



**HAL**  
open science

# Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI

Sophie Carayon

► **To cite this version:**

Sophie Carayon. Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI. Biophysique [physics.bio-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00010711

**HAL Id: tel-00010711**

**<https://theses.hal.science/tel-00010711>**

Submitted on 21 Oct 2005

**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

présentée par

**Sophie CARAYON**

pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble I**

**Discipline : Physique**

## **Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI**

soutenue publiquement le mardi 18 octobre 2005

### **Composition du jury :**

Président : **Antoine DELON**  
Rapporteurs : **Jean-Pierre HERMIER**  
**Brahim LOUNIS**  
Directeur de thèse : **Kuntheak KHENG**  
Codirecteur de thèse : **Joël BLEUSE**



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) de Grenoble, Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC), au sein de l'équipe mixte CEA-CNRS " Nanophysique et Semiconducteurs ", dirigée conjointement par Le Si Dang pour la partie CNRS et Jean-Michel Gérard pour la partie CEA. Je les remercie chaleureusement pour leur accueil et leurs conseils. Cette étude s'est inscrite dans le cadre d'un projet transversal : le projet " Nanocristaux " qui regroupe trois laboratoires du CEA : le laboratoire de " NanoPhysique des SemiConducteurs " (NPSC), auquel j'appartiens, le " Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride " (LEMOH) et le laboratoire de " Chimie pour la Reconnaissance et l'Étude d'Assemblages Biologiques " (CREAB). Je remercie Frédéric Chandezon, coordinateur de ce projet, pour son écoute et ses encouragements.

Merci à Antoine Delon, qui m'a aidé dans mon travail grâce à ses connaissances en optique et qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude envers Jean-Pierre Hermier et Brahim Lounis pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Kuntheak Kheng d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse après le départ à la retraite de Ronald Cox, que je tiens tout particulièrement à saluer pour son aide précieuse concernant la rédaction d'articles et le fonctionnement d'un Macintosh !

Mon travail de thèse a été effectué sous la direction de Joël Bleuse, chercheur au CEA, que je remercie pour m'avoir permis de travailler sur ces objets fascinants que sont les nanocristaux. J'ai beaucoup appris à son contact.

Lors de ma première année de thèse, j'ai eu la chance de travailler avec Eric Delamadeleine pour qui la résolution d'un problème technique est un plaisir et qui a su me transmettre toutes ses connaissances en la matière. Merci Eric pour ta disponibilité et ta gentillesse !

Je remercie profondément Peter Reiss, Claudia Querner, Julia De Girolamo et Myriam Protière pour leur patience concernant mes nombreuses questions sur la chimie des nanocristaux, avec une mention spéciale pour Claudia : merci pour ta disponibilité et ton efficacité ! Dans le même contexte d'apprentissage d'un domaine qui m'était étranger au commencement de ma thèse, celui des polymères conducteurs, j'aimerais remercier du fond du cœur Jérôme Planes, pour ses qualités scientifiques bien sûr, mais surtout pour ses qualités humaines, encore merci. Plus généralement, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à tous les chercheurs et doctorants du LEMOH qui se sont intéressés à mon projet.

Je voudrais remercier de nouveau Jean-Michel Gérard qui m'a permis de commencer un nouveau sujet, merci pour ton aide durant cette dernière année de thèse et pour ton

enthousiasme. Cette thématique m'a permis de collaborer avec Jérémy Verbert, bon courage à toi pour la suite Jérémy! Un grand merci à Bruno Gayral, Joël Eymery et Fabian Rol, avec qui j'ai beaucoup apprécié de travailler.

J'ai été très heureuse de partager pendant ces années de thèse mon bureau avec Yoann Curé, qui m'a ouvert les yeux sur la programmation informatique... et sur plein d'autres choses! Merci pour ton aide, ta disponibilité et ton ouverture d'esprit!

Merci aussi à Xavier Brockmann, ancien doctorant du laboratoire Kastler-Brossel (LKB), pour nos longues discussions par téléphone ou par email concernant les propriétés "exotiques" des nanocristaux et pour m'avoir reçu au LKB.

Je voudrais remercier les joyeux lurons de la pause café qui se sont battus pour que nous ne soyons pas que de simples numéros mais une vraie équipe! En tête, on trouve bien sûr Régis André, l'Organisateur, que je remercie également pour ses conseils d'ordre scientifique, Marlène Terrier, notre jeune maman qui donne aussi beaucoup de sa personne, Henri Mariette co-organisateur de l'historique sortie raquette du laboratoire et que j'apprécie énormément, merci pour ta bonne humeur! Yann Genuist qui a contribué grandement à l'aménagement de la salle café en achetant un micro-onde, Laurent Mingault qui pourrait prétendre au titre d'Organisateur junior... et plus généralement ceux qui fréquentent la pause café, il se reconnaîtrons.

Enfin, un grand merci à Sebastian Moehl et Ivan-Christophe Robin avec qui j'ai partagé les joies et les difficultés de ces trois années de recherche. Plus généralement, mais avec tout autant d'attention, je remercie tous les autres doctorants ou stagiaires des laboratoires NPCS et LEMOH qui ont contribué à la bonne ambiance qui règne au CEA, bon courage à vous!

Ce manuscrit est dédié à mes parents, à Mathieu, à Ivan, ainsi qu'aux membres de ma famille pour leurs encouragements et leur soutien constant pendant ces trois années.

Grenoble, 12 Octobre 2005

Sophie Carayon

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Généralités sur les nanocristaux de CdSe</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction . . . . .	14
1.2 Présentation d'un système colloïdal . . . . .	14
1.2.1 Sédimentation . . . . .	14
1.2.2 Agrégation . . . . .	15
1.3 Propriétés structurales . . . . .	16
1.3.1 Nanocristaux de CdSe . . . . .	16
1.3.2 Interface cœur/coquille . . . . .	17
1.4 Structure électronique et propriétés optiques . . . . .	18
1.4.1 semiconducteurs CdSe massif . . . . .	18
1.4.2 Nanocristaux . . . . .	21
1.5 Structure fine de la transition fondamentale . . . . .	26
1.5.1 Origines . . . . .	26
1.5.2 Niveaux excitoniques . . . . .	27
1.5.3 Forces d'oscillateur des transitions . . . . .	28
1.5.4 Conséquences sur les propriétés optiques . . . . .	29
1.6 Effet Auger dans les nanocristaux . . . . .	31
1.6.1 Relaxation intrabande . . . . .	31
1.6.2 Nanocristaux multi-excités . . . . .	32
1.7 Conclusion . . . . .	33
<b>2 Synthèse et fonctionnalisation</b>	<b>35</b>
2.1 Introduction . . . . .	36
2.2 Techniques de caractérisations optiques . . . . .	36
2.2.1 Spectrométrie d'absorption . . . . .	36
2.2.2 Spectroscopie de photoluminescence . . . . .	37
2.2.3 Mesure du rendement quantique . . . . .	37
2.3 Synthèse du cœur . . . . .	38
2.3.1 Nucléation et croissance . . . . .	38
2.3.2 Réactifs et solvants . . . . .	39
2.3.3 Protocole expérimental . . . . .	40
2.3.4 Maîtrise de la taille . . . . .	41
2.3.5 Amélioration de la dispersion en taille . . . . .	43

2.4	Synthèse de la coquille . . . . .	45
2.4.1	La double coquille ZnSe/ZnS . . . . .	46
2.4.2	Protocole expérimental . . . . .	47
2.4.3	Rendements quantiques . . . . .	48
2.5	Fonctionnalisation des nanocristaux . . . . .	52
2.5.1	Marquage fluorescent . . . . .	52
2.5.2	Matériaux hybrides . . . . .	57
2.6	Conclusion . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Rendement quantique de fluorescence</b>	<b>61</b>
3.1	Introduction . . . . .	62
3.2	Etat de l'art . . . . .	62
3.3	Mise au point expérimentale . . . . .	63
3.3.1	Principe de la mesure . . . . .	63
3.3.2	Montage expérimental . . . . .	64
3.4	Exploitation des mesures . . . . .	68
3.4.1	Calculs théoriques . . . . .	68
3.4.2	Choix de la méthode . . . . .	70
3.4.3	Contrôle de l'homogénéité de la solution . . . . .	74
3.5	Validation du procédé de mesure . . . . .	75
3.5.1	Homogénéité des solutions . . . . .	76
3.5.2	Mesure " test " . . . . .	78
3.6	Résultats expérimentaux . . . . .	82
3.6.1	Nanocristaux commerciaux . . . . .	82
3.6.2	Nanocristaux fabriqués au laboratoire . . . . .	84
3.7	Conclusion . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Étude du phénomène de clignotement</b>	<b>93</b>
4.1	Introduction . . . . .	94
4.2	Origines du clignotement . . . . .	94
4.2.1	État neutre et état ionisé . . . . .	95
4.2.2	Transition d'un état à l'autre . . . . .	96
4.2.3	Nature et localisation des pièges . . . . .	97
4.3	Statistique du phénomène de clignotement . . . . .	100
4.3.1	Obtention des données . . . . .	100
4.3.2	Distribution cumulative . . . . .	101
4.3.3	Propriétés des lois larges . . . . .	103
4.4	Fonction d'autocorrélation d'intensité . . . . .	105
4.4.1	Classique . . . . .	106
4.4.2	Quantique . . . . .	106
4.4.3	En régime impulsionnel . . . . .	107
4.4.4	Signature de l'unicité . . . . .	108
4.5	Mise au point expérimentale . . . . .	109
4.5.1	Élaboration de couches minces . . . . .	109
4.5.2	Dispositif expérimental . . . . .	110
4.5.3	Excitation d'un nanocristal unique . . . . .	112
4.5.4	Efficacité de collection et de détection . . . . .	115
4.5.5	Montage pour la corrélation de photons . . . . .	117

4.6	Résultats préliminaires . . . . .	118
4.6.1	Clignotement de divers nanocristaux . . . . .	118
4.6.2	Dégrouperment de photons . . . . .	122
4.6.3	Études statistiques . . . . .	130
4.7	Conclusions et perspectives . . . . .	133
<b>5</b>	<b>Modification de l'environnement diélectrique</b>	<b>135</b>
5.1	Introduction . . . . .	136
5.2	Généralités sur les polymères conducteurs . . . . .	137
5.2.1	Structure chimique . . . . .	137
5.2.2	Structure électronique . . . . .	138
5.2.3	Dopage . . . . .	139
5.2.4	Conduction et mobilité . . . . .	139
5.2.5	Applications . . . . .	140
5.3	Sélection d'un polymère conducteur adapté . . . . .	140
5.3.1	Mise en forme et solubilité . . . . .	141
5.3.2	Positions des HOMO et LUMO . . . . .	141
5.3.3	Valeur du gap . . . . .	142
5.3.4	Conclusion . . . . .	144
5.4	Le poly(thiophène) . . . . .	144
5.4.1	Généralités . . . . .	144
5.4.2	Mécanismes de transfert . . . . .	145
5.4.3	Élaboration de couches minces . . . . .	148
5.4.4	Caractérisations optiques . . . . .	150
5.5	La poly(aniline) dopée . . . . .	153
5.5.1	Généralités . . . . .	153
5.5.2	Percolation de la poly(aniline) . . . . .	154
5.5.3	Élaboration de couches minces . . . . .	155
5.5.4	Caractérisations optiques . . . . .	157
5.6	Conclusion . . . . .	158
<b>6</b>	<b>Modification de l'émission spontanée</b>	<b>161</b>
6.1	Introduction . . . . .	162
6.2	Généralités sur les modes de galerie . . . . .	163
6.2.1	Historique . . . . .	163
6.2.2	Approche théorique . . . . .	163
6.2.3	Facteur de qualité . . . . .	167
6.3	Élaboration de microcavités fonctionnalisées . . . . .	167
6.3.1	Fabrication de microdisques de silice . . . . .	167
6.3.2	Fonctionnalisation par des nanocristaux . . . . .	169
6.4	Étude de l'émission de nanocristaux en microcavité . . . . .	169
6.4.1	Dispositif expérimental . . . . .	169
6.4.2	Modification de l'émission spontanée . . . . .	170
6.4.3	Caractérisation des modes de galerie . . . . .	171
6.4.4	Avantages du procédé de fonctionnalisation . . . . .	174
6.5	Conclusions et perspectives . . . . .	177
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>179</b>

Liste des publications	183
Bibliographie	183

# Introduction

Les progrès dans le domaine de la fabrication des nano-objets à base de semiconducteurs ont permis la réalisation de structures dans lesquelles les électrons sont confinés dans les trois dimensions de l'espace : on parle de *boîtes quantiques*. Du fait de la réduction des dimensions, les niveaux d'énergie de ces systèmes présentent un spectre discret, similaire à celui des atomes. C'est pour cette raison qu'ils sont souvent désignés comme des *atomes artificiels*, bien que ces structures soient constituées en réalité de quelques milliers d'atomes arrangés suivant un ordre cristallin.

Si la fabrication de nano-objets remonte à l'antiquité, avec par exemple la réduction de matière sous forme de poudre, les techniques utilisées aujourd'hui sont bien différentes. En effet, il ne s'agit plus d'obtenir des systèmes de petite taille à partir d'un objet macroscopique mais plutôt de fabriquer un nouvel objet en assemblant un certain nombre d'atomes entre eux. Ce principe a d'abord été utilisé en phase vitreuse en dissolvant à haute température des ions zinc, cadmium et sélénium qui précipitent par refroidissement pour former des structures cristallines de taille micro ou nanométriques. Puis, la croissance auto-organisée de couches cristallines semi-conductrices par épitaxie par jet moléculaire est apparue dans les années 60, avec la réalisation de structures de dimensionnalités réduites par assemblage d'atomes en phase solide. Cette méthode donne d'ailleurs des boîtes quantiques présentant peu de défauts de surface et des propriétés optiques à température cryogénique proche de celles des atomes.

La mise au point dans les années 90 de techniques de synthèses chimiques performantes permettant d'obtenir des boîtes quantiques en suspension dans une phase liquide, c'est-à-dire sous forme colloïdale, a marqué le développement des *boîtes quantiques colloïdales*, plus communément appelées *nanocristaux* de semiconducteurs. Depuis, il est possible de fabriquer grâce à ces techniques des particules à base de matériaux très divers (CdS, CdTe, HgS, Si ...) et aux géométries variables (sphères, bâtonnets, tétrapodes ...). Parmi ces nano-objets, ceux dont la synthèse est la mieux maîtrisée sont les nanocristaux de semiconducteurs CdSe. Ces nanocristaux de diamètre facilement ajustable et de faible dispersion en taille sont des objets aux propriétés optiques très intéressantes. En particulier, ils fluorescent avec une très bonne efficacité à température ambiante lorsqu'on les excite, par exemple, avec une lumière ultra-violette (phénomène de photoluminescence). La variation de la taille des particules de CdSe permet de couvrir une très large gamme d'émission dans les longueurs d'onde du domaine visible (entre 480 et 680 nm). De plus, leur faible dispersion en taille permet d'obtenir des spectres de photoluminescence étroits sur des ensembles de particules.

De par leur présence en solution, les nanocristaux sont relativement faciles à manipuler. Contrairement aux boîtes quantiques fabriquées en phase solide, la concentration en particules est facilement ajustable et leur surface peut être fonctionnalisée en vue d'une interaction spécifique avec d'autres molécules. Les nanocristaux sont donc, grâce à leurs propriétés optiques et leur présence en solution, de bons candidats en vue d'applications

potentielles dans les domaines de la biologie et de l'opto-électronique. Ils sont par exemple utilisés de façon croissante dans le domaine du marquage fluorescent de molécules biologiques pour l'exploration du vivant (imagerie multicolore de tissus biologiques, suivi de macromolécules individuelles en milieu cellulaire, marquage de tumeurs ...). Dans cette optique, les nanocristaux CdSe sont d'ailleurs disponibles commercialement depuis 2002. Parmi les applications dans le domaine de l'opto-électronique, on peut citer par exemple la fabrication de matériaux composites nanocristaux/polymères pour la réalisation de diodes électroluminescentes ou de cellules photovoltaïques. Par ailleurs, leur immobilisation dans une matrice pour constituer un milieu amplificateur de gain s'est révélée être très intéressante du point de vue de la réalisation de lasers.

Ce travail de thèse a commencé avec le début de l'activité de nos laboratoires dans ce domaine. Nous avons travaillé en collaboration avec des chercheurs appartenant à deux laboratoires du CEA : le "Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride" qui synthétise les nanocristaux et les fonctionnalise en vue d'applications dans le domaine du photovoltaïque et le laboratoire de "Chimie pour la Reconnaissance et l'Étude d'Assemblages Biologiques" qui s'intéresse à la fonctionnalisation des nanocristaux pour les applications dans le domaine de la biologie. Nous nous sommes attachés dans un premier temps à mettre en place divers moyens de caractérisations optiques dans le but de comprendre quels sont les différents paramètres de synthèse et les divers types de fonctionnalisations qui influencent les propriétés des nanocristaux. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à des aspects plus fondamentaux de la physique de ces particules en étudiant l'influence de différents milieu sur leur fluorescence.

Le plan utilisé pour ce manuscrit est le suivant :

Nous exposons dans le CHAPITRE 1 quelques généralités sur les propriétés des nanocristaux CdSe (système colloïdal, structure électronique, propriétés optiques ...) qui serviront de base pour la suite de ce mémoire.

Le CHAPITRE 2 sera consacré aux améliorations obtenues concernant la synthèse des nanocristaux en mettant en avant le rôle des caractérisations optiques effectuées. Nous montrerons en particulier qu'il est possible de maîtriser la taille des particules et leur dispersion en taille. Nous étudierons ensuite un système très prometteur constitué d'un cœur de CdSe recouvert d'une double coquille ZnSe/ZnS, pour lequel nous avons obtenu des propriétés optiques remarquables. Nous présenterons aussi deux exemples de fonctionnalisation appliqués à la biologie (marquage fluorescent) et à l'opto-électronique (cellule photovoltaïque).

Le CHAPITRE 3 traite de la mesure du rendement quantique de fluorescence de nanocristaux en solution. Après une description du montage mis en place et pour lequel un brevet a été déposé, nous montrerons son intérêt en mesurant le rendement quantique de fluorescence de divers nanocristaux (commerciaux, fabriqués au CEA ...).

Dans le CHAPITRE 4, nous aborderons les mesures de la fluorescence de nanocristaux uniques. Nous montrerons par des mesures de corrélation de photons que les nanocristaux se comportent à température ambiante comme un système à deux niveaux, similaire à une transition atomique unique : c'est le phénomène de dégroupement de photons. Dans ce contexte, nous comparerons deux échantillons possédant un dégroupement différent, ce qui sera expliqué par l'intervention de l'effet Auger. Nous nous intéresserons ensuite à un phénomène visible uniquement sur des particules uniques : le clignotement de la fluorescence.

Il se traduit par une alternance de périodes d'émission et d'extinction de la fluorescence sous excitation continue. Les durées passées dans l'état allumé et éteint présentent une statistique particulière puisqu'elles sont distribuées suivant une loi de puissance (dont la valeur moyenne et la déviation standard divergent). Dans le cadre de cette étude, les caractéristiques du clignotement de plusieurs type de nanocristaux seront comparées.

Le CHAPITRE 5 traite de l'influence de l'environnement sur la fluorescence des nanocristaux. L'objectif de ce travail est d'étudier les modifications de la statistique du clignotement de nanocristaux uniques, en changeant leur environnement diélectrique. Pour cela, nous avons choisi de les immobiliser dans une matrice légèrement conductrice, en utilisant divers polymères conjugués dont nous présenterons les principales propriétés. Les difficultés rencontrées lors de la fabrication des matériaux composites nanocristaux/polymères seront exposées.

Dans le CHAPITRE 6, nous étudions la modification de l'émission spontanée des nanocristaux par leur couplage avec les modes de galerie d'un microdisque de silice. Après la mise en évidence et la caractérisation des résonances correspondant aux modes de galerie de la cavité, nous décrirons les avantages de notre procédé de fabrication. Nous montrons que les nanocristaux peuvent servir d'outil pour sonder les modes de cavités à haut facteur de qualité.



## Chapitre 1

# Généralités sur les propriétés des nanocristaux de CdSe

## 1.1 Introduction

Les nanocristaux que nous étudions sont sphériques, constitués d'un matériau cœur CdSe de rayon quelques nanomètres, recouvert d'une coquille de ZnSe ou/et ZnS d'épaisseur comprise entre 1 et 2 nm (Fig. 1.1). Ces objets inorganiques sont recouverts d'une couche de ligands organiques d'épaisseur de l'ordre du nanomètre qui permettent leur dispersion sous forme colloïdale dans un solvant.

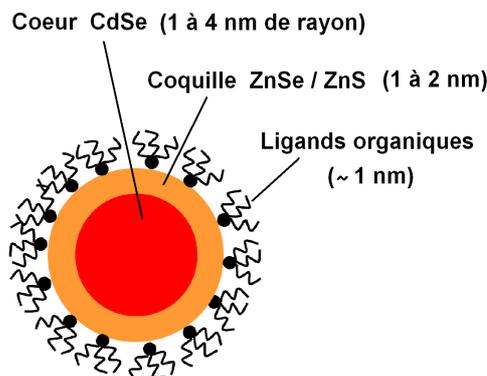


FIG. 1.1 – Représentation schématique d'un nanocristal de semiconducteurs de type cœur(coquille).

La principale caractéristique des nanocristaux de semiconducteurs est que leurs propriétés physiques (température de fusion, structure cristalline, propriétés optiques . . .) dépendent de la taille [1]. La dépendance sur les propriétés optiques peut être expliquée par des effets de confinement quantique sur la structure électronique du semiconducteur massif.

Après un bref rappel sur les systèmes colloïdaux, nous décrirons les propriétés structurales des nanocristaux. Ensuite, à partir de la structure électronique du semiconducteur CdSe massif, nous aborderons celles d'une boîte quantique, en étudiant en particulier l'effet du confinement dans les nanocristaux. L'influence de la taille des nanocristaux sur leurs propriétés optiques sera l'axe principal de ce chapitre.

## 1.2 Présentation d'un système colloïdal

Un système colloïdal est généralement défini comme une dispersion de particules solides de taille submicronique dans un solvant. Ces systèmes font partie de ce qu'on appelle la *matière molle*, terme introduit au début des années 90 pour décrire la matière dans son état condensé, sans être solide ni liquide.

### 1.2.1 Sédimentation des particules

Les systèmes de la matière molle sont caractérisés par une énergie d'interaction entre composants élémentaires plus petite ou comparable à l'énergie thermique  $kT$  (avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du système). Cette condition introduit un critère sur la taille car, si l'énergie thermique doit être prépondérante, alors les mouvements browniens doivent l'être aussi. Dans le cas de particules sphériques dans un liquide, la compétition entre la vitesse caractéristique due au mouvement brownien et la vitesse de sédimentation des particules soumises à la gravité, donne une limite sur la taille, appelée

limite colloïdale  $a_c$  [2]. Le rayon maximum des particules d'une suspension colloïdale est de l'ordre de :

$$a_c \approx \left( \frac{k T \eta^2}{\rho^3 g^2} \right)^{1/7} \quad (1.1)$$

où  $\eta$  est la viscosité du solvant,  $\rho$  la masse volumique de la particule et  $g$  l'accélération due à la pesanteur. Dans le cas de particules constituées d'atomes de cadmium et de sélénium, dispersés dans un solvant comme le toluène, on obtient  $a_c \approx 1,8 \mu\text{m}$ .

Il est intéressant de remarquer que, pour les tailles de particules qui nous concernent, le nombre d'atome en surface par rapport au nombre total d'atome est important. Par exemple, pour des particules sphériques de rayon  $a \approx 2 \text{ nm}$ , environ la moitié des atomes se trouve en surface. Cet ordre de grandeur souligne, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, l'importance des propriétés de surface dans ce type de systèmes.

### 1.2.2 Agrégation des particules

Une autre condition pour obtenir une suspension colloïdale est d'empêcher l'agrégation des particules sous l'effet de l'interaction de Van Der Waals<sup>1</sup>. En effet, les particules inorganiques n'ayant pas d'affinité pour le solvant organique, elles ont tendance à se regrouper. Le rayon moyen des composants élémentaires du système augmente alors, jusqu'à une valeur proche de  $a_c$ , où ces agrégats sédimentent.

Plusieurs moyens existent pour empêcher l'agrégation des particules inorganiques dans leur solvant. La référence [2] décrit diverses méthodes de "protection" des particules contre l'agrégation : protection électrostatique, protection par des polymères ou des tensioactifs. . . Il s'agit, non seulement d'augmenter l'affinité avec le solvant, mais aussi de créer une répulsion entre les particules.

Dans le cas des nanocristaux de CdSe, une protection par des ligands organiques est utilisée. Ces ligands sont constitués de deux parties : la première leur permettant de se lier au nanocristal et la deuxième présentant une affinité avec le solvant. Tout d'abord, la liaison entre l'atome métallique Cd et le ligand organique est une liaison de coordination<sup>2</sup>, qui a lieu par l'intermédiaire d'un atome donneur d'électrons, comme l'oxygène, l'azote ou le soufre. Cette liaison conditionne la *stabilité* de la dispersion colloïdale. La deuxième partie du ligand joue le rôle d'interface entre la particule inorganique et le solvant. Sa nature diffère donc selon le solvant choisi pour la dispersion. Dans un solvant apolaire, comme le toluène, des ligands comportant des chaînes carbonées sont par exemple utilisés. L'affinité du ligand avec le solvant est un paramètre clé dans l'obtention d'une *dispersion homogène*. Divers types de ligands organiques seront présentés au chapitre 2.

---

<sup>1</sup>Les interactions de Van Der Waals sont dues aux interactions attractives entre dipôles, qu'ils soient permanents ou induits. Leur portée est d'environ une centaine de nanomètres. L'énergie mise en jeu dans ce type d'interaction est faible par rapport à celle d'une liaison covalente.

<sup>2</sup>Une liaison de coordination, ou de type dative covalente est une liaison où les deux électrons qui entrent en jeu proviennent du même atome.

### 1.3 Propriétés structurales des nanocristaux

La diffraction X aux grands angles (WAXS<sup>3</sup>) et la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM<sup>4</sup>) sont deux outils adaptés à l'étude d'objets à l'échelle nanométrique. Ils fournissent des informations sur la forme, la taille et la structure cristalline des particules.

