chapitre 1 en 1.4.1.3 que la dégénérescence des niveaux d'énergie liée au spin des porteurs de charge est levée et les niveaux d'énergie sont séparés en deux sous-niveaux. L'émission depuis les deux sous-niveaux est polarisée σ^+ ou σ^- en fonction de la projection du spin du sous-niveau considéré. Le degré de polarisation circulaire P des nanocristaux est défini par :

$$P = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)}, \tag{4.7}$$

où $I(\sigma^+)$ est l'intensité de l'émission polarisée σ^+ et $I(\sigma^-)$ est l'intensité de l'émission polarisée σ^-.

Les spectres de photoluminescence de l'émission polarisée σ^+ et de l'émission polarisée σ^- sont mesurés à 4,3 K sous un champ magnétique variant de 0 à 15 T. Ces spectres sont donnés sur la figure 4.23 pour un champ magnétique de 8 T. On observe que l'intensité de l'émission polarisée σ^- est bien plus importante que celle de l'émission polarisée σ^+, ce qui implique un degré de polarisation circulaire négatif. L'insert de la figure 4.23 rapporte la valeur du degré de polarisation circulaire en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué.

4.4.1.2 Interprétation

Lorsqu'on applique un champ magnétique, l'énergie des sous-niveaux de spin de l'électron par rapport au niveau dégénéré (voir 1.4.1.3) est donnée par la relation :

$$E = \mu_B B g_e S_z, \tag{4.8}$$

où $\mu_B = \frac{|e|h}{2mc}$ est le magnéton de Bohr, g_e est le facteur de Landé de l'électron, et $S_z = \pm 1/2$ est la projection du spin de l'électron sur la direction du champ magnétique

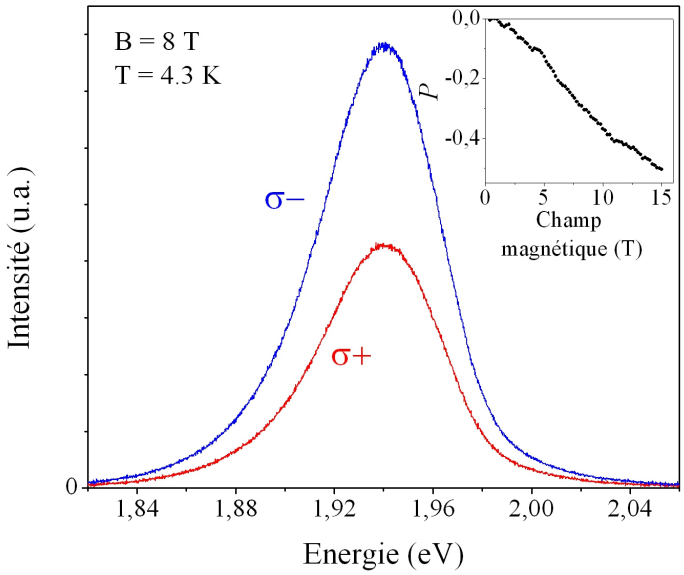

FIGURE 4.23 – Spectres de photoluminescence résolus en polarisation d'un ensemble de nanocristaux 2,5 nm/10 nm à 4,3 K en présence d'un champ magnétique de 8 T. Les courbes rouge et bleue correspondent respectivement à la photoluminescence polarisée σ^+ et σ^-. Les nanocristaux sont excités par une diode laser en mode continu de longueur d'onde de 372 nm. Insert : Évolution du degré de polarisation circulaire en fonction du champ magnétique appliqué, pour les nanocristaux 2,5 nm/10 nm à 4,3 K.

(la notation S_z remplace par commodité la notation $m_{j^e,Z}$ du chapitre 1). Si le facteur de Landé de l'électron est positif, l'état de spin *down* $S_z = -1/2$ est donc le sous-niveau de spin fondamental en présence d'un champ magnétique.

Dans le matériau massif de CdSe, le facteur de Landé de l'électron est effectivement positif et vaut $g_e = +0,68$ [45]. Les effets de confinement quantique, qui augmentent l'énergie des transitions optiques, ne peuvent conduire à une augmentation du facteur de Landé de l'électron que vers la valeur $g_e = +2$ de l'électron libre dans le vide [195, 196]. Pour des nanocristaux de CdSe dont le rayon du cœur est de 2,5 nm, le facteur de Landé de l'électron a été mesuré par rotation de Faraday en configuration pompe-sonde et vaut $g_e \approx +1,2$ [65].

Dans la communauté des nanocristaux colloïdaux, l'énergie des sous-niveaux de spin du trou par rapport au niveau dégénéré est donnée par la relation :

$$E = -\mu_B B g_h M_z, \tag{4.9}$$

où g_h est le facteur de Landé du trou, et $M_z = \pm 3/2, \pm 1/2$ est la projection du moment total du trou sur la direction du champ magnétique (la notation M_z remplace par commodité la notation $m_{j^h,Z}$ du chapitre 1). La différence de signe entre les expressions

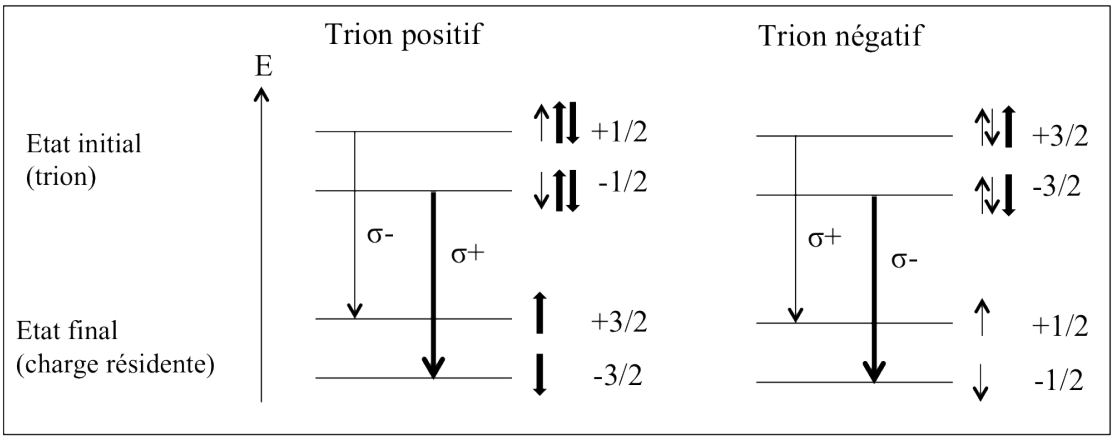

FIGURE 4.24 – Représentation schématique de la structure de spin et des transitions optiques pour un trion positif (a.) et un trion négatif (b.). Les petites flèches désignent les orientations *up* ou *down* des spins de l'électron (flèches fines) et du trou lourd (flèches épaisses). Les longues flèches montrent les transitions optiques autorisées pour la recombinaison du trion, avec la polarisation correspondante du photon émis.

4.8 et 4.9 est liée à la différence de signe de la charge de l'électron et du trou. Nos nanocristaux ayant une structure cristalline wurtzite (voir 2.4.4.2), les niveaux de trou lourd et trou léger sont séparés. Dans ce cas le niveau fondamental du trou a seulement deux projections possibles, $M_z = \pm 3/2$. Les calculs effectués pour les nanocristaux de CdSe montrent que le facteur de Landé du trou est négatif et vaut $g_h \approx -1$ [53]. Le sous-niveau de spin fondamental du trou en présence d'un champ magnétique est alors l'état de spin *down* $M_z = -3/2$.

Nous pouvons donc en déduire que le niveau fondamental d'un trion chargé positivement est constitué d'un électron non-apparié de projection de spin -1/2. Le niveau fondamental d'un trion chargé négativement est constitué d'un trou non-apparié de projection de spin -3/2. Ces deux cas sont représentés schématiquement sur la figure 4.24. Ce diagramme permet d'obtenir le signe de la polarisation circulaire émise par le niveau de plus basse énergie du trion [194].

Les transitions optiques autorisées dans l'approximation dipolaire électrique doivent satisfaire la règle de sélection $\triangle S = \pm 1$ (où ΔS est la différence entre le spin total de l'état initial et celui de l'état final), par laquelle le moment magnétique ± 1 est transféré à un photon polarisé circulairement respectivement σ^+ ou σ^-. En conséquence, d'après le schéma de la figure 4.24, le trou restant après la recombinaison radiative du trion positif ne peut avoir que la projection de spin -3/2 et le photon émis est polarisé σ^+. Dans le cas du trion négatif, l'électron restant après sa recombinaison radiative ne peut avoir que la projection de spin -1/2 et le photon émis est polarisé σ^-.

Si le trion n'est pas complètement dans son niveau de plus basse énergie, l'autre niveau d'énergie du trion contribue aussi à la photoluminescence. Cependant le taux d'occupation de ce niveau étant plus faible, l'intensité de sa transition est également

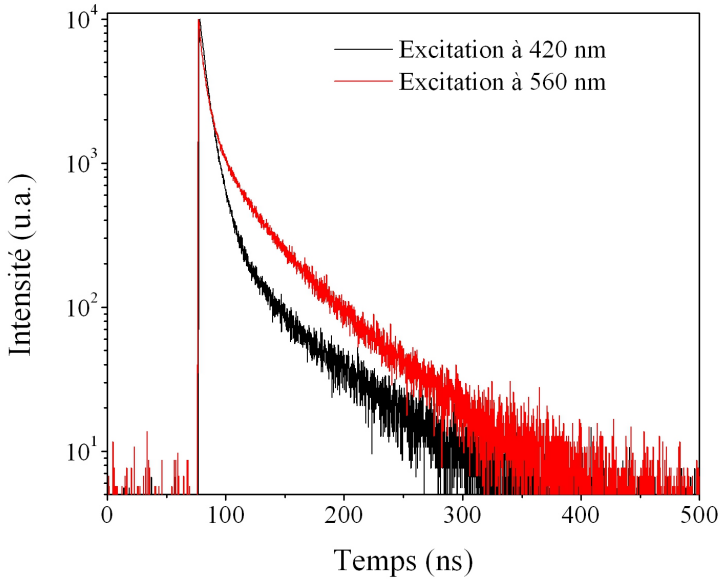

FIGURE 4.25 – Courbes de déclin de la luminescence d'un ensemble de nanocristaux 2,5 nm/10 nm à 8 K sous excitation impulsionnelle à 420 nm (courbe noire) et à 560 nm (courbe rouge). La puissance d'excitation est d'environ 0,01 W/cm^2.

plus faible. Le degré de polarisation circulaire P (défini par la relation 4.7) est donc négatif pour un trion chargé négativement, et positif pour un trion chargé positivement.

Le degré de polarisation circulaire négatif observé pour nos nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse montre donc sans ambiguïté qu'ils sont chargés négativement.

4.4.2 Mécanismes de chargement possibles

Nous avons montré à l'aide des résultats présentés dans ce chapitre que nos nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse sont chargés négativement en permanence à basse température. Nous n'avons cependant pas de preuve expérimentale quant à leur mécanisme de chargement.

Il semble tout d'abord que le chargement des nanocristaux soit lié à la photoexcitation des nanocristaux. En effet, nous observons que plus la densité de puissance envoyée sur les nanocristaux est forte, plus les nanocristaux se chargent facilement. La puissance reçue par les nanocristaux lorsqu'on les observe avec le système d'imagerie confocale est de l'ordre de 1 W/cm^2. Dans ce cas tous les nanocristaux observés sont chargés à basse température. Au contraire, lors de mesures d'ensemble la puissance reçue par les nanocristaux est plus fabible, de l'ordre de 0,01 W/cm^2, et les nanocristaux ne sont pas tous chargés à basse température. La figure 4.25 montre une courbe de déclin de la luminescence d'un ensemble de nanocristaux 2,5 nm/10 nm à 8 K. Le déclin est caractérisé par

deux échelles de temps distinctes, de l'ordre de 10 ns pour la composante courte et de l'ordre de 50 ns pour la composante longue. Ces deux composantes sont attribuées aux nanocristaux chargés pour la composante courte dont la proportion relative est de 75 % et une portion de nanocristaux neutres pour la composante longue dont la proportion relative est de 25 %. De plus, en excitant les nanocristaux dans le cœur (excitation à 560 nm) et non plus dans la coque, les proportions relatives de nanocristaux chargés et neutres sont respectivement de 40 % et 60 %. Il semble donc que le photochargement des nanocristaux soit plus facile lorsque les porteurs de charge sont créés dans la coque.

Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées concernant le mécanisme de chargement des nanocristaux :

- Les nanocristaux peuvent se charger négativement par la photoéjection d'un trou à l'extérieur du nanocristal. Étant donné qu'à température ambiante les nanocristaux se chargent et se déchargent facilement, il est probable que le trou éjecté soit piégé temporairement à la surface du nanocristal avant de revenir neutraliser le nanocristal. Généralement la présence de charges à la surface des nanocristaux influe sur leurs propriétés optiques [120]. La coque de nos nanocristaux étant très épaisse, il est probable que l'influence de la charge à la surface du nanocristal sur le cœur de CdSe soit minime.
- Une seconde piste consiste à supposer que les nanocristaux sont chargés négativement car un électron provenant de l'environnement ou du substrat entre à l'intérieur du nanocristal sous photo-illumination.

4.5 Modèle théorique

Nous proposons maintenant un modèle théorique permettant d'expliquer les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre. Il nous faut expliquer deux observations apparemment contradictoires : le raccourcissement du temps de vie du trion négatif lorsque la température diminue, et l'augmentation de son rendement quantique dans la même gamme de température. Nous allons montrer que la variation du temps de vie du trion négatif est liée à la dépendance en température de la localisation de l'électron dans le nanocristal, et que la variation du rendement quantique est due à l'activation thermique de la recombinaison Auger liée également à la localisation de l'électron.

Ce modèle a été développé en collaboration avec Alexander Efros, Andrew Shabaev et Anna Rodina. Tous les calculs théoriques dont les résultats sont présentés ci-dessous sont faits en supposant que les nanocristaux ont une coque infinie, comme rapporté par A. Shabaev *et al.* dans [197].

4.5.1 Détermination du profil d'alignement des bandes

4.5.1.1 Alignement des bandes entre le CdSe et le CdS

Bien que les énergies des bandes interdites des matériaux massifs de CdSe et de CdS soient relativement bien connues [45], les décalages entre leurs bandes de conduction et

de valence respectives ne sont pas connus précisément. De plus, dans les nanoparticules le profil de potentiel du matériau massif est modifié par les effets de confinement [198] et de pression [199].

Le décalage des bandes de valence entre le CdSe et le CdS est suffisamment important, d'au moins 400 meV [200, 201], pour que sa nature ne soit pas affectée par la température, la taille ou la forme des nanocristaux. Au contraire, le décalage des bandes de conduction est faible, et les valeurs rapportées dans la littérature varient entre 0 meV [96, 202, 203] et 300 meV [200, 204, 90, 205, 206] en fonction de la température de mesure (300 K ou 4 K), de la technique de mesure utilisée (différentes techniques de mesures expérimentales, ou calculs théoriques), et de la définition du décalage des bandes utilisée (alignement des bandes des matériaux massifs ou valeur modifiée par le confinement et la pression). En effet, un alignement de bande des matériaux massifs de type I peut conduire à un comportement de quasi-type II dans les petits nanocristaux où les électrons sont fortement confinés [198]. De plus, il a été rapporté que l'alignement des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS varie en fonction de la température [178], comme nous l'avons déjà évoqué en 4.3.2.2. Il est donc possible d'observer des comportements de type I ou de quasi-type II à température ambiante en fonction des nanostructures étudiées.

Dans nos nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, le trou est toujours confiné dans le cœur de CdSe, mais l'électron peut être délocalisé dans la coque de CdS ou localisé dans le cœur en fonction de la température. À 300 K ces nanocristaux dont le cœur est assez gros et donc les électrons peu confinés, se comportent comme des structures de quasi-type II (voir chapitre 2 en 2.4.3.1), ce qui suggère un décalage des bandes de conduction proche de 0 meV à température ambiante. L'augmentation du décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS lorsque la température diminue fait tendre le système vers une structure de type I. Le confinement de l'électron dans le cœur de CdSe à basse température est confirmé par la mesure du spectre de rétrécissement de la raie de fluorescence de la figure 2.25 (voir 2.4.5), qui montre un poids relatif des répliques de phonons optiques du CdSe plus important que celui des répliques de phonons du CdS.

Dans la suite, le décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS sera donné par rapport au bas de la bande de conduction du CdS et sera donc négatif pour une structure de type I.

4.5.1.2 Interaction de Coulomb entre le trou et les électrons

La forte localisation du trou dans le cœur de CdSe a d'importantes conséquences.

Tout d'abord le trou étant confiné dans le cœur, son énergie cinétique est grande. Son déplacement rapide à l'intérieur du cœur fait que l'interaction de Coulomb entre le trou et les électrons est moyennée, ce qui crée un potentiel de confinement supplémentaire agissant sur les électrons [197, 207, 208]. Ce potentiel est représenté sur le schéma de la figure 4.26. Ce potentiel adiabatique dont le profil est doux s'ajoute au potentiel de confinement des électrons dont l'interface entre le CdSe et le CdS est abrupte.

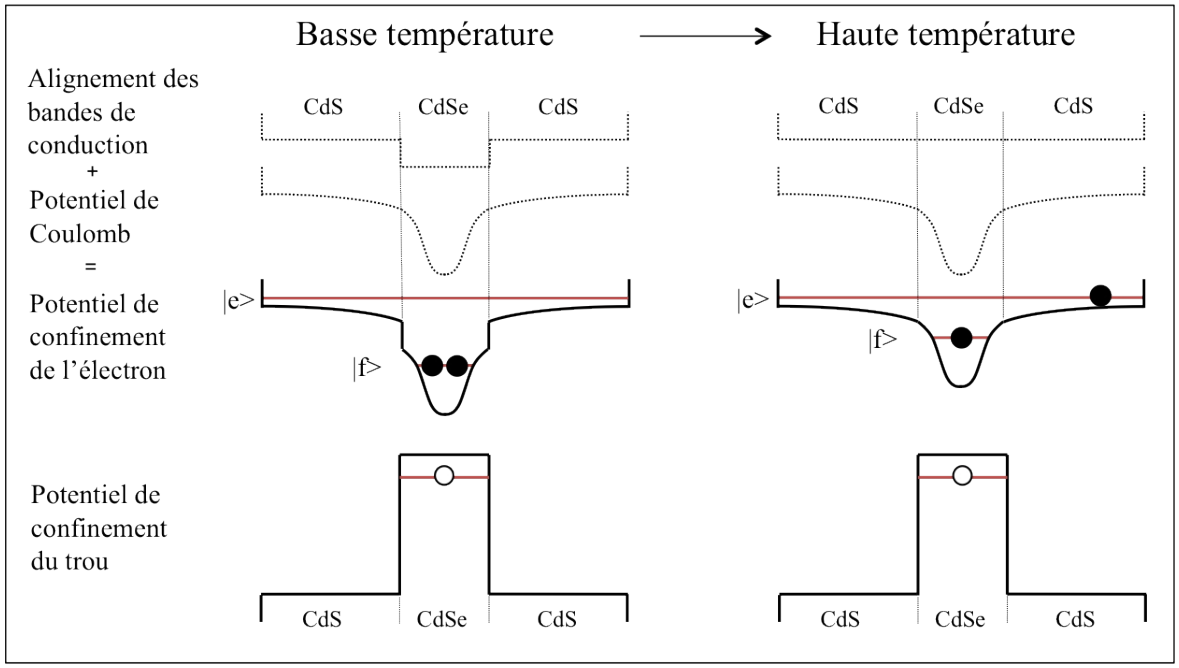

FIGURE 4.26 – Représentation schématique de l'alignement des bandes pour le trion négatif dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse.

De plus, le potentiel de Coulomb à grande portée exercée par le trou sur les électrons les attire vers le cœur de CdSe et les empêche d'atteindre la surface extérieure du nanocristal. Même quand le décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS s'annule à haute température, l'interaction de Coulomb du trou sur les électrons fait que l'un des deux électrons reste lié au trou avec une énergie de liaison de 55 meV. Cette valeur se retrouve sur la courbe théorique de la figure 4.27, représentant l'énergie du niveau fondamental d'un électron dans le nanocristal en fonction du décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS.

4.5.2 Calcul de l'énergie et la localisation des électrons

4.5.2.1 Energie de liaison du trion

L'énergie de liaison du trion correspond à l'énergie de liaison du deuxième électron à l'exciton, et est notée ε_{tr}. Elle est définie par la différence entre les niveaux d'énergie fondamentaux de l'électron dans le cas d'un exciton et dans le cas d'un trion. L'énergie de liaison du trion est représentée en insert de la figure 4.27.