#### 1.3.1 Nanocristaux de CdSe

Le matériau CdSe massif existe sous deux formes cristallines. La plus répandue est la structure wurtzite, dans laquelle les deux sous-réseaux de Cd et Se composant le cristal sont hexagonaux compacts. L'autre forme est la structure sphalérite (du type blende de zinc), dans laquelle les deux sous-réseaux sont cubiques faces centrées, décalés l'un par rapport à l'autre, d'un quart du paramètre de maille.

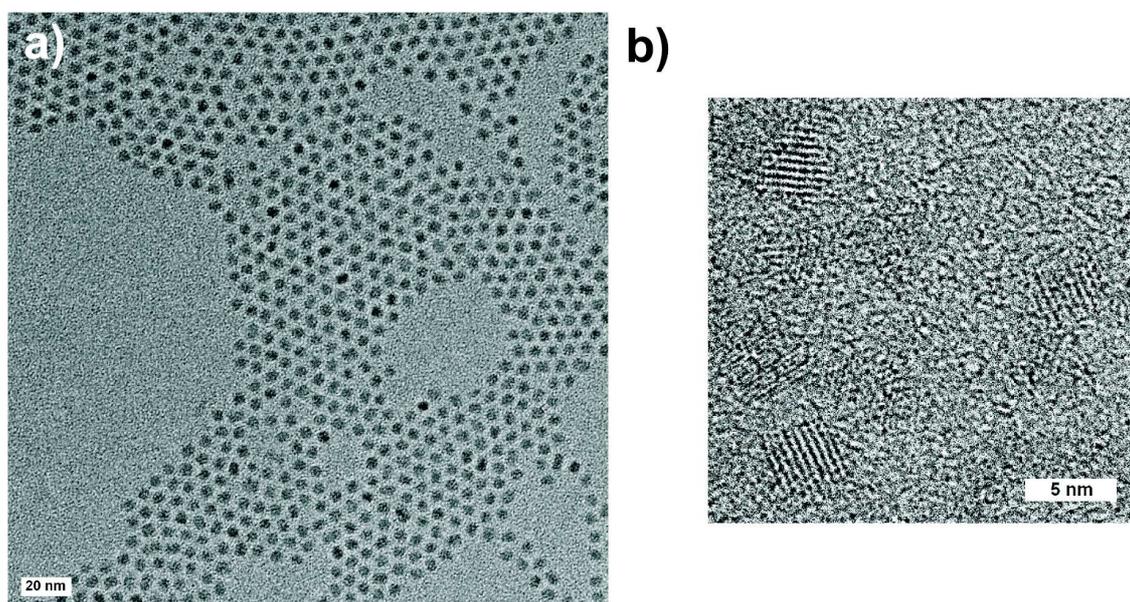


FIG. 1.2 – a) Image de nanocristaux CdSe de rayon moyen 2,4 nm déposés sur un substrat de carbone amorphe, par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM). b) Agrandissement de quelques nanocristaux. Ces images ont été réalisées par Frédéric Chan-dezon (DRFMC/CEA Grenoble).

Sur l'image de HRTEM présentée sur la figure 1.2.b, il est possible de distinguer les plans cristallins de chaque nano-objet, ce qui montre que le cœur de CdSe est bien monocristallin. Les nanocristaux se trouvent principalement sous la forme wurtzite, avec un paramètre de maille proche de celui du matériau massif, ce que confirment des études plus précises par WAXS [3]. La forme des nanocristaux est sphérique, légèrement allongés suivant l'axe de symétrie hexagonale de leur structure cristalline. Sur ces images de HRTEM, on mesure une ellipticité d'environ 1,1 ce qui constitue une valeur standard pour ce type de particules [3]. L'ellipticité dépendant des conditions de synthèse, il est possible de l'accroître jusqu'à

<sup>3</sup>De l'anglais, Wide Angle X-Ray Scattering.

<sup>4</sup>De l'anglais, High Resolution Transmission Electron Microscopy.

obtenir ce que l'on appelle des "nanorods", dont le rapport d'aspect peut être supérieur à 3 [4].

Enfin, la dispersion en taille est aussi accessible par les images de HRTEM ; nous reviendrons sur ce point au chapitre 2.

### 1.3.2 Interface cœur/coquille

Les matériaux coquilles sont constitués de semiconducteurs de plus grand gap que celui du matériau cœur pour confiner les porteurs de charge dans le cœur. Parmi les matériaux coquilles utilisés pour recouvrir le cœur de CdSe, on trouve CdS, ZnS et ZnSe.

Grâce à la différence de contraste en HRTEM entre CdSe et CdS, Peng *et al.* ont montré que la croissance de CdS se fait de façon *épitaxiale cohérente*<sup>5</sup> sur le cœur de CdSe [6]. L'épaisseur de la coquille est mesurable directement sur ce type d'images.

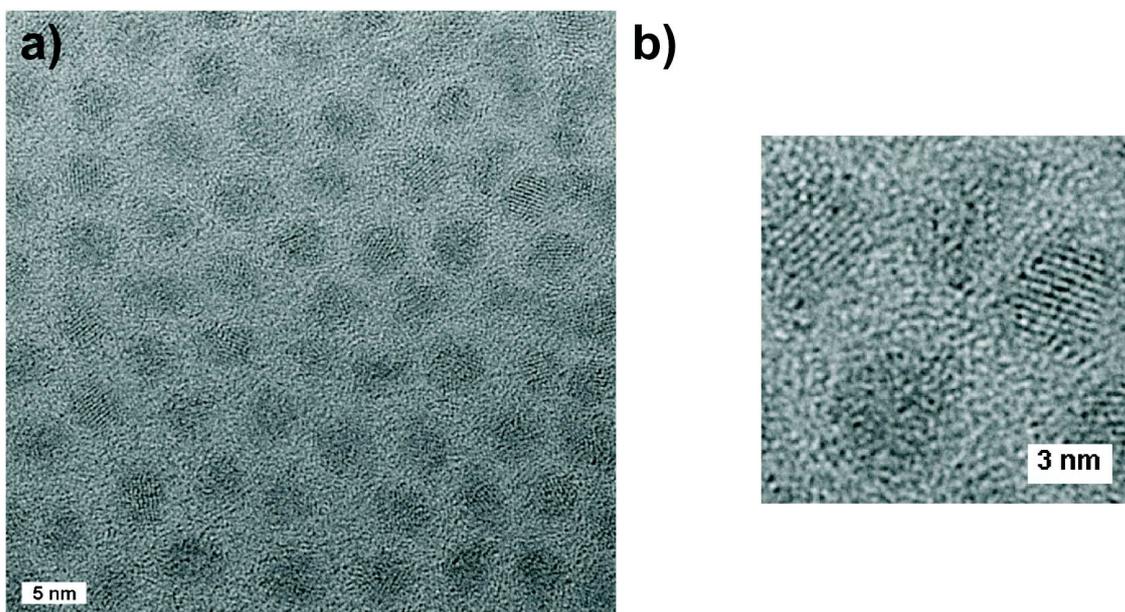


FIG. 1.3 – a) Image de nanocristaux CdSe(ZnSe) de rayon moyen 2,2 nm déposés sur un substrat de carbone amorphe, par microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM). b) Agrandissement de quelques nanocristaux. Images réalisées par F. Chandezon.

Pour les deux autres matériaux coquilles (ZnSe et ZnS), le contraste n'étant pas assez important en HRTEM, il n'est pas possible de distinguer l'interface entre le CdSe et la coquille (Fig. 1.3.b). Les épaisseurs déposées de ZnSe ou de ZnS peuvent être cependant déduites de ces images en comparant les nanocristaux avant et après croissance de la coquille.

Le fait que sur la figure 1.3.b, on observe les plans cristallins des objets CdSe(ZnSe) de façon continue sur l'ensemble de la structure, est un indice d'une croissance épitaxiale. Des résultats similaires ont été obtenus pour la croissance de ZnS sur CdSe [3]. En revanche, il est plus difficile d'obtenir des informations sur la cohérence de ce type de coquille. Des études par WAXS sur des échantillons de CdSe(ZnS) indiquent que pour des épaisseurs faibles de ZnS ( $\sim$  une monocouche), la croissance semble être cohérente, c'est-à-dire sans défaut

<sup>5</sup>Épitaxiale cohérente : le cristal constitué par la coquille adopte le paramètre de maille du cœur, sans introduire de défauts. Pour plus de détails sur l'épitaxie, voir la référence [5].

[3]. En revanche, pour des épaisseurs plus élevées, la couche de ZnS retrouve le paramètre de maille du ZnS massif et la croissance est épitaxiale mais incohérente. Il apparaît donc que la croissance d'une coquille de ZnS, dont l'épaisseur est généralement de plusieurs monocouches, s'accompagne de la création de dislocations et d'autres défauts par relaxation de cette couche.

## 1.4 Structure électronique et propriétés optiques

Les propriétés optiques des semiconducteurs sont fortement liées à leur structure électronique, comme nous allons le voir dans cette section. Pour comprendre la structure électronique des nanocristaux de CdSe, il faut revenir à celle du semiconducteur massif.

### 1.4.1 semiconducteurs CdSe massif

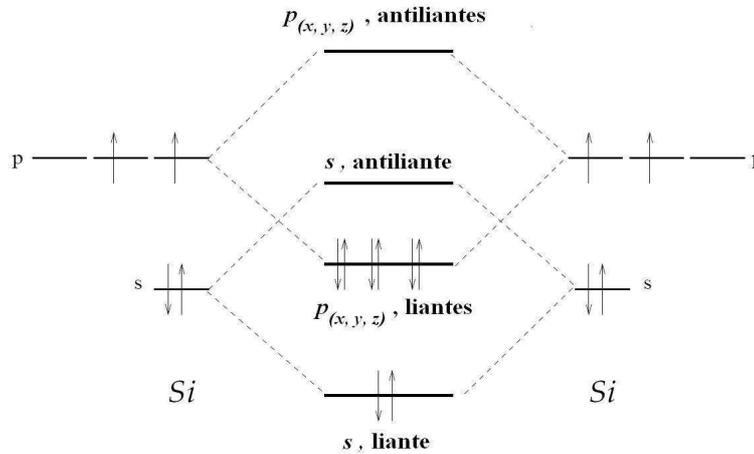


FIG. 1.4 – Schéma des niveaux d'énergie de deux atomes de silicium couplés, en ne tenant compte que des niveaux  $s$  et  $p$ .

La structure électronique d'un semiconducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. Pour expliquer l'existence de ces bandes, il faut revenir au couplage entre deux atomes. Par exemple, prenons deux atomes identiques possédant chacun quatre électrons de valence, comme l'atome de silicium ( $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ ). Le couplage de ces atomes mettant en commun leurs électrons de valence crée des orbitales de type  $s$  et  $p$ , liantes et antiliantes (Fig. 1.4). Lors de la formation d'un cristal, l'interaction pour un grand nombre d'atomes entre ces orbitales ( $s, p_x, p_y, p_z$ ) donne naissance aux bandes d'énergie (Fig. 1.5). Ainsi, la bande de valence est essentiellement constituée d'orbitales  $p$  liantes et la bande de conduction, d'orbitales  $s$  antiliantes. Entre ces deux bandes apparaît une bande interdite de largeur énergétique  $E_g$ , aussi appelée "gap" du semiconducteur.

### Structure de bande de CdSe massif

Les semiconducteurs dont il est question dans cette thèse sont de type II-VI, c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'un élément de la colonne II de la classification périodique de Mendeleïev et d'un élément de la colonne VI. L'atome de cadmium étant de type II,

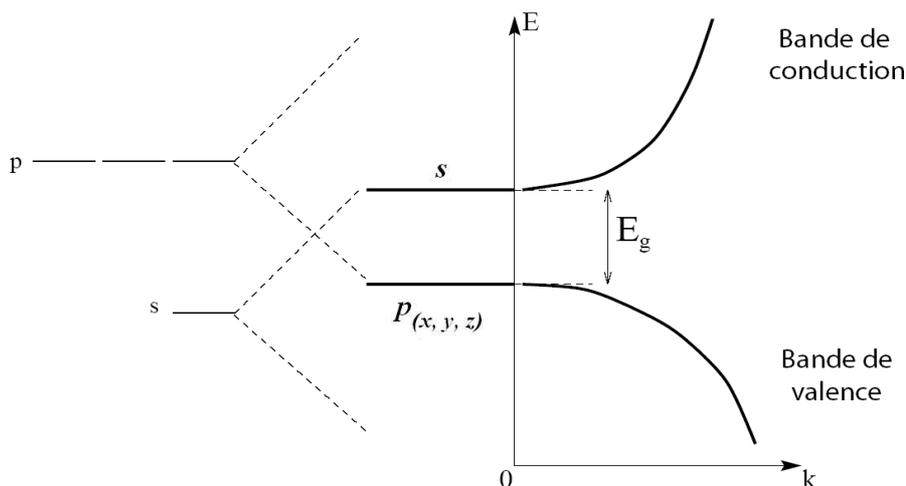


FIG. 1.5 – Représentation simple de la structure de bande d'un semiconducteur massif, en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ , en ne tenant compte que des niveaux  $s$  et  $p$ .  $E_g$  est la largeur de bande interdite.

il possède deux électrons de valence sur une orbitale  $s$  :  $[\text{Cd}] = [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ . L'atome de sélénium étant de type VI, il possède six électrons de valence sur des orbitales  $s$  et  $p$  :  $[\text{Se}] = [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$ . Ainsi, la bande de valence du cristal CdSe massif est essentiellement constituée d'orbitales  $p$  du sélénium et la bande de conduction, d'orbitales  $s$  du cadmium. Les niveaux de conduction sont dégénérés deux fois par le spin des électrons et la courbe de dispersion de cette bande peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électronique. En revanche, la bande de valence est dégénérée six fois en  $\vec{k} = 0$  ( $\vec{k}$  étant le vecteur d'onde) et sa courbe de dispersion est plus complexe.

Cette dégénérescence est partiellement levée par l'importante interaction spin-orbite dans le sélénium. En effet, la description des bandes d'énergie doit tenir compte du moment orbital  $l_h = 1$ , auquel il faut ajouter le moment de spin  $s_h = 1/2$ , ce qui donne un nouveau nombre quantique : le moment angulaire  $J$ . D'après les valeurs de  $l_h$  et  $s_h$ ,  $J$  peut prendre les valeurs  $1/2$  ou  $3/2$ , auxquelles correspondent deux bandes séparées, en  $\vec{k} = 0$ , par la constante de couplage spin-orbite  $\Delta_{SO}$  (Fig. 1.6). Pour CdSe, on a  $\Delta_{SO} = 420$  meV. La bande  $J = 3/2$  est dégénérée quatre fois en  $\vec{k} = 0$ , et se dédouble pour  $\vec{k} \neq 0$ , donnant naissance à deux bandes de courbure différente. Ces bandes se distinguent par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin :  $J_z = \pm 1/2$  pour celle de plus forte courbure et  $J_z = \pm 3/2$  pour celle de courbure moindre [7]. La première bande est dite bande de trous "légers" ( $lh$ , pour *light-holes*) et la seconde, bande de trous "lourds" ( $hh$ , pour *heavy-holes*).

On introduit la notion de masse effective  $m^*$ , afin de tenir compte de la courbure de bande que voit chaque porteur de charge. Dans l'approximation du potentiel parabolique, chaque bande  $i$  possède, au voisinage de  $\vec{k} = 0$ , une énergie :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_i^*} \quad (1.2)$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite. On définit  $m^*$  par rapport à la masse de l'électron au repos  $m_e$ . Par exemple, les électrons dans la bande de conduction de CdSe ont une masse effective :  $m_e^* = 0,13 m_e$ .

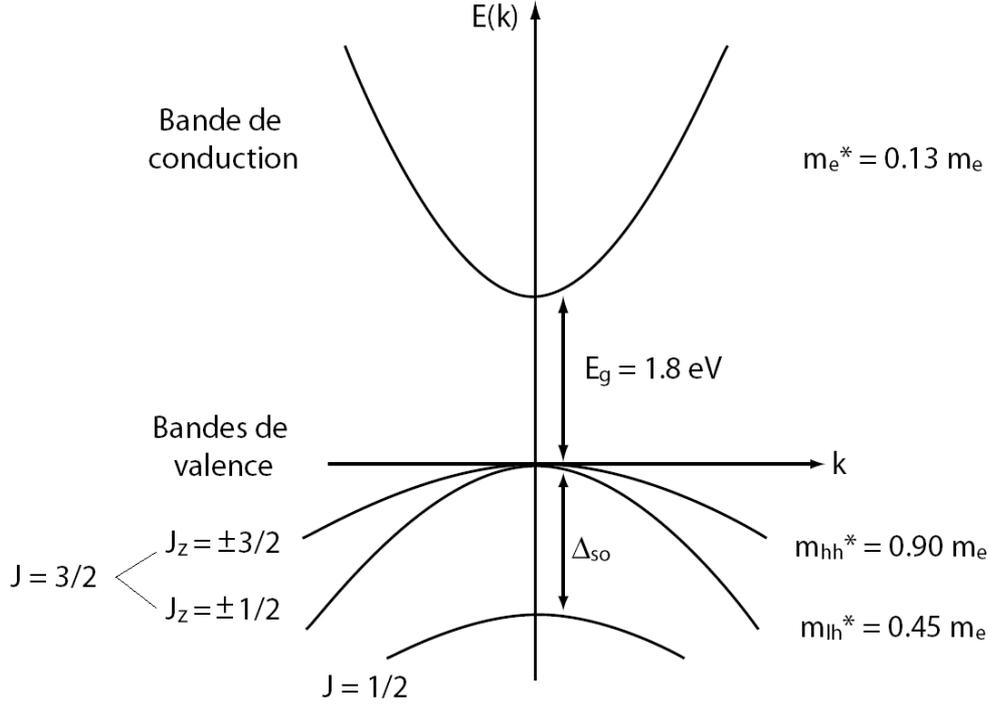


FIG. 1.6 – Représentation simple de la structure de bande du CdSe massif, en ne tenant compte que des niveaux  $s$  et  $p$ . Les valeurs de la largeur de bande interdite  $E_g$ , du couplage spin-orbite  $\Delta_{SO}$ , des moments angulaires  $J$  et des masses effectives  $m^*$  sont indiquées.

### Conséquences sur les propriétés optiques

Le CdSe massif est un semiconducteur à gap direct,  $E_g = 1,8\text{eV}$ . Pour exciter optiquement ce semiconducteur, des photons d'énergie égale (excitation résonante) ou supérieure (excitation non-résonante) au gap sont utilisés. L'électron et le trou (respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence), résultant d'une excitation non-résonante relaxent par émission de phonons optiques et acoustiques jusqu'aux niveaux d'énergie les plus bas (Fig. 1.7). La paire électron-trou peut se recombiner alors de façon radiative : c'est la photoluminescence.

D'après la valeur du gap, la longueur d'onde à laquelle les photons devraient être émis est  $\lambda \simeq 690\text{ nm}$ . En pratique, les photons sont émis à plus haute longueur d'onde ( $\lambda \simeq 700\text{ nm}$ ), c'est-à-dire à plus basse énergie. En fait, l'électron et le trou interagissent par interaction coulombienne pour former un état lié : l'*exciton*. Le potentiel coulombien est donnée par :

$$V_c = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{e-h}} \quad (1.3)$$

où  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique du semiconducteur en question et  $r_{e-h}$ , la distance entre le trou et l'électron.

Cette interaction abaisse l'énergie de la paire électron-trou d'une quantité égale à l'énergie de liaison de l'exciton  $E_X$ . Les photons émis ont donc une énergie  $\hbar\omega = E_g + E_X$ , avec  $E_X < 0$ . Par analogie avec l'atome d'hydrogène, formé par l'interaction entre un proton et un électron, on définit le rayon de Bohr de l'exciton  $a_x$ .

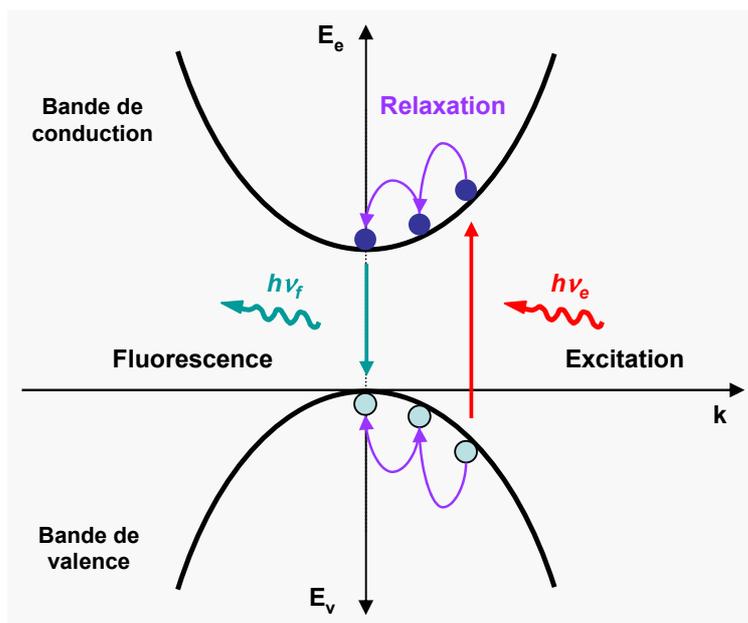


FIG. 1.7 – Phénomène de photoluminescence dans un semiconducteur massif.

Pour l'atome d'hydrogène, l'énergie de liaison  $E_0$  et le rayon de Bohr  $a_0$  sont donnés par :

$$E_0 = -\frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^2} = -13,6 \text{ eV} \quad \text{et} \quad a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m_e e^2} = 0,529 \text{ \AA} \quad (1.4)$$

où seule la masse  $m_e$  de l'électron intervient, puisque la masse réduite  $\mu$  de l'ensemble proton-électron est environ égale à  $m_e$  (la masse du proton étant nettement plus grande).

En ce qui concerne l'exciton, les masses effectives du trou et de l'électron sont du même ordre de grandeur. Il faut donc prendre en compte la masse réduite  $\mu$  telle que :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (1.5)$$

De plus, il faut faire intervenir la constante diélectrique du semiconducteur en question  $\varepsilon_r$ . On a donc pour l'exciton :

$$E_X = -\frac{\mu e^4}{8 (\varepsilon_0 \varepsilon_r)^2 h^2} = \frac{\mu}{m_e \varepsilon_r^2} E_0 \quad \text{et} \quad a_x = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h^2}{\pi \mu e^2} = \frac{m_e \varepsilon_r}{\mu} a_0 \quad (1.6)$$

Pour CdSe, on trouve dans la littérature  $E_X \simeq -16 \text{ meV}$  [8] et  $a_x = 56 \text{ \AA}$ . La différence d'ordre de grandeur entre ces valeurs et celles de l'atome d'hydrogène ( $E_X \simeq 10^{-3} E_0$  et  $a_x \simeq 100 a_0$ ) provient majoritairement de  $\varepsilon_r$  ( $\varepsilon_r \approx 10$ , pour les semiconducteurs) et, de façon plus modeste, de la masse réduite  $\mu \approx 0,1 m_e$ .

## 1.4.2 Nanocristaux

Il est possible de quantifier le mouvement des électrons et des trous du cristal en restreignant, suivant au moins une des directions de l'espace, leur déplacement sur une distance

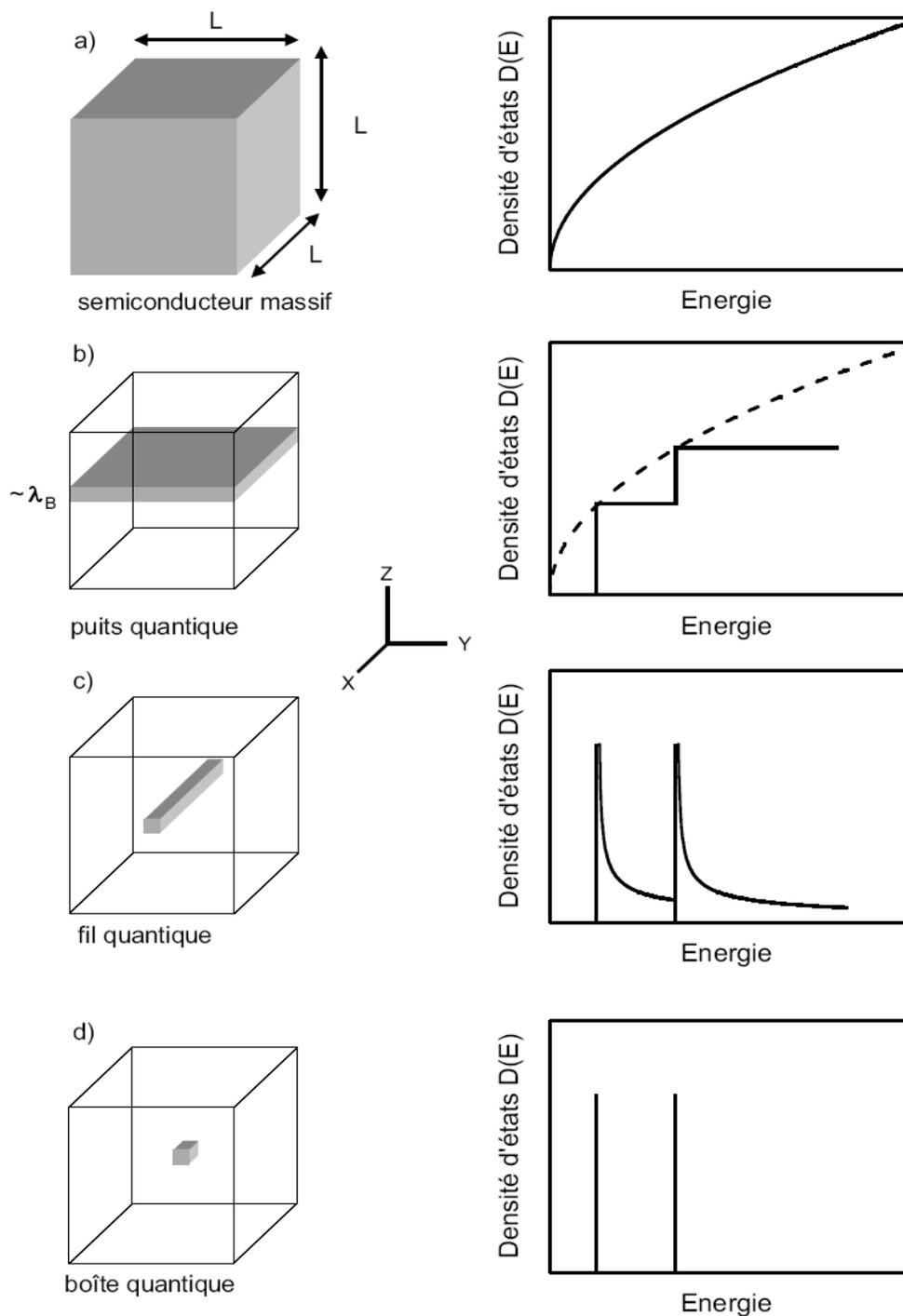


FIG. 1.8 – Représentation des différentes possibilités de confinement dans un semiconducteur et de la densité associée d'états électroniques. a) Schéma d'un semiconducteur massif représenté par une boîte cubique ( $L \gg \lambda_B$ ). b) Puits quantique : confinement suivant la direction  $z$ . c) Fil quantique : confinement suivant les directions  $y$  et  $z$ . d) Boîte quantique : confinement dans les trois directions de l'espace.

$L$ , inférieure à la longueur d'onde de Broglie, définie par  $\lambda_B = h/\sqrt{2 m^* E}$ , où  $E$  est l'énergie du porteur de charge. Ce confinement est réalisé par un puits de potentiel de largeur nanométrique, souvent obtenu en insérant le semiconducteur en question dans un semiconducteur de plus grand gap, voire dans un isolant. Le confinement quantique a pour effet la discrétisation des niveaux énergétiques autorisés dans la direction de confinement, ainsi que le changement de la densité d'états en fonction de l'énergie. Les différentes possibilités de confinement dans un semiconducteur sont présentées sur la figure 1.8, suivant que l'on restreint 0, 1, 2 ou 3 directions de l'espace.

### Confinement dans une boîte quantique

Le cas qui nous intéresse est celui où les trois dimensions de l'espace sont restreintes, c'est-à-dire le cas des *boîtes quantiques*. Dans ces structures l'énergie est totalement quantifiée, ce qui donne une densité d'états discrète (Fig. 1.8.d). Cette discrétisation leur vaut l'appellation "d'atome artificiel", par analogie avec les états électroniques des atomes. Dans l'approximation de la masse effective, les niveaux d'énergie accessibles à un porteur de charge de masse  $m^*$ , dans une boîte constituant un puits de potentiel infini<sup>6</sup> dans les trois dimensions  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$ , dépendent de trois nombres quantiques  $l$ ,  $m$  et  $n$  :

$$E^{l,m,n} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m^*} \left( \frac{l^2}{L_x^2} + \frac{m^2}{L_y^2} + \frac{n^2}{L_z^2} \right) \quad (1.7)$$

Pour une boîte quantique sphérique de rayon  $a$ , les niveaux d'énergie dépendent de deux nombres quantiques  $l$  et  $m$  :

$$E^{l,m} = \frac{\hbar^2 \chi_{l,m}^2}{2 m^* a^2} \quad (1.8)$$

où  $\chi_{l,m}$  représente les racines de la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $m$ .

Lors de la création d'une paire électron-trou, il faut prendre en compte, en plus des effets de confinement, l'interaction coulombienne entre les deux porteurs (cf. Équation 1.3). Or, l'énergie d'interaction coulombienne varie comme l'inverse d'une distance ( $\propto 1/r_{e-h}$ ) alors que l'énergie de confinement varie comme l'inverse d'une distance au carré ( $\propto 1/a^2$ ). L'intensité de ces deux effets évolue donc différemment avec la taille  $a$  du système. On parle de confinement fort dans le cas où l'énergie de confinement domine ( $a \ll a_x$ ) et de confinement faible dans le cas où l'interaction coulombienne est prépondérante ( $a \gg a_x$ ) [9]. Entre ces deux états extrêmes, lorsque  $a \sim a_x$ , le problème doit être résolu numériquement.

### Régime de confinement fort

Les nanocristaux sont des boîtes quantiques sphériques de rayon  $a$ , dont le confinement est assuré, soit par les ligands seuls pour les nanocristaux cœur CdSe, soit par la coquille et les ligands pour les nanocristaux cœur(coquille). Le rayon  $a$  du cœur CdSe est compris entre 10 et 30 Å, c'est-à-dire inférieur au rayon de Bohr de CdSe,  $a_x = 56$  Å. En première approximation, l'électron et le trou sont donc en régime de confinement fort et peuvent être considérés comme étant indépendants l'un de l'autre.

D'après la théorie de la fonction enveloppe [10], la fonction d'onde  $\psi$  d'un porteur de charge dans une boîte quantique peut s'écrire comme le produit d'une fonction  $u_0$  ne

<sup>6</sup>Le potentiel  $V$  est nul dans la boîte quantique et infini à l'extérieur :  $V(r) = 0$  si  $r < L$  et  $V(r) = \infty$  si  $r > L$ .

dépendant que de la structure atomique du semiconducteur et d'une fonction  $\phi$  contenant les effets du confinement (appelée fonction enveloppe). Dans le cas simple d'un porteur confiné dans un puits de potentiel infini, qui constitue une bonne approximation pour l'électron dans la bande de conduction, la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée à  $\phi$  donne les niveaux d'énergie de l'électron  $E_e^{l,m}$ , définis par la relation 1.8 avec  $m^* = m_e^*$ . La première valeur de  $\chi$  possible est  $\pi$ , ce qui donne le premier niveau d'énergie  $1S_e$  de l'électron [11] :

$$E_e^1 = E_{1S_e} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m_e^* a^2} \quad (1.9)$$

En ce qui concerne le trou, l'expression analytique est plus complexe à cause de la présence des trois bandes d'énergie distinctes (Fig. 1.6). Un modèle de confinement à trois bandes, basé sur l'Hamiltonien de Luttinger [12] donne l'expression du premier niveau d'énergie du trou, noté  $1S_{3/2}$  [11] :

$$E_h^1 = E_{1S_{3/2}} = \frac{\hbar^2 \varphi^2(\beta)}{2 m_{hh}^* a^2} \quad (1.10)$$

où  $\varphi$  est une fonction qui dépend du rapport des masses effectives des trous lourds et des trous légers  $\beta = m_{lh}^*/m_{hh}^*$ .  $\varphi(\beta)$  est la première racine de l'équation :  $j_0(\varphi) j_2(\sqrt{\beta}\varphi) + j_2(\varphi) j_0(\sqrt{\beta}\varphi) = 0$ ,  $j_n$  étant la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $n$ . On approximera  $\varphi(\beta)$  par  $\pi$  dans la suite du chapitre.

Ces niveaux sont dégénérés deux fois pour  $1S_e$  et quatre fois pour  $1S_{3/2}$ . Par ce même type de calcul, il est possible de déterminer théoriquement les niveaux d'énergie supérieurs des électrons et des trous, que l'on notera respectivement  $E_e^i$  et  $E_h^j$ .

### Transitions optiques dans les nanocristaux

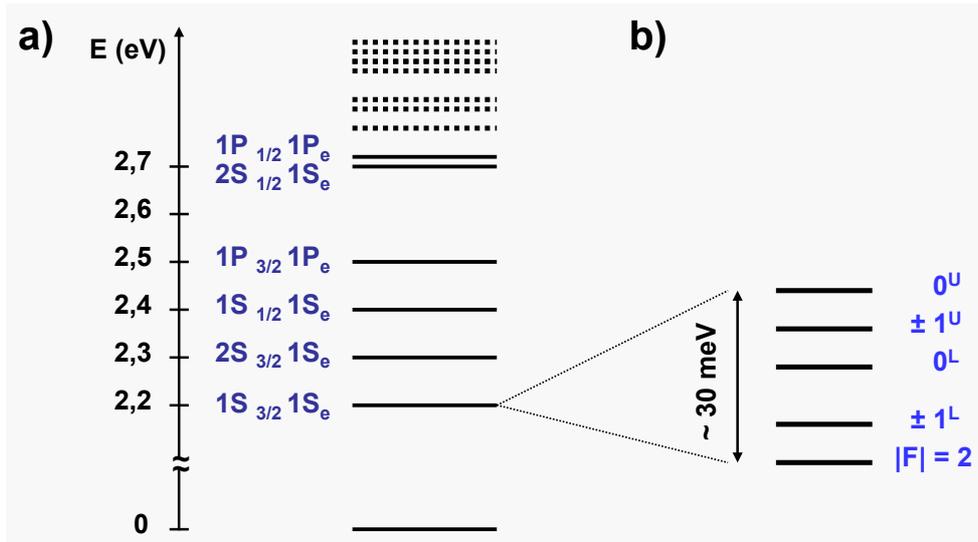


FIG. 1.9 – a) Quantification des niveaux d'énergie excitonique  $E$  dans un nanocristal CdSe de rayon  $a = 25 \text{ \AA}$  [13]. b) Structure fine du niveau excitonique fondamental  $1S_{3/2} 1S_e$  [14].

Dans le cadre de l'approximation de la masse effective, les énergies  $E$  des transitions optiques interbandes<sup>7</sup> dans les nanocristaux sont données par  $E^{i,j} = E_g + E_e^i + E_h^j$ , avec  $E_e^i$  et  $E_h^j$  les énergies des niveaux de l'électron et du trou, définies dans le paragraphe précédent. Ces calculs se sont révélés être une bonne approximation de ce qui est observé expérimentalement [15]. Sur la figure 1.9.a sont représentés les niveaux d'énergie  $E^{i,j}$  des transitions optiques, mesurés pour un nanocristal CdSe de rayon  $a = 25 \text{ \AA}$  [13]. La première transition autorisée est la  $1S_{3/2} 1S_e$ , dégénérée huit fois, que l'on appellera par la suite "transition fondamentale", les autres transitions étant appelées "transitions excitées". L'énergie de la transition fondamentale définit le gap effectif des nanocristaux, ce qui donne d'après les équations 1.9 et 1.10 :

$$E_{1S_{3/2} 1S_e} = E_g^{eff} \approx E_g + E_{1S_e} + E_{1S_{3/2}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 a^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.11)$$

Cette expression met en avant le fait que le gap effectif des nanocristaux  $E_g^{eff}$  augmente lorsque le rayon de la particule diminue, ce qui a été vérifié expérimentalement [15]. La longueur d'onde à laquelle sont émis les photons dépend donc de la taille du nanocristal.

Comme nous venons de le voir, le fait que les porteurs de charge soient en confinement fort dans la particule permet de séparer le trou de l'électron et d'obtenir une bonne approximation des niveaux d'énergie  $E$  des transitions optiques. En toute rigueur, même si le confinement est le terme prépondérant, l'électron et le trou ne sont pas totalement indépendants. Il faut prendre en compte l'interaction coulombienne en tant qu'élément perturbatif. C'est pourquoi, on continue de parler, dans le régime de confinement fort, de niveaux d'énergie *excitonique* pour désigner les niveaux d'énergie  $E$  des transitions optiques. Dans le cadre de ce modèle, il est possible d'obtenir des expressions numériques approchées des énergies  $E$  par résolution de l'équation de Schrödinger complète [16], [17]. Par exemple, l'énergie de la transition fondamentale est donnée par l'expression suivante [17] :

$$E_{1S_{3/2} 1S_e} = E_g^{eff} \approx E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 a^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - 1,786 \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r a} \quad (1.12)$$

Le troisième terme, noté  $E_{e-h}$ , décrit l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou en confinement fort. En comparant ce terme, à l'énergie de Rydberg dans le massif (cf. Équations 1.6), c'est-à-dire :

$$E_{e-h} = -1,786 \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r a} \quad \text{et} \quad E_X = \frac{e^2}{8 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a_x} \quad (1.13)$$

on remarque que la contribution de l'interaction coulombienne à l'énergie de la transition fondamentale est plus importante dans les nanocristaux que dans le semiconducteur massif. On peut dire que l'interaction électron-trou en confinement fort est "exaltée", ce qui a été montré expérimentalement, avec une valeur de  $E_{e-h} = 24 \text{ meV}$  pour  $a = 15 \text{ \AA}$  [18]. La prise en compte de l'interaction coulombienne a pour effet de lever la dégénérescence du niveau excitonique fondamental, dont nous décrivons la structure fine dans la prochaine section.

Par ailleurs, d'après les références [13] et [15], les états très excités (d'énergie environ 1 eV au dessus du gap effectif) sont suffisamment proches pour se chevaucher et créer un quasi-continuum d'énergie (Fig. 1.9.a). Ceci implique que pour des énergies d'excitation

<sup>7</sup>Recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence.

supérieures d'environ 1 eV au gap effectif ( $\lambda < 400$  nm), les nanocristaux se comportent comme des sphères absorbantes avec un spectre d'absorption continue [19], bien modélisé par la théorie de l'interaction de la lumière avec de petites particules [20]. La section efficace d'absorption dans cette gamme de longueurs d'onde est d'environ  $8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  pour un nanocristal de rayon  $a = 25 \text{ \AA}$  [19], valeur nettement supérieure aux sections efficaces des atomes et des molécules (par exemple, un colorant organique comme la Rhodamine 6G présente une section efficace d'absorption de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  [21]). Il est donc plus facile d'exciter des nanocristaux au moyen de sources peu intenses, que des colorants organiques. De plus, en utilisant une longueur d'onde d'excitation adéquate<sup>8</sup>, il est possible d'exciter *efficacement* des nanocristaux de tailles différentes, c'est-à-dire émettant à des longueurs d'onde différentes. Ces deux caractéristiques ont été décisives dans le développement des nanocristaux en tant que marqueurs fluorescents pour les applications liées à la biologie.

Enfin, il est important de noter que les propriétés que nous avons décrites dans ce paragraphe ne prennent pas en compte les effets de surface. Or, on a vu qu'un nanocristal de rayon compris entre 1 et 2 nm est constitué de quelques milliers d'atomes dont la moitié environ se trouve en surface. La structure électronique d'un nanocristal dépend donc fortement des propriétés de surface comme la présence de liaisons pendantes, la reconstruction de surface et le type d'interface cœur/environnement. Une des conséquences des effets de surface est la création de niveaux d'énergie supplémentaires, localisés en surface et qui peuvent induire un piègeage ou une recombinaison non-radiative des porteurs de charge. La prise en compte de ces effets de façon théorique étant complexe, nous reviendrons sur les propriétés de surface dans les chapitres suivant, lors des études expérimentales.

## 1.5 Structure fine de la transition fondamentale

Parmi les transitions excitoniques décrites au paragraphe précédent, celle qui détermine la majorité des propriétés optiques des nanocristaux est la transition fondamentale  $1S_{3/2}1S_e$ . La structure fine du niveau fondamental a été évoquée pour la première fois en 1995 pour expliquer un phénomène appelé *décalage de Stokes*, qui se manifeste par un décalage entre l'énergie des photons émis par les nanocristaux par rapport à celle des photons absorbés [14]. Les conséquences de la levée de dégénérescence de ce niveau sur les propriétés optiques des nanocristaux sont nombreuses. Nous allons en développer quelques-unes dans ce paragraphe.

### 1.5.1 Origines de la structure fine

La transition excitonique fondamentale  $1S_{3/2}1S_e$  telle qu'elle est décrite par l'approximation de la masse effective est dégénérée huit fois : deux états  $s$  de spin d'électron et quatre états de trou  $K_z = \pm 3/2$  et  $K_z = \pm 1/2$ . La structure fine de cette transition apparaît en tenant compte, lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, de termes perturbatifs par rapport à l'effet du confinement. Parmi ces termes, on trouve l'interaction d'échange électron-trou, comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, et les sources d'asymétrie du cristal dues à sa structure et à sa forme. Les trois termes principaux, par ordre d'importance décroissante sont les suivants :

---

<sup>8</sup>L'énergie d'excitation doit être supérieure au plus grand des gaps effectifs + 1 eV.

### 1 - Interaction d'échange électron-trou

Par l'intermédiaire de l'interaction coulombienne, il est possible de montrer que dans un nanocristal, les états d'électron et de trou sont mélangés. Le moment angulaire total  $F = K + s$  de la paire électron-trou fait apparaître une structure fine de deux niveaux  $F = 1$  et  $F = 2$ . Nous avons vu que cette interaction d'échange est particulièrement importante dans les nanocristaux à cause du grand recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou.

### 2 - Structure cristalline wurtzite

Nous avons vu au paragraphe 1.3.1 que les nanocristaux CdSe possèdent une structure cristalline de type wurtzite. Le champ cristallin imposé par cette structure lève la dégénérescence entre la bande des trous lourds et celle des trous légers en  $\vec{k} = 0$ , c'est-à-dire entre les états  $|K_z| = 3/2$  et  $|K_z| = 1/2$  [22]. La levée de dégénérescence est de l'ordre de 25 meV, indépendamment de la taille des nanocristaux [11].

### 3 - Ellipticité du nanocristal

Nous avons vu au paragraphe 1.3.1 que les nanocristaux CdSe que nous étudions sont légèrement allongés. L'ellipticité du nanocristal, comme la structure cristalline, lève la dégénérescence entre les trous lourds et les trous légers. La valeur du décalage engendré entre les deux états dépend de l'ellipticité<sup>9</sup> et de la taille du nanocristal [11].

## 1.5.2 Niveaux excitoniques de la structure fine

La structure fine de la transition fondamentale résultant de la prise en compte des termes perturbatifs se compose de cinq niveaux excitoniques (Fig. 1.9.b) :

**1** - Un état  $|F_z| = 2$ , doublement dégénéré et de fonctions d'onde [11] :

$$|-2\rangle = \psi_{\downarrow, -3/2} \quad (1.14)$$

$$|+2\rangle = \psi_{\uparrow, +3/2} \quad (1.15)$$

Dans l'approximation dipolaire, cet état ne peut donner lieu à aucune transition radiative à un photon puisque la projection de son moment cinétique total ( $2\hbar$ ) est supérieur au moment cinétique  $\hbar$  du photon.

**2** - Deux états  $|F_z| = 1$ , chacun doublement dégénéré, notés  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  et de fonctions d'onde :

$$|-1^L\rangle = i A \psi_{\uparrow, -3/2} + B \psi_{\downarrow, -1/2} \quad |-1^U\rangle = -i A \psi_{\uparrow, -3/2} + B \psi_{\downarrow, -1/2} \quad (1.16)$$

$$|+1^L\rangle = A \psi_{\downarrow, +3/2} + i B \psi_{\uparrow, +1/2} \quad |+1^U\rangle = A \psi_{\downarrow, +3/2} - i B \psi_{\uparrow, +1/2} \quad (1.17)$$

où  $A$  et  $B$  sont des paramètres qui dépendent de la taille et de l'ellipticité du nanocristal [11].

Nous verrons dans le prochain paragraphe que les deux états  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  correspondent à des transitions radiatives.

**3** - Deux états  $|F_z| = 0$ , non dégénérés, notés  $0^L$  et  $0^U$  et de fonctions d'onde :

$$|0^L\rangle = \psi_{\downarrow, +1/2} + i \psi_{\uparrow, -1/2} \quad (1.18)$$

$$|0^U\rangle = \psi_{\downarrow, +1/2} - i \psi_{\uparrow, -1/2} \quad (1.19)$$

---

<sup>9</sup>Une étude récente de la structure fine de nanorods (cf. 1.3.1), dont l'ellipticité est beaucoup plus importante que pour les nanocristaux, peut être trouvée dans la référence [23].

Les états  $0^L$  et  $0^U$  correspondent respectivement à des transitions radiatives, interdite et autorisée, ce que nous expliquerons par la suite.

La position des niveaux d'énergie de ces cinq états varie avec la taille des particules et elle est très similaire à celle d'un nanocristal sphérique [14] (Fig. 1.10). On remarque que pour les nanocristaux, la transition fondamentale  $|F_z| = 2$  est toujours interdite quelque soit la taille (ce qui n'est pas le cas pour les nanorods [23]).

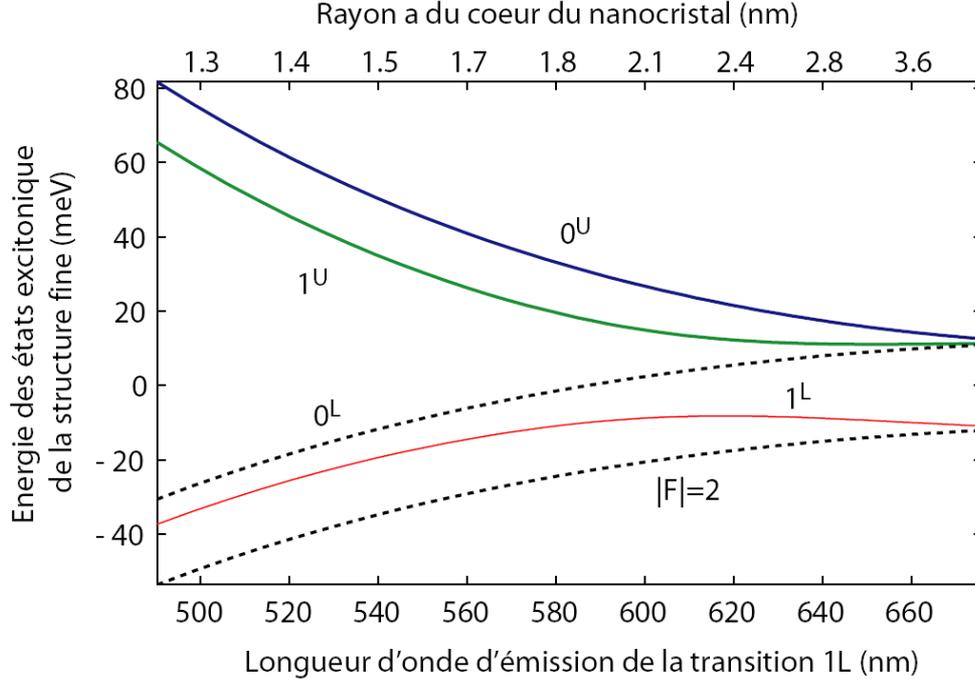


FIG. 1.10 – Évolution de l'énergie de recombinaison des cinq états excitoniques de la structure fine en fonction du rayon  $a$  d'un nanocristal sphérique. Les niveaux d'énergie correspondant à des transitions interdites sont représentés en pointillé [24].

### 1.5.3 Forces d'oscillateur des transitions optiques

La force d'oscillateur  $f$  d'un état excitonique de moment angulaire total  $F$  est proportionnelle au carré de l'élément de matrice dipolaire électrique  $P$  entre la fonction d'onde de cet état  $|\psi_{F_z}\rangle$  et celle de l'état du vide, noté  $|0\rangle$  :

$$P_F = \left| \langle 0 | V | \psi_{F_z} \rangle \right|^2 \quad (1.20)$$

où  $V = \vec{\varepsilon} \cdot \vec{p}$  est le terme dipolaire électrique avec  $\vec{\varepsilon}$ , le vecteur champ électrique et  $\vec{p}$ , l'opérateur moment dipolaire de la transition.

Excepté pour l'état  $|F_z| = 2$ , dont on a vu qu'il était optiquement inactif, le terme  $P_F$  pour les états  $0^L$ ,  $0^U$ ,  $\pm 1^L$  et  $\pm 1^U$  se calcule en utilisant les fonctions d'onde présentées au paragraphe précédent.

Pour les états  $|F_z| = 0$ , les fonctions d'onde  $\psi_{\uparrow, -1/2}$  et  $\psi_{\downarrow, +1/2}$  étant physiquement indiscernables, elles interfèrent de façon destructive pour l'état  $0^L$  ( $P_{0L} = 0$ ) et de façon constructive pour l'état  $0^U$ , ce qui donne aux transitions radiatives de ces états leur caractère respectivement interdit et autorisé. De plus, le terme  $P_{0U}$  étant indépendant de  $a$ , la force d'oscillateur  $f_{0U}$  ne dépend pas de la taille du nanocristal [11].

Pour les états  $|F_z| = 1$ , des raisons de symétrie imposent que  $P_{1L,U} = P_{-1L,U}$ . Les niveaux dégénérés  $+1^L$  et  $-1^L$  possèdent donc la même force d'oscillateur  $f_{1L}$  proportionnelle à  $P_{1L}$ . Il en est de même pour les niveaux  $+1^U$  et  $-1^U$  de force d'oscillateur  $f_{1U}$ . Ces forces dépendent par ailleurs de la taille du nanocristal par l'intermédiaire des coefficients  $A$  et  $B$  intervenant dans les expressions 1.16 et 1.5.2 des fonctions d'ondes.

La structure fine fait donc apparaître deux transitions optiquement interdites représentées par les états  $0^L$  et  $|F_z| = 2$ , appelés états "noir", et trois transitions radiatives provenant des états  $0^U$ ,  $1^L$  et  $1^U$ , appelés états "brillants". Les forces d'oscillateur  $f_{0U}$ ,  $f_{1L}$  et  $f_{1U}$  des transitions autorisées (normalisées à  $\sum_i f_i$ ) sont représentées en fonction de la taille, pour un nanocristal sphérique, sur la figure 1.11.

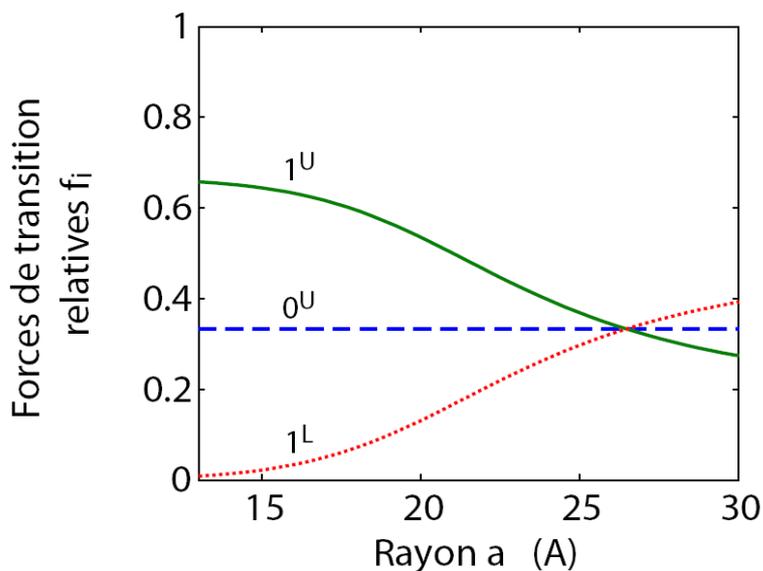


FIG. 1.11 – Évolution des forces relatives d'oscillateur des trois états excitoniques radiatifs de la structure fine en fonction du rayon  $a$  d'un nanocristal sphérique [14].