On observe que l'énergie de liaison du trion est faible lorsque le décalage entre les bandes de conduction est faible, et elle augmente significativement lorsque le décalage entre les bandes de conduction augmente vers une structure de type I (valeur négative pour le décalage entre les bandes).

À basses températures, lorsque le décalage entre les bandes de conduction du CdSe

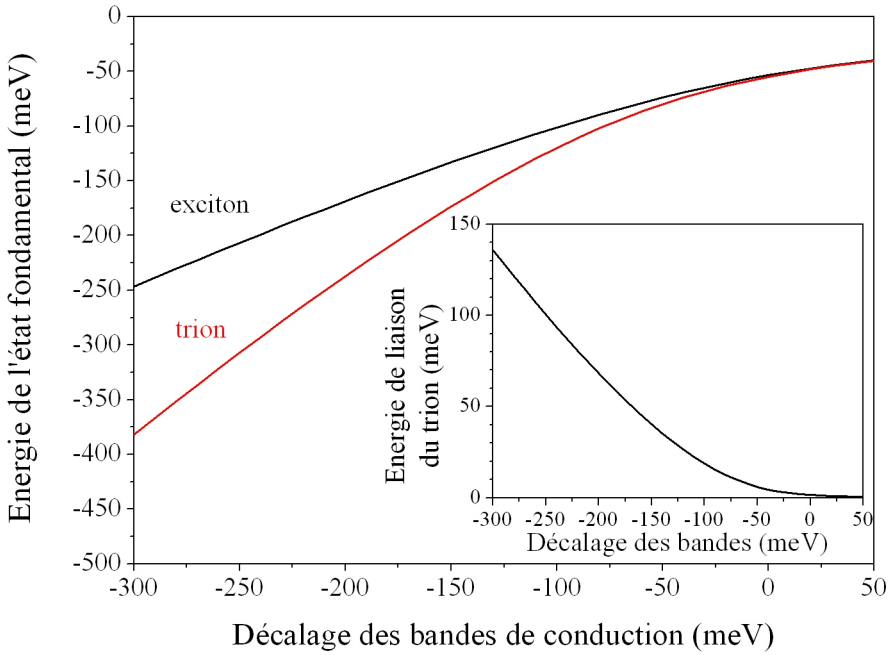

FIGURE 4.27 – Énergie du niveau fondamental de l'électron dans le cas d'un exciton, et des électrons dans le cas d'un trion, en fonction du décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS. L'énergie des niveaux électroniques est donnée par rapport au bas de la bande de conduction du CdS. Les calculs sont faits pour des nanocristaux dont le rayon du cœur est de 2,5 nm, et de coque infinie. Insert : Énergie de liaison du trion en fonction du décalage des bandes de conduction du CdSe et du CdS. Elle est définie par la différence entre les niveaux d'énergie fondamentaux de l'électron dans le cas d'un exciton et dans le cas d'un trion.

et du CdS est de type I, le confinement des électrons est suffisamment important pour qu'ils occupent le même niveau d'énergie avec deux spins opposés. L'énergie de liaison du trion est alors de l'ordre de la centaine de meV. Lorsque la température augmente, le décalage entre les bandes de conduction diminue, ainsi que le confinement des électrons. L'énergie de liaison du trion est alors essentiellement contrôlée par les interactions de Coulomb électron-électron et électron-trou. La répulsion de Coulomb entre les deux électrons les force à occuper des orbites différentes, ce qui réduit l'effet de répulsion et fait que l'énergie de liaison du trion est faible mais positive.

4.5.2.2 Fonctions d'onde des deux électrons du trion

Les orbites occupées par les électrons sont caractérisées par les fonctions d'ondes radiales des électrons, notées $\psi_{e1}(r)$ et $\psi_{e2}(r)$. La distribution radiale de ces deux fonc-

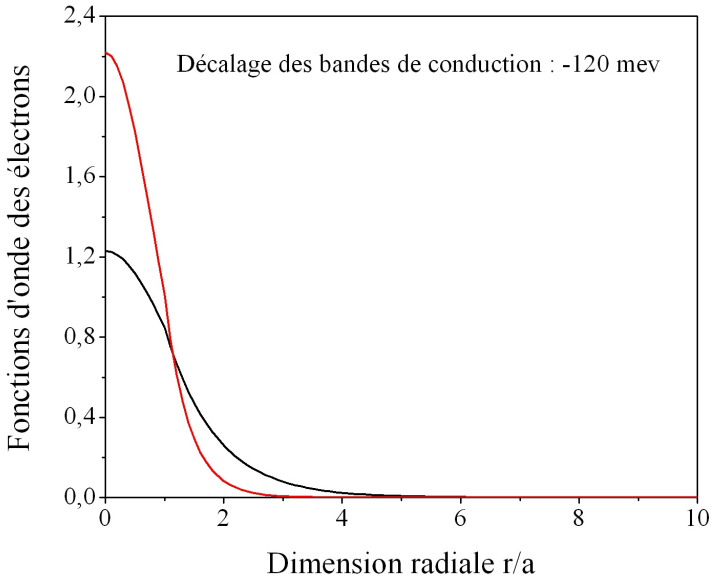

FIGURE 4.28 – Distribution radiale des fonctions d'onde des deux électrons du trion négatif pour un décalage entre les bandes de conduction de -120 meV. La dimension radiale est normalisée par rapport au rayon a du cœur. Les calculs sont faits pour des nanocristaux dont le rayon du cœur est de 2,5 nm, et de coque infinie.

tions d'onde est représentée sur la figure 4.28 pour un décalage entre les bandes de conduction de -120 meV. On observe que l'une des orbites est essentiellement localisée dans le cœur de CdSe tandis que l'autre explore la coque de CdS. La probabilité pour la seconde orbite d'atteindre la surface est cependant proche de zéro pour une épaisseur de coque de 10 nm. Cette figure met en évidence l'importance d'avoir des coques épaisses si l'on souhaite supprimer les effets de surface sur les propriétés intrinsèques des nanocristaux de CdSe/CdS.

4.5.2.3 Intégrale de recouvrement du trion

Le taux de recombinaison radiatif de l'exciton et du trion est proportionnel au carré de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou [55].

Dans le cas d'un exciton, le carré de cette intégrale de recouvrement s'écrit sous la simple forme :

$$K_{exc} = \left| \int d^3r \psi_e(r) \psi_h(r) \right|^2 , \tag{4.10}$$

où $\psi_e(r)$ et $\psi_h(r)$ sont les fonctions d'onde respectives de l'électron et du trou.

Dans le cas d'un trion chargé négativement, le carré de l'intégrale de recouvrement

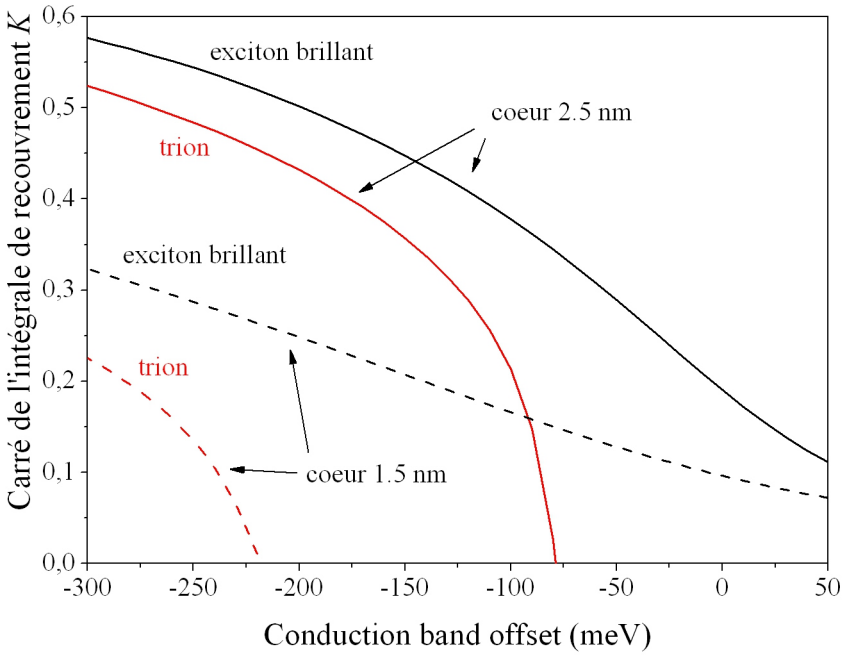

FIGURE 4.29 – Carré de l'intégrale de recouvrement du trion et de l'exciton en fonction du décalage des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS. Les calculs sont faits pour des nanocristaux dont le rayon du cœur est de 2,5 nm (traits pleins) ou de 1,5 nm (traits pointillés), et pour une coque infinie.

s'écrit :

$$K_{tr} = \left| \int d^3r \psi_{e1}(r)\psi_h(r) \int d^3r' \psi_{e2}(r')\psi_{ef}(r') + \int d^3r \psi_{e2}(r)\psi_h(r) \int d^3r' \psi_{e1}(r')\psi_{ef}(r') \right|^2 , \tag{4.11}$$

où $\psi_{e1}(r)$ et $\psi_{e2}(r)$ sont les fonctions d'onde des deux électrons du trion négatif, et $\psi_{ef}(r)$ est la fonction d'onde de l'électron restant dans le nanocristal après la recombinaison du trion.

Le carré de l'intégrale de recouvrement du trion est représenté sur la figure 4.29 en fonction du décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS, pour des nanocristaux dont le rayon du cœur est de 2,5 nm et de 1,5 nm. On observe une diminution du carré de l'intégrale de recouvrement et donc un allongement du temps de vie lorsque le décalage entre les bandes de conduction diminue.

Le calcul du carré de l'intégrale de recouvrement pour des nanocristaux dont le rayon est de 2,5 nm et de 1,5 nm montre qu'il diminue lorsque le rayon du cœur du nanocristal diminue. Ces prédictions théoriques sont en accord avec les observations expérimentales faites sur les nanocristaux 2,5 nm/10 nm et les nanocristaux 1,5 nm/10 nm, rapportées

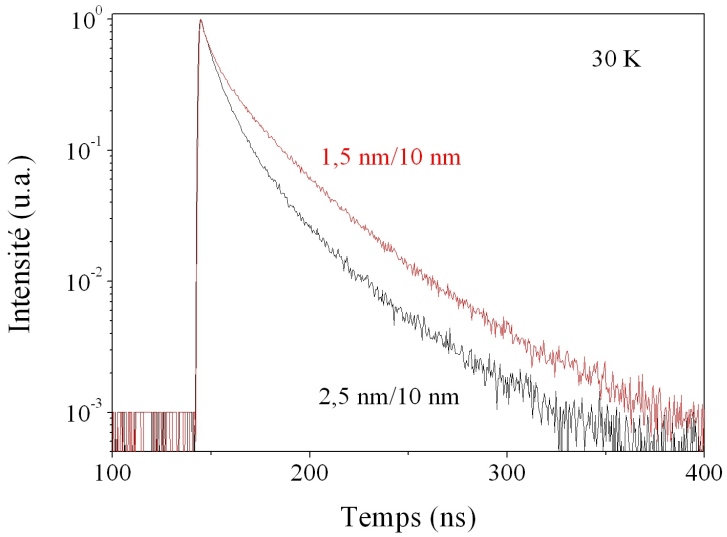

FIGURE 4.30 – Courbes de déclin de la luminescence d'un ensemble de nanocristaux 2,5 nm/10 nm (courbe noire) et d'un ensemble de nanocristaux 1,5 nm/10 nm (courbe rouge), à 30 K.

sur la figure 4.30. Le temps de vie des nanocristaux 2,5 nm/10 nm est plus court que celui des nanocristaux 1,5 nm/10 nm.

Il convient de noter que les calculs étant effectués pour une épaisseur de coque infinie, la fonction d'onde de l'électron restant après la recombinaison du trion, qui se comporte alors comme un électron libre, dépend fortement du décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS. Lorsque le décalage entre les bandes de conduction est trop faible pour que l'électron soit localisé dans le cœur, l'électron est complètement délocalisé dans la coque infinie ($\psi_{ef}(r) = 0$ pour tout r) et l'intégrale de recouvrement du trion n'est plus définie. La valeur limite du décalage entre les bandes de conduction pour que l'électron soit localisé dans le cœur est donnée, dans le cas où les masses effectives des deux matériaux sont identiques, par $\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$ où m est la masse effective de l'électron dans le CdSe et a est le rayon du cœur. Cette valeur limite est de 78 meV pour des nanocristaux dont le rayon du cœur est de 2,5 nm, c'est pourquoi la courbe de l'intégrale de recouvrement du trion est tracée seulement pour les valeurs du décalage des bandes de conduction supérieures à 78 meV.

4.5.2.4 Délocalisation de l'un des deux électrons

La figure 4.27 montre que lorsque le décalage entre les bandes de conduction diminue l'énergie de liaison du trion diminue aussi jusqu'à devenir inférieure à l'énergie thermique. À ce moment-là, le second électron n'est plus retenu par l'exciton, et l'énergie thermique lui permet d'atteindre le premier niveau d'énergie confiné E_{1S-CdS} du CdS.

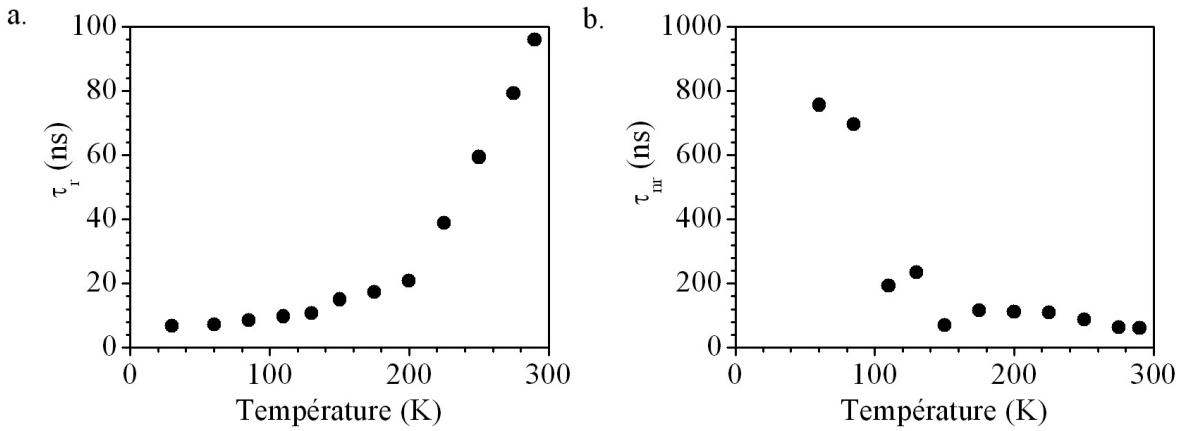

FIGURE 4.31 – Dépendance en température du temps de vie radiatif (a.) et non-radiatif (b.) du trion négatif dans les nanocristaux 2,5 nm/10 nm. Les valeurs sont obtenues en utilisant les valeurs du temps de vie du trion de la figure 4.22 et du rendement quantique de la figure 4.17, à l'aide des relations $RQ = \frac{k_R}{k}$ et $k = k_R + k_{NR}$.

Cet électron est alors délocalisé dans la coque de CdS comme le montre le schéma de droite de la figure 4.26, et peut atteindre la surface du nanocristal.

L'énergie d'activation nécessaire pour que l'un des deux électrons soit délocalisé est donc égale à la somme de l'énergie de liaison du trion et de l'énergie du premier niveau confiné du CdS, soit :

$$E_a = \varepsilon_{tr} + E_{1S-CdS}. \tag{4.12}$$

Dans les nanocristaux de CdSe/CdS avec 10 nm d'épaisseur de coque, l'énergie du premier niveau confiné pour l'électron dans le CdS est donnée par :

$$E_{1S-CdS} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} = 10\,meV, \tag{4.13}$$

où m est la masse effective de l'électron dans le CdSe et a est le rayon du cœur.

4.5.3 Application aux observations expérimentales

4.5.3.1 Evolution du temps de vie avec la température

Le calcul du carré de l'intégrale de recouvrement du trion chargé négativement montre bien que le taux de recombinaison du trion diminue lorsque le décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS diminue. Ceci permet donc d'expliquer pourquoi le temps de vie radiatif du trion négatif, représenté sur la figure 4.31, augmente lorsque la température augmente.

Ces calculs ne permettent pas cependant d'expliquer l'évolution avec la température du temps de vie non-radiatif (figure 4.31) et du rendement quantique des nanocristaux (figure 4.17).

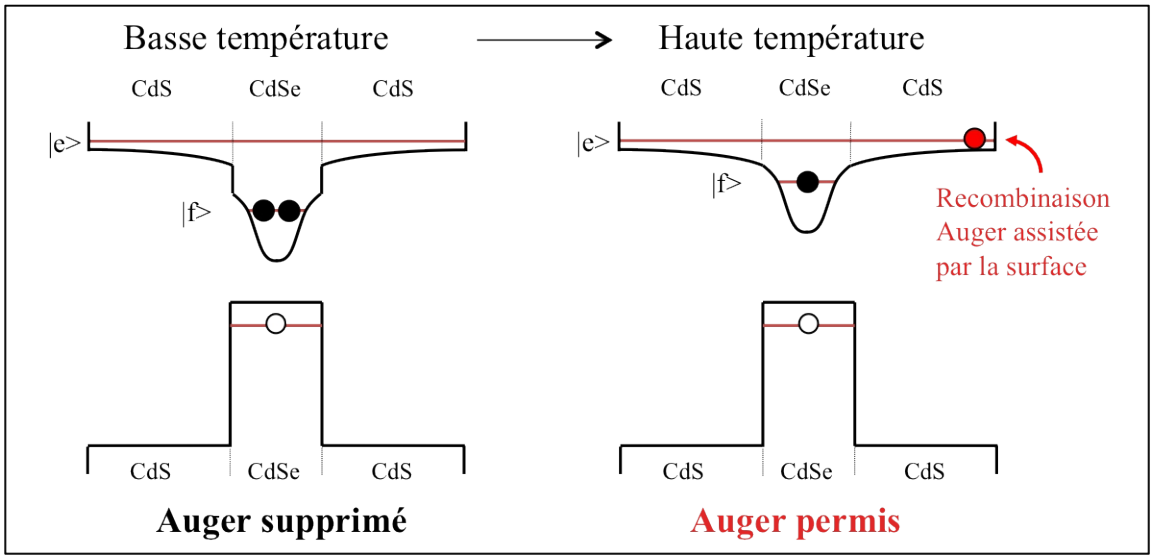

FIGURE 4.32 – Représentation schématique de l'alignement des bandes dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Lorsque le trion est dans son état fondamental dans une structure de type I à basse température (à gauche), la recombinaison Auger est supprimée. Au contraire la recombinaison Auger devient possible lorsque l'un des deux électrons est délocalisé dans la coque et interagit avec la surface du nanocristal (à droite).

4.5.3.2 Activation thermique de la recombinaison Auger

Lorsque la température varie de 30 K à 150 K, le rendement quantique du trion décroît de 100 % à 80 %. Cette diminution du rendement quantique témoigne de l'activation de la recombinaison Auger du trion négatif, qui est le seul type de recombinaison non-radiative dans ces nanocristaux à basse température (voir 4.2.2). L'activation de la recombinaison Auger du trion peut s'expliquer par la délocalisation dans la coque de CdS avec la température de l'un des deux électrons. Cet électron peut alors interagir avec le potentiel abrupt qui se trouve à la surface du nanocristal, et qui est une source d'augmentation de l'efficacité de la recombinaison Auger [138], comme représenté sur la figure 4.32.

En effet, la recombinaison Auger du trion nécessite la conservation du moment cinétique des porteurs de charges. Avant la recombinaison Auger du trion, les porteurs de charges sont dans des niveaux d'énergie fondamentaux, donc de basses fréquences. À la suite de la recombinaison Auger du trion, l'électron résiduel est transféré dans un niveau de haute énergie et donc de haute fréquence. Ainsi, la recombinaison Auger est possible seulement si ces hautes fréquences sont présentes dans l'état initial du trion. C'est le cas en présence d'une interface abrupte mais pas en présence d'une interface douce.

Lorsque le décalage entre les bandes de conduction est suffisamment grand, supérieur à 120 meV, l'étalement de la fonction d'onde du deuxième électron reste inférieur aux

10 nm de l'épaisseur de coque et aucun des deux électrons ne peut atteindre la surface. De plus, un décalage entre les bandes de conduction compris entre 120 meV et 250 meV reste assez peu profond pour ne pas favoriser la recombinaison Auger du trion. Les fonctions d'onde du trion dans un tel potentiel n'ont pas des composantes de Fourier assez grandes, nécessaires à l'accélération des processus Auger [138].

4.5.3.3 Résumé

En résumé :

- À basse température (figure 4.32 à gauche) le décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS est suffisamment grand pour que les deux électrons soient confinés dans le cœur de CdSe. Le temps de vie du trion est donc très court. La recombinaison Auger du trion négatif est complètement supprimée car le potentiel à l'interface entre le cœur et la coque est en pente douce. Le rendement quantique du trion est donc de 100 %.
- Lorsque la température augmente (figure 4.32 à droite) le décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS diminue et l'énergie thermique permet à l'un des deux électrons de se délocaliser dans la coque. Le temps de vie radiatif du trion augmente. La recombinaison Auger devient possible par l'interaction de l'électron délocalisé avec la surface du nanocristal. Le temps de vie non-radiatif et le rendement quantique du trion diminuent. Lorsque l'un des deux électrons est complètement délocalisé dans la coque (à 200 K d'après nos données expérimentales), le temps de vie radiatif du trion s'allonge considérablement et son rendement quantique diminue.

4.6 Détermination de l'énergie d'activation Auger

4.6.1 Mesure de l'énergie d'activation Auger

Le modèle développé ci-dessus nous permet de déterminer l'énergie d'activation de la recombinaison Auger du trion négatif à partir des données expérimentales. L'énergie d'activation Auger peut être déterminée séparément à l'aide de l'évolution avec la température du temps de vie radiatif et du temps de vie non-radiatif.

4.6.1.1 À partir du temps de vie radiatif du trion négatif

Lorsque la température augmente, le trion négatif passe de son état fondamental, où les deux électrons sont localisés dans le cœur, à son état excité, où l'un des deux électrons est délocalisé dans la coque.

L'évolution du temps de vie radiatif du trion négatif en fonction de la température peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhénius décrivant l'équilibre thermique entre

les deux états du trion négatif :

$$\frac{1}{\tau_R}(T) = \frac{1}{\tau_{R,f}}(T).(\frac{1}{1+e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}) + \frac{1}{\tau_{R,e}}(T).(\frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{1+e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}), \tag{4.14}$$

où $\tau_{R,f}$ est le temps de vie radiatif du trion dans son état fondamental, $\tau_{R,e}$ est le temps de vie radiatif du trion dans son état excité, k_B est la constante de Boltzmann, et ΔE est l'énergie d'activation nécessaire pour faire passer le trion de son état fondamental à son état excité. ΔE correspond donc à l'énergie d'activation de la recombinaison Auger du trion négatif. La relation 4.14 conduit à la relation suivante :

$$ln(\frac{\frac{1}{\tau_R} - \frac{1}{\tau_{R,f}}}{\frac{1}{\tau_{R,e}} - \frac{1}{\tau_R}}) = -\frac{\Delta E}{k_B T}. \tag{4.15}$$

Étant donné que le décalage entre les bandes de conduction du CdSe et du CdS dépend de la température, les temps de vie $\tau_{R,f}$ et $\tau_{R,e}$ du trion ainsi que l'énergie d'activation ΔE dépendent aussi de la température. Cependant, puisque l'énergie de la bande interdite ne varie que légèrement entre 30 K et 100 K (figure 4.4), nous supposons que le décalage entre les bandes de conduction ne varie que légèrement dans cette gamme de température. Grâce à cette approximation, les temps de vie $\tau_{R,f}$ et $\tau_{R,e}$ peuvent être considérés comme constants dans cette gamme de température et la valeur de ΔE peut ainsi être extraite des données expérimentales. Celles-ci sont reportées sur la figure 4.33 et ajustées par la relation 4.15. La pente des points expérimentaux alignés donne la valeur de l'énergie d'activation ΔE. La valeur de l'énergie d'activation extraite à partir des points expérimentaux est $\Delta E = 17,6\, meV$.

On remarque que les points expérimentaux sont effectivement alignés entre 30 K et 100 K, ce qui valide notre hypothèse d'un décalage entre les bandes de conduction variant peu dans cette gamme de température. En revanche, au-delà de 100 K, le décalage entre les bandes varie significativement, et les points expérimentaux ne peuvent plus être décrits par l'équation 4.15 où les temps de vie $\tau_{R,f}$ et $\tau_{R,e}$ sont considérés constants avec la température.

Le temps de vie $\tau_{R,f}$ du trion dans son état fondamental est donné par la valeur asymptotique de τ_R lorsque la température tend vers 0 K. Le temps de vie $\tau_{R,e}$ du trion dans son état excité est nécessairement plus long que le temps de vie $\tau_{R,f}$ puisque le temps de vie du trion augmente lorsque l'un des électrons est délocalisé. La valeur obtenue pour l'énergie d'activation ΔE dépend évidemment des valeurs constantes prises pour $\tau_{R,f}$ et $\tau_{R,e}$. Nous avons donc calculé l'énergie d'activation pour différentes valeurs de $\tau_{R,f}$ et $\tau_{R,e}$ afin de contrôler la sensibilité de ΔE à ces paramètres. Les différentes valeurs obtenues pour ΔE sont rapportées dans le tableau 4.3. On observe que la valeur de l'énergie d'activation ΔE n'est pas très sensible aux valeurs choisies pour $\tau_{R,f}$ et $\tau_{R,e}$.

4.6.1.2 À partir du temps de vie non-radiatif du trion négatif

De la même façon que le temps de vie radiatif du trion négatif, son temps de vie non-radiatif peut s'écrire en fonction de la température sous la forme d'une loi d'Arrhénius

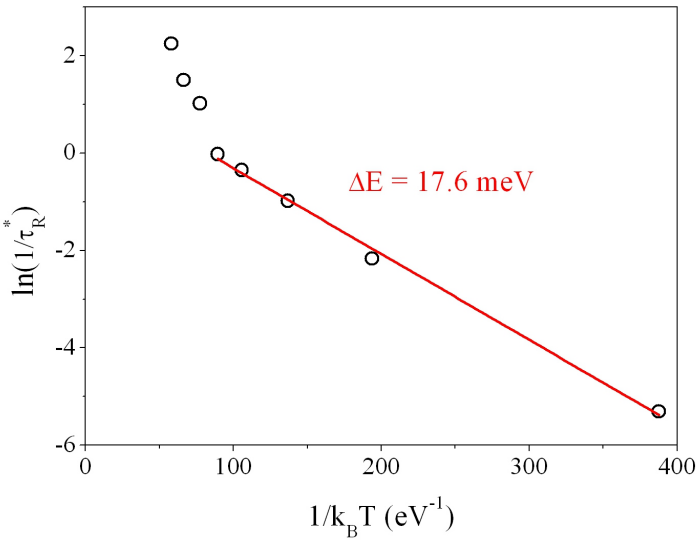

FIGURE 4.33 – Évolution du temps de vie radiatif τ_R du trion négatif en fonction de $\frac{1}{k_B T}$, exprimé sous la forme de l'équation 4.15. On note $\frac{1}{\tau_R^*} = \frac{\frac{1}{\tau_R} - \frac{1}{\tau_{R,f}}}{\frac{1}{\tau_{R,e}} - \frac{1}{\tau_R}}$. Les valeurs utilisées pour $\tau_{R,f}$ et $\tau_{R,e}$ sont $\tau_{R,f} = 6,7\,ns$ et $\tau_{R,e} = 4.\tau_{R,f}$. La valeur extraite pour l'énergie d'activation est $\Delta E = 17,6\,\text{meV}$.

		$\tau_{R,f}$ (ns)	
		6,5	6,7
$c = \frac{\tau_{R,e}}{\tau_{R,f}}$	2	$\Delta E = 24,3\,meV$	19,4
	4	18,1	17,6
	8	17	17,3

TABLE 4.3 – Valeurs obtenues pour ΔE pour différentes valeurs de $\tau_{R,f}$ et $\tau_{R,e}$.

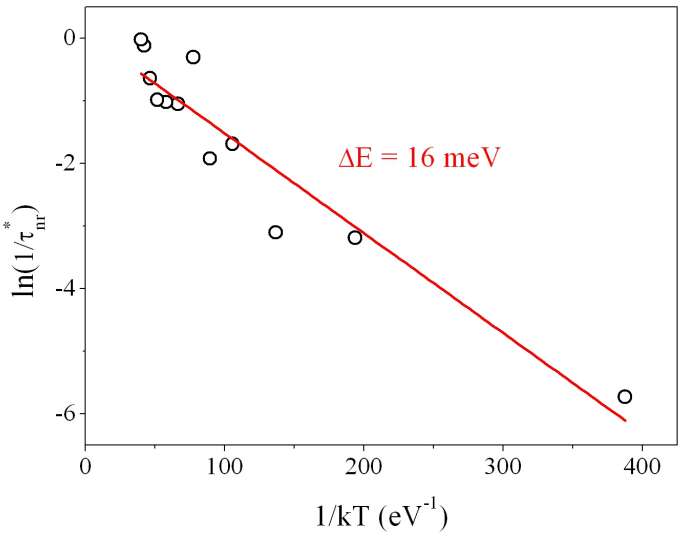

FIGURE 4.34 – Évolution du temps de vie non-radiatif τ_{NR} du trion négatif en fonction de $\frac{1}{k_BT}$, exprimé sous la forme de l'équation 4.18. On note $\frac{1}{\tau^*_{NR}} = \frac{\frac{1}{\tau_{NR}}}{\frac{1}{\tau_{NR,e}} - \frac{1}{\tau_{NR}}}$. La valeur utilisée pour $\tau_{NR,e}$ est $\tau_{NR,e} = 30\,ns$. La valeur extraite pour l'énergie d'activation est $\Delta E = 16\,\text{meV}$.

décrivant l'équilibre thermique entre les deux états du trion négatif :

$$\frac{1}{\tau_{NR}}(T) = \frac{1}{\tau_{NR,f}(T)}\left(\frac{1}{1+e^{-\frac{\Delta E}{k_BT}}}\right) + \frac{1}{\tau_{NR,e}}\left(\frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_BT}}}{1+e^{-\frac{\Delta E}{k_BT}}}\right), \tag{4.16}$$

où $\tau_{NR,f}$ est le temps de vie non-radiatif du trion dans son état fondamental, $\tau_{NR,e}$ est le temps de vie radiatif du trion dans son état excité, et ΔE est l'énergie d'activation de la recombinaison Auger du trion négatif. Le temps de vie non-radiatif $\tau_{NR,f}$ du trion dans son état fondamental est extrêmement long et peut être négligé, puisque le rendement quantique du trion à basse température est de 100 %. Le temps de vie non-radiatif $\tau_{NR,e}$ du trion dans son état excité ne dépend pas de la température mais dépend de l'épaisseur de coque du nanocristal. La relation 4.16 peut donc s'écrire :

$$\frac{1}{\tau_{NR}}(T) \approx \frac{1}{\tau_{NR,e}}\left(\frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_BT}}}{1+e^{-\frac{\Delta E}{k_BT}}}\right). \tag{4.17}$$

Le temps de vie non-radiatif du trion négatif peut alors être tracé sur la figure 4.34 en fonction de $\frac{1}{k_BT}$ en échelle semi-logarithmique selon la relation :

$$ln\left(\frac{\frac{1}{\tau_{NR}}}{\frac{1}{\tau_{NR,e}} - \frac{1}{\tau_{NR}}}\right) = -\frac{\Delta E}{k_BT}. \tag{4.18}$$

$\tau_{NR,e}$ (ns)	ΔE (meV)
30	16
50	18
60	21,3

TABLE 4.4 – Valeurs obtenues pour ΔE pour différentes valeurs de $\tau_{NR,e}$.

Puisque $\tau_{NR}(T \to \infty) = 2.\tau_{NR,e}$ d'après 4.17, la valeur de $\tau_{NR,e}$ est déterminée à l'aide de la valeur du temps de vie non-radiatif du trion à 300 K. Pour le nanocristal 2,5 nm/10 nm étudié sur la figure 4.31, on a $\tau_{NR}(300\,K) = 62\,ns$ et donc $\tau_{NR,e} = 31\,ns$. Nous calculons l'énergie d'activation ΔE pour différentes valeurs de $\tau_{NR,e}$, rapportées sur le tableau 4.4. La légère augmentation de ΔE lorsque $\tau_{NR,e}$ augmente est cohérente avec le modèle : plus $\tau_{NR,e}$ est long, plus cela signifie que la coque est épaisse, et donc plus l'activation de la recombinaison Auger se fait à haute température.

4.6.2 Estimation du décalage des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS

L'énergie d'activation de la recombinaison Auger du trion négatif est d'environ 17 meV, ce qui correspond à une température d'activation de 200 K, dans les nanocristaux 2,5 nm/10 nm d'après la combinaison des données expérimentales et du modèle théorique. Nous pouvons déduire des relations 4.12 et 4.13 que l'énergie de liaison du trion est d'environ 7 meV dans ces nanocristaux à 200 K, ce qui correspond à un décalage des bandes de conduction entre le CdSe et le CdS de 50 meV à 200 K d'après la figure 4.27.

4.7 Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons réussi à comprendre l'origine de la réduction des processus Auger dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Nous avons montré dans ce chapitre que les nanocristaux synthétisés selon le protocole rapporté au chapitre 2 oscillent, à température ambiante, entre un état neutre et un état chargé quelle que soit l'épaisseur de la coque. L'efficacité de la recombinaison Auger du trion est cependant d'autant plus réduite que la coque de CdS est épaisse. L'étude de la dépendance en température des propriétés optiques des nanocristaux nous a permis de montrer que ces nanocristaux ont un rendement quantique de 100 % à basse température. Des nanocristaux possédant un tel rendement quantique n'ont encore jamais été rapportés à ce jour. Nous avons également montré que ces nanocristaux sont chargés négativement en permanence et donc que la recombinaison Auger du trion négatif est complètement supprimée à basse température. Nous avons mis en évidence l'activation thermique de cette recombinaison Auger, et avons montré qu'elle est liée à la dépendance en température de la localisation des électrons dans le nanocristal. À

basse température, les électrons sont localisés dans le cœur de CdSe du nanocristal. Lorsque la température augmente, les électrons se délocalisent dans la coque de CdS. Ils peuvent alors interagir avec la surface du nanocristal, dont l'interface abrupte avec l'environnement favorise la recombinaison Auger du trion négatif.

La compréhension des mécanismes entraînant la réduction des processus Auger dans ces structures constitue une avancée importante dans la recherche des nanocristaux « parfaits ». Ces résultats vont permettre de rationaliser la conception de nanocristaux ayant un rendement quantique de 100 % à température ambiante.

Toutefois les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse sont déjà, de par leurs propriétés optiques à basse température, très attractifs pour de nombreuses caractérisations physiques supplémentaires comme nous allons le voir au chapitre 5.

Chapitre 5

Propriétés magnéto-optiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse

Nous avons vu au chapitre 1 que la prise en compte de la structure fine de la première transition électronique des nanocristaux de CdSe permettait d'expliquer un certain nombre d'observations expérimentales. Plusieurs mécanismes de relaxation des porteurs de charge sont cependant encore incompris à ce jour. En particulier, la dynamique de spins des porteurs de charge est peu connue car difficilement observable et mesurable dans les nanocristaux de CdSe, CdSe/ZnS ou CdSe/CdS usuels. Nous avons montré au chapitre précédent que les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse synthétisés au cours de cette thèse présentaient d'excellentes propriétés optiques à basse température. En conséquence, ils présentent des propriétés magnéto-optiques uniques, qui nous ont permis d'accéder directement à la mesure de la dynamique de spin des porteurs de charge.

5.1 Introduction

5.1.1 Motivation

La dynamique de spin des porteurs de charge est peu connue dans les structures colloïdales pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'émission des nanocristaux semiconducteurs colloïdaux est souvent gouvernée par une multiplicité d'états [53, 209, 210]. C'est le cas notamment des nanocristaux de CdSe dont les propriétés optiques à basse température reposent sur les états noir et brillant de plus basses énergies de la structure fine [53]. De plus, les effets d'un champ magnétique sur des nanocristaux possédant une structure cristalline asymétrique dépendent de l'orientation du champ par rapport à l'axe privilégié de la structure cristalline. Ainsi, nous avons vu au chapitre 1 que la composante du champ magnétique parallèle à l'axe c de la structure wurtzite induit un éclatement Zeeman des niveaux d'énergie des porteurs de charge, tandis que la

composante du champ orthogonale à l'axe c induit un couplage entre les niveaux. Les mesures des propriétés magnétiques se font souvent sur des ensembles de nanocristaux, tous orientés aléatoirement. Les deux types d'effets du champ magnétique sont alors combinés et moyennés sur toutes les orientations possibles [53, 66], ce qui ne permet pas d'observer des comportements bien définis. De même, les mesures des propriétés magnéto-optiques à l'échelle individuelle restent complexes en raison de l'orientation aléatoire des nanocristaux par rapport au champ magnétique. L'interprétation des résultats nécessite alors de prendre en compte les différents effets du champ magnétique [66]. Enfin, dans les nanocristaux de CdSe neutres, la dynamique de spin mesurée est celle de l'exciton [211], dont le facteur de Landé est une combinaison des facteurs de Landé de l'électron et du trou.

Les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse étudiés dans ce manuscrit permettent de s'affranchir de ces inconvénients. Ils présentent les avantages suivants :

- Ces nanocristaux présentent une meilleure photostabilité et une meilleure photorésistance que les nanocristaux colloïdaux de CdSe usuels, ce qui facilite tout d'abord l'observation de leurs propriétés magnéto-optiques.
- Nous avons montré au chapitre 4 que le temps de vie de ces nanocristaux est court à basse température, de l'ordre de quelques nanosecondes. Nous allons voir que le temps de relaxation du spin du trou est également de l'ordre de la nanoseconde, ce qui rend leur dynamique observable à l'aide des mesures de photoluminescence résolues en polarisation.
- De plus, nous allons voir que l'émission de ces nanocristaux est gouvernée à basse température par un seul état émissif. La composante orthogonale du champ magnétique n'a donc pas d'influence sur les nanocristaux. Le seul effet du champ magnétique sur les nanocristaux est l'éclatement Zeeman des niveaux d'énergie des porteurs de charge, dont l'amplitude dépend de l'orientation du champ par rapport aux nanocristaux. La structure observée n'est donc pas complexifiée par le couplage entre différents états comme dans le cas des nanocristaux de CdSe usuels.
- Enfin, nous avons montré que les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse étaient chargés négativement. Les spins des deux électrons se compensent et n'apparaissent pas lors de l'observation de la dynamique de spin des porteurs de charge. Le trou est alors le seul porteur de charge dont la dynamique de relaxation est observable en présence d'un champ magnétique. L'étude de nanocristaux chargés permet donc d'accéder directement à la dynamique de spin de l'un des porteurs de charge.

Nous allons donc pouvoir étudier la dynamique de spin du trou dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse par des mesures de spectroscopie sous champ magnétique résolue en temps et en polarisation. Les résultats obtenus nous permettrons d'explorer les mécanismes associés à la relaxation de ce porteur de charge. Enfin nous pourrons en déduire la valeur du facteur de Landé du trou.

Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Manfred Bayer à Dortmund.