#### 1.5.4 Conséquences sur les propriétés optiques

Un grand nombre de phénomènes optiques observés expérimentalement sur les nanocristaux trouvent leur explication dans la structure fine de la transition fondamentale.

##### Probabilité de recombinaison radiative

La structure fine fait apparaître trois transitions radiatives de forces d'oscillateur différentes. La contribution de chacune à la fluorescence totale s'évalue, à température  $T$

non-nulle, en considérant que les porteurs de charge sont distribués sur les niveaux d'énergie suivant une statistique de Boltzmann. La probabilité  $p_n(T)$  d'une transition  $n$  provenant d'un état situé à une énergie  $E_n$  au-dessus de la transition fondamentale s'écrit alors :

$$p_n(T) = \frac{f_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_m f_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)} \quad (1.21)$$

Les probabilités de recombinaison radiative  $p_{0U}$ ,  $p_{1L}$  et  $p_{1U}$  à température ambiante en fonction de la taille du nanocristal peuvent être déduites grâce à cette relation, à partir des figures 1.10 et 1.11. Par exemple, pour un nanocristal de rayon  $a = 27 \text{ \AA}$ , l'énergie thermique à température ambiante est assez importante pour peupler les trois niveaux et la probabilité de transition radiative associée à chaque niveau est  $p_{0U} = 21 \%$ ,  $p_{1L} = 56 \%$  et  $p_{1U} = 23 \%$ .

### Fluorescence en fonction de la température

A très basse température ( $T \sim 1 \text{ K}$ ), les porteurs de charge se trouvent sur l'état de plus basse énergie, c'est-à-dire l'état  $|F_z| = 2$ . Cet état étant optiquement inactif, il ne devrait pas y avoir de recombinaison radiative de l'exciton. Un signal de fluorescence est cependant observé expérimentalement [25], ce qui montre que la transition  $|F_z| = 2$  n'est pas complètement interdite. On parle alors de recombinaison radiative de l'exciton "noir" par rapport à la recombinaison de l'exciton "brillant" de l'état  $1^L$ . Des mesures de temps de déclin de la photoluminescence<sup>10</sup> à  $T = 380 \text{ mK}$  donnent un temps caractéristique de recombinaison radiatif  $\tau_r$  pour l'exciton noir relativement long (supérieur à  $1 \mu\text{s}$  [26]). Ces mesures ont été réalisées à très basse température pour s'assurer que la recombinaison de l'exciton brillant n'intervienne pas. Notons que le processus radiatif de l'exciton noir n'est pas encore totalement compris. L'intervention de phonons [14] ou d'un processus de *spin-flip* qui résulterait du couplage faible de l'exciton noir avec des défauts de surface [26] sont évoqués.

Pour des températures comprises entre  $T \sim 10$  et  $70 \text{ K}$ , la probabilité de peupler le niveau  $1^L$  augmente et donc, le temps de déclin de la photoluminescence  $\tau$  diminue jusqu'à atteindre  $\tau \simeq 10 \text{ ns}$  [25]. Pour des températures supérieures à  $70 \text{ K}$ ,  $\tau$  reste égal à cette valeur, qui est dominée par le temps de recombinaison de l'exciton brillant.

### Décalage de Stokes

D'après les valeurs des forces d'oscillateur (Fig. 1.11), on en déduit que l'absorption de photons résonants s'effectue majoritairement par les états de plus haute énergie  $0^U$  et  $1^U$ . Par contre, la luminescence à température ambiante provient essentiellement de l'état radiatif de plus basse énergie  $1^L$  ( $p_{1L} = 56 \%$ ), puisque les photons absorbés relaxent par l'intermédiaire de phonons sur cet état. Il en résulte un décalage vers le rouge des photons émis, appelé *décalage de Stokes* [22], [11], et dont la valeur est inversement proportionnelle à la taille des nanocristaux ( $\simeq 15 \text{ nm}$  pour  $a = 20 \text{ \AA}$ ).

---

<sup>10</sup>Les mesures de temps de déclin de la photoluminescence (ou photoluminescence résolue en temps) donnent accès au temps de désexcitation d'une paire électron-trou créée optiquement. Le temps caractéristique de recombinaison  $\tau$  dépend du temps de recombinaison radiatif  $\tau_r$  et non-radiatif  $\tau_{nr}$  :  $\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}$ .

## 1.6 Effet Auger dans les nanocristaux

L'effet Auger consiste simplement à transférer l'énergie d'un porteur de charge à un autre par interaction coulombienne. Ce processus joue un rôle majeur dans les nanocristaux, d'une part dans la relaxation intrabande<sup>11</sup> des électrons et d'autre part dans la recombinaison interbandes des nanocristaux multi-excités (comportant au moins une paire électron-trou plus un porteur).

### 1.6.1 Relaxation intrabande

Dans un semiconducteur massif, la relaxation intrabande a lieu par l'intermédiaire de phonons (cf. § 1.4.1). Dans une boîte quantique, les niveaux d'énergie étant discrets, cette relaxation est plus difficile car plusieurs phonons sont souvent nécessaires pour faire passer le porteur d'un niveau d'énergie à l'autre : c'est l'effet de *bottleneck*. La relaxation intrabande devrait donc être plus lente dans les nanocristaux CdSe que dans le massif, en contradiction avec ce qui est observé expérimentalement [27], [28].

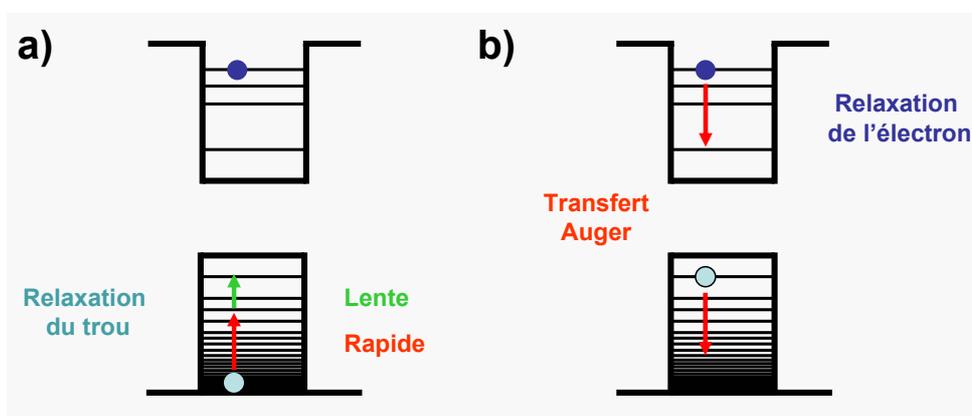


FIG. 1.12 – a) Relaxation intrabande, assistée par des phonons, des trous dans les nanocristaux. b) Relaxation intrabande de type Auger des électrons dans les nanocristaux.

En fait, il a été montré récemment que la relaxation du trou s'effectue en deux phases, l'une très rapide, similaire à ce qui est observé dans les semiconducteurs massifs ( $1,4 \text{ eV ps}^{-1}$ ) et l'autre plus lente [29]. Il semble donc que la majorité des niveaux d'énergie de la bande de valence forme un quasi-continuum, où le trou relaxe rapidement. L'effet de bottleneck n'intervient que pour la relaxation sur les quelques états de plus basse énergie (états *s* du haut de la bande de valence), à cause de leur espacement plus important (Fig. 1.12.a).

Contrairement à la bande de valence dont la densité d'états *p* est importante<sup>12</sup>, les niveaux d'énergie de la bande de conduction sont moins nombreux. La relaxation rapide<sup>13</sup> de l'électron ( $\approx 10 \text{ eV ps}^{-1}$ ) ne peut donc s'expliquer par la présence d'un quasi-continuum d'états [30]. Afin d'interpréter ce phénomène, un processus de transfert d'énergie de type Auger entre l'électron et le trou peut être invoqué : pour relaxer vers le niveau de plus basse

<sup>11</sup>Relaxation des électrons (trous) depuis les états excités de la bande de conduction (valence) vers l'état de plus basse énergie.

<sup>12</sup>Cette densité d'états résulte de la masse effective élevée des trous et de l'existence de trois bandes de valence fortement couplées par le confinement quantique.

<sup>13</sup>Un ordre de grandeur plus élevé que dans le matériau massif.

énergie, l'électron transfère son énergie au trou, qui relaxe à son tour par un processus classique assisté par des phonons (Fig. 1.12.b). L'intervention du trou dans la relaxation de l'électron a été démontrée expérimentalement [28], [31] et des études théoriques vont dans le sens d'une relaxation de type Auger [32].

### 1.6.2 Nanocristaux multi-excités

Lorsque plusieurs paires électron-trou sont présentes dans un semiconducteur, on parle de multi-excillons : bi-excillons (2 paires), tri-excillons (3 paires) . . . L'énergie de liaison d'un multi-excillon  $E_{mX}$  correspond, comme pour l'excillon, à l'interaction coulombienne entre les porteurs (cf. § 1.4.1). Par exemple, l'énergie de liaison  $E_{2X}$  d'un bi-excillon doit prendre en compte les interactions électron-trou mais aussi les interactions électron-électron et trou-trou.

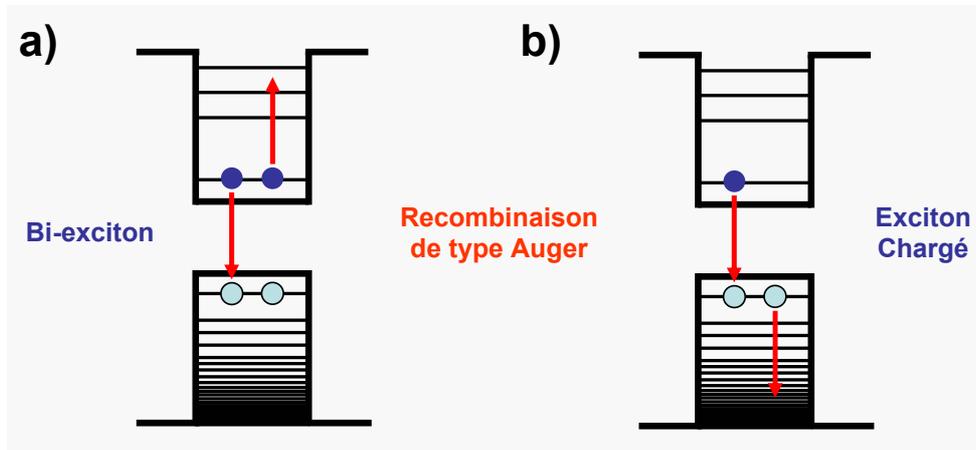


FIG. 1.13 – a) Recombinaison d'un bi-excillon dans un nanocristal. b) Recombinaison d'un exciton chargé positivement dans un nanocristal.

Dans une boîte quantique, le recouvrement important des fonctions d'onde des porteurs de charge, dû au confinement, implique des valeurs élevées pour les énergies de liaison caractérisant les multi-excillons. La recombinaison des multi-excillons en est modifiée par rapport au semiconducteur massif. En effet, dans un nanocristal, il a été montré expérimentalement que le temps caractéristique de recombinaison associé aux multi-excillons ( $\tau \sim 100$  ps, mesures de type pompe-sonde) est beaucoup plus court que celui associé à l'excillon ( $\tau \sim 10$  ns) [33]. Pour expliquer ce phénomène, l'intervention d'une recombinaison de type Auger est invoquée : l'énergie de recombinaison d'une paire électron-trou est transférée à un des porteurs de charge présents dans le nanocristal (Fig. 1.13.a). Ce type de recombinaison est donc non-radiatif et très efficace par rapport au processus radiatif (d'autant plus que les effets de confinement sont grands).

Ce processus entre aussi en jeu lorsque qu'une paire électron-trou est en présence d'un troisième porteur de charge, on parle d'excillon chargé positivement si la charge est un trou, et négativement si la charge est un électron. Pour les mêmes raisons que pour les multi-excillons, le processus Auger étant très efficace, la recombinaison de l'excillon chargé est de nature majoritairement non-radiative (Fig. 1.13.b).

## 1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit certaines caractéristiques associées aux nanocristaux de semiconducteurs CdSe. De part leur taille nanométrique, les propriétés optiques de ces nano-objets dépendent de façon importante des effets de surface et du confinement quantique.

Nous avons vu que les nanocristaux sont des fluorophores faciles à exciter optiquement, avec une section efficace élevée et une bande d'absorption large et continue. Les effets de confinement entraînent une discrétisation des niveaux d'énergie et une exaltation de l'interaction coulombienne entre les porteurs, ce qui modifie de façon significative les processus de relaxation intrabande et interbandes des porteurs de charges. En particulier, nous avons souligné une intervention marquée de l'effet Auger. Par ailleurs, une des conséquences du confinement sur la structure électronique des nanocristaux est l'apparition d'une structure fine de la transition fondamentale, composée de transitions interdites et autorisées.

Enfin, leur présence sous forme d'un système colloïdal permet d'ajuster facilement leur taille et simplifie leur utilisation, comme nous allons le voir dans les prochains chapitres.



## Chapitre 2

# Synthèse et fonctionnalisation des nanocristaux

## 2.1 Introduction

Les méthodes de synthèse de particules colloïdales ont beaucoup évolué lors de ces deux dernières décades. Jusqu'au début des années 90, la fabrication de particules à base de semiconducteurs se faisait en matrice vitreuse, principalement pour la réalisation de filtres optiques. Les travaux amorcés par *Ekimov et al.* (Yoffe Institut) [34] dans le domaine de la croissance cristalline de semiconducteurs II-VI en matrice vitreuse et poursuivis par *Brus et al.* (Bell Labs), *Alivisatos et al.* (Berkeley), *Bawendi et al.* (MIT) et *Guyot-Sionnest et al.* (University of Chicago) conduisent, dans les années 90, à une nouvelle méthode de synthèse en phase liquide [35], [36], [1]. Ce type de méthode a ouvert un champ d'applications beaucoup plus vaste, par l'obtention de particules en solution (sous forme colloïdale) directement manipulables en sortie de synthèse. Un nouveau domaine de recherche s'est ensuite développé, celui de la fonctionnalisation de la surface des colloïdes en vue de leur introduction dans différents milieux (biologique, matrice polymère...) pour de multiples applications (marquage, cellules photovoltaïques...).

L'objectif de ce chapitre, est de présenter le travail réalisé en collaboration avec le " Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride " du CEA, sur l'amélioration des techniques de synthèse et des propriétés optiques et structurales des nanocristaux de semiconducteurs II-VI.

## 2.2 Techniques de caractérisations optiques

Afin de comprendre quels sont les différents paramètres de synthèse qui influencent les propriétés des nanocristaux, nous réalisons des caractérisations optiques d'ensembles de nanocristaux en solution. Les trois techniques utilisées sont la spectrométrie d'absorption, la spectroscopie de photoluminescence (PL) et la mesure du rendement quantique de fluorescence (RQF).

### 2.2.1 La spectrométrie d'absorption

La spectrométrie d'absorption sonde les niveaux d'énergie excités des objets présents dans la solution. Cette technique permet, tout d'abord, de vérifier la formation de nanocristaux dans le mélange réactionnel puisque ces objets possèdent des niveaux d'énergie discrets (cf. § 1.4.2), ce qui se traduit par la présence de pics d'absorption sur le spectre. La position des pics d'absorption donne ensuite l'énergie des niveaux excités. La forme et la largeur à mi-hauteur de ces pics nous renseignent essentiellement sur la dispersion en taille des particules. Le premier pic d'absorption qui correspond au premier niveau excité possède généralement un caractère excitonique. La position de son maximum donne la valeur moyenne du gap sur l'ensemble des nanocristaux présents dans la solution, ce qui permet de calculer, grâce à une courbe expérimentale liant les deux paramètres, la valeur moyenne de la taille des particules.

Afin de contrôler directement l'évolution de la croissance, des mesures d'absorption *in situ* sont réalisées. Pour cela, une fibre optique plongeant dans le milieu réactionnel est reliée à un spectromètre (I.D.I.L. AVS-2000). Pendant la croissance, des prélèvements d'échantillons sont effectués à intervalles de temps réguliers, pour des mesures d'absorption à température ambiante. Le spectromètre (Hewlett Packard, modèle 8452A) utilisé pour ces mesures fonctionne sur une gamme de longueurs d'onde allant de 190 nm à 820 nm. Pour

cela, il est équipé d'une lampe au deutérium pour émettre dans l'ultraviolet et d'une lampe au tungstène pour le visible et le proche infra-rouge.

### 2.2.2 La spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) nous permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nanocristaux. La position du maximum du spectre de photoluminescence nous renseigne sur la valeur moyenne de l'énergie des excitons présents dans les nanocristaux et la forme du spectre donne des indications sur leur dispersion en taille.

La PL se mesure à température ambiante sur des nanocristaux en solution. Le dispositif expérimental de PL à température ambiante est présenté sur la figure 2.1. Comme source d'excitation, un laser argon continu de classe 4, émettant dans l'ultraviolet ( $\lambda = 303 \text{ nm}$ ,  $335 \text{ nm}$ ,  $365 \text{ nm}$ ) est utilisé. Ces longueurs d'onde permettent d'exciter efficacement les nanocristaux de CdSe de toute les tailles, même les plus petits émettant à  $480 \text{ nm}$ . La densité de puissance utilisée est de l'ordre de quelques  $\text{mW cm}^{-2}$ . L'énergie des photons incidents est plus grande que le gap, on travaille donc en photoluminescence hors résonance. La luminescence de l'échantillon est collectée et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur, modèle Jobin Yvon-Triax 550, puis dispersée par un réseau 600 traits sur une caméra CCD (Charge Coupled Device) refroidie à l'azote liquide. Le filtre passe-haut permet d'éliminer la lumière d'excitation diffusée par l'échantillon.

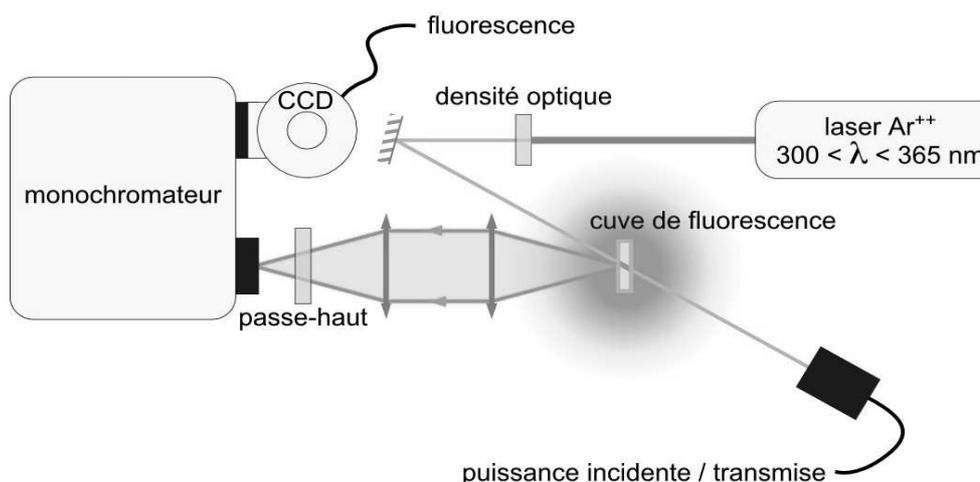


FIG. 2.1 – Schéma du dispositif expérimental pour la spectroscopie de photoluminescence.

### 2.2.3 La mesure du rendement quantique de fluorescence

La mesure du rendement quantique de fluorescence (RQF) quantifie l'efficacité d'un nanocristal à émettre un photon, lorsqu'il a été excité par une source lumineuse. Ce rendement constitue un paramètre essentiel pour les utilisateurs de ces produits ainsi que pour ceux qui les synthétisent. En effet, l'obtention d'une mesure rapide et fiable du RQF permet de valider efficacement le choix des différents paramètres de synthèse.

La mesure du RQF s'effectue généralement en relatif, c'est-à-dire en comparant la solution dont le RQF est à déterminer à un colorant de référence dont le RQF est connu de façon

absolue (mesuré par d'autres techniques). Cette comparaison n'est théoriquement possible que si l'absorbance des deux solutions et les conditions d'excitation sont strictement identiques (cf. Section 3.2). Ces conditions n'étant pas toujours évidentes à obtenir, nous avons mis en place un montage dédié à cette mesure. La technique que nous avons utilisée fait l'objet d'un chapitre à part entière (cf. Chapitre 3).

## 2.3 Synthèse du cœur

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanocristaux de semiconducteurs en phase liquide. On distingue deux catégories :

- les procédés à température ambiante qui consistent à faire croître les nanocristaux en milieu aqueux, soit en présence de stabilisants, soit par l'utilisation de micelles inverses,
- les procédés à haute température qui utilisent soit des complexes inorganiques, soit des précurseurs organométalliques.

La première catégorie de méthodes se distingue par la diversité des nanocristaux que l'on peut obtenir (nanocristaux métalliques, semiconducteurs ou magnétiques). Cependant, les échantillons obtenus se caractérisent par une hétérogénéité importante dans la taille des particules, et par des propriétés optiques dominées par les effets de surface.

Les méthodes de synthèse les plus performantes pour fabriquer des nanocristaux de semiconducteurs II-VI (CdSe, CdS et CdTe) sont les procédés à haute température. Les chercheurs du "Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride" du CEA, ont utilisé une de ces méthodes pour fabriquer des nanocristaux de CdSe. Nous avons réalisé des caractérisations optiques et structurales afin de valider les conditions de synthèse.

### 2.3.1 Nucléation et croissance

La synthèse à haute température repose sur la séparation dans le temps de la nucléation et de la croissance des particules, que les réactifs soient des complexes inorganiques ou des précurseurs organométalliques. Cette différenciation est la clé de l'obtention d'une faible dispersion en taille [37].

#### Nucléation

Si on considère un solvant et un soluté donné, on ne peut dissoudre dans ce solvant qu'une quantité maximale de ce soluté. Cette quantité est fonction de la température et définit le seuil de saturation. L'addition d'un excès de soluté par rapport au seuil de saturation se traduit par la précipitation de celui-ci et donc par la formation de petits cristaux dans la solution : c'est la nucléation. La synthèse des particules de CdSe est basée sur ce principe. L'injection rapide des réactifs dans le milieu réactionnel provoque l'augmentation soudaine de la concentration en soluté, bien au-dessus du seuil de saturation. La sursaturation provoque de façon quasi instantanée la nucléation de germes de CdSe, ce qui ramène la concentration en soluté au-dessous du seuil de saturation, et interdit la formation de tout nouveau germe.

## Croissance

Dans le cas de figure idéal, il s'en suit une croissance identique pour tous les germes de CdSe formés, jusqu'à consommation des réactifs présents en solution. A ce stade de la réaction, on peut ajouter des précurseurs pour obtenir des nanocristaux de plus grande taille. Une fois les réactifs consommés, la croissance est suivie par un second processus, appelé maturation d'Ostwald [38], qui consiste en la dissolution, due à leur grande énergie de surface, des plus petites particules au profit des plus grandes. Ce processus, entraîne une augmentation de la dispersion en taille [39]. Il est donc nécessaire d'arrêter la croissance avant d'arriver à ce stade de la réaction.

### 2.3.2 Réactifs et solvants

Le solvant et les réactifs interviennent directement dans la nucléation et dans la croissance des particules. Le choix de ces paramètres est déterminant dans l'obtention de nanocristaux de taille et de forme désirées.

#### Précurseurs inorganiques

Les premières synthèses en phase liquide utilisaient des précurseurs organométalliques comme réactifs : diméthylcadmium ( $\text{CdMe}_2$ ), diéthylzinc ( $\text{ZnEt}_2$ ). L'inconvénient de ces composés est qu'ils sont hautement réactifs avec l'air, ce qui exige une manipulation rigoureuse et une synthèse sous atmosphère inerte. De plus, leur caractère pyrophorique restreint les quantités de préparation à l'échelle du laboratoire.

Une évolution décisive pour la fabrication à grande échelle des nanocristaux fût l'utilisation par *Peng et al.*, en 2001, de précurseurs inorganiques<sup>1</sup> comme l'oxyde de cadmium (CdO) ou l'acétate de cadmium, complexés par un acide alkylphosphonique [40], [41]. Nous avons choisi, pour la fabrication de nos particules, CdO complexé par l'acide dodécylphosphonique (DDPA).

Les réactifs pour le sélénium sont choisis parmi les chalcogénures de trialkylphosphine ( $\text{R}_3\text{PSe}$ ) avec R, une chaîne alkyle. Nous avons choisi la trioctylphosphine (TOP).

#### Solvants coordinants

Le choix du solvant est d'une importance capitale car il conditionne la réactivité des précurseurs aussi bien que la cinétique de la croissance. Le choix se porte généralement sur des solvants coordinants, mais récemment certains solvants non-coordinants ont fait leur apparition. Nous avons choisi un solvant coordonnant : l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), qui présente plusieurs avantages dont un point d'ébullition élevé, une bonne stabilité et une basicité appropriée.

Par ailleurs, *Talapin et al.* ont montré en 2001 que la dispersion en taille pouvait être réduite en utilisant, comme solvant, une fraction d'hexadécylamine (HDA) dans du TOPO [42]. Nous avons pu vérifier cet effet, comme le prouvent les mesures de photoluminescence présentées plus loin (cf. § 2.3.5).

Le solvant sert aussi d'agent de passivation de la surface lors de la réaction, puis pour le maintien des particules en solution. La surface externe des nanocristaux est en permanence recouverte de molécules du solvant (TOPO dans notre cas) que l'on appelle des ligands.

---

<sup>1</sup>Contrairement aux précurseurs organométalliques qui présentent une liaison carbone/métal, les précurseurs dit "inorganiques" sont sous forme de sels ou d'oxydes.