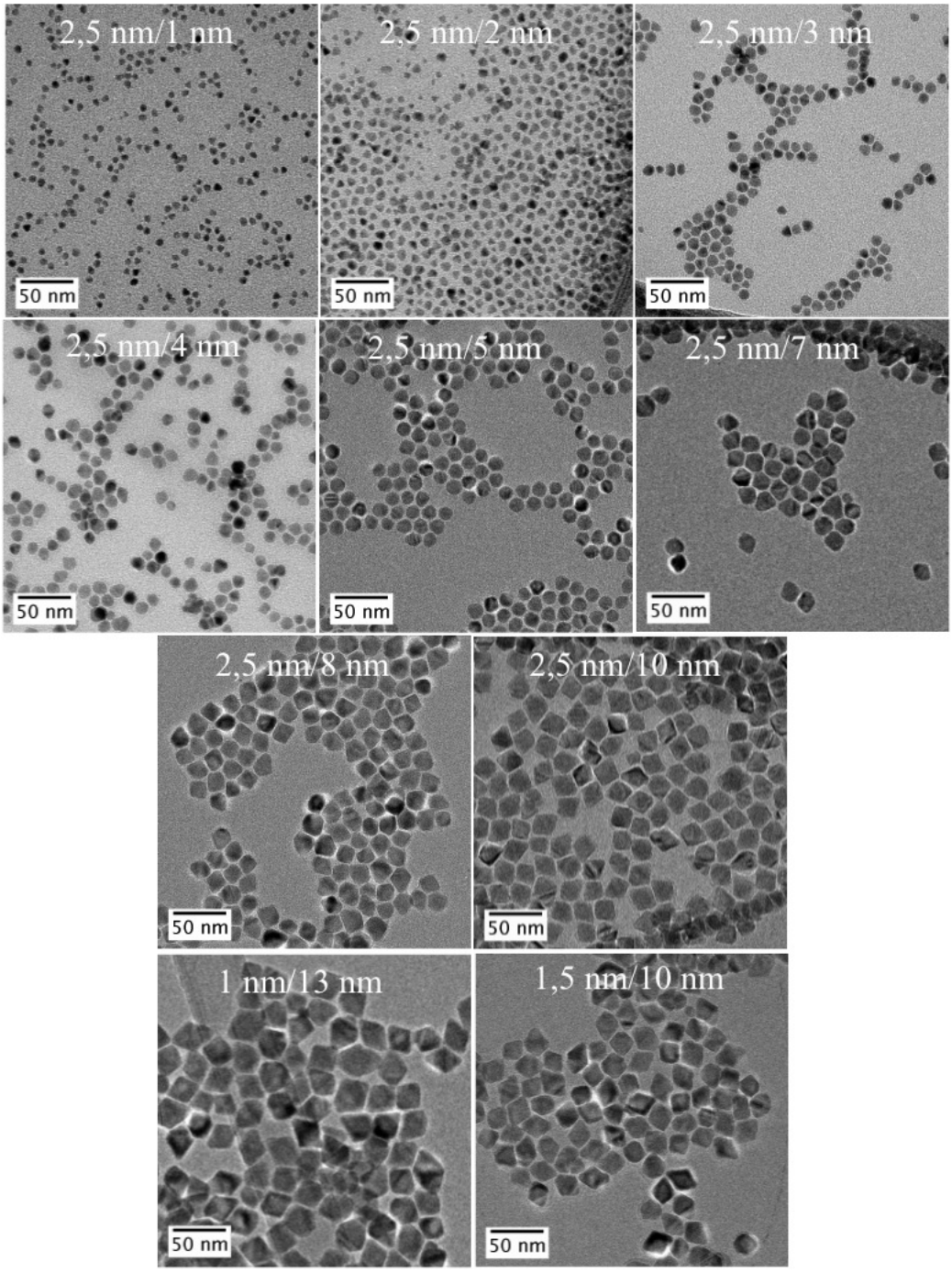

FIGURE 5.1 – Images de MET des dix échantillons étudiés.

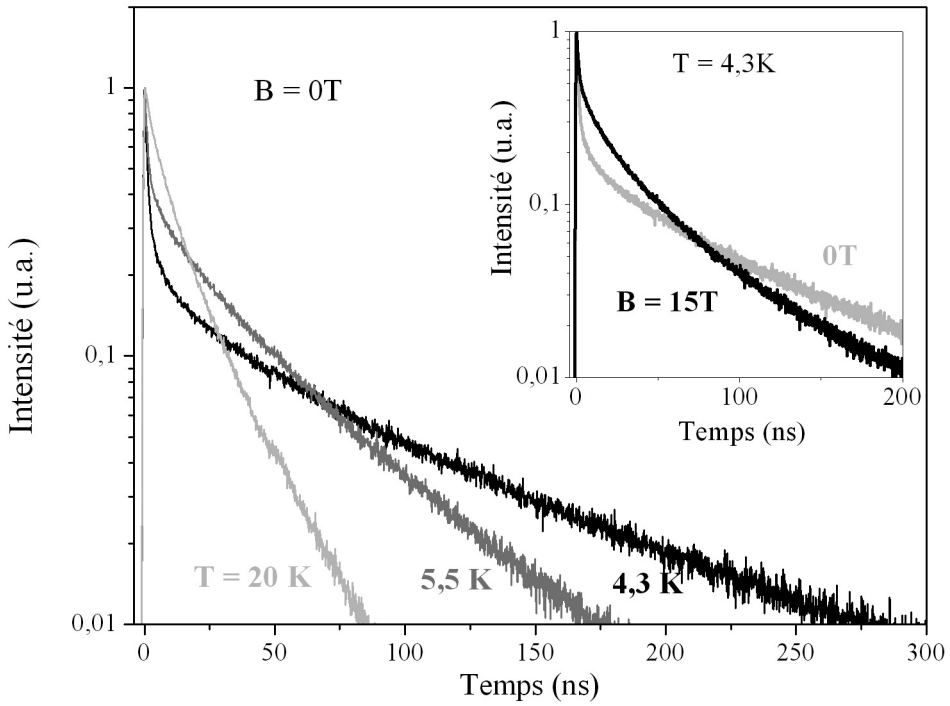

FIGURE 5.2 – Évolution du déclin de la luminescence des nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/2 nm en fonction de la température, en l'absence de champ magnétique. Insert : Déclin de la luminescence à 4,3 K, en l'absence de champ magnétique (courbe grise) et avec un champ magnétique de 15 T (courbe noire).

5.1.2 Échantillons étudiés

Nous avons réalisé cette étude des propriétés magnéto-optiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse sur dix échantillons de tailles de cœurs et d'épaisseurs de coques variables, afin d'étudier l'influence de ces paramètres. Des images de MET de ces nanocristaux sont données en figure 5.1. Parmi ces échantillons, huit d'entre eux possèdent des cœurs de 2,5 nm de rayon, et une épaisseur de coque variant graduellement de 1 nm à 10 nm. Les deux autres échantillons possèdent une coque de 10 nm d'épaisseur, avec des cœurs dont les rayons sont respectivement de 1 nm et 1,5 nm. De la même façon qu'au chapitre 2, nous désignerons ces différents échantillons par la notation « a nm/b nm » où a et b correspondent respectivement au rayon du cœur de CdSe et à l'épaisseur de la coque de CdS.

5.2 Comportement des nanocristaux de CdSe/CdS à coques fines

5.2.1 Couplage entre l'état noir et l'état brillant

Les nanocristaux de CdSe/CdS dont l'épaisseur de coque varie entre 1 nm et 3 nm se comportent comme les nanocristaux de CdSe ou CdSe/ZnS usuels lorsque la température [187, 181] ou le champ magnétique [211, 67] varient. À titre d'exemple, la figure 5.2 représente l'évolution du déclin de la luminescence en fonction de la température pour les nanocristaux 2,5 nm/2 nm.

On observe sur le déclin de la luminescence à 4,3 K que la relaxation s'effectue sur deux échelles de temps distinctes. La mesure de la composante courte, inférieure à 1 ns, est limitée par la résolution temporelle du montage expérimental. La composante longue est de l'ordre de la centaine de nanosecondes. Lorsque la température augmente, le caractère bi-exponentiel du déclin disparaît et la composante longue se raccourcit. Nous avons vu au chapitre 4 que ce comportement s'explique par le modèle d'un système à trois niveaux. À basse température ($k_BT \ll \Delta E$), la composante courte correspond aux mécanismes de thermalisation des porteurs de charge. La composante longue reflète la relaxation de l'exciton à partir de l'état noir de plus basse énergie de la structure fine. Le raccourcissement avec la température de la composante longue du déclin est lié au mélange thermique entre l'état noir et l'état brillant de la structure fine.

Lorsqu'on applique un champ magnétique (insert de la figure 5.2), on observe tout d'abord que l'intensité intégrée des courbes de déclin de la luminescence ne varie pas, ce qui exclue toute ouverture de canaux non-radiatifs. On observe un raccourcissement de la composante longue, caractéristique du couplage entre l'état noir et l'état brillant de plus basses énergies de la structure fine (voir 1.4.1.3).

5.2.2 Dynamique de spin

Afin de déterminer la dynamique de spin des porteurs de charge, nous avons réalisé des mesures du degré de polarisation circulaire statique et dynamique.

Le degré de polarisation circulaire en régime d'excitation continue, calculé à partir de l'intensité des spectres de photoluminescence résolus en polarisation, est donné par la relation :

$$P = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)}, \tag{5.1}$$

où $I(\sigma^+)$ est l'intensité de l'émission polarisée σ^+ et $I(\sigma^-)$ est l'intensité de l'émission polarisée σ^-. La figure 5.3 représente l'évolution du degré de polarisation circulaire en fonction du champ magnétique pour les nanocristaux 2,5 nm/2 nm. Ces nanocristaux présentent un comportement similaire au comportement usuel des nanocristaux de CdSe [67]. Ces résultats obtenus sous excitation continue mettent en évidence la création d'une polarisation de spin, induite par le champ magnétique. Toutefois, la dynamique de la

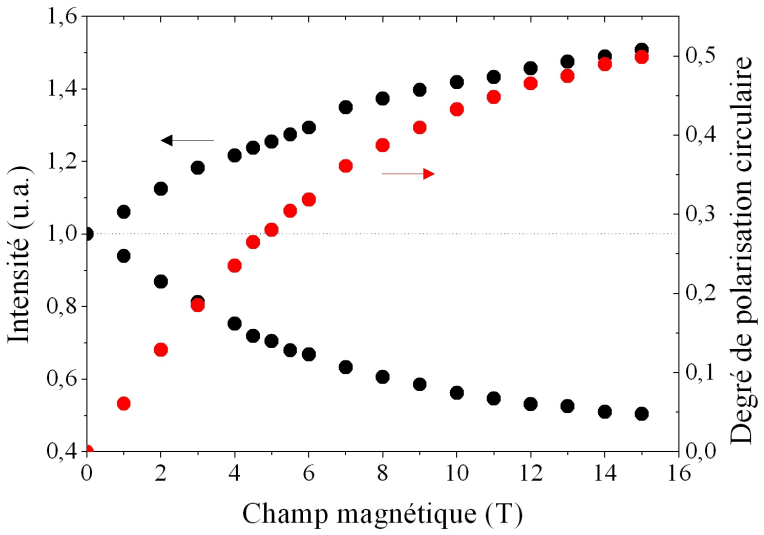

FIGURE 5.3 – Degré de polarisation circulaire P des nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/2 nm à 4,3 K en fonction du champ magnétique.

contruction de cette polarisation, ainsi que les mécanismes associés, ne peuvent être identifiés.

Nous avons donc réalisé des mesures du déclin de la luminescence de l'émission polarisée σ^+ et de l'émission polarisée σ^-, qui permettent de calculer le degré de polarisation circulaire de l'émission à tout instant t, par la relation :

$$P(t) = \frac{I(t,\sigma^+) - I(t,\sigma^-)}{I(t,\sigma^+) + I(t,\sigma^-)}, \tag{5.2}$$

où $I(t,\sigma^+)$ est l'intensité de l'émission polarisée σ^+ à l'instant t et $I(t,\sigma^-)$ est l'intensité de l'émission polarisée σ^- à l'instant t. La figure 5.4 représente le degré de polarisation circulaire résolu en temps pour les nanocristaux 2,5 nm/2 nm.

On observe que quelle que soit la valeur du champ magnétique le régime transitoire du degré de polarisation circulaire est rapide et convolué avec la résolution temporelle du montage. Cela signifie que la relaxation de spin des porteurs de charge entre les états noir et brillant est très rapide devant le temps de relaxation de l'exciton [67].

L'interprétation de ces mesures est par ailleurs très complexe en raison de l'orientation aléatoire des nanocristaux par rapport à la direction du champ magnétique, comme nous l'avons évoqué en 5.1.1. Il n'est donc pas possible d'extraire des informations relatives à la dynamique de spin de l'un des deux porteurs de charge [67].

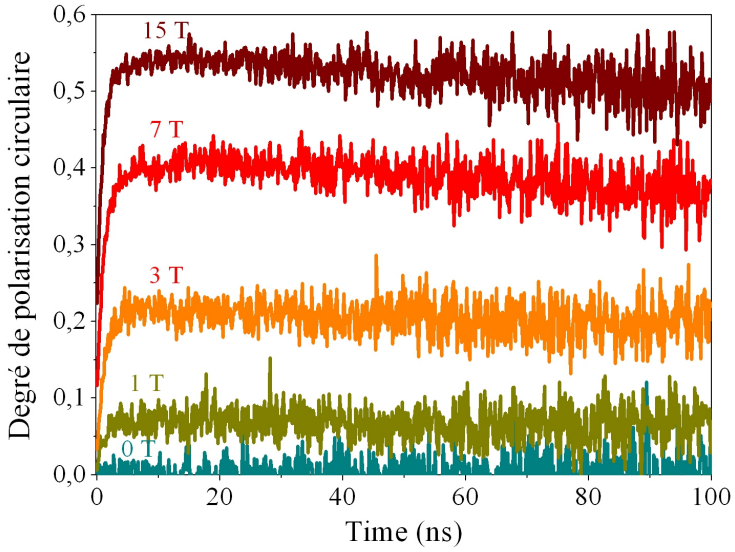

FIGURE 5.4 – Degré de polarisation circulaire résolu en temps des nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/2 nm à 4,3 K pour différentes valeurs du champ magnétique.

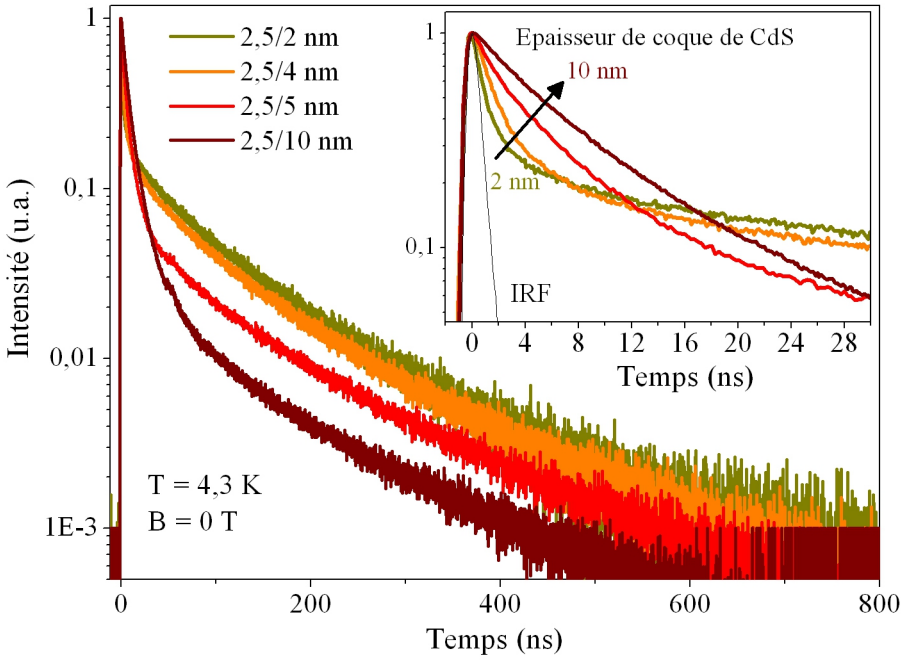

FIGURE 5.5 – Courbes de déclin de la luminescence des nanocristaux de CdSe/CdS pour différentes épaisseurs de coque à 4,3 K en l'absence de champ magnétique. Insert : Grossissement des courbes précédentes sur les 30 ns du début du déclin.

5.3 Relaxation du spin du trou dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse

5.3.1 Avantages des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse

L'étude du déclin de la luminescence des nanocristaux de CdSe/CdS pour des épaisseurs de coque variable est rapportée sur la figure 5.5. Pour une épaisseur de coque allant jusqu'à 3 nm, on observe le comportement caractéristique du couplage entre un état noir et un état brillant comme décrit ci-dessus pour les nanocristaux 2,5 nm/2 nm. En ce qui concerne les nanocristaux dont l'épaisseur de coque est supérieure à 4 nm, le déclin de la luminescence est toujours bi-exponentiel, mais l'échelle de temps du temps court est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes.

Prenons l'exemple des nanocristaux 2,5 nm/10 nm. La figure 5.6 montre que lorsqu'on augmente la température ou le champ magnétique, la composante longue se raccourcit en accord avec le couplage entre un état noir et un état brillant. En revanche, le temps court ne disparaît pas mais s'allonge de façon surprenante lorsque la température augmente et il ne dépend pas du champ magnétique. Ces comportements différents suggèrent que les composantes rapides et longues proviennent de deux types de populations distinctes. Nous attribuons la composante longue à la recombinaison de l'exciton dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse et la composante courte à la recombinaison du trion.

Cette attribution est cohérente avec les résultats obtenus au chapitre 4. En effet, nous avons montré que le temps de vie radiatif du trion négatif était de l'ordre de la dizaine de nanosecondes et s'allongeait avec la température, en accord avec le comportement de la composante courte. De plus, nous avons déjà vu en 4.4.2 que les proportions de nanocristaux neutres et chargés dépendaient de la puissance d'excitation. Ici, la puissance d'excitation est seulement de 0,1 $mW.cm^{-2}$ et ne permet pas de photocharger tous les nanocristaux. Il est intéressant de noter en observant la figure 5.5 que la composante longue du déclin de la luminescence est la même pour tous les échantillons. Le fait que le temps de vie de l'exciton ne dépende pas de l'épaisseur de coque exclut une réduction de l'interaction d'échange électron-trou pour les nanocristaux à coque épaisse et est également en accord avec le fait que l'électron est localisé dans le cœur de CdSe à basse température. L'allongement du temps de vie du trion, lorsque l'épaisseur de coque augmente, confirme la réduction des processus Auger avec l'épaisseur de coque. Finalement, l'augmentation de la proportion relative de la population chargée par rapport à la population neutre lorsque l'épaisseur de coque croît montre que le photochargement des nanocristaux de CdSe/CdS est d'autant plus probable que la coque de CdS est épaisse.

Cette étude du déclin de la luminescence des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse met en évidence les avantages de ces structures pour l'étude de leurs propriétés magnéto-optiques :

– Les nanocristaux sont majoritairement chargés, ce qui permet d'étudier la dynamique de spin d'un seul porteur de charge.

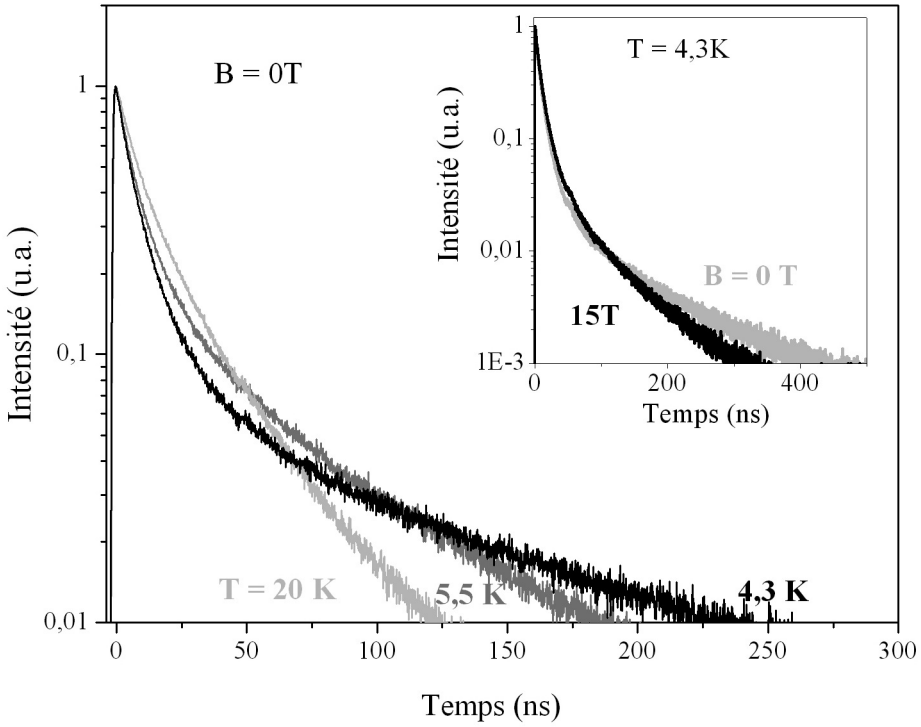

FIGURE 5.6 – a. Courbes de déclin de la luminescence des nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm en fonction de la température en l'absence de champ magnétique. b. Courbes de déclin de la luminescence des nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm en fonction du champ magnétique à 4,3 K.

– L'absence de dépendance du temps de vie du trion lorsque le champ magnétique augmente implique qu'il n'y a pas de couplage avec un état d'énergie supérieure et que l'émission des nanocristaux provient d'un seul niveau énergétique. La composante orthogonale du champ magnétique appliqué n'aura donc pas d'influence sur les nanocristaux, et le champ magnétique aura pour seul effet l'éclatement Zeeman du niveau émissif.

5.3.2 Dynamique de spin du trou

Les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse étant chargés négativement, nous allons pouvoir étudier la dynamique de spin de la charge non-appariée, c'est-à-dire du trou.