Ces ligands organiques sont essentiels car ils déterminent la solubilité des nanocristaux et la stabilité de leur dispersion colloïdale (cf. Section 1.2).

### 2.3.3 Protocole expérimental

Le protocole d'une synthèse type de nanocristaux de CdSe réalisée au laboratoire est présenté ci-dessous [43].

On prépare une suspension d'oxyde de cadmium (CdO) ( $m = 51.4$  mg) dans 1,15 mL de TOPO et 2,85 mL d'HDA que l'on chauffe à  $280^\circ\text{C}$  sous flux d'argon (Fig. 2.2). On ajoute ensuite  $230 \mu\text{L}$  de DDPA afin de complexer CdO.

Après avoir stabilisé la solution incolore obtenue à une température de  $250^\circ\text{C}$ , on injecte 2.5 mL d'une solution à 0,4 M de poudre de Se dissous dans du TOP. Cette injection doit être la plus rapide possible et l'homogénéisation par agitation, la plus efficace pour optimiser la germination.

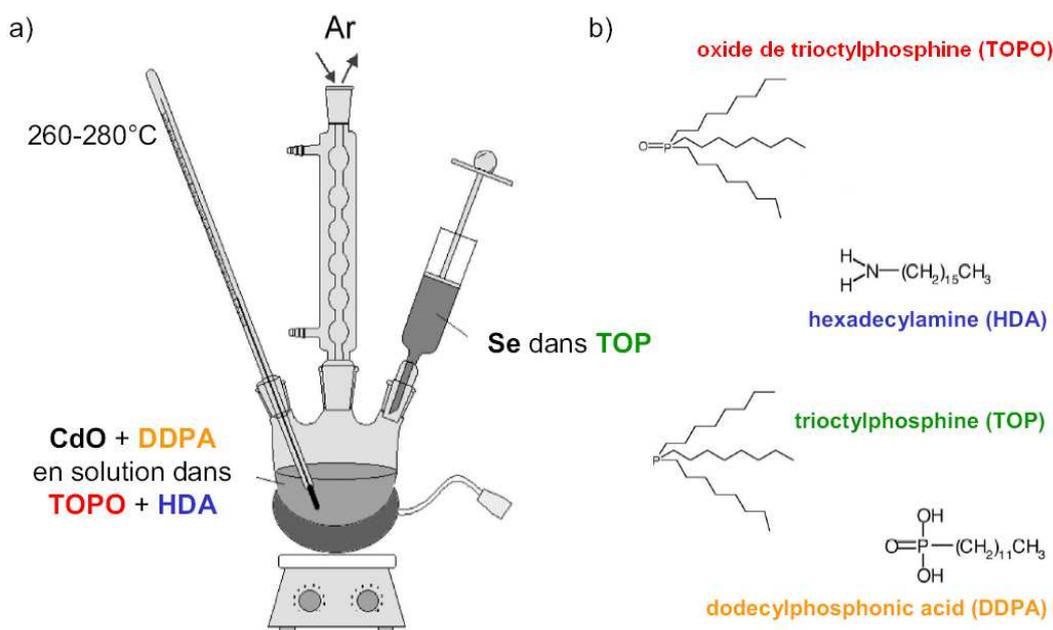


FIG. 2.2 – a) Principe de la synthèse de nanocristaux par précurseurs inorganiques. b) Représentation chimique des molécules utilisées au cours de la synthèse.

La croissance des particules s'effectue en quelques minutes. Afin d'en contrôler le déroulement, des prélèvements d'échantillons d'environ  $50 \mu\text{L}$  dilués immédiatement dans  $150 \mu\text{L}$  de méthanol sont effectués à des intervalles de temps donnés. La dilution agit comme une trempe thermique afin d'arrêter la réaction, elle permet aussi de laver les nanocristaux de l'excédent de molécules de TOPO et d'HDA qui ne sont pas liées à la surface. En effet, le TOPO et l'HDA sont solubles dans le méthanol, solvant très polaire, alors que les nanocristaux ne sont solubles que dans des solvants apolaires. Cette étape empêche les solvants (TOPO et HDA) de cristalliser, ces composés étant solides à température ambiante.

On récupère ensuite les précipités de CdSe recouverts de TOPO et d'HDA que l'on dissout dans de l'heptane ou du toluène pour les caractériser. Il est aussi possible de caractériser optiquement les échantillons *in situ*, pendant la croissance et donc à haute température (cf. Section 2.2).

### 2.3.4 Maîtrise de la taille des particules

La taille des nanocristaux conditionne pour l'essentiel la longueur d'onde à laquelle ces particules émettent de la lumière. Il est donc très intéressant de pouvoir maîtriser la croissance de façon à obtenir des nanocristaux émettant à une longueur d'onde donnée. Grâce aux techniques de caractérisation *in situ* (cf. Section 2.2), il est bien sûr possible d'arrêter la réaction à tout moment de la croissance par trempe de température du milieu réactif, lorsque les particules ont atteint le diamètre voulu. Cette méthode est cependant peu précise et donne un rendement de réaction souvent médiocre, beaucoup de réactifs restant inutilisés. Par ailleurs, la cinétique de la réaction est aussi importante, car elle conditionne la qualité cristalline des particules. Le but est donc de trouver les paramètres adéquats pour que la croissance se déroule lentement jusqu'à l'obtention de la taille désirée.

Pour la synthèse par décomposition de précurseurs organométalliques, principalement trois paramètres permettent d'ajuster la taille des particules et la vitesse de la réaction : la température, la concentration de Cd dans le bain initial de TOPO et le rapport entre les proportions de Cd et Se. En plus de ces derniers, la concentration du complexant du Cd, c'est-à-dire le DDPA dans notre cas, intervient comme quatrième paramètre dans la synthèse par précurseurs inorganiques.

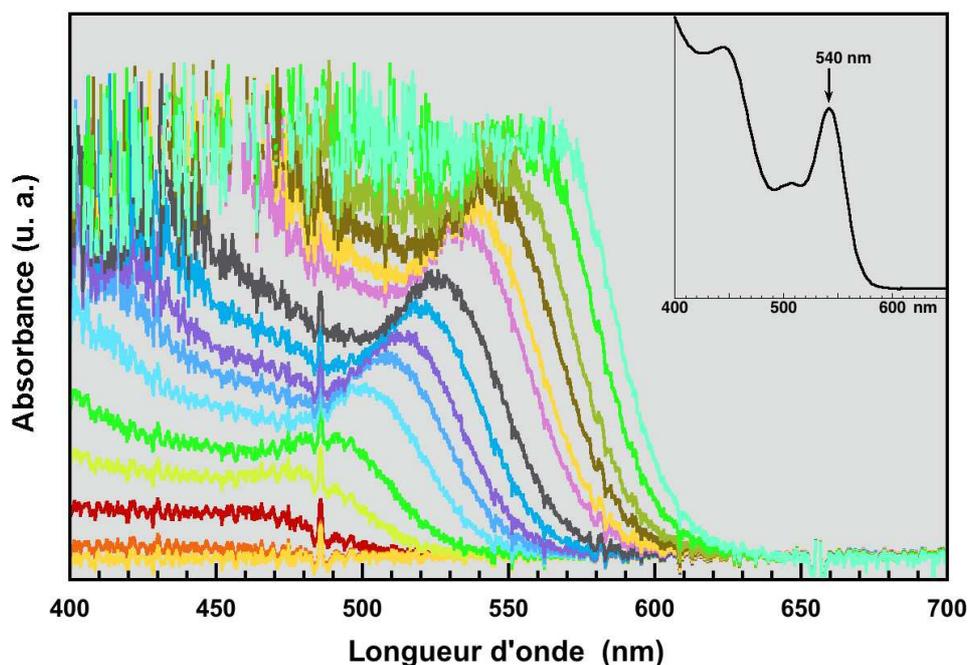


FIG. 2.3 – Évolution du spectre d'absorption pendant la synthèse de nanocristaux CdSe à 250°C, mesurée à l'aide d'une fibre optique directement dans le milieu réactionnel. Les 16 spectres présentés sont une sélection parmi les 300 spectres réalisés à une cadence d'un spectre toutes les 2 s, depuis l'injection des réactifs. Le temps de réaction augmente, du spectre du bas (18 s) à celui du haut (600 s). L'insert représente un spectre à température ambiante du même échantillon.

La figure 2.3 montre le contrôle *in situ*, par spectrométrie d'absorption, de la croissance de nanocristaux CdSe. L'évolution lente des spectres s'étale sur 10 min, jusqu'à l'obtention, à la fin de la réaction, de la taille voulue. Un pic à caractère excitonique apparaît une minute

après l'injection, ce qui prouve une dispersion de taille étroite tout au long de la croissance. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe suivant. Notons que les spectres présentés sur la figure 2.3 sont mesurés à 250°C, le pic excitonique apparaît donc plus large que celui mesuré à température ambiante. De plus, ces spectres présentent un déplacement constant d'environ 22 nm vers le rouge, par rapport aux spectres respectifs effectués à température ambiante.

La figure 2.4 permet de visualiser directement l'évolution de la taille des nanocristaux en fonction du temps de réaction pour une synthèse "type". La courbe se divise en deux parties : une phase de croissance relativement rapide qui dure 5 min pendant laquelle la majorité des réactifs est consommée, suivie d'une croissance plus lente où la courbe tend vers la taille attendue (droite en pointillé). La phase de maturation d'Ostwald intervient au-delà du temps représenté sur cette courbe.

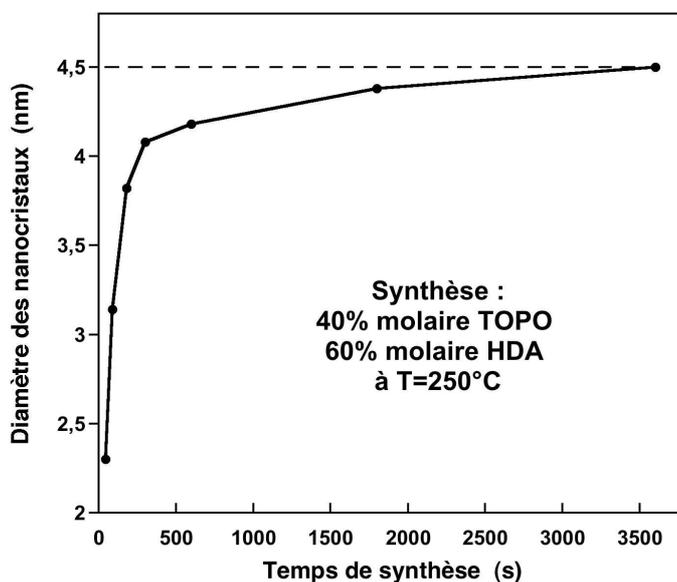


FIG. 2.4 – Évolution de la taille de nanocristaux CdSe pendant la synthèse, déduite à partir de mesures de PL effectuées à température ambiante. La droite en pointillé visualise la taille attendue pour les particules

En ce qui concerne la gamme des tailles pouvant être obtenues, l'utilisation du couple CdO/DDPA permet d'atteindre des nanocristaux de plus petits diamètres [44] que par la synthèse organométallique : de 1,5 à 4,5 nm environ. Pour synthétiser des nanocristaux de plus grande taille, tout en gardant une bonne qualité cristalline, on utilise un autre précurseur inorganique pour le Cd : le stéarate de cadmium. En suivant le protocole de synthèse décrit plus haut, on atteint des diamètres qui peuvent aller jusqu'à 6,5 nm.

Ce type de synthèse permet d'obtenir des tailles de particule avec une précision, mesurée sur des images de microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM<sup>2</sup>), de quelques pour-cent.

<sup>2</sup>De l'anglais, High Resolution Transmission Electron Microscopy.

### 2.3.5 Amélioration de la dispersion en taille des particules

Pour certaines applications, obtenir des colorants sélectifs en longueur d'onde est crucial. Par exemple, lorsqu'on veut suivre en même temps différentes macromolécules (protéines, ADN...), marquées avec des nanocristaux émettant à différentes longueurs d'onde : la séparation des spectres de PL est nécessaire pour distinguer chaque couleur associée à un type de molécule. Plus généralement, une dispersion étroite en taille reflète un ajustement adéquat des paramètres de synthèse.

Une dispersion en taille améliorée des nanocristaux en sortie de synthèse a été obtenue en ajoutant de l'HDA au solvant coordinant TOPO [43]. La figure 2.5 présente les spectres de PL à température ambiante de prélèvements effectués pendant les deux synthèses. On observe nettement que pour la synthèse utilisant le TOPO pur, la largeur à mi-hauteur ( $\Delta\lambda$ ) augmente avec le temps de synthèse, c'est-à-dire avec la taille des particules. À l'inverse, avec le mélange TOPO/HDA,  $\Delta\lambda$  reste à peu près constante pendant la synthèse. À la fin de la réaction,  $\Delta\lambda = 65$  nm pour le TOPO seul, à comparer avec seulement 27 nm pour le mélange.

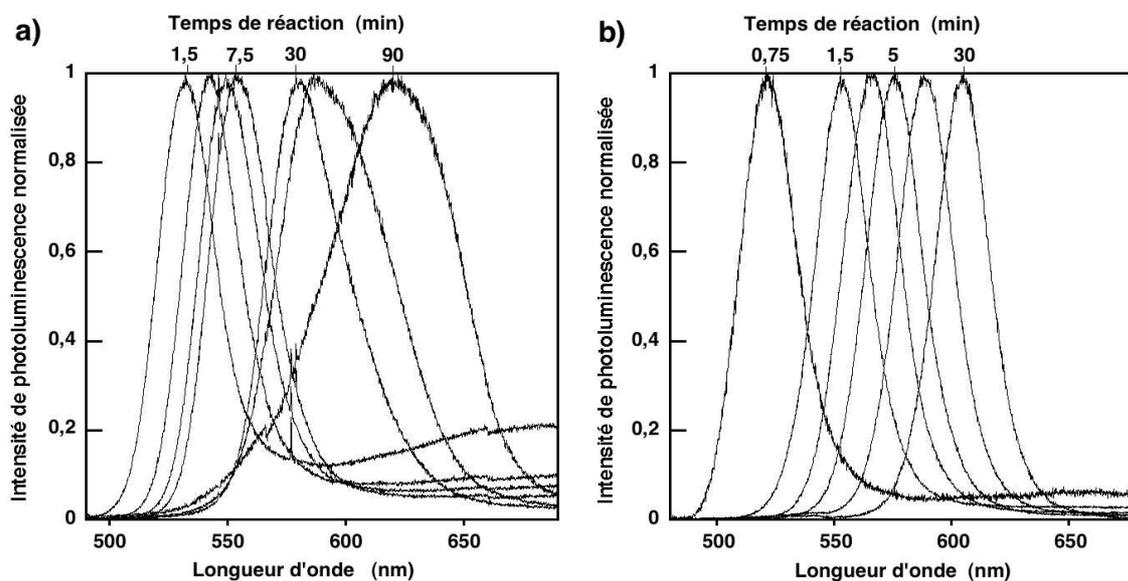


FIG. 2.5 – Évolution du spectre de photoluminescence pendant la synthèse de nanocristaux CdSe à 250°C dans a) un solvant TOPO seul b) un mélange de solvant TOPO/HDA en proportion 1 : 4 molaire [43].

L'ajout d'HDA permet aussi d'obtenir des nanocristaux plus luminescents, ce qui suggère soit une meilleure passivation de la surface par les ligands HDA, soit une diminution des défauts structuraux. En effet, on peut montrer que la présence d'HDA sur la surface des nanocristaux améliore la passivation (cf. § 3.6.2). Cependant, des mesures par RMN montrent que les cœurs de CdSe fabriqués dans ces conditions ne sont recouverts en fin de synthèse que de TOPO. La passivation par l'HDA n'est donc pas responsable de cette augmentation de luminescence, qui proviendrait plutôt de modifications inhérentes à la structure même du nanocristal. Lors de la croissance avec le TOPO seul, on obtient en effet une queue de luminescence "basse énergie" sur le spectre de PL (Fig. 2.5.a). Cette luminescence est une indication de la présence d'états dans le gap, probablement créés par des défauts structuraux [45]. Ceci est confirmé par des images de HRTEM effectuées sur

ces échantillons, où de nombreuses fautes d'empilement sont visibles (Fig. 2.6). L'intensité de cette luminescence " basse énergie " est nettement diminuée par l'ajout d'HDA pendant la synthèse (Fig. 2.5.b), ce qui confirme l'hypothèse d'une amélioration structurale des particules. L'augmentation de la luminescence des nanocristaux par l'ajout d'HDA provient donc d'une croissance cristalline de meilleure qualité.

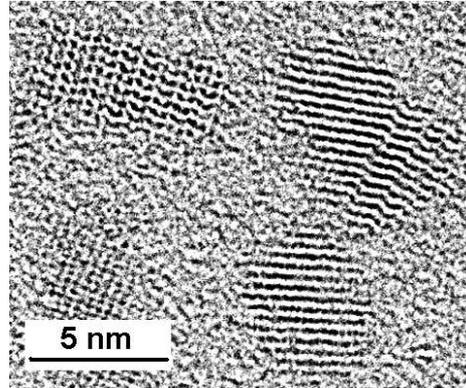


FIG. 2.6 – Image de microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM), de plusieurs nanocristaux CdSe obtenus après 2 h de réaction par une synthèse dans du TOPO seul. Plusieurs fautes d'empilement sont visibles. Ces images ont été réalisées par Frédéric Chandezon (DRFMC/CEA Grenoble).

La faible dispersion en taille des nanocristaux permet dans ce cas leur assemblage spontané en réseau tridimensionnel, comme le montre l'image de HRTEM présentée sur la figure 2.7.b. La dispersion en taille des particules mesurée sur ces images n'excède pas 4% (Fig. 2.7.a), [46], [47], en accord avec les meilleurs résultats de la littérature (compris entre 4 et 10%) [42].

La synthèse par précurseurs inorganiques permet d'obtenir des nanocristaux CdSe dans une large gamme de longueur d'onde, comprise entre 480 et 650 nm, avec des dispersions en taille très homogènes. En revanche, les nanocristaux CdSe possèdent généralement un rendement quantique de fluorescence (RQF) faible, de l'ordre de 5 à 10% [35]. En effet, la fonction d'onde excitonique s'étend jusqu'à la surface des particules où sont présents de nombreux défauts intrinsèques : les liaisons pendantes des atomes en surface. Ces défauts ouvrent des canaux de désexcitation non radiatifs qui diminuent considérablement le RQF [45]. Nous avons vu qu'en sortie de synthèse, les nanocristaux sont recouverts de ligands organiques (TOPO en majorité). Ces ligands suppriment une partie des liaisons pendantes, on parle de passivation de la surface. La passivation est cependant incomplète pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les molécules organiques ne se lient qu'avec le cadmium. Or, les liaisons pendantes du sélénium ont tendance à piéger les trous, ce qui empêche l'exciton de se recombiner radiativement. Ensuite, l'encombrement stérique des molécules organiques autour des nanocristaux intervient : un nombre limité de ligands peut être disposé à la surface. On peut mesurer par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), le taux de passivation des atomes en surface : il est seulement de l'ordre de 55% pour le TOPO [48].

Une façon plus efficace de passiver la surface consiste à recouvrir le nanocristal d'une à deux monocouches d'un semiconducteurs II-VI de plus grand gap que le cœur de CdSe [36]. Cette couche, appelée " coquille ", constitue une barrière de potentiel pour les électrons et les

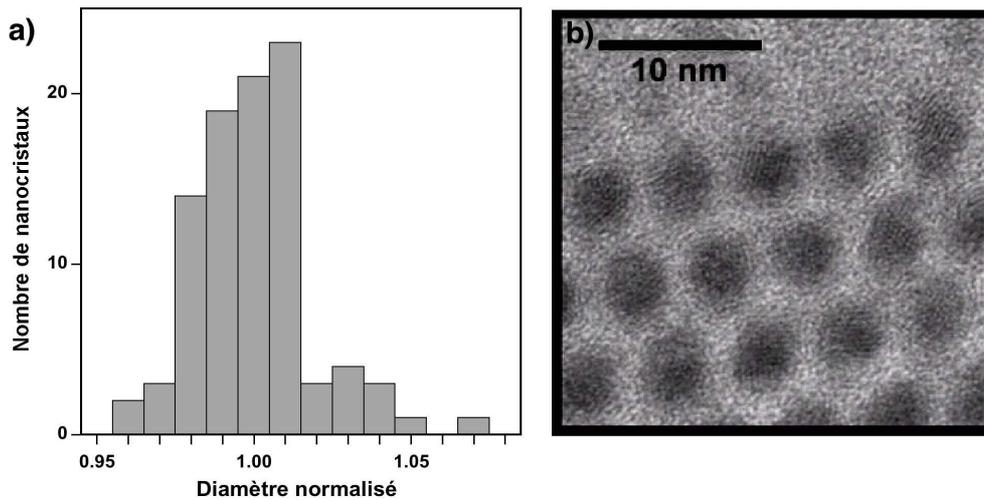


FIG. 2.7 – a) Histogramme des répartitions des diamètres mesurés sur un ensemble de 94 nanocristaux, le diamètre étant normalisé par la valeur moyenne. b) Image de HRTEM d'un réseau tridimensionnel de nanocristaux CdSe, obtenu par évaporation d'une solution colloïdale (toluène), sur un substrat de carbone amorphe.

trous entre le cœur et la surface extérieure de la coquille. La fonction d'onde excitonique est dans ce cas "confinée" dans le cœur, limitant l'influence du milieu extérieur sur les porteurs de charge. La coquille est elle-même passivée par les ligands organiques qui recouvraient le cristal de CdSe.

## 2.4 Synthèse de la coquille

Contrairement à la synthèse du cœur, les méthodes de synthèse de la coquille ont peu évolué [36], [3]. Un choix judicieux du matériau coquille peut pourtant améliorer de façon significative la luminescence des nanocristaux, ce que nous allons démontrer dans ce paragraphe.

Les paramètres à prendre en compte pour le choix des matériaux "coquille" sont :

- la position relative des bandes d'énergie des semiconducteurs composant la coquille par rapport à ceux du cœur (alignement des bandes),
- le désaccord du paramètre de maille entre les deux systèmes.

Le premier est responsable du confinement des porteurs de charges dans le cœur. Tout d'abord, le gap du matériau composant la coquille doit être supérieur à celui du cœur, avec un alignement des bandes de type I, pour que les porteurs restent confinés dans le cœur [49]. Ensuite, le confinement dépend de la longueur de pénétration de la fonction d'onde de l'électron et du trou dans la barrière, c'est-à-dire dans la coquille. On modélise notre système par un puits de potentiel de profondeur  $\Delta E$ , le porteur de charge possédant une fonction d'onde sinusoïdale dans le puits et évanescence dans la barrière. En première approximation, la longueur de pénétration ( $L$ ) dans la barrière est proportionnelle à  $(m \Delta E)^{-1/2}$ , où  $m$  est la masse effective de l'électron ou du trou dans la barrière et  $\Delta E$ , la différence entre les niveaux d'énergie du bas de la bande de conduction ( $\Delta E_c$ ) ou du haut de la bande de valence ( $\Delta E_v$ ) des matériaux cœur et coquille.  $L$  doit être la plus petite possible pour confiner au mieux les porteurs de charges.

Le deuxième paramètre est crucial pour la croissance épitaxiale de la coquille sur le cœur. Le désaccord du paramètre de maille doit être le plus faible possible afin que la relaxation des contraintes par l'apparition de défauts structuraux soit retardée. L'utilisation de couples relativement désaccordés (jusqu'à 10 % environ) est cependant possible, contrairement à ceux utilisés en Épitaxie par Jet Moléculaire (EJM) pour la croissance d'hétérostructures (inférieure au pour-cent [50]). En effet, de par leur grande surface libre, la relaxation des contraintes par la surface dans les nanocristaux est aisée, ce qui retarde l'apparition des défauts.

L'objectif est donc de trouver le bon matériau " coquille " afin d'optimiser la passivation et de minimiser les défauts structuraux.

#### 2.4.1 La double coquille ZnSe/ZnS

Parmi les matériaux possibles, le ZnS et le CdS sont largement utilisés [3], [6], alors que le ZnSe l'est beaucoup moins. En effet, ce dernier a vite été abandonné à la suite de la publication, en 1996, d'un article de *Bawendi et al.* annonçant des rendements quantiques de fluorescence (RQF) inférieurs à 0,4 % pour des nanocristaux CdSe(ZnSe) [51]. La raison avancée par les auteurs est la présence de défauts dans la coquille de ZnSe ainsi qu'à l'interface CdSe-ZnSe. Or, d'après les valeurs présentées dans le tableau 2.1, le matériau ZnSe possède un désaccord du paramètre de maille avec CdSe plus faible que ZnS (6,3 % pour ZnSe contre 10,6 % pour ZnS), ce qui devrait améliorer la qualité cristalline de la coquille. Par ailleurs, si on ne prend en compte que ce paramètre, alors CdS serait le meilleur choix puisque le désaccord du paramètre de maille avec CdSe est de 3,9 %, plus faible que pour ZnSe et ZnS.

Matériaux coquille	Valeur du Gap	Désaccord du paramètre de maille
ZnSe	2,72 eV	6,3 %
ZnS	3,80 eV	10,6 %
CdS	2,50 eV	3,9 %

TAB. 2.1 – Valeur du gap pour des systèmes de semiconducteurs II-VI et désaccord du paramètre de maille entre le matériau cœur CdSe et différents matériaux coquille [52].

Si on calcule en revanche dans l'approximation décrite plus haut et avec les données présentées sur la figure 2.8, la longueur de pénétration des électrons ( $L_e$ ) et celle des trous ( $L_t$ ) pour les systèmes CdSe(CdS) et CdSe(ZnSe), on s'aperçoit que le confinement est plus équilibré pour CdSe(ZnSe),  $L_e \approx 0,55$  nm et  $L_t \approx 0,50$  nm, que pour CdSe(CdS),  $L_e \approx 0,80$  nm et  $L_t \approx 0,35$  nm. Les structures possédant un anion commun donnent un  $\Delta E_C$  plus important (Fig. 2.8) que celles possédant un cation commun, ce qui compense la relative légèreté des électrons par rapport aux trous [53]. Un meilleur recouvrement est donc attendu pour les fonctions d'onde de l'électron et du trou dans le cas de la coquille ZnSe, ce qui doit mener à une plus grande force d'oscillateur.