5.3.2.1 Observation de la relaxation de spin

Nous commençons par étudier le degré de polarisation circulaire en régime d'excitation continue des nanocristaux 2,5 nm/10 nm. La figure 5.7 présente les spectres de

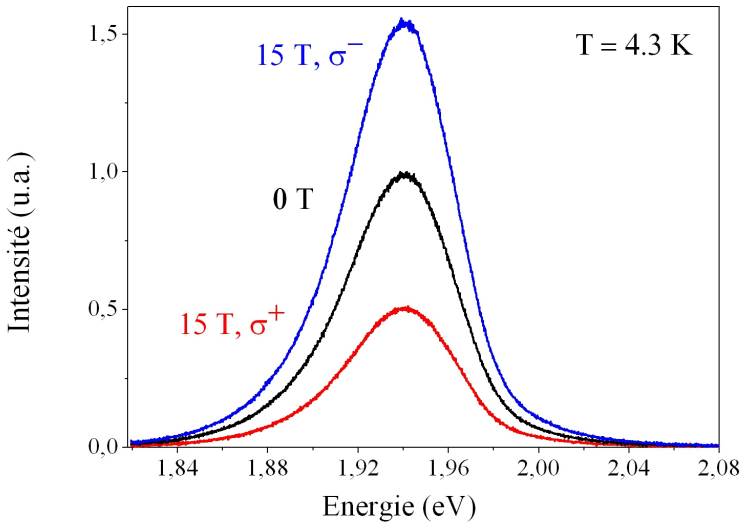

FIGURE 5.7 – Spectres normalisés de photoluminescence résolue en polarisation pour les nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm pour $B = 0\,\mathrm{T}$ et $B = 15\,\mathrm{T}$.

photoluminescence résolus en polarisation des nanocristaux en l'absence de champ magnétique et sous champ magnétique. En l'absence de champ magnétique, l'émission des nanocristaux n'est pas préférentiellement polarisée. Une polarisation de spin apparaît dès l'application du champ magnétique en conséquence de l'éclatement Zeeman du niveau émissif. L'intensité de la composante de la photoluminescence polarisée σ^+ diminue tandis que l'intensité de la composante polarisée σ^- augmente lorsque le champ magnétique augmente. Le degré de polarisation circulaire résultant est négatif, signature de la présence d'un trion négatif comme nous l'avons vu au chapitre 4.

L'ajustement de l'évolution du degré de polarisation circulaire par le modèle développé par Al. Efros *et al.* [211] usuellement utilisé est représenté sur la figure 5.8. Ce modèle, désigné dans la suite par modèle « à l'équilibre », est basé sur la population thermique des deux sous-niveaux Zeeman, c'est-à-dire sur le fait que la relaxation des spins des porteurs de charge est rapide devant la relaxation de l'exciton ou du trion. Le modèle prend en compte l'orientation aléatoire des nanocristaux par rapport à la direction du champ magnétique appliqué. Le degré de polarisation circulaire peut alors s'exprimer par la relation [211] :

$$P(B,T) = \frac{\tau_R}{\tau_R + \tau_S} \frac{\int_0^1 2x tanh(\frac{\triangle E}{2k_B T})dx}{\int_0^1 (1+x^2)dx}, \tag{5.3}$$

où τ_R est le temps de relaxation du trion et τ_S est le temps de relaxation du spin du trou, $x = cos(\theta)$, θ est l'angle entre l'axe c de la structure wurtzite et le champ magnétique extérieur, $\Delta E = g_h \mu_B B cos(\theta)$, g_h est le facteur de Landé du trou, μ_B est le magnéton

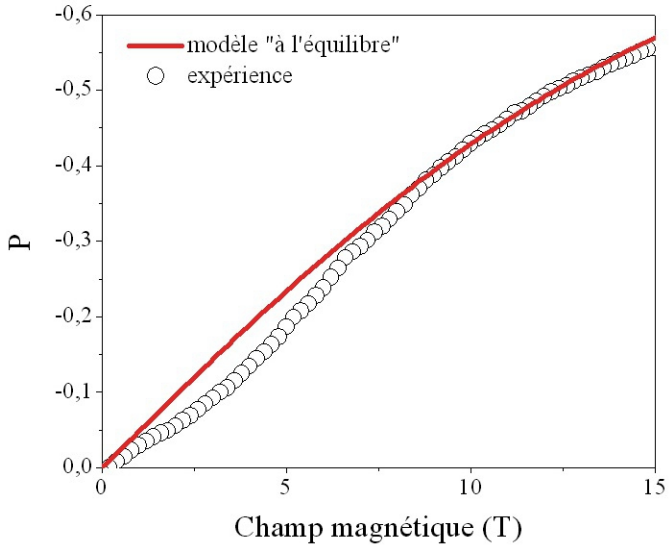

FIGURE 5.8 – Degré de polarisation circulaire pour les nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm en fonction du champ magnétique à 4,3 K sous excitation impulsionnelle. Les données expérimentales sont ajustées par le modèle « à l'équilibre » (trait en pointillés, donne $g_h = -0,91$).

de Bohr et k_B est la constante de Boltzmann. Dans le cas limite où $\tau_R \gg \tau_S$, le rapport $\frac{\tau_R}{\tau_R+\tau_S}$ tend vers 1 et le seul paramètre ajustable lors de l'ajustement est le facteur de Landé du trou.

Si ce modèle rend bien compte des données expérimentales pour des champs magnétiques supérieurs à 8 T, on observe un écart notable entre les points expérimentaux et le modèle pour des valeurs de champ magnétique comprises entre 0 et 8 T. Le fait que le modèle ne s'ajuste pas aux données suggère que la dynamique de spin du trou est comparable à la dynamique de relaxation du trion pour de faibles champs magnétiques et que le temps de relaxation de spin du trou dépend du champ magnétique. Le temps de relaxation de spin du trou est alors accessible à la mesure en utilisant des mesures résolues en temps.

5.3.2.2 Détermination du taux de relaxation du spin du trou

Afin d'étudier la dynamique de relaxation de spin du trou, nous étudions le degré de polarisation circulaire dynamique des nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm.

À titre d'exemple, la figure 5.9 représente le degré de polarisation circulaire résolu en temps à 4,3 K et sous champ magnétique de 5 T. On observe que le degré de polarisation circulaire croît exponentiellement avant d'atteindre un régime stationnaire après environ 50 ns. Le temps de montée du degré de polarisation circulaire est d'environ 10 ns. Ce régime transitoire est bien plus long que ceux observés usuellement sur les nanocristaux

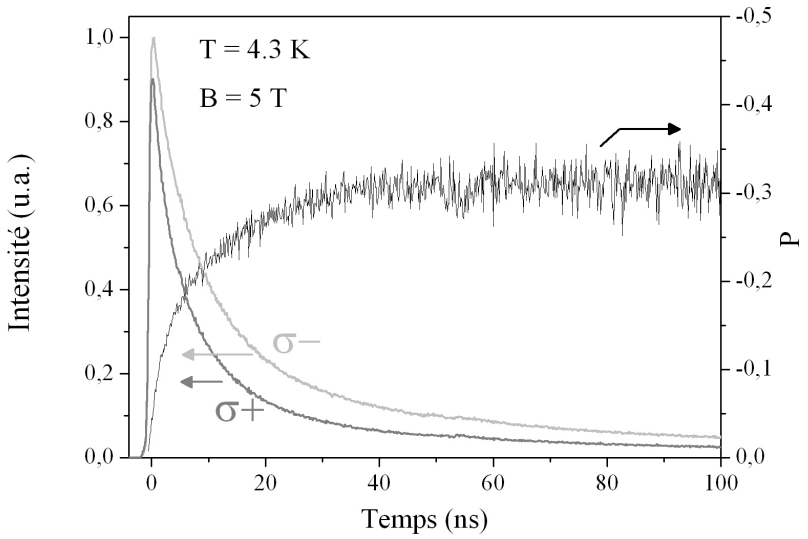

FIGURE 5.9 – Courbes de déclin de la luminescence résolues en polarisation et degré de polarisation circulaire résolu en temps pour les nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm, à 4,3 K et sous champ magnétique de 5 T.

de CdSe [67], comme nous l'avons vu en 5.2.2. Puisque le degré de polarisation circulaire reflète les différences de population des sous-niveaux Zeeman, son temps de montée est directement relié au temps de relaxation de spin du trou.

La dépendance en champ magnétique et en température du degré de polarisation circulaire dynamique est rapportée sur la figure 5.10 . Lorsque le champ magnétique augmente, le temps de montée du régime transitoire se raccourcit. Cette observation est liée à ce qu'on appelle un effet de goulot d'étranglement des phonons. Sous faible champ magnétique, l'éclatement énergétique entre les deux sous-niveaux Zeeman est trop faible par rapport aux modes de phonons disponibles. La relaxation du spin du trou nécessite donc l'intervention de processus d'ordre supérieur, ce qui la ralentit considérablement. Lorsque le champ magnétique augmente, l'écart énergétique entre les sous-niveaux Zeeman augmente et la relaxation du spin est facilitée par l'accès aux modes de phonons disponibles.

Lorsque la température augmente, on observe également un raccourcissement du temps de relaxation de spin du trou. De même que précédemment, cette observation est liée à l'effet de goulot d'étranglement des phonons. À basse température la faible quantité de modes de phonons disponibles ralentit la relaxation du spin. Lorsque la température augmente, la population de phonons devient plus importante et facilite la relaxation du spin.

Afin de déterminer quantitativement les temps de relaxation de spin du trou, un nouveau modèle a été développé par Alexander Efros et Anna Rodina. Ce modèle prend en compte la dépendance du taux de relaxation de spin du trou en θ, l'angle entre l'axe

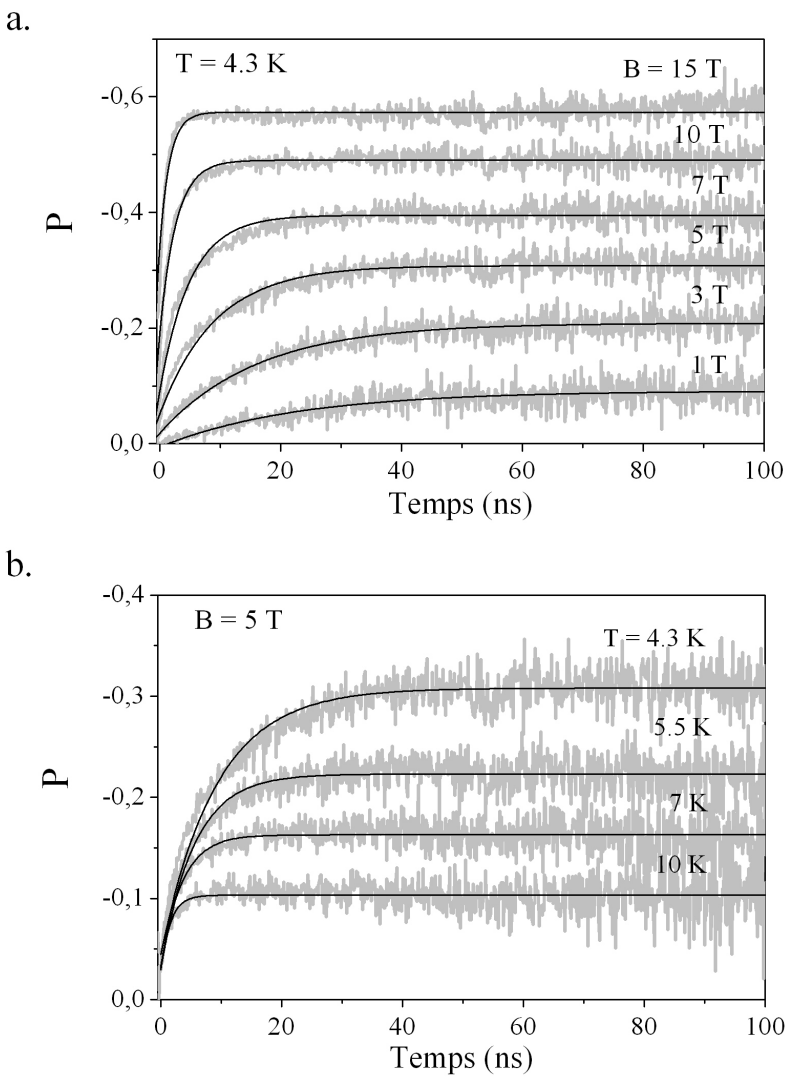

FIGURE 5.10 – Degré de polarisation circulaire résolu en temps pour les nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm, à 4,3 K pour différentes valeurs du champ magnétique appliqué (a.) et sous $B = 5\,T$ pour différentes températures (b.). Chaque courbe est ajustée par l'expression théorique 5.4 de $P(t)$.

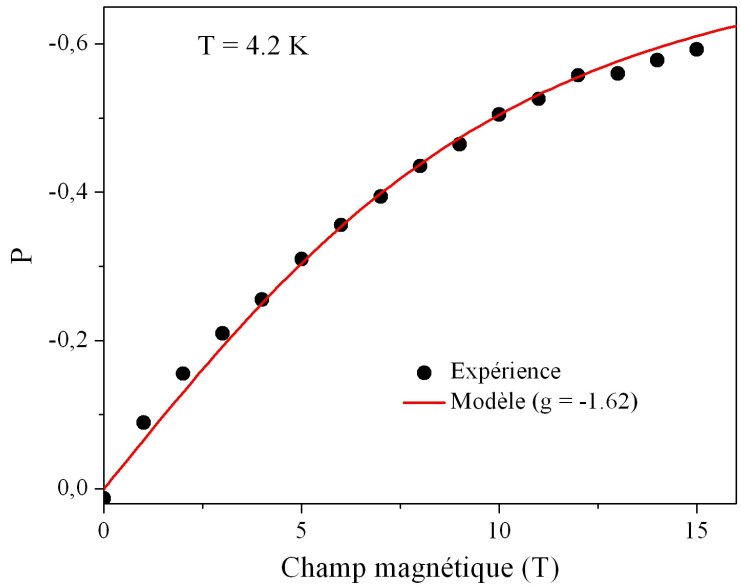

FIGURE 5.11 – Dépendance en champ magnétique du degré de polarisation circulaire à 4,3 K. Les points expérimentaux sont mesurés à $t = 80\,ns$, après la thermalisation des porteurs de charge, sur les courbes de degré de polarisation circulaire résolu en temps à 4,3 K pour différentes valeurs du champ magnétique (figure 5.10a.).

c de la structure wurtzite et la direction du champ magnétique. L'expression résultante permettant de décrire le degré de polarisation circulaire résolu en temps est donnée par :

$$P(t) = -\frac{3}{2}\int_0^1 x\rho_S(x)(1 - e^{-\frac{t(1-x^2)}{\tau_0}})dx, \tag{5.4}$$

où $x = cos(\theta)$, $\rho_S(x) = tanh(\frac{\Delta E}{2k_BT}) = tanh(\frac{g_h x \mu_B B}{2k_BT})$ et τ_0 est tel que $\tau_S = \tau_0 sin^2(\theta)$.

Le facteur de Landé du trou est déterminé à partir du degré de polarisation circulaire mesuré après le régime transitoire de thermalisation des porteurs de charge. La figure 5.11 rapporte la dépendance en champ magnétique du degré de polarisation circulaire mesuré dans ces conditions. La courbe peut être ajustée à l'aide du modèle « à l'équilibre » (équation 5.3) dans le cas limite où $\tau_R \gg \tau_S$, et nous en déduisons que la valeur du facteur de Landé du trou est $g_h = -1,62$.

Chaque courbe du degré de polarisation circulaire résolu en temps peut alors être ajustée à l'aide de l'expression 5.4 dont le seul paramètre ajustable est le temps de relaxation du spin du trou τ_S. La figure 5.12 reporte les taux de relaxation de spin du trou extraits des courbes de degré de polarisation circulaire résolu en temps, en fonction du champ magnétique pour différentes températures. De façon surprenante, on observe une dépendance quadratique du taux de relaxation de spin du trou en fonction du champ magnétique, à toutes les températures étudiées entre 2,2 K et 10 K.

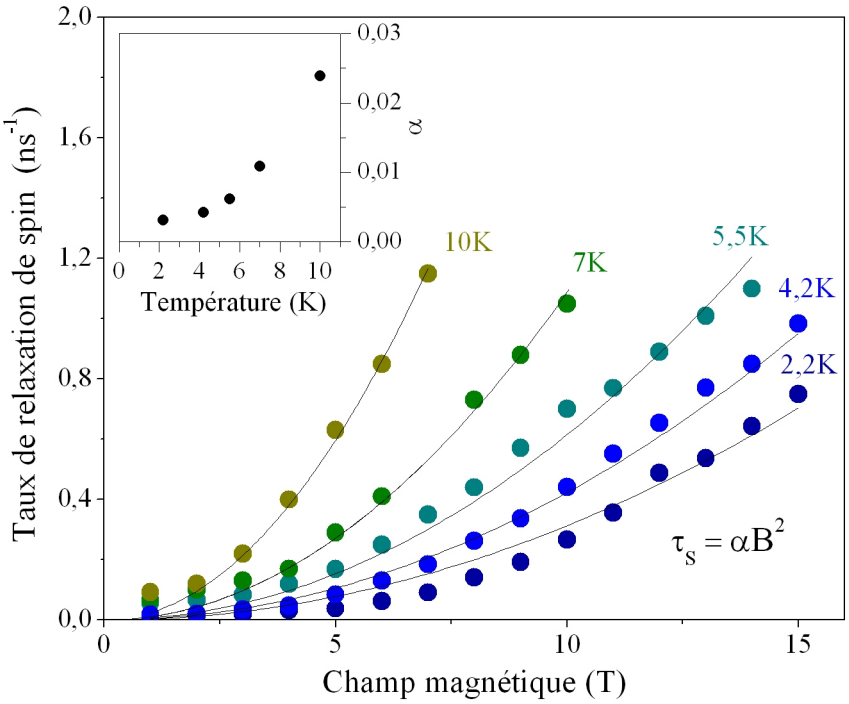

FIGURE 5.12 – Dépendance en champ magnétique du taux de relaxation τ_S du spin du trou dans les nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm à différentes températures. Insert : Dépendance en température du paramètre ajustable α.

Chaque jeu de données à une température fixée est ajusté par une fonction de la forme $\tau_S = \alpha B^2$. L'évolution du paramètre ajustable α avec la température est donnée en insert de la figure 5.12. Ce paramètre caractérise la vitesse d'augmentation du taux de relaxation du spin avec le champ magnétique. On observe qu'à 2,2 K, le taux de relaxation du spin augmente très lentement avec le champ magnétique. Au contraire, à 10 K, il augmente beaucoup plus rapidement lorsque le champ magnétique augmente. Nous allons discuter dans le paragraphe suivant des mécanismes possibles de relaxation de spin du trou répondant à ces caractéristiques.

Nous représentons sur la figure 5.13 l'évolution du temps de relaxation de spin du trou et du temps de relaxation du trion négatif en fonction du champ magnétique à 4,3 K. Le taux de relaxation du spin du trou diminue de 14 ns sous un champ magnétique de 1 T à 1 ns sous un champ magnétique de 15 T. Le temps de relaxation du trion négatif reste constant avec le champ magnétique, à une valeur de 8 ns. Sous faible champ magnétique, le temps de relaxation de spin du trou est bien plus long que le temps de relaxation du trion, en raison des effets de goulot d'étranglement des phonons évoqués ci-dessus. Dans ce cas, les porteurs de charge ne sont pas dans leur état

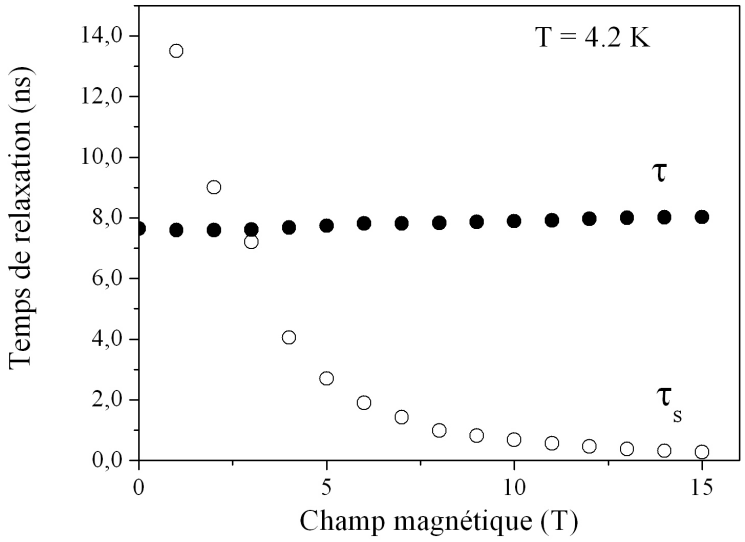

FIGURE 5.13 – Dépendance en champ magnétique du temps de relaxation de spin du trou (cercles) et du temps de relaxation du trion (ronds) pour les nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm, à 4,3 K.

d'équilibre au moment de la relaxation du trion, ce qui réduit la valeur du degré de polarisation circulaire par rapport au cas où les porteurs de charge sont à l'équilibre thermique. En revanche, ce régime d'équilibre est atteint avant la relaxation du trion pour de forts champs magnétiques. Ces comportements expliquent pourquoi les données expérimentales du degré de polarisation circulaire ne sont pas bien ajustées par le modèle de thermalisation rapide des porteurs de charge à faible champ magnétique, mais bien ajustées à fort champ magnétique (voir 5.3.2.1).