Cependant, la figure 2.8 montre clairement que la coquille de ZnS confine mieux les porteurs de charges que ZnSe et CdS,  $L_e \approx 0,34$  nm et  $L_t \approx 0,38$  nm, puisque les valeurs de  $L_e$  et  $L_t$  sont plus faibles et aussi bien équilibrées que pour ZnSe. Ce serait le candidat idéal si le désaccord du paramètre de maille n'était pas si élevé.

La faible valeur du désaccord du paramètre de maille entre ZnSe et ZnS : 4,6 % (Tab. 2.1), nous a motivés pour préparer un système cœur(coquille) à trois composants, dans

lequel une coquille intérieure de ZnSe s'intercale entre le cœur CdSe et la coquille extérieure ZnS. Ce système devrait en principe combiner les différents avantages des deux systèmes CdSe(ZnSe) et CdSe(ZnS) [54]. Cette technique d'adaptation progressive des paramètres de maille a déjà été utilisée en EJM, par exemple pour faire croître du CdTe sur un substrat de silicium en utilisant une couche intermédiaire de GaAs [55].

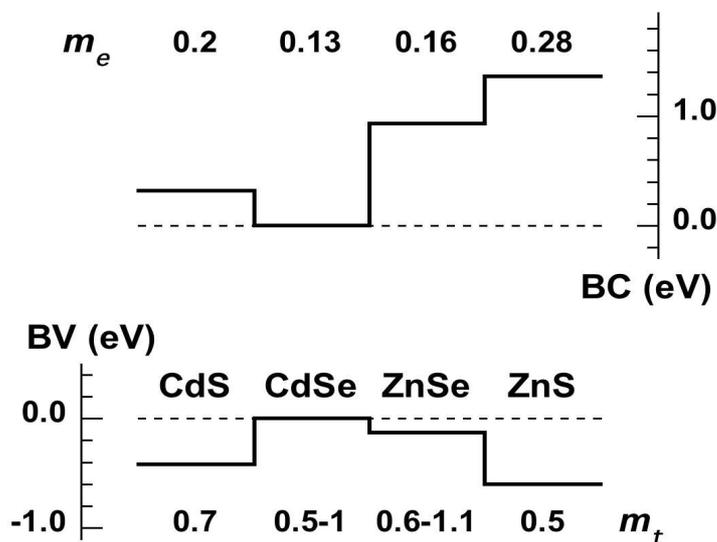


FIG. 2.8 – Positions relatives calculées [56], [53], [57] des niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction pour les matériaux massifs CdS, CdSe, ZnSe et ZnS. La masse effective des électrons  $m_e$  et des trous lourds  $m_t$  est donnée pour chaque matériau.

## 2.4.2 Protocole expérimental

La méthode de synthèse des coquilles est du même type que celle des cœurs, par précurseurs inorganiques. Afin de comparer les trois systèmes, CdSe(ZnSe), CdSe(ZnS) et CdSe(ZnSe/ZnS), nous les avons synthétisés avec la même méthode. Le diamètre moyen, mesuré par HRTEM, des nanocristaux cœur utilisés est 3,95 nm.

### Synthèse d'une coquille ZnSe

Comme pour la synthèse du cœur, nous avons remplacé les précurseurs organométalliques, hautement réactifs, par des précurseurs inorganiques, moins coûteux et moins dangereux. On utilise du stéarate de zinc,  $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Zn$ , comme source de Zn. Le protocole d'une synthèse type de coquille ZnSe réalisée au laboratoire est présenté ci-dessous.

Une solution contenant 20 mg de nanocristaux CdSe dissous dans 4 mL d'heptane est placée dans un ballon sous atmosphère d'argon. Après l'addition de 2,5 mL de TOPO et 1,5 mL d'HDA, le mélange est chauffé à 190°C jusqu'à complète évaporation de l'heptane. On disperse 316 mg de stéarate de zinc dans 2,5 mL de toluène, ce qui donne une solution à 0,2 M en Zn. On mélange dans une seringue, en proportion stœchiométrique, la solution préparée avec 2,5 mL de Se dans du TOP. A température ambiante la réaction entre ces deux composés est trop lente pour être prise en compte. On injecte ensuite lentement ( $10 \text{ mL h}^{-1}$ )

le contenu de la seringue dans le ballon. Il est important que cette injection soit lente afin d'éviter une germination de ZnSe et afin de favoriser la croissance par épitaxie de la coquille sur le cœur. Comme précédemment, la coquille est recouverte de ligands organiques. Des mesures par RMN montrent la présence de TOPO, comme pour les cœurs seuls, mais aussi de molécules d'HDA qui possèdent par la fonction amine une grande affinité pour les atomes de zinc. De la même manière que pour les cœurs, des prélèvements réguliers permettent d'étudier l'évolution de la réaction. Lorsque l'ajout du ZnSe est terminé, les nanocristaux sont recuits à 190°C pendant deux heures.

### Synthèse d'une coquille ZnS

La synthèse de la coquille ZnS se fait par la même méthode que celle utilisée pour ZnSe, bien qu'on ne puisse pas prendre du TOP pour dissoudre l'élément soufre car le composé TOP-S est trop stable et donc réagit trop faiblement avec le stéarate de zinc. On utilise le sulfure de bis(triméthylsilyl),  $(\text{TMS})_2\text{S}$ , qui se dissout bien dans le toluène. On garde les mêmes proportions de nanocristaux CdSe et de stéarate de zinc.

### Synthèse d'une double coquille ZnSe/ZnS

La synthèse de la double coquille ZnSe/ZnS se fait par la même méthode que celle utilisée pour les coquilles séparément. On prépare 2 mL d'un mélange stœchiométrique de TOP-Se et de stéarate de zinc que l'on injecte dans le ballon contenant les nanocristaux CdSe pendant 15 min, puis, 6 mL d'un mélange stœchiométrique de  $(\text{TMS})_2\text{S}$  et de stéarate de zinc que l'on injecte pendant 45 min.

#### 2.4.3 Comparaison du rendement quantique des trois systèmes

Afin de suivre l'évolution des trois types de synthèse, nous avons effectué des prélèvements durant la croissance des coquilles. Les mesures de PL à température ambiante ont été effectuées sur des échantillons de concentration identique en nanocristaux. L'intensité de PL des échantillons est donc comparable et proportionnelle au rendement quantique de fluorescence. L'intensité de PL du cœur est prise comme mesure unitaire d'intensité (u.PL). Les valeurs données à gauche de chaque spectre (Fig. 2.9, 2.10, 2.11), correspondent à l'épaisseur ( $e$ ) de la coquille déposée sur le cœur. Ces valeurs sont calculées à partir du volume de solution contenant les réactifs (Zn et Se) injectés dans le milieu réactionnel au moment des prélèvements. Ce calcul suppose que tous les réactifs injectés se sont déposés sur les nanocristaux de CdSe, ce que nous avons vérifié en mesurant par HRTEM, le diamètre des échantillons à la fin de la réaction : 6,0 nm, correspondant aux quantités de matière injectée.

#### CdSe(ZnSe)

La figure 2.9 montre l'évolution de la PL pendant la croissance d'une coquille ZnSe. Dès le dépôt d'une faible épaisseur de ZnSe ( $e = 0,35$  nm), l'intensité de PL est multipliée par 3,2. Puis, l'intensité augmente avec l'épaisseur de la coquille jusqu'à 5,6 fois l'intensité de PL du cœur, maximum atteint pour une épaisseur de 0,84 nm. Pour  $e = 1,0$  nm, l'intensité de PL retombe à 4,5 u.PL. La diminution de l'intensité de PL à partir d'une certaine valeur, montre qu'il existe un optimum au-delà duquel le rendement chute, ce qui pourrait être dû à l'apparition de canaux de désexcitation non radiatifs. Ces canaux peuvent être créés par l'apparition de défauts à l'intérieur de la coquille ou à l'interface cœur-coquille, comme la

formation de dislocations par relaxation des contraintes. Ces dislocations n'ont cependant jamais pu être visualisées par microscopie.

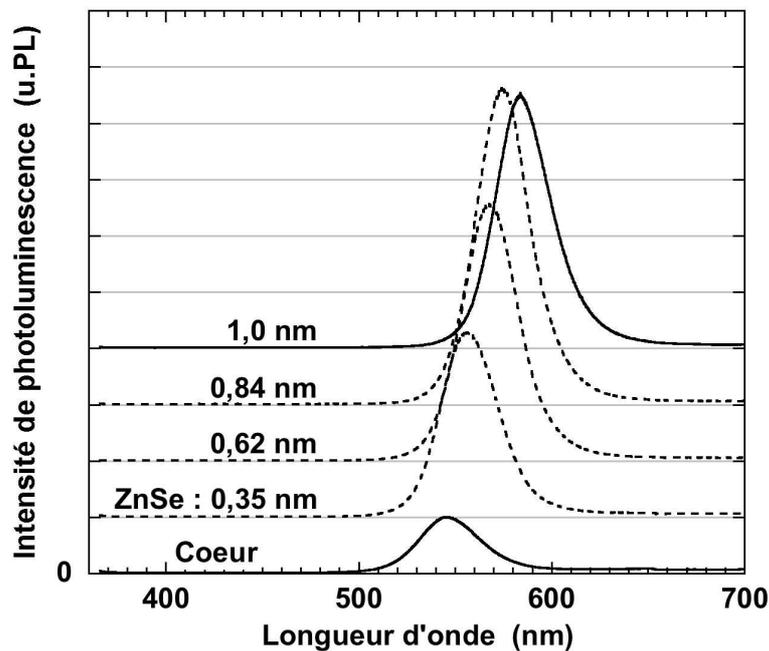


FIG. 2.9 – Spectres de photoluminescence de solutions de même concentration en nanocristaux, obtenus dans les mêmes conditions d'excitation, durant la croissance d'une coquille de ZnSe. Les valeurs indiquées à gauche des spectres représentent l'épaisseur de la coquille. Les spectres ont été décalés vers le haut, d'une unité d'intensité, pour plus de lisibilité.

### CdSe(ZnS)

La croissance d'une coquille de ZnS se déroule différemment. Sur la figure 2.10 on observe d'abord une diminution de l'intensité de PL aux premiers stades de la croissance, puis une augmentation pour des coquilles assez épaisses. Cependant, le maximum d'intensité est égal à 2,8 u.PL, ce qui est inférieur à la valeur obtenue pour ZnSe alors que le confinement est supposé être meilleur dans le cas de ZnS.

Le RQF inférieur obtenu avec ZnS peut être expliqué par l'important désaccord du paramètre de maille entre CdSe et ZnS qui entraînerait la création de nombreux défauts à l'interface cœur-coquille. Ceci concorde avec la diminution de l'intensité de PL pour de faibles épaisseurs. En effet, pour des épaisseurs inférieures à environ 0,50 nm, le confinement des porteurs de charge est faible et ne compense pas la présence de canaux non radiatifs induits par les défauts. L'accroissement de l'épaisseur de la coquille assure un meilleur confinement de l'exciton, ce qui entraîne à nouveau une augmentation du RQF.

Notons l'apparition d'un petit pic pendant la croissance, à plus basse longueur d'onde que la PL des nanocristaux. Ce pic peut être attribué à la PL de nanocristaux de ZnS qui se forment, malgré l'injection lente des précurseurs de Zn et S, dans le milieu réactionnel. Plusieurs groupes observent cette formation de façon plus ou moins marquée suivant les conditions expérimentales utilisées. Étant donné que ce phénomène ne s'observe pas pour la coquille de ZnSe, une explication possible serait le changement de réactivité des précurseurs. En effet, le  $(\text{TMS})_2\text{S}$  est utilisé au lieu du TOP-S, ce qui pourrait rendre la germination un

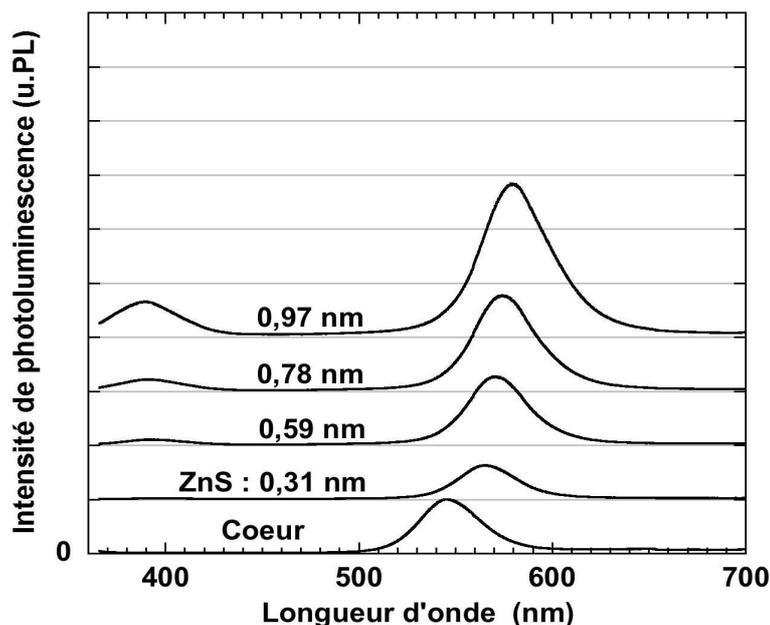


FIG. 2.10 – Spectres de photoluminescence de solutions de même concentration en nanocristaux, obtenus dans les mêmes conditions d'excitation, durant la croissance d'une coquille de ZnS. Les valeurs indiquées à gauche des spectres représentent l'épaisseur de la coquille. Les spectres ont été décalés vers le haut, d'une unité d'intensité, pour plus de lisibilité.

peu plus favorable que pour ZnSe. Par ailleurs, on a remarqué que la formation de germes de ZnS est favorisée lorsque la température du milieu réactionnel est trop basse. Il suffit de maintenir cette température à 220°C pour éliminer cette formation.

### CdSe(ZnSe/ZnS)

La croissance de la double coquille ZnSe/ZnS est présentée sur la figure 2.11. La première étape de croissance de ZnSe sur CdSe se passe exactement comme précédemment, puisque l'augmentation de l'intensité de PL est de 3,4 (similaire au 3,2 de la figure 2.9). La croissance de ZnS sur ZnSe commence par une légère diminution de l'intensité de PL, mais en rien comparable avec celle observée pour la croissance directe de ZnS sur CdSe. Puis, la poursuite de la croissance de ZnS amène à une intensité de PL plus importante qu'avec ZnS seul ou ZnSe seul, puisqu'elle est égale à 6,0 u.PL (contre 2,8 u.PL pour ZnS et 5,6 u.PL pour ZnSe).

Un autre avantage du système double coquille est qu'on obtient des  $\Delta\lambda$  plus faibles que pour ZnS seul. En effet,  $\Delta\lambda = 43$  nm pour ZnS seul alors que  $\Delta\lambda = 34$  nm pour le système double coquille.

Enfin, lors de la croissance, le maximum du spectre de PL se décale vers les grandes longueurs d'onde pour tous les systèmes considérés (Fig. 2.9, 2.10 et 2.11). Ce phénomène est couramment observé puisque l'ajout de la coquille réduit légèrement le confinement, l'exciton voit un volume plus grand et donc d'après le paragraphe 1.4.2, le gap diminue. Le décalage observé à la fin de la croissance est similaire pour les trois types de coquille, compris entre 34 nm pour la double coquille et 39 nm pour ZnSe seul. Cependant, la façon dont se décale la raie de PL est différente suivant la nature de la coquille. Lors de la croissance de la coquille ZnSe, la raie se décale progressivement de façon quasi constante. Ce décalage

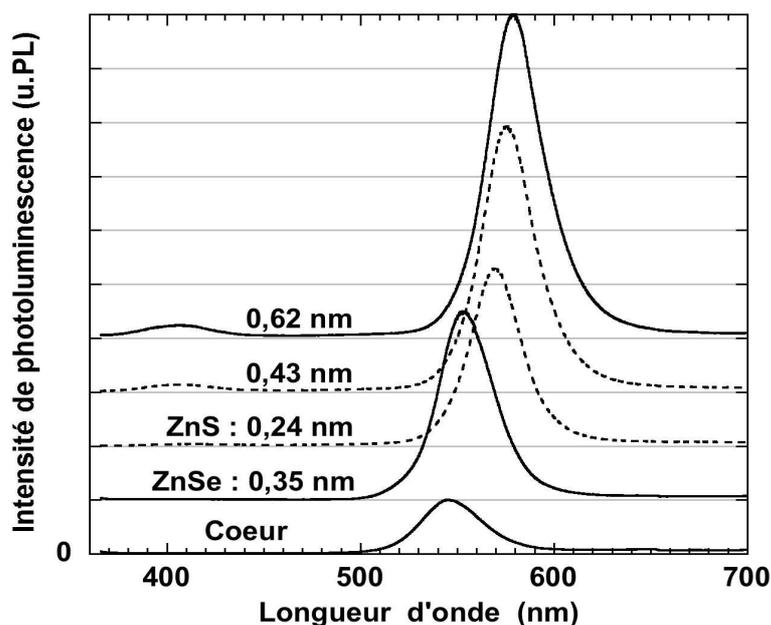


FIG. 2.11 – Spectres de photoluminescence de solutions de même concentration en nanocristaux, obtenus dans les mêmes conditions d'excitation, durant la croissance d'une double coquille de ZnSe/ZnS. Les valeurs indiquées à gauche des spectres représentent l'épaisseur de la coquille de ZnSe puis de ZnS. Les spectres ont été décalés vers le haut, d'une unité d'intensité, pour plus de lisibilité.

est égal à environ 9 nm par ajout d'une couche de 0,2 nm de ZnSe. En revanche, pour la croissance de ZnS, le décalage ne se fait pas de façon linéaire avec l'épaisseur de ZnS. On observe un fort décalage au début de la croissance : lors de l'ajout d'une couche de 0,31 nm de ZnS, la raie se décale de 20 nm. Après cette augmentation brutale, le décalage redevient constant, à une valeur de 5 nm par couche de 0,2 nm. Ce phénomène s'observe aussi pour la croissance de la double coquille, lorsqu'on fait croître du ZnS sur du ZnSe, ce qui montre qu'une diminution du désaccord du paramètre de maille entre ZnS et le matériau sur lequel on le dépose n'influe pas sur le décalage. Pour l'instant, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer ce fort décalage vers le rouge en début de croissance pour ZnS. Des calculs théoriques sur les contraintes exercées aux interfaces dans ce type de matériau pourraient être utiles à leur compréhension.

Ces mesures prouvent l'intérêt d'une fine couche de ZnSe comme adaptateur du désaccord du paramètre de maille entre CdSe et ZnS. La passivation du cœur est réalisée par la fine couche de ZnSe ; quant au confinement, il est efficace grâce à la couche plus épaisse de ZnS. Nous avons réussi à combiner les avantages des deux systèmes séparés. L'augmentation du rendement quantique de ce système double coquille, par rapport à une coquille simple, montre la bonne qualité structurale de l'ensemble et en particulier de l'interface ZnSe-ZnS. Une publication récente sur ces systèmes par *Talapin et al.* confirme ces résultats.

Nous n'avons pas réalisé sur ces systèmes des mesures de rendement quantique nous permettant de comparer ces échantillons à ceux de la littérature (cf. Chapitre 3). Il est important de souligner que dans le cadre de la série d'expériences décrites plus haut, nous n'avons pas cherché à optimiser la préparation des échantillons finals. Le but était plutôt

de se placer dans les mêmes conditions expérimentales afin de pouvoir les comparer. L'optimisation de la synthèse de la double coquille est en cours, avec des RQF attendus bien supérieurs à 50 %. En effet, l'optimisation de la synthèse CdSe(ZnSe) nous a déjà permis d'obtenir des systèmes dont le rendement est compris entre 60 et 85 % [43] (cf. § 3.6.2).

Par ailleurs, la coquille permet de mieux isoler le cœur du nanocristal de son environnement, donc de le rendre plus stable dans le temps et plus robuste face à une modification de la surface. Le paragraphe suivant montre comment, grâce à la coquille, un échange des ligands organiques en surface est possible, en conservant un bon rendement.

## 2.5 Fonctionnalisation des nanocristaux

Depuis l'avènement des méthodes de synthèse en phase liquide, les nanocristaux sont devenus "facilement" manipulables par la chimie organique. En sortie de synthèse les particules sont recouvertes de ligands organiques (TOPO) possédant de longues chaînes alkyles qui rendent les nanocristaux hydrophobes. Or, de multiples applications requièrent une solubilité différente et une interaction spécifique entre le nanocristal et d'autres molécules, comme par exemple l'utilisation de tels objets pour le marquage de molécules biologiques. Il est donc nécessaire de modifier la couche de ligands pour obtenir la fonctionnalité chimique adaptée à l'application envisagée : c'est la fonctionnalisation.

Le laboratoire de "Chimie pour la Reconnaissance et l'Étude d'Assemblages Biologiques" du CEA s'intéresse à la fonctionnalisation des nanocristaux pour les applications dans le domaine de la biologie. Le "Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride" du CEA cherche à fabriquer des matériaux hybrides organiques/inorganiques pour des applications dans le domaine du photovoltaïque.

### 2.5.1 Marquage fluorescent pour la biologie

Le marquage fluorescent d'objets biologiques par des fluorophores est une méthode d'analyse courante en biologie et en biotechnologie (biopuces, imagerie cellulaire, analyse d'échantillon ...). De manière standard, des fluorophores organiques sont utilisés. Ils présentent cependant certains inconvénients : principalement une faible tenue sous excitation lumineuse (photoblanchiment) et une bande d'absorption étroite, ce qui oblige à utiliser plusieurs sources d'excitation lors d'un marquage par divers fluorophores. Les nanocristaux présentent au contraire une bande d'absorption large, ce qui permet d'utiliser une seule source lumineuse pour exciter des nanocristaux émettant à différentes longueurs d'onde. Ils sont aussi très résistants au photoblanchiment sur des durées allant jusqu'à plusieurs heures alors que les fluorophores organiques ne durent que quelques minutes au mieux [58], [59]. De plus, le spectre de PL des nanocristaux est symétrique par rapport au maximum d'intensité et étroit ( $\Delta\lambda \approx 30$  nm), ce qui n'est pas le cas pour la majorité des colorants organiques (exemple de la rhodamine 6G et du sulfate de quinine sur la figure 3.13). La forme du spectre de PL des nanocristaux permet une meilleure différenciation des signaux collectés lors du marquage de plusieurs objets par divers fluorophores.

Le principal obstacle à leur utilisation en biologie est leur incompatibilité en sortie de synthèse avec le milieu biologique. Le but de cette étude est de résoudre ce problème tout en préservant les propriétés optiques des nanocristaux.

### Dispersion en milieu aqueux

Les applications liées à l'introduction de nanocristaux dans un milieu biologique requièrent leur dissolution en milieu aqueux. Pour cela, on remplace les ligands TOPO par des ligands bifonctionnels, composés de trois parties X-Y-Z [60]. X est la fonction d'ancrage qui permet la liaison du ligand avec le nanocristal, Y est un bras espaceur (chaîne alkyle, éthoxy . . .) et Z une fonction chimique.

Nous avons essayé plusieurs types de ligands, tous possédant pour fonction d'ancrage un groupe thiol (-SH) couramment utilisé sur les nanocristaux CdSe(ZnS) [58], [60]. Les fonctions Z qui servent à solubiliser les nanocristaux en milieu aqueux sont les fonctions amine (-NH<sub>2</sub>) [60], sulfonique (-SO<sub>3</sub>H), phosphonique (-PO(OH)<sub>2</sub>), carboxylique (-COOH) [58] et hydroxyle (-OH) [59]. Notre choix s'est d'abord porté sur l'acide 1-mercaptoundécanoïque (MUA), HS-(CH)<sub>10</sub>-COOH, appartenant à une famille de ligands largement utilisés pour ces applications [58], [61]. Puis, nous avons comparé deux ligands similaires du point de vue de leurs fonctions mais dont le bras espaceur change : le 1-mercaptohexanol, HS-(CH)<sub>6</sub>-OH et un dérivé du diéthylèneglycol où l'un des groupements alcools est substitué par un groupe thiol, HS-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH.

#### 1 - Fonctionnalisation par une fonction carboxyle (MUA)

Nous avons étudié particulièrement l'effet de la croissance d'une coquille avant l'étape d'échange des ligands. Pour cela, des nanocristaux cœur CdSe de diamètre de 3,6 nm, ainsi que les mêmes cœurs recouverts d'une coquille ZnSe ont été fonctionnalisés.

L'échange s'effectue sur 20 mg de nanocristaux dispersés dans une solution contenant 200 mg de MUA dans 4 mL de 1,4-dioxane. Après 12 h d'agitation, le précipité est centrifugé, puis lavé deux fois à l'eau. Enfin, on redisperse les nanocristaux recouverts de MUA, après déprotonation de la fonction carboxyle par de l'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH), dans de l'eau déminéralisée [43].

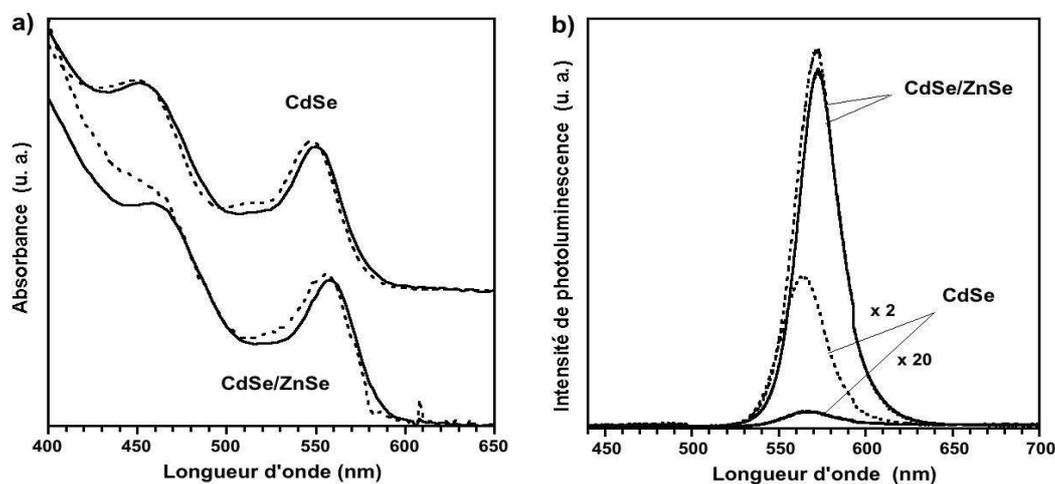


FIG. 2.12 – Spectres a) d'absorption et b) de photoluminescence de solutions de même concentration en nanocristaux CdSe et CdSe(ZnSe), obtenus dans les mêmes conditions d'excitation, avant (ligne en pointillé, dispersion dans du toluène) et après (ligne pleine, dispersion en solution aqueuse) la fonctionnalisation par le MUA. Les spectres de photoluminescence des nanocristaux CdSe ont été multipliés par 2 et 20 pour les distinguer.

La présence majoritaire de MUA autour du nanocristal est clairement identifiée par

spectroscopie infra-rouge [43]. Une faible fraction de TOPO est cependant visible, l'échange n'est donc pas complet. La figure 2.12.a montre que pour les nanocristaux cœur ainsi que pour les nanocristaux cœur(coquille), les spectres d'absorption ne sont pas modifiés par l'échange de ligands et la dispersion en solution aqueuse. En revanche, l'efficacité de PL des nanocristaux cœur est considérablement réduite en milieu aqueux (Fig. 2.12.b), alors que celle des nanocristaux cœur(coquille) est pratiquement inchangée. On attribue ce déclin de l'intensité de PL, pour les cœurs, à une passivation moins importante de la surface par les ligands MUA en comparaison des ligands TOPO. Le fait que le spectre de PL du système cœur(coquille) reste inchangé du point de vue de la position du pic, de la valeur de  $\Delta\lambda$  et de l'intensité, prouve que lorsque la coquille est présente, le cœur n'est pas très sensible au degré de passivation de la surface extérieure du nanocristal. La coquille de ZnSe a donc joué son rôle de barrière protectrice, passivant efficacement le cœur quel que soit l'environnement du nanocristal.

La dispersion de nanocristaux cœur(coquille) en milieu aqueux, en gardant de bonnes propriétés optiques, est donc possible grâce à la fonctionnalisation par des ligands MUA. Ces ligands présentent cependant deux inconvénients : les nanocristaux doivent être maintenus dans une solution légèrement basique pour déprotoner le MUA, et la fonction carboxylate a tendance à interagir de façon non-spécifique avec d'autres molécules biologiques, à cause de la charge négative présente à son extrémité (interactions électrostatiques).

Nous avons cherché d'autres ligands dans le but d'obtenir une sensibilité moindre au pH et une plus grande spécificité par d'autres types d'interactions chimiques en vue d'utiliser ces ligands dans un processus de greffage sur des molécules biologiques.

## 2 - Fonctionnalisation par une fonction hydroxyle

Parmi les fonctions non chargées permettant une dissolution en milieu aqueux, on trouve la fonction hydroxyle (-OH). La première tentative avec le mercapto-1-hexanol ne fût pas très concluante, car si l'échange de ligands par la même méthode que précédemment est efficace, la dissolution en milieu aqueux n'est pas satisfaisante. En effet, ces nanocristaux fonctionnalisés se dispersent dans des alcools mais pas dans l'eau.

Afin d'augmenter l'interaction avec le milieu polaire, les chimistes du "Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride" du CEA ont synthétisé un ligand qui possède des groupes éther le long de la chaîne alkyle : le 8-thio-3,6-dioxaoctanol (1) (Fig. 2.14.c). La synthèse de ce ligand est détaillée dans la référence [62]. L'échange se fait de la même façon que précédemment ; les nanocristaux obtenus peuvent être dispersés, sans qu'ils précipitent, dans de l'eau dont le pH est compris entre 5 et 9.

Des mesures d'absorption et de PL ont été effectuées avant et après la fonctionnalisation avec le ligand 1. La figure 2.13.a montre que le spectre d'absorption reste inchangé en ce qui concerne le pic excitonique. La forme du spectre de PL (Fig. 2.13.b) reste la même, en particulier la valeur de  $\Delta\lambda$  est identique. En revanche, le rendement quantique des nanocristaux diminue d'un facteur 200 environ, ce qui reste tout de même suffisant, comme nous le verrons par la suite, pour les expériences de marquages en biologie. Une des raisons qui peut expliquer cette diminution est la présence de molécules d'eau proche de la surface du nanocristal. En effet, après fonctionnalisation, des atomes d'oxygène qui attirent ces molécules se retrouvent à proximité de la surface par l'intermédiaire du ligand 1. Nous pensons pouvoir améliorer le RQF des nanocristaux fonctionnalisés en utilisant des nanocristaux doubles coquilles, ces derniers étant mieux isolés de leur environnement (cf. § 2.4.1).

De plus, les solutions sont stables sous forme colloïdale et gardent leurs propriétés optiques pendant plusieurs mois dans des solutions tampons, couramment utilisées par les

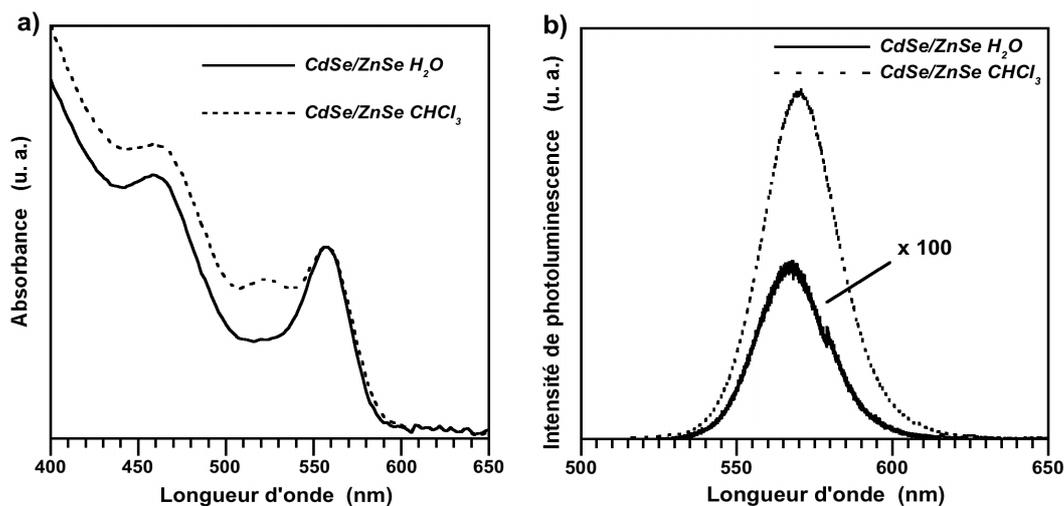


FIG. 2.13 – Spectres a) d'absorption et b) de photoluminescence de solutions de même concentration en nanocristaux CdSe(ZnSe), obtenus dans les mêmes conditions d'excitation, avant (ligne en pointillé, dispersion dans du chloroforme) et après (ligne pleine, dispersion en solution aqueuse) la fonctionnalisation le ligand 1.

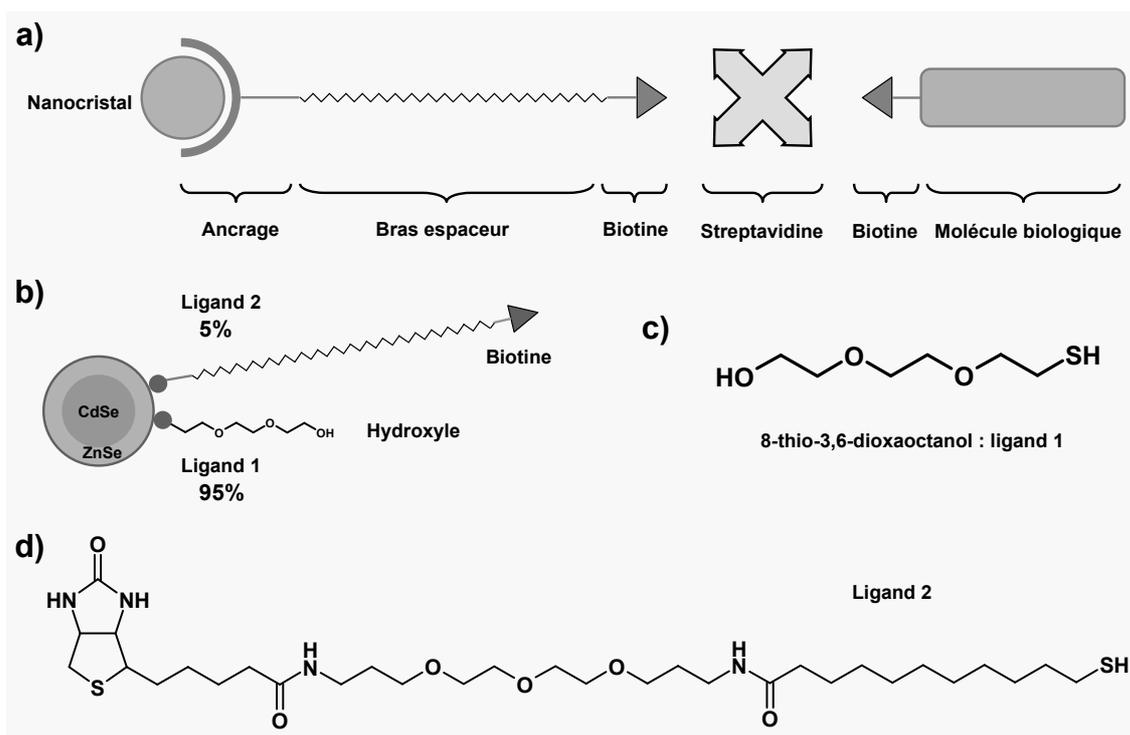


FIG. 2.14 – a) Greffage d'un nanocristal sur une molécule biologique par l'interaction forte et spécifique biotine/streptavidine. b) Représentation d'un nanocristal fonctionnalisé pour la solubilisation en milieu aqueux et pour le greffage. c) Représentation chimique du ligand 1. d) Représentation chimique du ligand 2.

biologistes.

Cette approche nous a permis d'obtenir des nanocristaux solubles dans l'eau, avec des dispersions stables dans le temps. La large gamme de pH obtenue est un avantage décisif par rapport à d'autres méthodes. Le groupe hydroxyle minimise les interactions électrostatiques avec d'autres molécules (interactions non spécifiques) mais ne permet pas de former un lien chimique avec une biomolécule (greffage).

### Greffage de nanocristaux sur des molécules biologiques

Le greffage des nanocristaux sur des molécules biologiques nécessite une reconnaissance entre cette dernière et le nanocristal fonctionnalisé. Pour cela, un ligand (2) composé d'une fonction d'ancrage thiol, d'une longue chaîne alkyle incluant des groupements éther et d'une extrémité biotinilée a été synthétisé [62] (Fig. 2.14.d). La molécule de biotine se lie avec les molécules biologiques par l'intermédiaire d'une interaction forte et spécifique avec la streptavidine (formation d'un complexe) (Fig. 2.14.a). Ce type d'interaction est couramment utilisée par les biologistes [59], [61], [63].

La fonctionnalisation par le ligand 2 pour le greffage ne permet pas la dispersion des nanocristaux dans l'eau. Il faut combiner cette approche avec la méthode de solubilisation précédente. Nous avons fonctionnalisé des nanocristaux CdSe(ZnSe) synthétisés par la méthode décrite précédemment, avec 5% molaire de ligand 2 et 95% de ligand 1 [62]. Ainsi, la solubilité dans l'eau n'est pas affectée. Le ligand 1 forme une couche compacte autour du nanocristal, de laquelle émerge la biotine en raison de son bras espaceur nettement plus long que celui du ligand 1 (Fig. 2.14.b). Des mesures d'absorption et de PL réalisées sur ces nanocristaux fonctionnalisés montrent qu'ils gardent les mêmes propriétés optiques qu'avec le ligand 1 seul (Fig. 2.13).

Les premiers marquages de cellules biologiques ont été réalisés avec ces nanocristaux au laboratoire "Canaux Ioniques et Signalisation" du CEA. Un échantillon témoin est marqué par un fluorophore organique, l'Alexa-488. Le protocole est décrit par la référence [62]. La figure 2.15 présente des images obtenues au microscope de fluorescence sur des cultures de cellules nerveuses marquées par des nanocristaux fonctionnalisés, comme expliqué ci-dessus et par l'Alexa-488. La comparaison de ces deux images montre un marquage identique, ce qui prouve l'interaction spécifique des nanocristaux avec les cellules nerveuses.

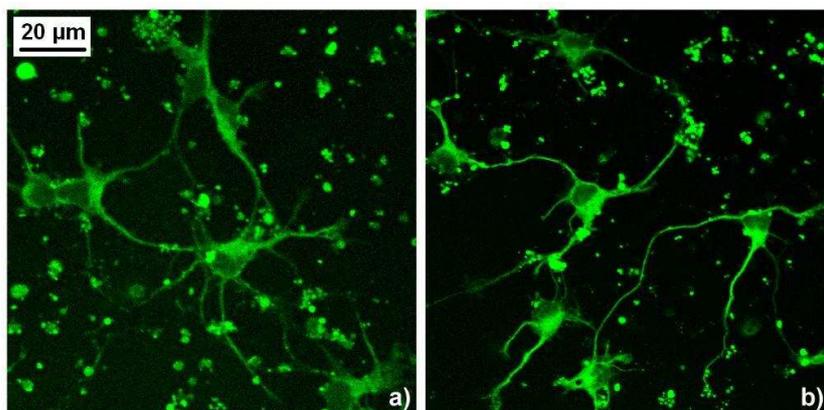


FIG. 2.15 – Images obtenues au microscope de fluorescence sur des cultures de cellules nerveuses marquées a) par des nanocristaux fonctionnalisés biotine et b) par l'Alexa-488.

Le greffage de nanocristaux sur des biomolécules est très prometteur. Ils peuvent être employés comme sonde passive, révélant une structure cellulaire. C'est le cas du marquage fluorescent dont les exemples se sont multipliés ces dernières années, tant pour le marquage *in vitro* [58], [64], [65], [63], [66] que *in vivo* [67]. D'autres applications sont également envisagées en les utilisant comme sonde active, par exemple pour déclencher un signal nerveux par excitation lumineuse de nanocristaux fixés en surface de neurones [61].

### 2.5.2 Matériaux hybrides pour le photovoltaïque

L'électronique souple est un domaine qui a beaucoup évolué depuis le premier dispositif réalisé en 1988 par *Assadi et al.*, utilisant un polymère conjugué pour la fabrication d'un transistor à effet de champ [68]. L'introduction de nanocristaux de semiconducteurs dans de tels dispositifs s'est développée conjointement avec les progrès effectués dans le domaine de la synthèse. Ces particules sont dispersées au sein de polymères conjugués, où ils jouent le rôle d'accepteur et de transporteur d'électrons. Cette approche est beaucoup utilisée pour les applications liées aux cellules photovoltaïques [69]. Ce type de matériaux composites organique/inorganique permet de combiner des propriétés mécaniques intéressantes liées au polymère et de bonnes propriétés électroniques du fait du mélange nanocristaux/polymère conducteur.

L'efficacité de ces dispositifs dépend beaucoup de la qualité de l'interface nanocristal-polymère<sup>3</sup>. De plus, les propriétés de tels matériaux composites comme la mobilité des porteurs de charge ou l'électroluminescence, sont très dépendantes de la structure supra-moléculaire du polymère et de la répartition des nanocristaux dans cette matrice, autant de paramètres difficiles à contrôler. Afin d'améliorer la qualité de l'interface et la morphologie des films de tels composites, nous avons cherché à créer un lien plus fort entre le nanocristal et le matériau organique.

#### La fonction d'ancrage carbodithioate

Il apparaît clairement que la qualité du lien entre le nanocristal et le matériau organique dépend de la nature du ligand bifonctionnel que l'on va utiliser, et en particulier de la stabilité de l'accroche sur le nanocristal. Or, il existe peu d'exemples dans la littérature concernant la conception de nouvelles fonctions d'ancrage. La fonction thiol (-SH) est, comme nous l'avons vu précédemment, généralement utilisée en raison de sa grande disponibilité commerciale, combinée avec l'existence de nombreuses fonctions Z et bras espaceurs Y qui lui sont associés. Les thiols présentent cependant certains désavantages, comme une importante instabilité photochimique. En effet, des études ont montré que les thiols à la surface de nanocristaux s'oxydent sous éclairage UV en formant un pont disulfure, ce qui entraîne la libération des ligands et donc une précipitation des particules [70]. Ceci peut être attribué à la liaison relativement faible entre l'atome de soufre et le nanocristal. Afin de renforcer ce lien, des ligands comprenant une fonction carbodithioate (-C(S)S<sup>-</sup>) ont été synthétisés [71], comme par exemple l'acide 4-formyldithiobenzoïque (ligand 3) (Fig. 2.16.b). La liaison se fait par deux atomes de soufre qui, grâce à la formation d'une liaison chélate bidentate, possèdent une très grande affinité pour les métaux.

L'échange de ce ligand avec le TOPO se fait par le même procédé qu'avec les ligands possédant une fonction thiol, tout en étant plus facile. En effet, un excès de 5 à 10% de

---

<sup>3</sup>Les nanocristaux possédant un rapport surface/volume élevé, la surface de contact entre les deux composés est importante.

ce ligand, par rapport au nombre d'unités CdSe, ZnSe ou ZnSe à complexer, est nécessaire à l'échange avec le TOPO, alors qu'il est de 50% pour les thiols. De plus, la réaction se fait à température ambiante en 1 à 3 h et elle est totale, alors qu'il faut chauffer le mélange réactionnel à 30°C pendant 3 jours pour obtenir un échange seulement partiel avec les thiols. Des mesures de RMN du proton présentées dans la référence [71] montrent le caractère complet de l'échange avec les carbodithioates. Enfin, les nanocristaux recouverts par ce type de ligands sont beaucoup plus résistants à la dégradation photochimique. Des mesures de PL ont été réalisées sur des nanocristaux recouverts de TOPO, de dodécane-thiol ( $C_{12}H_{25}-SH$ ) et d'acide tridécanedithioïque ( $C_{12}H_{25}-C(S)SH$ ) dont la synthèse est explicitée dans la référence [71]. Ces trois échantillons ont été soumis à la même densité d'excitation, de façon continue, à une longueur d'onde de 365 nm, pendant 67 h. Au bout de 30 h, les nanocristaux recouverts de thiols se dégradent et précipitent, alors que 67 h d'éclairement ne suffisent pas à dégrader les particules recouvertes de carbodithioate [71]. L'ensemble de ces résultats montre l'existence d'un lien fort entre le nanocristal et les ligands du type carbodithioate. Ce type de fonction d'ancrage, très stable, peut être utilisé dans de nombreuses applications comme pour le greffage sur les nanocristaux de matériaux organiques pour le photovoltaïque.

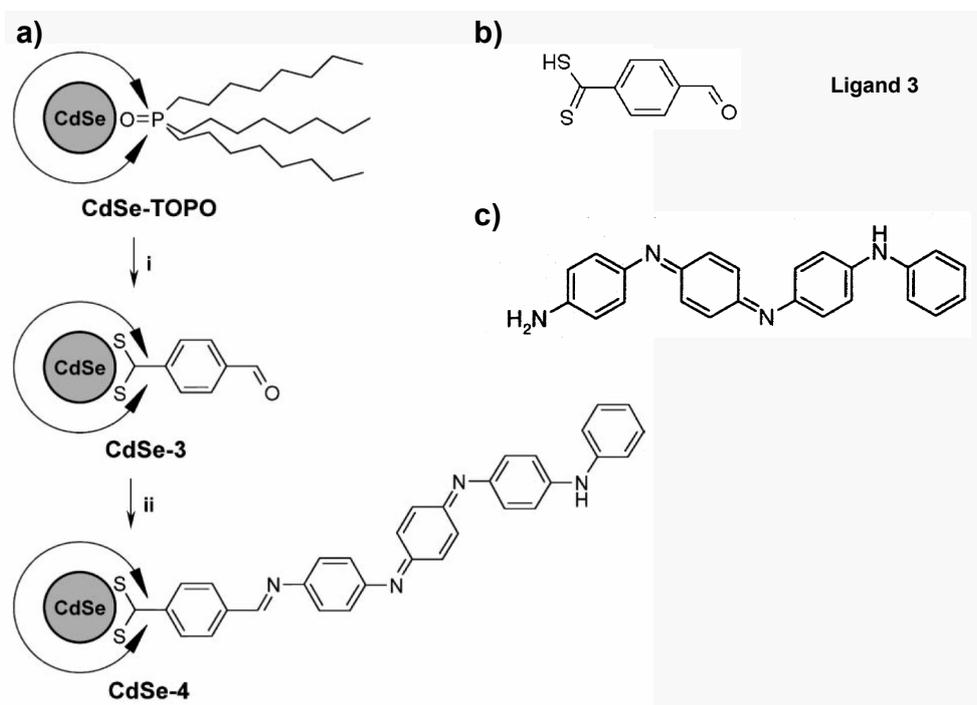


FIG. 2.16 – a) Réactions d'échange de ligand (i) et de greffage du matériau organique (ii). Représentation de la structure chimique de b) l'acide 4-formyldithiobenzoïque (3) et c) du tétramère d'aniline.

### Le greffage du tétramère d'aniline

L'objectif d'une cellule photovoltaïque est de fournir du courant électrique à partir d'énergie lumineuse. Pour cela, il faut séparer l'électron et le trou générés par excitation lumineuse dans le matériau actif et les transporter jusqu'aux électrodes [72].

La poly(aniline) est un polymère conjugué aux propriétés intéressantes pour les applications liées au photovoltaïque [73]. Afin de garder la structure de ce polymère tout en commençant par un objet plus simple à étudier, son oligomère, le tétramère d'aniline (Fig. 2.16.c) a été choisi comme "modèle". Afin d'améliorer le transfert de charge entre le nanocrystal et le matériau organique, il convient de remplacer le TOPO qui constitue une barrière isolante (chaînes alkyles) par un ligand possédant un bras espaceur conducteur, comme par exemple un cycle aromatique. La fonction d'ancrage X est un carbodithioate et la fonction Z est choisie pour se lier facilement au tétramère [74]. Le ligand synthétisé est l'acide 4-formyldithiobenzoïque (3) (Fig. 2.16.b). Des nanocristaux cœur sont utilisés puisque la coquille constituerait une barrière de potentiel diminuant la séparation des porteurs de charges, souhaitée pour ces applications. Les différentes étapes de la réaction sont présentées figure 2.16.c. Le molécule finale greffée au nanocrystal sera notée 4. Les synthèses et le greffage sont détaillés dans la référence [74].

Des mesures de PL sur des nanocristaux recouverts de TOPO, du ligand 3 et de la molécule finale 4, avec pour comparaison un spectre du tétramère d'aniline, ont été réalisées. Sur la figure 2.17 on observe que l'échange par le ligand 3 se traduit par une extinction totale de la luminescence, ce qui peut être interprété par un transfert de charges du nanocrystal vers le cycle aromatique du ligand 3, ce que nous recherchions. L'ajout du tétramère d'aniline à ce système se traduit par un signal de luminescence faible. Si on compare le tétramère à la molécule 4, on note qu'elles sont très similaires du point de vue de leur structure chimique. On s'attend donc à ce que leurs spectres de PL soient semblables. On peut ainsi interpréter la faible luminescence du système CdSe-4, comme étant la PL de la molécule 4. Le fait que la mise en contact du nanocrystal et de la molécule 4 réduise de façon drastique la luminescence du tétramère et du nanocrystal, peut être l'indice d'une séparation efficace des charges du matériau organique vers le nanocrystal et inversement. Une étude plus poussée de ce système par différentes méthodes (cyclovoltamétrie, spectroélectrochimie-UV/visible) confirme les aspects prometteurs de ces composés hybrides [74].

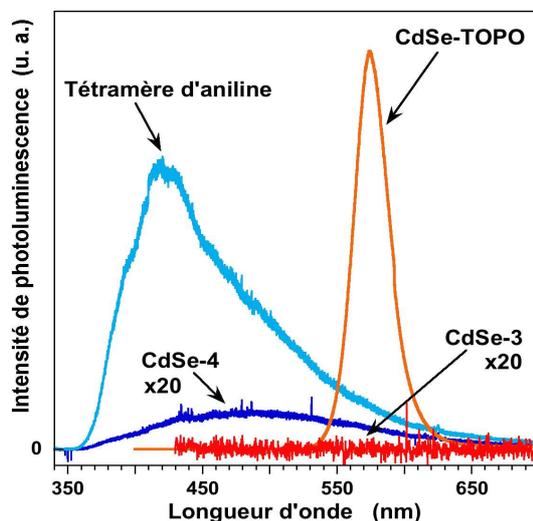


FIG. 2.17 – Spectres de photoluminescence de nanocristaux recouverts de TOPO (*CdSe-TOPO*), du ligand 3 (*CdSe-3*) et de la molécule 4 (*CdSe-4*), avec pour comparaison un spectre du tétramère d'aniline seul.

A ce jour, les rendements des dispositifs photovoltaïques utilisant les matériaux hybrides organiques/inorganiques sont faibles : de l'ordre de 1 à 3% [69], à comparer aux cellules inorganiques en silicium qui possèdent des rendements de 10 à 15%. Ce type de matériaux hybrides, où les nanocristaux sont très fortement liés à des polymères conducteurs est une approche originale qui permettrait de maîtriser la microstructure des composites et donc d'améliorer l'efficacité des dispositifs.

## 2.6 Conclusion

En conclusion, un effort considérable a été fourni par les différents laboratoires impliqués, pour optimiser la fabrication des nanocristaux cœur(coquille). La synthèse du cœur CdSe est à présent maîtrisée, ce qui nous permet d'obtenir des nanocristaux possédant de bonnes propriétés optiques sur une large gamme de longueurs d'onde. Une approche originale de synthèse de la coquille a par ailleurs été développée, en utilisant ZnSe comme couche intermédiaire entre CdSe et ZnS. Les progrès réalisés au niveau de la synthèse des nanocristaux permettent d'envisager des applications diverses pour de tels nano-objets, tant dans le domaine de la biologie que celui de l'optoélectronique. Comme nous l'avons présenté, les premiers pas dans ces deux domaines sont très concluants. L'optimisation des systèmes cœur(double coquille) est en cours, afin d'augmenter leur rendement quantique de fluorescence. Il serait par ailleurs intéressant d'effectuer des mesures de spectroscopie Raman sur ces échantillons, pour comparer d'un point de vue structural la qualité des différentes interfaces sur les trois systèmes cœur(coquille) présentés. En effet, des résultats intéressants sur le caractère épitaxial de la couche de ZnS et sur la qualité des interfaces ont été obtenus récemment, grâce à cette technique [75].