Nous vérifions la qualité de la description des données expérimentales par le modèle développé en reprenant la dépendance en champ magnétique du degré de polarisation circulaire, calculé en intégrant l'intensité des courbes de déclin de la luminescence. La figure 5.14 représente les données expérimentales ainsi que la courbe théorique dérivée du modèle développé selon la forme :

$$P = -\frac{3}{2}\int x\rho_S(x)\frac{\tau}{\tau + \frac{\tau_0}{(1-x^2)}}dx, \tag{5.5}$$

où les valeurs prises pour g_h et τ_S sont les valeurs déterminées précédemment. On observe un très bon accord entre les données expérimentales et le modèle théorique. Le léger écart entre les valeurs expérimentales et théoriques peut s'expliquer par la présence de la faible portion de nanocristaux neutres qui présentent aussi un effet de polarisation en présence du champ magnétique.

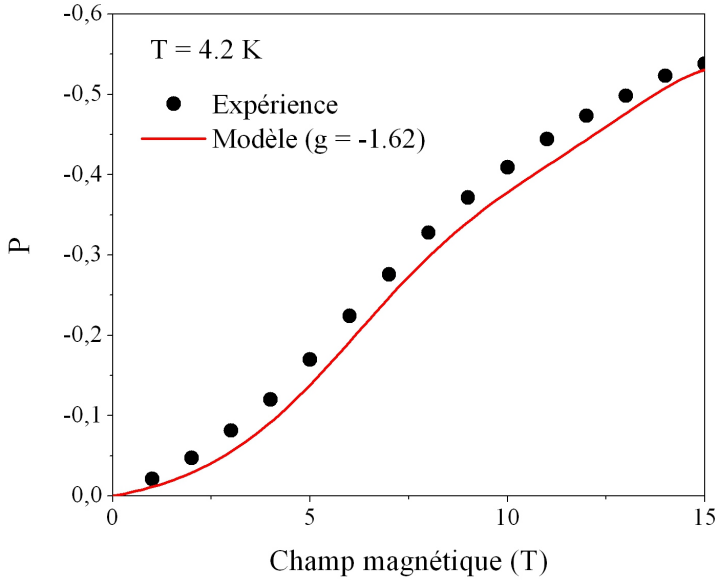

FIGURE 5.14 – Évolution du degré de polarisation circulaire en fonction du champ magnétique pour les nanocristaux de CdSe/CdS 2,5 nm/10 nm, à 4,3 K.

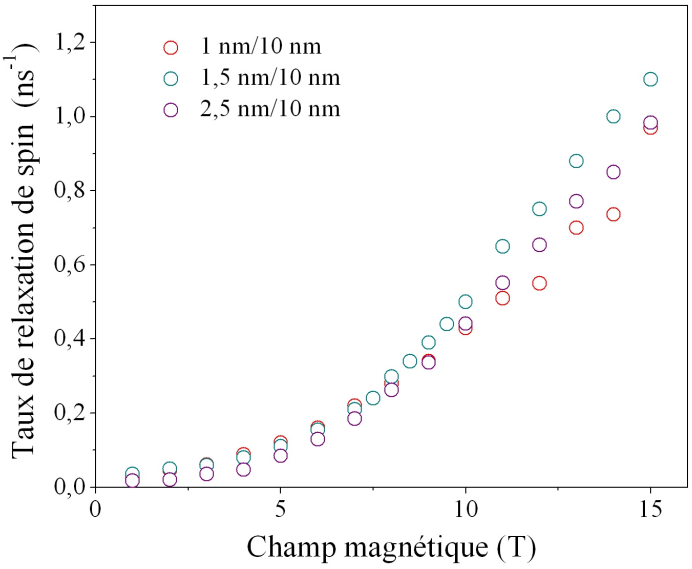

FIGURE 5.15 – Dépendance en champ magnétique du taux de relaxation γ_S du spin du trou dans les nanocristaux de CdSe/CdS dont l'épaisseur de coque est de 10 nm pour différentes tailles de cœurs à 4,3 K.

5.3.2.3 Mécanismes de relaxation du spin du trou

D'après les mesures précédentes, les mécanismes de relaxation de spin du trou dépendent fortement de la température. Il s'agit donc très probablement de processus assistés par phonons acoustiques.

Afin de déterminer si les phonons acoustiques intervenant dans ces mécanismes sont ceux du CdSe, nous observons la dépendance du taux de relaxation de spin du trou en fonction de la taille du cœur de CdSe des nanocristaux pour une même épaisseur de coque de 10 nm. En effet, l'énergie de confinement des phonons acoustiques est inversement proportionnelle à la taille du nanocristal [212]. L'énergie des phonons sera plus grande dans les petits cœurs de CdSe, l'effet de goulot d'étranglement des phonons sera donc plus marqué et la relaxation du spin sera plus longue. La figure 5.15 montre que le taux de relaxation de spin du trou ne semble pas dépendre de la taille du cœur de CdSe. Ce sont donc les phonons acoustiques du CdS qui semblent participer de façon prédominante aux mécanismes de relaxation du spin.

Cette hypothèse est appuyée par la faible différence de paramètre de maille (4 %) entre le CdSe et le CdS qui rend possible la propagation des modes de phonons acoustiques du CdS dans le cœur de CdSe. De plus, dans ces nanocristaux le volume du cœur est environ cent fois plus petit que le volume total du nanocristal. La densité de phonons du CdS est donc bien plus importante que celle des phonons du CdSe. Ainsi, la relaxation de spin du trou est possible quelle que soit la taille du cœur de CdSe.

D'autre part, le fait que la relaxation du spin du trou soit possible à faibles champs magnétiques suggère l'intervention de processus à deux phonons. En effet, l'écart d'énergie entre les sous-niveaux Zeeman est bien plus faible (de l'ordre de 100 µeV à 1 T) que le premier mode de phonon acoustique disponible dans le CdS.

5.4 Conclusion

Nous avons étudié les propriétés magnéto-optiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse à l'aide des mesures de photoluminescence et du déclin de la luminescence résolues en polarisation. Les très bonnes propriétés optiques à basse température de ces nanocristaux démontrées au chapitre 4, associées au fait qu'ils soient chargés négativement, nous ont permis d'accéder directement à la dynamique de relaxation du spin du trou. Pour la première fois dans les nanocristaux colloïdaux, nous avons pu déterminer la valeur du facteur de Landé du trou et le temps de relaxation du spin du trou par une mesure expérimentale directe. Nous montrons que le taux de relaxation de spin du trou dépend fortement du champ magnétique et de la température. En particulier, la dépendance avec le champ magnétique est quadratique. Ces résultats suggèrent que les mécanismes de relaxation du spin sont assistés par les phonons acoustiques du CdS.

Une compréhension plus approfondie des propriétés magnéto-optiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse pourrait être obtenue en les observant à l'échelle individuelle. Toutefois, l'obtention de ces résultats par des mesures sur un ensemble de nanocristaux met une fois de plus en évidence la qualité des échantillons synthétisés.

Conclusion générale et perspectives

Bilan général

Au cours de ces trois années de doctorat, nous nous sommes intéressés aux nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse. Le travail effectué s'est étendu de la synthèse de ces nanoparticules à l'étude de leurs propriétés physiques, dans le but d'étudier la réduction du phénomène de clignotement dans ces structures.

La première partie de cette thèse a consisté à développer un protocole de synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse qui soit facile à mettre en œuvre, qui puisse s'adapter à toutes tailles de cœurs de CdSe, et dont l'épaisseur de coque soit ajustable facilement. Le protocole que nous proposons permet de synthétiser en quelques heures des nanocristaux de CdSe/CdS avec une épaisseur de coque allant jusqu'à 10 nm selon une méthode d'injection goutte-à-goutte des précurseurs. Nous avons montré que le protocole s'adapte à tous types de cœurs, quelles que soient leur taille, leur structure cristalline (zinc-blende ou wurtzite) et la nature des ligands de surface. Ces nanocristaux présentent un clignotement d'autant plus réduit que leur coque est épaisse. Ce protocole facile à mettre en œuvre, rapide et robuste, nous a permis de synthétiser des nanocristaux de CdSe/CdS de taille de cœur et d'épaisseur de coque variables afin d'y étudier la réduction du phénomène de clignotement.

La seconde partie de ce travail a consisté en la mise en place d'un dispositif permettant d'étudier la dépendance en température de paramètres photophysiques de nanocristaux à l'échelle individuelle. Nous nous sommes équipés d'un système d'imagerie confocale permettant de réaliser des mesures de rendement quantique et de déclin de la luminescence à l'échelle de la particule individuelle. Nous avons complété ce montage expérimental par un système de cryogénie afin de pouvoir faire varier la température lors de l'étude des nanocristaux. Cette activité, initialement inexistante au laboratoire, est maintenant fonctionnelle et nous a permis de réaliser les mesures nécessaires sur les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse pour l'étude de la réduction du clignotement.

La troisième partie de cette thèse a concerné l'étude et la compréhension des mécanismes à l'origine de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. Dans ces nanocristaux, le clignotement est dû à l'ionisation des nanocristaux et à la recombinaison Auger du trion lorsqu'ils sont chargés. À température ambiante, nous avons observé que les nanocristaux de CdSe/CdS à coque

épaisse oscillaient entre un état neutre et un état chargé, quelle que soit leur épaisseur de coque. L'efficacité de la recombinaison Auger du trion est fortement réduite à haute température dans ces nanocristaux, et diminue d'autant plus que la coque est épaisse. Nous avons montré qu'à basse température les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse étaient chargés négativement de façon permanente. Leur temps de vie radiatif est alors inférieur à 10 ns et, pour la première fois, leur rendement quantique est de 100 %. La recombinaison Auger du trion négatif est donc complètement supprimée à basse température dans ces nanocristaux. L'étude des nanocristaux en fonction de la température nous a permis de mettre en évidence l'activation thermique de la recombinaison Auger du trion négatif. Nous avons expliqué ces observations expérimentales par un modèle théorique basé sur la dépendance en température de la localisation des électrons dans le nanocristal. À basse température, les électrons sont localisés dans le cœur de CdSe du nanocristal, et sont délocalisés dans la coque de CdS à haute température. L'interaction des électrons avec l'interface abrupte de la surface du nanocristal favorise alors la recombinaison Auger du trion négatif. La compréhension des mécanismes à l'origine de la réduction du clignotement dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse ouvre la voie à la conception de nanocristaux ayant un rendement quantique de 100 % à température ambiante.

Enfin, les excellentes propriétés optiques des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse à basse température ont permis l'étude de leurs propriétés magnéto-optiques. Ces nanocristaux étant chargés négativement, nous avons pu accéder à la dynamique de relaxation du spin du trou. Nous avons ainsi pu, pour la première fois dans les nanocristaux colloïdaux, déterminer le facteur de Landé du trou ainsi que la dynamique des processus de retournement de spin entre les niveaux Zeeman. Nous avons montré que le taux de relaxation de spin dépend fortement du champ magnétique ainsi que de la température mais ne dépend pas de la taille du cœur de CdSe. L'ensemble de ces résultats suggère des processus de relaxation de spin assistés par des phonons acoustiques du CdS.

Quelques perspectives

Les perspectives ouvertes par ces travaux sont multiples, tant du point de vue de la synthèse des nanocristaux que de l'étude de leurs propriétés et de leurs applications.

Le développement de ce protocole facile, rapide et robuste pour la synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS non-clignotants va faciliter leur utilisation pour de nombreuses applications. En effet, le marquage biologique et le suivi de molécules individuelles nécessitent l'utilisation de nanocristaux stables et non-clignotants et la fabrication de diodes électroluminescentes et de lasers requièrent des nanocristaux dans lesquels les processus Auger sont fortement réduits. Une amélioration importante consisterait toutefois à augmenter le rendement quantique d'ensemble de ces nanocristaux de CdSe/CdS qui est actuellement d'environ 30 %.

D'après la compréhension des mécanismes à l'origine de la réduction du clignotement

dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse que nous avons acquise pendant cette thèse, nous pouvons proposer plusieurs solutions afin d'obtenir des structures présentant un rendement quantique proche de 100 % à température ambiante :

- Une première approche consisterait à repousser l'énergie d'activation de la recombinaison Auger au-delà de 300 K en augmentant le décalage des bandes de conduction avec une interface douce entre le cœur et la coque des nanocristaux. Dans cette optique, il serait intéressant d'étudier si des nanocristaux de CdSe/CdZnS à coque épaisse, avec un gradient de composition à l'interface du cœur et de la coque, présentent un décalage des bandes de conduction suffisamment grand pour empêcher l'électron d'avoir accès à la surface du nanocristal, même à température ambiante.
- Une autre approche consisterait à rajouter une fine coque de ZnS sur les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse, avec un gradient de composition à l'interface CdS/ZnS, pour empêcher l'électron d'interagir avec une interface abrupte.
- La suppression du clignotement peut aussi se faire en neutralisant les nanocristaux de façon permanente. Il serait donc intéressant d'étudier et comprendre les processus de chargement des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. De plus, le contrôle du chargement des nanocristaux par voie synthétique, en combinaison avec la suppression de la recombinaison Auger, fournirait un plus grand contrôle des propriétés optiques et physiques des nanocristaux. En particulier, le temps de vie des nanocristaux serait ajustable en fonction des caractérisations ou des applications visées.

D'un point de vue fondamental, il serait intéressant de réaliser des mesures de spectroscopie à l'échelle individuelle des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse. À cet effet, un spectromètre à réseau de résolution spectrale inférieure à 300 µeV a été récemment installé sur le montage expérimental. Cependant, un cryostat permettant d'atteindre des températures inférieures à 30 K reste encore nécessaire. Des mesures préliminaires ont été réalisées dans l'équipe de Jean-Pierre Hermier à Versailles, dont un exemple est rapporté sur la figure 5.16. La parfaite stabilité de ces nanocristaux à basse température leur confère une grande finesse spectrale, limitée par la résolution du spectromètre. On observe nettement les phonons acoustiques au pied du pic d'émission. L'étude spectrale des multiexcitons dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse est donc très prometteuse, d'autant plus que les multiexcitons ont des rendements quantiques relativement élevés. Des études réalisées par Jean-Pierre Hermier, basées sur le temps de vie du biexciton et l'autocorrélation de l'intensité des nanocristaux ont permis de montrer que le rendement quantique du biexciton est de l'ordre de 10 % à température ambiante tandis qu'il est de 60 % à basse température pour les nanocristaux dont l'épaisseur de coque est de 6 nm. Les nanocristaux de CdSe/CdS avec 10 nm d'épaisseur de coque sont encore plus intéressants. Nous avons vu au chapitre 4 que dans ces nanocristaux le rendement quantique du biexciton chargé négativement est proche de 100 % à basse température. L'étude spectrocopique des multiexcitons dans ces nanocristaux, en fonction notamment de la température et de l'intensité d'excitation, devrait donc être extrêmement riche en informations. Par exemple, il a été montré que l'énergie de

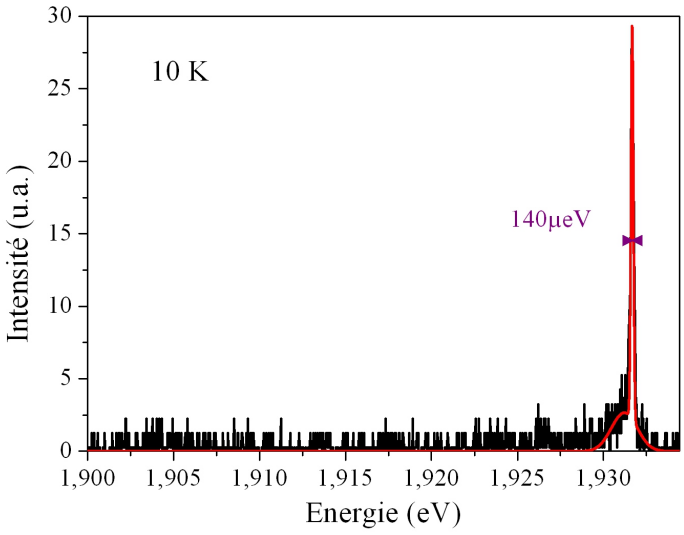

FIGURE 5.16 – Spectre de photoluminescence d'un nanocristal individuel de CdSe/CdS à coque épaisse (10 nm d'épaisseur), à 10 K sous excitation continue de 10 µW. Le temps d'intégration est de 1 s.

liaison du biexciton dépend de la structure de bande des nanocristaux [198]. L'étude de l'énergie de liaison du biexciton dans les nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse en fonction de la température pourrait permettre de confirmer la transition du nanocristal d'une structure de type I vers une structure de quasi-type II.

La qualité de ces échantillons a permis l'investigation de leurs propriétés magnéto-optiques directement sur un ensemble de nanocristaux. Cependant, l'étude des propriétés magnéto-optiques à l'échelle individuelle permettrait d'extraire des informations supplémentaires. Par exemple, la cohérence de spin des porteurs de charge, sur laquelle sont basées les applications dans le domaine de la spintronique, pourrait être mesurée.

Enfin, le temps de vie rapide, inférieur à 10 ns, des nanocristaux de CdSe/CdS à coque épaisse est également très intéressant pour les propriétés de cohérence temporelle nécessaires dans le domaine de l'optique quantique. Des mesures sont en cours de réalisation par Jean-Pierre Hermier sur ces nanocristaux, révélant une très grande cohérence temporelle à basse température. Cette grande cohérence temporelle, associée à un rendement quantique de biexciton élevé, fait de ces nanocristaux des candidats idéaux pour la réalisation de sources de paires de photons intriqués en polarisation.

Bibliographie

[1] M A El-Sayed. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of chemical research*, 34(4) :257–64, April 2001.

[2] Y Wang and N Herron. Nanometer-Sized Semiconductor Clusters : Materials Synthesis, Quantum Size Effects, and Photophysical Properties. *The Journal of Physical Chemistry*, (7625) :525–532, 1991.

[3] J. K. Vassiliou, V. Mehrotra, M. W. Russell, E. P. Giannelis, R. D. McMichael, R. D. Shull, and R. F. Ziolo. Magnetic and optical properties of γ-Fe2O3 nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 73(10) :5109, 1993.

[4] A I Ekimov and A A Onushchenko. QUANTUM SIZE EFFECT IN 3-DIMENSIONAL MICROSCOPIC SEMICONDUCTOR CRYSTALS. *Jetp Letters*, 34(6) :345–349, 1981.

[5] L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state. *The Journal of Chemical Physics*, 80(9) :4403, 1984.

[6] M Bruchez, M Moronne, P Gin, S Weiss, and A P Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *Science*, 281(5385) :2013–2016, 1998.

[7] B Dubertret, P Skourides, D J Norris, V Noireaux, A H Brivanlou, and A Libchaber. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. *Science*, 298(5599) :1759–1762, 2002.

[8] M. Dahan, S. Lévi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau, and A. Triller. Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking. *Science (New York, N.Y.)*, 302(5644) :442–5, October 2003.

[9] S Coe, W K Woo, M G Bawendi, and V Bulovic. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, 420(December) :3–6, 2002.

[10] A.J. Nozik. Quantum dot solar cells. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 14(1-2) :115–120, April 2002.

[11] H J Eisler, V C Sundar, M G Bawendi, M Walsh, H I Smith, and V I Klimov. Color-selective semiconductor nanocrystal laser. *Applied Physics Letters*, 80(24) :4614, 2002.

[12] X Brokmann, E Giacobino, M Dahan, and J P Hermier. Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 85(5) :712–714, 2004.

[13] M Nirmal, B O Dabbousi, M G Bawendi, J J Macklin, J K Trautman, T D Harris, and L E Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature*, 383(6603) :802–804, 1996.

[14] A L Efros and M Rosen. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Physical Review Letters*, 78(6) :1110–1113, 1997.

[15] Y. C. Shen, G. O. Mueller, S. Watanabe, N. F. Gardner, a. Munkholm, and M. R. Krames. Auger recombination in InGaN measured by photoluminescence. *Applied Physics Letters*, 91(14) :141101, 2007.

[16] G. Fuchs, C. Schiedel, A. Hangleiter, V. Härle, and F. Scholz. Auger recombination in strained and unstrained InGaAs/InGaAsP multiple quantum-well lasers. *Applied Physics Letters*, 62(4) :396, 1993.

[17] B Mahler, P Spinicelli, S Buil, X Quelin, J P Hermier, and B Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature Materials*, 7(8) :659–664, 2008.

[18] Y Chen, J Vela, H Htoon, J L Casson, D J Werder, D A Bussian, V I Klimov, and J A Hollingsworth. "Giant" multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15) :5026–+, 2008.

[19] X Y Wang, X F Ren, K Kahen, M A Hahn, M Rajeswaran, S Maccagnano-Zacher, J Silcox, G E Cragg, A L Efros, and T D Krauss. Non-blinking semiconductor nanocrystals. *Nature*, 459(7247) :686–689, 2009.

[20] P Spinicelli, S Buil, X Quelin, B Mahler, B Dubertret, and J P Hermier. Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking. *Physical Review Letters*, 102(13), 2009.

[21] A L Efros. Nanocrystals - Almost always bright. *Nature Materials*, 7(8) :612–613, 2008.

[22] P Walter, E Welcomme, P Hallégot, N J Zaluzec, C Deeb, J Castaing, P Veyssière, R Bréniaux, J-L Lévêque, and G Tsoucaris. Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula. *Nano letters*, 6(10) :2215–9, October 2006.

[23] A I Ekimov and A A Onushchenko. QUANTUM SIZE EFFECT IN THE OPTICAL-SPECTRA OF SEMICONDUCTOR MICRO-CRYSTALS. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, 16(7) :775–778, 1982.

[24] AI Ekimov and AA Onushchenko. Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal. *Jetp Lett*, 40 :1136–1139, 1984.

[25] Z Alfassi, D Bahnemann, and A Henglein. Photochemistry of Colloidal Metal Sulfides. 3. Photoelectron Emlssion from CdS and CdS-ZnS Co-Colloids. *Journal of Physical Chemistry*, (86) :4656–4657, 1982.

[26] A I Ekimov, A.L. Efros, and A A Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications*, 56(11) :921–924, 1985.

[27] L E Brus and Murray Hill. ON THE DEVELOPMENT OF BULK OPTICAL PROPERTIES IN SMALL SEMICONDUCTOR CRYSTALLITES. 31-32 :381–384, 1984.

[28] A L Efros. INTERBAND ABSORPTION OF LIGHT IN A SEMICONDUCTOR SPHERE. *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, 16(7) :772–775, 1982.

[29] C B Murray, D J Norris, and M G Bawendi. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEARLY MONODISPERSE CDE (E = S, SE, TE) SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALLITES. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19) :8706–8715, 1993.

[30] J Park, J Joo, S G Kwon, Y Jang, and T Hyeon. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 46(25) :4630–60, January 2007.

[31] C Burda, X B Chen, R Narayanan, and M A El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, 105(4) :1025–1102, 2005.

[32] Y Yin and AP Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature*, 437(7059) :664–70, September 2005.

[33] Al. L Efros and M Rosen. THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS1. *Annual Review of Materials Science*, 30(1) :475–521, 2000.

[34] S A Empedocles, R Neuhauser, K Shimizu, and M G Bawendi. Photoluminescence from single semiconductor nanostructures. *Advanced Materials*, 11(15) :1243–1256, 1999.

[35] D E Gomez, M Califano, and P Mulvaney. Optical properties of single semiconductor nanocrystals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(43) :4989–5011, 2006.

[36] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(2) :468–471, January 1996.

[37] C de Mello Donegá. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. *Chemical Society reviews*, 40(3) :1512–46, March 2011.

[38] VK LaMer and RH Dinegar. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11) :4847–4854, 1950.

[39] H. Reiss. The Growth of Uniform Colloidal Dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, 19(4) :482, 1951.

[40] X G Peng, J Wickham, and A P Alivisatos. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth : "Focusing" of size distributions. *Journal of the American Chemical Society*, 120(21) :5343–5344, 1998.

[41] V A Fedorov, V A Ganshin, and Yu N Korkishko. Determination of the Point of the Zincblende-to-Wurtzite Structural Phase Transition in Cadmium Selenide Crystals. *physica status solidi (a)*, 126(1) :K5–7, 1991.

[42] C-Y Yeh, Z W Lu, S Froyen, and A Zunger. Zinc-blende wurtzite polytypism in semiconductors. *Physical Review B*, 46(16) :10086, 1992.

[43] B Mahler, N Lequeux, and B Dubertret. Ligand-Controlled Polytypism of Thick-Shell CdSe/CdS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(3) :953–959, 2010.

[44] S Ninomiya and S Adachi. Optical properties of cubic and hexagonal CdSe. *Journal of Applied Physics*, 78(7) :4681, 1995.

[45] Landolt-Bornstein. *Landolt-Bornstein*. Springer Materials, 1982.

[46] V I Klimov. *Nanocrystal Quantum Dots, Second Edition*. 2009.

[47] J Hu, Li Ls, W Yang, L Manna, Wang Lw, and a P Alivisatos. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science (New York, N.Y.)*, 292(5524) :2060–3, June 2001.

[48] D J Norris and M G Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 53(24) :16338–16346, 1996.

[49] S. Sapra and D. Sarma. Evolution of the electronic structure with size in II-VI semiconductor nanocrystals. *Physical Review B*, 69(12) :1–7, March 2004.

[50] A I Ekimov, F Hache, M C Schanneklein, D Ricard, C Flytzanis, I A Kudryavtsev, T V Yazeva, A V Rodina, and A L Efros. ABSORPTION AND INTENSITY-DEPENDENT PHOTOLUMINESCENCE MEASUREMENTS ON CDSE QUANTUM DOTS - ASSIGNMENT OF THE 1ST ELECTRONIC-TRANSITIONS. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 10(1) :100–107, 1993.

[51] J M Luttinger and W Kohn. Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields. *Physical Review*, 97(4), 1955.

[52] P Guyot-Sionnest, M Shim, C Matranga, and M Hines. Intraband relaxation in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 60(4) :R2181–R2184, July 1999.

[53] A L Efros, M Rosen, M Kuno, M Nirmal, D J Norris, and M Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states. *Physical Review B*, 54(7) :4843–4856, 1996.

[54] MG Bawendi, WL Wilson, and L Rothberg. Electronic Structure and Photoexcited-Carrier Dynamics in Nanometer-Size CdSe Clusters. *Physical Review Letters*, 65(13) :1623–1626, 1990.

[55] A L Efros. LUMINESCENCE POLARIZATION OF CDSE MICROCRYSTALS. *Physical Review B*, 46(12) :7448–7458, 1992.

[56] A L Efros and A V Rodina. BAND-EDGE ABSORPTION AND LUMINESCENCE OF NONSPHERICAL NANOMETER-SIZE CRYSTALS. *Physical Review B*, 47(15) :10005–10007, 1993.

[57] M Chamarro, C Gourdon, P Lavallard, O Lublinskaya, and Ai Ekimov. Enhancement of electron-hole exchange interaction in CdSe nanocrystals : A quantum confinement effect. *Physical review. B, Condensed matter*, 53(3) :1336–1342, January 1996.

[58] D J Norris, A L Efros, M Rosen, and M G Bawendi. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 53(24) :16347–16354, 1996.

[59] E Cassette, B Mahler, JM Guigner, G Patriarche, B Dubertret, and T Pons. Colloidal CdSe/CdS Dot-in-Plate Nanocrystals with 2D-Polarized Emission. *ACS nano*, 6(8) :6741–6750, 2012.

[60] M Nirmal, D J Norris, M Kuno, M G Bawendi, A L Efros, and M Rosen. OBSERVATION OF THE DARK EXCITON IN CDSE QUANTUM DOTS. *Physical Review Letters*, 75(20) :3728–3731, 1995.

[61] O Labeau, P Tamarat, and B Lounis. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 90(25) :25–28, June 2003.

[62] N. Le Thomas, E. Herz, O. Schöps, U. Woggon, and M. Artemyev. Exciton Fine Structure in Single CdSe Nanorods. *Physical Review Letters*, 94(1), January 2005.

[63] L Biadala, Y Louyer, P Tamarat, and B Lounis. Direct Observation of the Two Lowest Exciton Zero-Phonon Lines in Single CdSe/ZnS Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 103(3), 2009.

[64] H Htoon, P J Cox, and V I Klimov. Structure of excited-state transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy. *Physical Review Letters*, 93(18), 2004.

[65] J. Gupta, D. Awschalom, Al. Efros, and A. Rodina. Spin dynamics in semiconductor nanocrystals. *Physical Review B*, 66(12) :1–12, September 2002.

[66] L Biadala, Y Louyer, P Tamarat, and B Lounis. Band-Edge Exciton Fine Structure of Single CdSe/ZnS Nanocrystals in External Magnetic Fields. *Physical Review Letters*, 105(15), 2010.

[67] M Furis, J A Hollingsworth, V I Klimov, and S A Crooker. Time- and polarization-resolved optical spectroscopy of colloidal CdSe nanocrystal quantum dots in high magnetic fields. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(32) :15332–15338, 2005.

[68] X Brokmann, L Coolen, J P Hermier, and M Dahan. Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface. *Chemical Physics*, 318(1-2) :91–98, 2005.

[69] D V Talapin, J-S Lee, M V Kovalenko, and E V Shevchenko. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chemical reviews*, 110(1) :389–458, January 2010.

[70] S A Crooker, J A Hollingsworth, S Tretiak, and V I Klimov. Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum-dot assemblies : Towards engineered energy flows in artificial materials. *Physical Review Letters*, 89(18), 2002.

[71] V I Klimov and D W McBranch. Femtosecond 1P-to-1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters*, 80(18) :4028–4031, 1998.

[72] U Woggon, H Giessen, F Gindele, O Wind, B Fluegel, and N Peyghambarian. Ultrafast energy relaxation in quantum dots. *Physical review. B, Condensed matter*, 54(24) :17681–17690, December 1996.

[73] L W Wang, M Califano, A Zunger, and A Franceschetti. Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe quantum dots. *Physical Review Letters*, 91(5), 2003.

[74] A L Efros, V A Kharchenko, and M Rosen. BREAKING THE PHONON BOTTLENECK IN NANOMETER QUANTUM DOTS - ROLE OF AUGER-LIKE PROCESSES. *Solid State Communications*, 93(4) :281–284, 1995.

[75] E. Hendry, M. Koeberg, F. Wang, H. Zhang, C. de Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh, and M. Bonn. Direct Observation of Electron-to-Hole Energy Transfer in CdSe Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 96(5) :1–4, February 2006.

[76] S. Xu, A. Mikhailovsky, J. Hollingsworth, and V. Klimov. Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots : Revisiting the "phonon bottleneck" problem. *Physical Review B*, 65(4) :1–5, January 2002.

[77] R M Kraus, P G Lagoudakis, J Müller, A L Rogach, J M Lupton, J Feldmann, D V Talapin, and H Weller. Interplay between Auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots. *The journal of physical chemistry. B*, 109(39) :18214–7, October 2005.

[78] D I Chepic, A L Efros, A I Ekimov, M G Vanov, V A Kharchenko, I A Kudriavtsev, and T V Yazeva. AUGER IONIZATION OF SEMICONDUCTOR QUANTUM DROPS IN A GLASS MATRIX. *Journal of Luminescence*, 47(3) :113–127, 1990.

[79] V I Klimov, A A Mikhailovsky, D W McBranch, C A Leatherdale, and M G Bawendi. Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots. *Science*, 287(5455) :1011–1013, 2000.

[80] J Pietryga, K Zhuravlev, M Whitehead, V Klimov, and R Schaller. Evidence for Barrierless Auger Recombination in PbSe Nanocrystals : A Pressure-Dependent Study of Transient Optical Absorption. *Physical Review Letters*, 101(21) :1–4, November 2008.

[81] I Robel, R Gresback, U Kortshagen, R D Schaller, and V I Klimov. Universal Size-Dependent Trend in Auger Recombination in Direct-Gap and Indirect-Gap Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 102(17), 2009.

[82] D Oron, M Kazes, and U Banin. Multiexcitons in type-II colloidal semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 75(3), 2007.

[83] P Reiss, M Protiere, and L Li. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, 5(2) :154–168, 2009.

[84] I L Medintz, H T Uyeda, E R Goldman, and H Mattoussi. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature materials*, 4(6) :435–46, June 2005.

[85] J. M. Klostranec and W. C. W. Chan. Quantum Dots in Biological and Biomedical Research : Recent Progress and Present Challenges. *Advanced Materials*, 18(15) :1953–1964, August 2006.

[86] S S Lo, T Mirkovic, C-H Chuang, C Burda, and G D Scholes. Emergent Properties Resulting from Type-II Band Alignment in Semiconductor Nanoheterostructures. *Advanced Materials*, 23(2) :180–197, 2011.

[87] S-H Wei and A Zunger. Calculated natural band offsets of all II-VI and III-V semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals. *Applied Physics Letters*, 72(16) :2011, 1998.

[88] JEB Katari, VL Colvin, and AP Alivisatos. X-ray photoelectron spectroscopy of CdSe nanocrystals with applications to studies of the nanocrystal surface. *Journal of Physical Chemistry*, 98 :4109–4117, 1994.

[89] W van Sark, P Frederix, A A Bol, H C Gerritsen, and A Meijerink. Blueing, bleaching, and blinking of single CdSe/ZnS quantum dots. *Chemphyschem*, 3(10) :871–879, 2002.

[90] B O Dabbousi, J RodriguezViejo, F V Mikulec, J R Heine, H Mattoussi, R Ober, K F Jensen, and M G Bawendi. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots : Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(46) :9463–9475, 1997.

[91] S Ithurria, P Guyot-Sionnest, B Mahler, and B Dubertret. Mn2+ as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 99(26) :5–8, December 2007.

[92] R G Xie, U Kolb, J X Li, T Basche, and A Mews. Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-Core CdS/Zn0.5Cd0.5S/ZnS multishell nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20) :7480–7488, 2005.

[93] P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse, and a. Pron. Low polydispersity core/shell nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS type : preparation and optical studies. *Synthetic Metals*, 139(3) :649–652, October 2003.

[94] Shinae Jun, Eunjoo Jang, and Jung Eun Lim. Synthesis of multi-shell nanocrystals by a single step coating process. *Nanotechnology*, 17(15) :3892–3896, August 2006.

[95] P Reiss, J Bleuse, and A Pron. Highly Luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell Nanocrystals of Low Size Dispersion. *Nano Letters*, 2(7) :781–784, July 2002.

[96] X G Peng, M C Schlamp, A V Kadavanich, and A P Alivisatos. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and

electronic accessibility. *Journal of the American Chemical Society*, 119(30) :7019–7029, 1997.

[97] J J Li, Y A Wang, W Z Guo, J C Keay, T D Mishima, M B Johnson, and X G Peng. Large-scale synthesis of nearly monodisperse CdSe/CdS core/shell nanocrystals using air-stable reagents via successive ion layer adsorption and reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 125(41) :12567–12575, 2003.

[98] J P Hoogenboom, J Hernando, Emhr van Dijk, N F van Hulst, and M F Garcia-Parajo. Power-law blinking in the fluorescence of single organic molecules. *Chemphyschem*, 8(6) :823–833, 2007.

[99] W E Moerner and M Orrit. Illuminating single molecules in condensed matter. *Science*, 283(5408) :1670–+, 1999.

[100] M Kuno, D P Fromm, A Gallagher, D J Nesbitt, O I Micic, and A J Nozik. Fluorescence intermittency in single InP quantum dots. *Nano Letters*, 1(10) :557–564, 2001.

[101] M D Mason, G M Credo, K D Weston, and S K Buratto. Luminescence of individual porous Si chromophores. *Physical Review Letters*, 80(24) :5405–5408, 1998.

[102] F Cichos, J Martin, and C von Borczyskowski. Emission intermittency in silicon nanocrystals. *Physical Review B*, 70(11), 2004.

[103] S Wang, C Querner, T Emmons, M Drndic, and C H Crouch. Fluorescence blinking statistics from CdSe core and core/shell nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(46) :23221–23227, 2006.

[104] P Frantsuzov, M Kuno, B Janko, and R A Marcus. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires. *Nature Physics*, 4(7) :519–522, 2008.

[105] R J Cook and H J Kimble. POSSIBILITY OF DIRECT OBSERVATION OF QUANTUM JUMPS. *Physical Review Letters*, 54(10) :1023–1026, 1985.

[106] T Basche, S Kummer, and C Brauchle. DIRECT SPECTROSCOPIC OBSERVATION OF QUANTUM JUMPS OF A SINGLE-MOLECULE. *Nature*, 373(6510) :132–134, 1995.

[107] M Kuno, D P Fromm, H F Hamann, A Gallagher, and D J Nesbitt. Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior. *Journal of Chemical Physics*, 112(7) :3117–3120, 2000.

[108] S Rosen, O Schwartz, and D Oron. Transient Fluorescence of the Off State in Blinking CdSe/CdS/ZnS Semiconductor Nanocrystals Is Not Governed by Auger Recombination. *Physical Review Letters*, 104(15), 2010.

[109] J Zhao, G Nair, B R Fisher, and M G Bawendi. Challenge to the Charging Model of Semiconductor-Nanocrystal Fluorescence Intermittency from Off-State Quantum Yields and Multiexciton Blinking. *Physical Review Letters*, 104(15), 2010.

[110] C Galland, Y Ghosh, A Steinbruck, M Sykora, J A Hollingsworth, V I Klimov, and H Htoon. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature*, 479(7372) :203–207, 2011.

[111] F Cichos, C von Borczyskowski, and M Orrit. Power-law intermittency of single emitters. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(6) :272–284, 2007.

[112] A Issac, C von Borczyskowski, and F Cichos. Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media. *Physical Review B*, 71(16), 2005.

[113] K T Shimizu, R G Neuhauser, C A Leatherdale, S A Empedocles, W K Woo, and M G Bawendi. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Physical Review B*, 63(20), 2001.

[114] B R Fisher, H J Eisler, N E Stott, and M G Bawendi. Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(1) :143–148, 2004.

[115] K Zhang, H Y Chang, A H Fu, A P Alivisatos, and H Yang. Continuous distribution of emission states from single CdSe/ZnS quantum dots. *Nano Letters*, 6(4) :843–847, 2006.

[116] G Schlegel, J Bohnenberger, I Potapova, and A Mews. Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters*, 88(13), 2002.

[117] T D Krauss, S O'Brien, and L E Brus. Charge and photoionization properties of single semiconductor nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(9) :1725–1733, 2001.

[118] S Li, M L Steigerwald, and L E Brus. Surface States in the Photoionization of High-Quality CdSe Core/Shell Nanocrystals. *Acs Nano*, 3(5) :1267–1273, 2009.

[119] R G Neuhauser, K T Shimizu, W K Woo, S A Empedocles, and M G Bawendi. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Physical Review Letters*, 85(15) :3301–3304, 2000.

[120] S A Empedocles and M G Bawendi. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots. *Science*, 278(5346) :2114–2117, 1997.

[121] U Banin, M Bruchez, A P Alivisatos, T Ha, S Weiss, and D S Chemla. Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals. *Journal of Chemical Physics*, 110(2) :1195–1201, 1999.

[122] T D Krauss and L E Brus. Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters*, 83(23) :4840–4843, 1999.

[123] S Hohng and T Ha. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 126(5) :1324–1325, 2004.

[124] V Fomenko and D J Nesbitt. Solution Control of Radiative and Nonradiative Lifetimes : A Novel Contribution to Quantum Dot Blinking Suppression. *Nano Letters*, 8(1) :287–293, 2007.

[125] F D Stefani, W Knoll, M Kreiter, X Zhong, and M Y Han. Quantification of photoinduced and spontaneous quantum-dot luminescence blinking. *Physical Review B*, 72(12), 2005.

[126] R Verberk, A M van Oijen, and M Orrit. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review B*, 66(23), 2002.

[127] M Kuno, D P Fromm, H F Hamann, A Gallagher, and D J Nesbitt. "On"/"off" fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *Journal of Chemical Physics*, 115(2) :1028–1040, 2001.

[128] M Kuno, D P Fromm, S T Johnson, A Gallagher, and D J Nesbitt. Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 67(12), 2003.

[129] G Margolin, V Protasenko, M Kuno, and E Barkai. POWER-LAW BLINKING QUANTUM DOTS : STOCHASTIC AND PHYSICAL MODELS. In *Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems, Part A*, volume 133, pages 327–356. John Wiley & Sons Inc, New York, 2006.

[130] J Tang and R A Marcus. Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *Journal of Chemical Physics*, 123(5), 2005.

[131] J Tang and R A Marcus. Diffusion-controlled electron transfer processes and power-law statistics of fluorescence intermittency of nanoparticles. *Physical Review Letters*, 95(10), 2005.

[132] P A Frantsuzov and R A Marcus. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis. *Physical Review B*, 72(15), 2005.

[133] P A Frantsuzov, S Volkan-Kacso, and B Janko. Model of Fluorescence Intermittency of Single Colloidal Semiconductor Quantum Dots Using Multiple Recombination Centers. *Physical Review Letters*, 103(20), 2009.

[134] A A Cordones, T J Bixby, and S R Leone. Direct Measurement of Off-State Trapping Rate Fluctuations in Single Quantum Dot Fluorescence. *Nano Letters*, 11(8) :3366–3369, 2011.

[135] M Califano. Off-State Quantum Yields in the Presence of Surface Trap States in CdSe Nanocrystals : The Inadequacy of the Charging Model To Explain Blinking. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 :18051–18054, August 2011.

[136] J Antelman, Y Ebenstein, T Dertinger, X Michalet, and S Weiss. Suppression of quantum dot blinking in DTT-doped polymer films. *The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces*, 113(27) :11541–11545, March 2009.

[137] R Osovsky, D Cheskis, V Kloper, A Sashchiuk, M Kroner, and E Lifshitz. Continuous-Wave Pumping of Multiexciton Bands in the Photoluminescence Spectrum of a Single CdTe-CdSe Core-Shell Colloidal Quantum Dot. *Physical Review Letters*, 102(19), 2009.

[138] G E Cragg and A L Efros. Suppression of Auger Processes in Confined Structures. *Nano Letters*, 10(1) :313–317, 2010.

[139] F Garcia-Santamaria, S Brovelli, R Viswanatha, J A Hollingsworth, H Htoon, S A Crooker, and V I Klimov. Breakdown of Volume Scaling in Auger Recombination in CdSe/CdS Heteronanocrystals : The Role of the Core-Shell Interface. *Nano Letters*, 11(2) :687–693, 2011.

[140] X Brokmann, L Coolen, M Dahan, and J P Hermier. Measurement of the radiative and nonradiative decay rates of single CdSe nanocrystals through a controlled modification of their spontaneous emission. *Physical Review Letters*, 93(10), 2004.

[141] J Vela, H Htoon, Y F Chen, Y S Park, Y Ghosh, P M Goodwin, J H Werner, N P Wells, J L Casson, and J A Hollingsworth. Effect of shell thickness and composition on blinking suppression and the blinking mechanism in 'giant' CdSe/CdS nanocrystal quantum dots. *Journal of Biophotonics*, 3(10-11) :706–717, 2010.

[142] WW Yu and X Peng. Formation of High-Quality CdS and Other II-VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents : Tunable Reactivity of Monomers. *Angewandte Chemie International Edition*, (13) :2368–2371, 2002.

[143] L Qu, Z. A Peng, and X Peng. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals. *Nano Letters*, 1(6) :333–337, June 2001.

[144] Z A Peng and X Peng. Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor. *Journal of the American Chemical Society*, 123(1) :183–4, January 2001.

[145] M Protière and P Reiss. Facile synthesis of monodisperse ZnS capped CdS nanocrystals exhibiting efficient blue emission. *Nanoscale Research Letters*, 1(1) :62–67, July 2006.

[146] T Trindade, P O'Brien, and X-M Zhang. Synthesis of CdS and CdSe Nanocrystallites Using a Novel Single-Molecule Precursors Approach. *Chemistry of Materials*, 9(2) :523–530, February 1997.

[147] J. Lim, S. Jun, E. Jang, H. Baik, H. Kim, and J. Cho. Preparation of Highly Luminescent Nanocrystals and Their Application to Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 19(15) :1927–1932, August 2007.

[148] C. R. Bullen and P. Mulvaney. Nucleation and Growth Kinetics of CdSe Nanocrystals in Octadecene. *Nano Letters*, 4(12) :2303–2307, December 2004.

[149] Lin Song Li, Narayan Pradhan, Yunjun Wang, and Xiaogang Peng. High Quality ZnSe and ZnS Nanocrystals Formed by Activating Zinc Carboxylate Precursors. *Nano Letters*, 4(11) :2261–2264, November 2004.

[150] J W Thomson, K Nagashima, P M Macdonald, and G A Ozin. From sulfur-amine solutions to metal sulfide nanocrystals : peering into the oleylamine-sulfur black box. *Journal of the American Chemical Society*, 133(13) :5036–41, April 2011.

[151] Y K Jung, J I Kim, and J-K Lee. Thermal decomposition mechanism of single-molecule precursors forming metal sulfide nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 132(1) :178–84, January 2010.

[152] J Huang, M V Kovalenko, and D V Talapin. Alkyl Chains of Surface Ligands Affect Polytypism of CdSe Nanocrystals and Play an Important Role in the Synthesis of Anisotropic Nanoheterostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 132(45) :15866–15868, 2010.

[153] L Carbone, C Nobile, M De Giorgi, F D 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 letters*, 7(10) :2942–50, October 2007.

[154] D V Talapin, J H Nelson, E V Shevchenko, S Aloni, B Sadtler, and A P Alivisatos. Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. *Nano letters*, 7(10) :2951–9, October 2007.

[155] J van Embden, J Jasieniak, and P Mulvaney. Mapping the Optical Properties of CdSe/CdS Heterostructure Nanocrystals : The Effects of Core Size and Shell Thickness. *Journal of the American Chemical Society*, 131(40) :14299–14309, 2009.

[156] Y Guo, K Marchuk, S Sampat, R Abraham, N Fang, A V Malko, and J Vela. Unique Challenges Accompany Thick-Shell CdSe/nCdS (n$>$ 10) Nanocrystal Synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 :2791–2800, January 2012.

[157] Y Ghosh, B D Mangum, J L Casson, D J Williams, H Htoon, and J A Hollingsworth. New Insights into the Complexities of Shell Growth and the Strong Influence of Particle Volume in Nonblinking "Giant" Core/Shell Nanocrystal Quantum Dots. *Journal of the American Chemical Society*, 134(23) :9634–9643, May 2012.

[158] W W Yu, L H Qu, W Z Guo, and X G Peng. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals (vol 15, pg 2854, 2003). *Chemistry of Materials*, 16(3) :560, 2004.

[159] C A Leatherdale, W K Woo, F V Mikulec, and M G Bawendi. On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(31) :7619–7622, 2002.

[160] J Jasieniak, L Smith, J van Embden, and P Mulvaney. Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(45) :19468–19474, 2009.

[161] D Tonti, F van Mourik, and M Chergui. On the excitation wavelength dependence of the luminescence yield of colloidal CdSe quantum dots. *Nano Letters*, 4(12) :2483–2487, 2004.

[162] Y A Yang, H M Wu, K R Williams, and Y C Cao. Synthesis of CdSe and CdTe nanocrystals without precursor injection. *Angewandte Chemie-International Edition*, 44(41) :6712–6715, 2005.

[163] M B Mohamed, D Tonti, A Al-Salman, A Chemseddine, and M Chergui. Synthesis of high quality zinc blende CdSe nanocrystals. *The journal of physical chemistry. B*, 109(21) :10533–7, June 2005.

[164] S Ithurria and B Dubertret. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49) :16504–5, December 2008.

[165] H Zhang and J F Banfield. Identification and Growth Mechanism of ZnS Nanoparticles with Mixed Cubic and Hexagonal Stacking. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(22) :9681–9687, June 2009.

[166] L Manna, D J Milliron, A Meisel, E C Scher, and A P Alivisatos. Controlled growth of tetrapod-branched inorganic nanocrystals. *Nature materials*, 2(6) :382–5, June 2003.

[167] C T Yuan, Y C Lin, Y N Chen, Q L Chiu, W C Chou, D S Chuu, W H Chang, H S Lin, R C Ruaan, and C M Lin. Studies on the electronic and vibrational states of colloidal CdSe/ZnS quantum dots under high pressures. *Nanotechnology*, 18(18) :185402, 2007.

[168] D Dravins, D Faria, and B Nilsson. Avalanche diodes as photon-counting detectors in astronomical photometry. In M Lye and A F M Moorwood, editors, *Optical and Ir Telescope Instrumentation and Detectors, Pts 1 and 2*, volume 4008, pages 298–307. Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2000.

[169] I Mallek-Zouari, S Buil, X Quelin, B Mahler, B Dubertret, and J P Hermier. Plasmon assisted single photon emission of CdSe/CdS nanocrystals deposited on random gold film. *Applied Physics Letters*, 97(5), 2010.

[170] V I Klimov. Optical nonlinearities and ultrafast carrier dynamics in semiconductor nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(26) :6112–6123, 2000.

[171] B Lounis, H A Bechtel, D Gerion, P Alivisatos, and W E Moerner. Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. *Chemical Physics Letters*, 329(5-6) :399–404, 2000.

[172] P Michler, A Imamoglu, M D Mason, P J Carson, G F Strouse, and S K Buratto. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature. *Nature*, 406(6799) :968–970, 2000.

[173] J Garcia-Guinea, J Rubio, V Correcher, and F J Valle-Fuentes. Luminescence of alpha-Al2O3 and alpha-AlOOH natural mixtures. *Radiation Measurements*, 33(5) :653–658, 2001.

[174] M D Tessier, C Javaux, I Maksimovic, V Loriette, and B Dubertret. Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets. *ACS nano*, 6(8) :6751–6758, July 2012.

[175] C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, Al. L Efros, D. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Quelin, and J.-P. Hermier. Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals. *Nature Nanotechnology*, 2013.

[176] D Valerini, A Creti, M Lomascolo, L Manna, R Cingolani, and M Anni. Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal CdSe/ZnS core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix. *Physical Review B*, 71(23), 2005.

[177] Y P Varshni. TEMPERATURE DEPENDENCE OF ENERGY GAP IN SEMICONDUCTORS. *Physica*, 34(1) :149–&, 1967.

[178] G Raino, T Stöferle, I Moreels, R Gomes, J S Kamal, Z Hens, and R F Mahrt. Probing the Wave Function Delocalization in CdSe/CdS Dot-in-Rod Nanocrystals by Time- and Temperature-Resolved Spectroscopy. *Acs Nano*, 5(5) :4031–4036, 2011.

[179] D E Gomez, J van Embden, P Mulvaney, M J Fernee, and H Rubinsztein-Dunlop. Exciton-Trion Transitions in Single CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals. *Acs Nano*, 3(8) :2281–2287, 2009.

[180] J Muller, J M Lupton, A L Rogach, J Feldmann, Dmitri V Talapin, and H Weller. Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 85(3) :381–383, 2004.

[181] C D Donega, M Bode, and A Meijerink. Size- and temperature-dependence of exciton lifetimes in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 74(8), 2006.

[182] S Brovelli, R D Schaller, S A Crooker, F García-Santamaría, Y Chen, R Viswanatha, J A Hollingsworth, H Htoon, and V I Klimov. Nano-engineered electron-hole exchange interaction controls exciton dynamics in core-shell semiconductor nanocrystals. *Nat Commun*, 2 :280, 2011.

[183] Y Louyer, L Biadala, P Tamarat, and B Lounis. Spectroscopy of neutral and charged exciton states in single CdSe/ZnS nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 96(20), 2010.

[184] G Nair, J Zhao, and M G Bawendi. Biexciton Quantum Yield of Single Semiconductor Nanocrystals from Photon Statistics. *Nano letters*, 11(3) :1136–40, March 2011.

[185] C Galland, Y Ghosh, A Steinbrück, J A Hollingsworth, H Htoon, and V I Klimov. Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots. *Nature communications*, 3(May) :908, January 2012.

[186] H Htoon, A V Malko, D Bussian, J Vela, Y Chen, J A Hollingsworth, and V I Klimov. Highly Emissive Multiexcitons in Steady-State Photoluminescence of Individual "Giant" CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals. *Nano Letters*, 10(7) :2401–2407, 2010.

[187] S A Crooker, T Barrick, J A Hollingsworth, and V I Klimov. Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime. *Applied Physics Letters*, 82(17) :2793–2795, 2003.

[188] M Nirmal, C B Murray, and M G Bawendi. FLUORESCENCE-LINE NARROWING IN CDSE QUANTUM DOTS - SURFACE LOCALIZATION OF THE PHOTOGENERATED EXCITON. *Physical Review B*, 50(4) :2293–2300, 1994.

[189] J D Cuthbert and D G Thomas. Fluorescent Decay Times of Excitons Bound to Isoelectronic Traps in GaP and ZnTe. *Physical Review*, 154(3) :763–771, 1967.

[190] D Oron, A Aharoni, C D Donega, J van Rijssel, A Meijerink, and U Banin. Universal Role of Discrete Acoustic Phonons in the Low-Temperature Optical Emission of Colloidal Quantum Dots. *Physical Review Letters*, 102(17), 2009.

[191] D C Hannah, N J Dunn, S Ithurria, D V Talapin, L X Chen, M Pelton, G C Schatz, and R D Schaller. Observation of Size-Dependent Thermalization in CdSe Nanocrystals Using Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 107(17) :177403, 2011.

[192] S F Wuister, A van Houselt, C D M Donega, D Vanmaekelbergh, and A Meijerink. Temperature antiquenching of the luminescence from capped CdSe quantum dots. *Angewandte Chemie-International Edition*, 43(23) :3029–3033, 2004.

[193] B Yang, J E Schneeloch, Z Pan, M Furis, and M Achermann. Radiative lifetimes and orbital symmetry of electronic energy levels of CdS nanocrystals : Size dependence. *Physical Review B*, 81(7) :32–34, February 2010.

[194] G. Bartsch, M. Gerbracht, D. Yakovlev, J. Blokland, P. Christianen, E. Zhukov, A. Dzyubenko, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, J. Maan, and M. Bayer. Positively versus negatively charged excitons : A high magnetic field study of CdTe/Cd_{1-x}Mg_{x}Te quantum wells. *Physical Review B*, 83(23) :1–14, June 2011.

[195] A A Sirenko, T Ruf, and M Cardona. Electron and hole g factors measured by spin-flip Raman scattering in CdTe/CdMgTe single quantum wells. *Physical Review B*, 56(4) :2114–2119, 1997.

[196] I. Yugova, A. Greilich, D. Yakovlev, A. Kiselev, M. Bayer, V. Petrov, Yu. Dolgikh, D. Reuter, and A. Wieck. Universal behavior of the electron g factor in GaAs/AlGaAs quantum wells. *Physical Review B*, 75(24) :1–9, June 2007.

[197] A. Shabaev, A. Rodina, and Al. L. Efros. Fine structure of the band-edge excitons and trions in CdSe/CdS core/shell nanocrystals. *Physical Review B*, 86(20) :205311, November 2012.

[198] A Sitt, F Della Sala, G Menagen, and U Banin. Multiexciton Engineering in Seeded Core/Shell Nanorods : Transfer from Type-I to Quasi-type-II Regimes. *Nano Letters*, 9(10) :3470–3476, 2009.

[199] A M Smith, A M Mohs, and S Nie. Tuning the optical and electronic properties of colloidal nanocrystals by lattice strain. *Nature Nanotechnology*, 4(1) :56–63, 2009.

[200] D Steiner, D Dorfs, U Banin, F Della Sala, L Manna, and O Millo. Determination of band offsets in heterostructured colloidal nanorods using scanning tunneling spectroscopy. *Nano Letters*, 8(9) :2954–2958, 2008.

[201] A Pandey and P Guyot-Sionnest. Intraband spectroscopy and band offsets of colloidal II-VI core/shell structures. *Journal of Chemical Physics*, 127(10), 2007.

[202] Jingbo Li and Lin-Wang Wang. First principle study of core/shell structure quantum dots. *Applied Physics Letters*, 84(18) :3648, 2004.

[203] J Muller, J M Lupton, P G Lagoudakis, F Schindler, R Koeppe, a L Rogach, J Feldmann, Dmitri V Talapin, and H Weller. Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement. *Nano letters*, 5(10) :2044–9, October 2005.

[204] AH Nethercot. Prediction of Fermi Energies and Photoelectric Thresholds Based on Electronegativity Concepts. *Physical Review Letters*, 33(18) :1088–1091, 1974.

[205] S-H Wei, S B Zhang, and A Zunger. First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 87(3) :1304, 2000.

[206] G Morello, F Della Sala, L Carbone, L Manna, G Maruccio, R Cingolani, and M De Giorgi. Intrinsic optical nonlinearity in colloidal seeded grown CdSe/CdS nanostructures : Photoinduced screening of the internal electric field. *Physical Review B*, 78(19), 2008.

[207] C Mauser, E Da Como, J Baldauf, A L Rogach, J Huang, Dmitri V Talapin, and J Feldmann. Spatio-temporal dynamics of coupled electrons and holes in nanosize CdSe-CdS semiconductor tetrapods. *Physical Review B*, 82(8), 2010.

[208] E Deleporte, J M Berroir, C Delalande, N Magnea, H Mariette, J Allegre, and J Calatayud. Excitonic effects in separate-confinement quantum-well heterostructures CdTe/(Cd,Zn)Te. *Physical Review B*, 45(11) :6305–6308, 1992.

[209] Y Louyer, L Biadala, J B Trebbia, M J Fernée, Ph Tamarat, and B Lounis. Efficient Biexciton Emission in Elongated CdSe/ZnS Nanocrystals. *Nano Letters*, 11(10) :4370–4375, 2011.

[210] I Moreels, G Rainò, R Gomes, Z Hens, T Stöferle, and R F Mahrt. Band-Edge Exciton Fine Structure of Small, Nearly Spherical Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots. *Acs Nano*, 2011.

[211] E Johnston-Halperin, D D Awschalom, S A Crooker, A L Efros, M Rosen, X Peng, and A P Alivisatos. Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T. *Physical Review B*, 63(20), 2001.

[212] A Tanaka, S Onari, and T Arai. Low-frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in germanium dioxide glass matrix. *Physical Review B*, 47(3) :1237–1243, 1993.

Résumé

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux présentent un phénomène de clignotement qui s'avère être un obstacle pour de nombreuses applications. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la suppression du phénomène de clignotement dans les nanocristaux constitués d'un cœur de CdSe et d'une coque épaisse de CdS.

Nous avons mis au point un protocole facile à mettre en œuvre, rapide et robuste, permettant de synthétiser des nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse non-clignotants. L'étude de la dépendance en température des propriétés optiques de ces nanocristaux mesurés à l'échelle individuelle nous a permis de déterminer l'origine de la réduction du clignotement. Nous avons mis en évidence l'activation thermique de la recombinaison Auger non-radiative, cette dernière étant responsable du clignotement dans ces nanocristaux. Cette activation thermique est liée à la dépendence en température de la localisation de l'électron. À basse température, les nanocristaux sont chargés négativement et présentent d'excellentes propriétés optiques : un temps de vie radiatif inférieur à 10 ns et un rendement quantique de 100 %. Ces caractéristiques remarquables ont permis l'étude directe des propriétés magnéto-optiques des nanocristaux. Ces résultats ouvrent la voie à la conception de nanocristaux ayant un rendement quantique de 100 % à température ambiante.

Mots-clés :

Nanocristaux semi-conducteurs ; boîtes quantiques ; synthèse ; nanocristal individuel ; cryogénie ; champ magnétique ; clignotement ; rendement quantique ; trion ; recombinaison Auger.

Abstract

Semiconductor colloidal nanocrystals exhibit a blinking phenomenon, which appears as an obstacle for many applications. In this work we were interested in the suppression of the blinking phenomenon in nanocrystals composed of a CdSe core and a thick CdS shell.

We developed an easy, rapid and robust protocol for the synthesis of thick-shell CdSe/CdS non-blinking semiconductor nanocrystals. The study of the temperature dependence of the optical properties of these nanocrystals at the single particle level led us to determine the origin of the blinking suppression in these structures. We evidenced the thermal activation of the non-radiative Auger recombination, which is responsible for blinking in these nanocrystals. This thermal activation is linked to the temperature dependence of the electron localisation. At cryogenic temperature, these nanocrystals are negatively charged and exhibit excellent optical properties : they have a radiative lifetime shorter than 10 ns and a 100 % quantum yield. These remarkable features allowed the direct study of the nanocrystals magneto-optic properties. These results open the way to the design of nanocrystals with a 100 % quantum yield at room temperature.

Keywords :

Semiconductor nanocrystals ; quantum dots ; synthesis ; single nanocrystal ; cryogenie ; magnetic field ; blinking ; quantum yield ; trion ; Auger recombination.