Enfin, l'utilisation de ces systèmes, couplés à un ligand possédant une fonction dithioate pourrait nettement améliorer le greffage des nanocristaux sur des molécules biologiques, en terme de stabilité dans le temps et du point de vue du rendement quantique de ces ensembles. En ce qui concerne les applications pour le photovoltaïque, la synthèse de ligands électroactifs permettant de créer un réseau tridimensionnel de nanocristaux et de matériaux organiques est en cours, ainsi que l'utilisation de tels matériaux hybrides dans de véritables dispositifs.

## Chapitre 3

# Rendement quantique de fluorescence des nanocristaux en solution

### 3.1 Introduction

De nombreuses applications utilisant les nanocristaux de semiconducteurs sont basées sur leur capacité à émettre de la lumière. Un bon exemple est leur utilisation en biologie comme marqueurs fluorescents pour remplacer les colorants organiques (cf. § 2.5.1), d'où la dénomination de "colorant inorganique" pour désigner les nanocristaux.

Pour quantifier leur efficacité à émettre de la lumière, on utilise le rapport entre le nombre de photons émis par le matériau et le nombre de photons absorbés, appelé rendement quantique de fluorescence (RQF). Dans le cas des colorants organiques ou inorganiques, on comprend que le RQF constitue un paramètre essentiel pour les fabricants et pour les utilisateurs de ces produits. C'est pour cela qu'une mesure systématique et fiable du rendement quantique de fluorescence intéresse de nombreux domaines, en particulier la chimie et la biologie.

Les nanocristaux étant synthétisés sous forme colloïdale, il est pratique d'effectuer cette mesure en solution. De plus, la majorité des applications concernant des ensembles de particules, le paramètre pertinent est le RQF global, mesuré sur un grand nombre de particules. Des études plus fondamentales permettent cependant d'obtenir le RQF d'une seule particule [76]. On s'affranchit ainsi de l'effet de moyenne sur des ensembles et du phénomène de clignotement qui n'est pas l'objet de cette étude et qui sera détaillé dans le prochain chapitre (cf. Chapitre 4).

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord la réalisation d'un nouveau montage expérimental, semi-automatisé, permettant de mesurer le RQF de colorants en solution ainsi qu'une méthode adaptée pour l'analyse des résultats. Nous interprétons ensuite quelques uns des résultats obtenus avec ce montage sur divers nanocristaux. Ce dispositif original a fait l'objet d'un dépôt de brevet [77].

### 3.2 Etat de l'art

Les premières mesures de rendement quantique de fluorescence furent réalisées sur des colorants organiques au milieu du XX<sup>e</sup> siècle. Il s'agissait d'établir le RQF de colorants organiques pour leur utilisation en tant que milieu actif dans la fabrication de lasers. Plusieurs méthodes de mesure absolue du rendement quantique de fluorescence ont été mises en œuvre : la méthode calorimétrique [78], la méthode photo-acoustique [79], celle utilisant une sphère intégratrice [80] et la méthode de Vavilov [80] sont les plus connues. Ces méthodes sont lourdes à mettre en œuvre et relèvent donc du domaine des laboratoires de métrologie. Par ailleurs, ces mesures nécessitent souvent des solutions concentrées, ce qui est difficile à obtenir dans le cas de produits dont on ne dispose que d'une petites quantités, comme par exemple les nanocristaux de semiconducteurs.

Pour ces raisons, la mesure du RQF en solution se fait plus couramment de façon relative, en utilisant les standards ou colorants de référence cités plus haut. Il existe pour cela deux méthodes [78]. L'une dite "à forte densité optique" nécessite des solutions très concentrées, ce qui pour la raison évoquée précédemment ne convient pas à certains produits, comme les nanocristaux de semiconducteurs. L'autre méthode dite "à faible densité optique" ne nécessite pas de telles concentrations ; elle est donc largement employée, en particulier pour déterminer le RQF des nanocristaux.

Le principe de cette méthode est de comparer, dans certaines conditions, l'intensité de photoluminescence d'un colorant, dont le rendement quantique est connu, avec celle

de l'échantillon dont on veut déterminer le RQF. Les conditions, détaillées plus bas, dans lesquelles cette comparaison est possible sont clairement définies. Cependant, ces conditions ne sont pas toujours respectées par les laboratoires ou les fabricants qui utilisent cette procédure [44], [6]. En effet, le respect des conditions en fait une mesure longue et fastidieuse pour une simple mesure de routine. De plus, cette mesure n'est pas toujours effectuée par des spécialistes de l'optique. Deux conditions en particulier doivent être remplies :

1- Tout d'abord, afin de pouvoir comparer l'intensité de photoluminescence de deux solutions, il faut que celles-ci aient la même absorbance, ce qui n'est pas toujours assuré en comparant l'échantillon et la référence à une seule concentration. Ce procédé peut tout de même être utilisé, à condition d'effectuer ensuite des corrections sur les mesures. Cependant, les facteurs correctifs n'étant pas toujours bien maîtrisés, ils introduisent une erreur importante sur la valeur du RQF. Pour respecter la condition d'égale absorbance, il convient de faire plusieurs mesures à différentes concentrations pour la solution de référence et pour l'échantillon à mesurer et d'interpoler les différents points de mesure pour trouver une absorbance commune. Plus le nombre de mesures est important, plus la précision est élevée. La mise en place de cette procédure est simple, mais il faut compter plusieurs heures d'expérimentation et d'exploitation des résultats.

2- L'autre difficulté se situe au niveau de la reproductibilité des mesures. En effet, lors d'une mesure relative, le montage couramment utilisé comporte un faisceau laser amené sur l'échantillon grâce à un système d'optiques (miroirs, filtres...), une cellule de fluorescence qui contient la solution, un système d'optiques de collection de la luminescence (lentilles, diaphragmes...) et un détecteur. Or, la photoluminescence étant isotrope, ce qui est mesuré par le détecteur ne représente qu'une partie du flux émis. Une connaissance précise de la géométrie du montage est donc primordiale car une modification, même faible, du trajet du faisceau laser ou du positionnement de la cellule peut entraîner une erreur conséquente sur la mesure et une mauvaise reproductibilité des résultats.

En conclusion, on constate que la mesure relative du RQF telle qu'elle se pratique couramment est peu fiable, difficilement reproductible et non automatisée donc fastidieuse. Il apparaît clairement que développer un dispositif semi-automatisé de mesure du RQF, utilisable par des non-spécialistes de l'optique serait un avantage.

### 3.3 Mise au point expérimentale

Le dispositif expérimental que nous allons présenter dans ce paragraphe permet à la fois d'effectuer des mesures de rendement quantique de fluorescence plus précises et de réduire considérablement le temps nécessaire à ces mesures, par rapport aux méthodes décrites plus haut. Il garantit de plus la reproductibilité des résultats. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Éric Delamadeleine, technicien de notre laboratoire, maintenant au laboratoire "Silicium, Nanoélectronique, Photonique et Structure" du CEA.

#### 3.3.1 Principe de la mesure

L'objectif de ce montage expérimental est d'exciter un colorant sur une large gamme de concentrations en mesurant simultanément la puissance absorbée et le signal émis par celui-ci. Pour cela, pendant que la concentration varie progressivement, on mesure simultanément et à une cadence élevée la puissance du faisceau laser incident, la puissance transmise à travers la cellule où se trouve le colorant, celle réfléchiée par la cellule et le signal de fluorescence

émis par la solution. La solution en question est, tout d'abord, le colorant de référence dont le rendement est connu, puis la même expérience, dans les mêmes conditions géométriques, est effectuée sur l'échantillon dont le rendement est à déterminer. La comparaison des mesures obtenues pour la référence et pour l'échantillon permet de calculer le RQF inconnu.

### 3.3.2 Montage expérimental

Le montage de mesure présente plusieurs parties : la partie optique, la partie détection des signaux optiques, la partie fluïdique et l'interface informatique (Fig. 3.1).

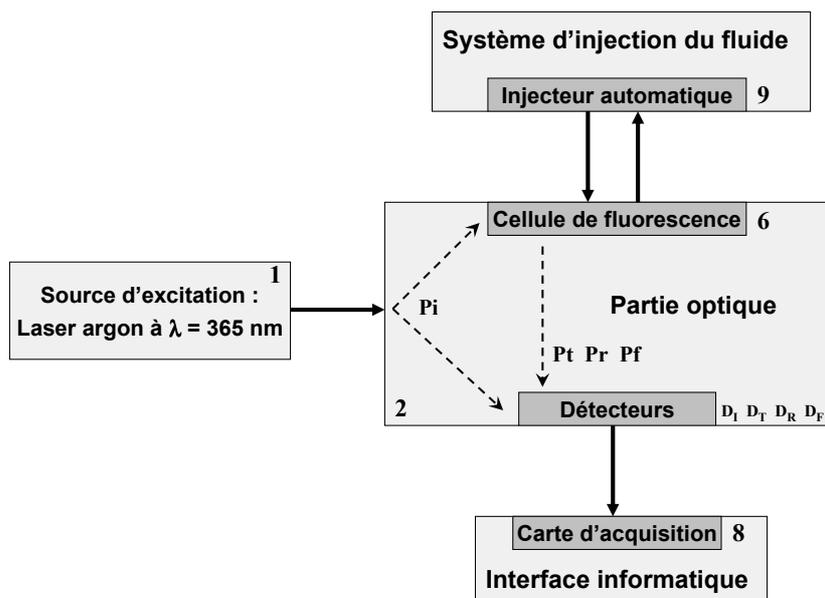


FIG. 3.1 – Schéma général du dispositif expérimental pour la mesure du rendement quantique de fluorescence.

L'excitation des colorants se fait par un laser argon continu (1), à la longueur d'onde 365 nm. Cette longueur d'onde nous permet d'exciter la majorité des colorants organiques et tous les nanocristaux de semiconducteurs émettant dans le visible et l'infra-rouge. Le montage a été conçu pour qu'il soit compact afin de pouvoir le transporter facilement. Pour cela, toute la partie optique et détection (Fig. 3.2) est fixée sur une plaque en aluminium (2) de dimensions (25 cm x 15 cm x 1 cm). Cette plaque repose sur trois pieds de hauteur réglable qui se fixent facilement sur la table de manipulation.

#### La partie optique du montage

La partie optique du montage comprend (Fig. 3.1 et 3.2) :

- 4 miroirs interférentiels pour l'ultraviolet (a, b, c, d) et leurs supports fixés sur la plaque (2),
- 2 diaphragmes de diamètre 0,8 mm (3, 4),
- 1 lame séparatrice et son support (5),
- 1 cellule de fluorescence à circulation dont le volume est de 100  $\mu\text{L}$  (6).

Il faut tout d'abord fixer les paramètres géométriques du montage, c'est-à-dire les miroirs et les diaphragmes, pour que le trajet du faisceau laser à travers la cellule et les détecteurs

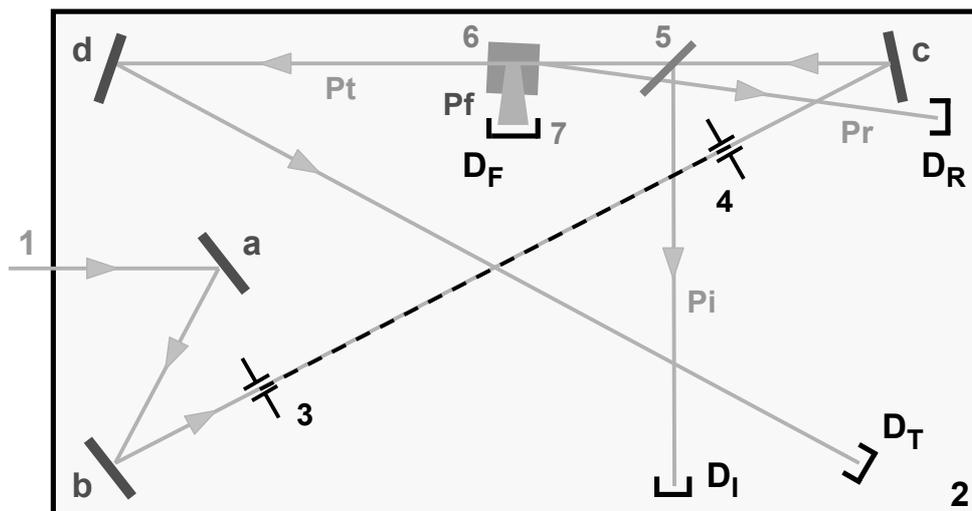


FIG. 3.2 – Schéma de la partie optique et détection du dispositif expérimental pour la mesure du rendement quantique de fluorescence.

soit toujours le même. Pour cela, les deux diaphragmes (3, 4) fixés définitivement à la plaque définissent une direction de référence, en pointillé sur la figure 3.2. Les deux premiers miroirs (a, b) sont ajustables et servent à aligner le faisceau sur cette direction de référence. En aval, les miroirs (c) et (d), les supports des détecteurs ainsi que la cellule (6) ont été scellés après avoir optimisé leur position.

### La partie détection des signaux optiques du montage

La partie détection comprend (Fig. 3.1 et 3.2) :

- 4 photodiodes et leurs supports ( $D_I$ ,  $D_T$ ,  $D_R$ ,  $D_F$ ) qui constituent respectivement les détecteurs de la puissance incidente ( $P_i$ ), de la puissance transmise ( $P_t$ ), de la puissance réfléchie ( $P_r$ ) et de la fluorescence ( $P_f$ ),
- 4 circuits imprimés (ci) fixés sur chaque détecteur et constitués d'un amplificateur courant/tension et d'un filtre,
- 1 carte d'acquisition (8),
- 1 circuit imprimé assurant la liaison vers la carte d'acquisition.

Les quatre détecteurs sont des photodiodes silicium. Une lame de verre (5) placée avant la cellule (6), prélève une fraction du signal incident pour l'envoyer sur le détecteur  $D_I$  (Fig. 3.2). Ce signal sert de référence et permet de s'affranchir de toute variation de puissance du laser pendant la mesure. Un filtre passe-haut 400 nm (7) est intégré dans le support du détecteur  $D_F$  afin de couper une éventuelle diffusion du signal d'excitation ( $\lambda = 365$  nm) par les nanocristaux ou par des impuretés. Le détecteur  $D_F$  est placé au plus près de la cellule pour collecter le maximum de signal. Au contraire, le détecteur  $D_T$  est placé le plus loin possible de la cellule pour diminuer au maximum le rapport du signal de fluorescence sur le signal d'excitation (la fluorescence est une émission dans tout l'angle solide disponible, son intensité diminue comme l'inverse du carré de la distance, à la différence du faisceau laser). Enfin, le détecteur  $D_R$  mesure le signal réfléchi sur les parois de la cellule. Nous verrons plus loin son utilité. Pour mesurer ce signal, la normale à la paroi d'entrée de la cellule

fait un petit angle avec le faisceau incident. Nous avons placé ce détecteur  $D_R$  au plus près du miroir (c) pour que l'angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi soit le plus faible possible. En effet, il est important que le faisceau soit en incidence quasi-normale pour récupérer le maximum de signal sur le détecteur  $D_R$  et surtout simplifier les calculs des coefficients de réflexion et de transmission sur la cellule.

Les courants générés par les quatre photodiodes sont convertis, amplifiés et filtrés par quatre circuits imprimés (ci), situés derrière chacun des détecteurs. Les signaux sont ensuite envoyés sur un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition Keithley et traités par un programme en Visual Basic. Les circuits (ci) ont été ajoutés pour obtenir des mesures fiables et rapides par rapport à la cadence d'acquisition souhaitée. Nous avons aussi rencontré des problèmes de réflexions des signaux sur la carte d'acquisition, induits par sa grande impédance en comparaison au peu de courant que pouvaient fournir les photodiodes. Les convertisseurs et les amplificateurs des circuits intégrés ont résolu ce problème. Enfin, nous avons mis en place un filtre passe-bas qui coupe les fréquences supérieures à 20 Hz afin de supprimer les signaux parasites. En effet, les résistances d'amplifications étant élevées (de l'ordre du  $G\Omega$ ), elles jouent le rôle d'antenne et captent par exemple le signal 50 Hz des alimentations diverses, ce qui fausse l'échantillonnage du signal. La transmission des signaux des circuits à la carte se fait par l'intermédiaire de câbles blindés pour supprimer les couplages électroniques entre les voies. Les quatre mesures de puissance sur  $D_I$ ,  $D_T$ ,  $D_R$  et  $D_F$  sont faites de manière quasi-simultanée avec une cadence d'acquisition rapide, toutes les 50 ms environ.

La figure 3.3 présente une photo de la partie optique et détection du montage. Nous y avons reporté le trajet du faisceau laser et les symboles faisant référence aux objets décrits plus avant dans ce paragraphe.

### La partie fluide du montage

Le point important de cette partie est le choix d'une cellule de fluorescence à circulation. Tout d'abord, cela permet de faire varier la concentration de la solution dans la cellule sans la déplacer, donc sans faire varier les paramètres géométriques du montage. Il suffit de partir d'une solution concentrée et d'injecter en continu le solvant pour la diluer tout en effectuant les mesures. De plus, en injectant le solvant avec un injecteur automatique (9) à des vitesses de 100 à 200  $\mu\text{L min}^{-1}$ , on obtient en 10 minutes plusieurs milliers de points, ce qui accroît considérablement la précision, tout en gardant un temps d'expérience très inférieur aux techniques actuelles.

Pour ne pas introduire d'air entre l'injection du colorant et celle du solvant qui va servir à le diluer, on sépare leur injection via une vanne à plusieurs canaux, du type utilisé en chromatographie en phase liquide (Rhéodyne) (V).

Enfin, il est essentiel pour l'analyse des mesures que, sur le trajet du faisceau laser, la solution dans la cellule soit homogène. Pour cela nous avons fabriqué un petit agitateur magnétique. Un barreau aimanté constitué d'un fil de fer recouvert de verre, de petite dimension ( $l= 2\text{ mm}$ ,  $\phi= 1\text{ mm}$ ) a été introduit dans la cellule. Il est mis en mouvement à l'aide de deux aimants entraînés en rotation par un moteur. L'agitateur magnétique ne doit pas se trouver sur le trajet du faisceau laser pour ne pas interférer avec celui-ci. La mesure du signal réfléchi sur la cellule (Pr) permet de vérifier l'homogénéité de la solution, comme nous le montrerons plus loin. Un schéma détaillé de la cellule de fluorescence est présenté plus loin dans ce chapitre (Fig. 3.4).

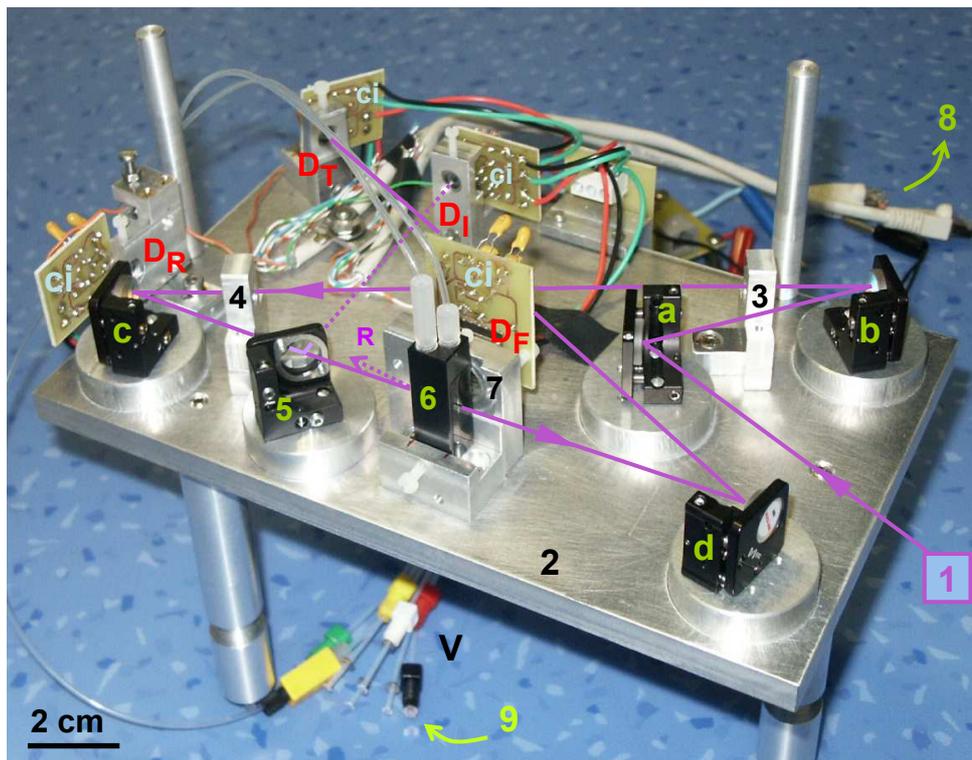


FIG. 3.3 – Photo de la partie optique et détection du dispositif expérimental pour la mesure du rendement quantique de fluorescence. Les symboles reportés sur les objets sont définis plus en amont dans ce paragraphe.

### 3.4 Exploitation des mesures

L'obtention du rendement quantique de fluorescence à partir des grandeurs mesurées lors de l'expérience, c'est-à-dire le signal transmis et le signal de fluorescence, n'est pas directe. Il faut définir une méthode d'exploitation des mesures. Afin de déduire les paramètres permettant le calcul du RQF de l'échantillon, on effectue un ajustement adéquat des données mesurées par une fonction théorique donnant l'évolution de la photoluminescence en fonction du signal transmis. Il s'agit donc de définir tout d'abord cette fonction.

#### 3.4.1 Calculs théoriques

Dans ce paragraphe, nous allons définir les expressions théoriques de la puissance transmise et de la puissance de fluorescence en fonction de la puissance incidente. Pour cela, la figure 3.4 précise les notations et la géométrie du système.

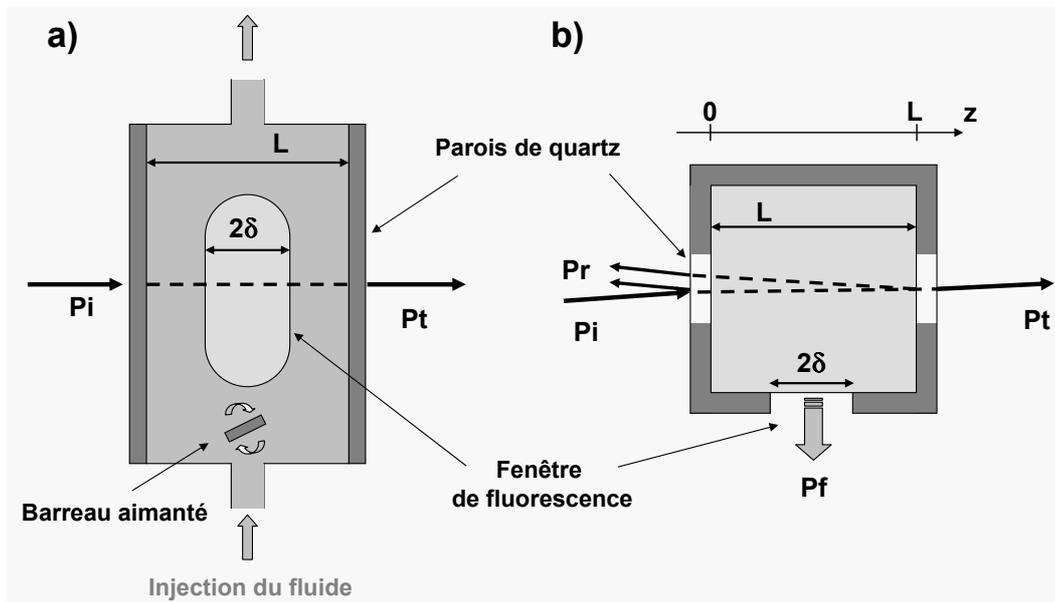


FIG. 3.4 – Schémas a) de la cellule de fluorescence (6) vue de côté et b) d'une coupe de cette même cellule vue du haut.

#### Calcul de la puissance transmise

Pour les calculs qui vont suivre, on suppose que le faisceau incident arrive quasi-perpendiculairement à la paroi de la cellule (6) (incidence normale). On a vu qu'il faisait en réalité un petit angle avec la normale à la paroi, mais c'est un effet du second ordre qui peut être négligé.

On définit tout d'abord la puissance incidente ( $P_i$ ) en  $z=0$ , c'est-à-dire juste après la traversée de la première paroi de la cellule (Fig. 3.4) :

$$P_i(z = 0) = (1 - r_1) (1 - r_2) P_i \quad (3.1)$$

où  $r_1$  est le coefficient de réflexion air/verre et  $r_2$  le coefficient de réflexion verre/solvant. Si l'on compare l'ordre de grandeur de ces coefficients, avec l'indice de réfraction de l'air

$n_a = 1$ , celui du verre  $n_v = 1,53$  et ceux des solvants que l'on utilise (chloroforme, toluène, heptane, solutions aqueuses...) compris entre  $n_s = [1,3 \text{ à } 1,8]$ , on trouve pour une incidence normale :  $r_1 = 0,044$  et  $r_2 = 0,0066$ . On négligera donc l'interface verre/solvant par rapport à celle air/verre, en posant  $A = 1 - r_1$ .

La puissance incidente diminue exponentiellement à la traversée de la solution :

$$Pi(z) = Pi(z=0) \exp(-\alpha z) = A Pi \exp(-\alpha z) \quad (3.2)$$

où  $\alpha$  est l'absorbance de la solution.

A la traversée d'une tranche de fluide d'épaisseur  $dz$ ,  $Pi$  diminue d'une quantité  $dPi$  :

$$dPi = -\alpha Pi(z) dz \quad (3.3)$$

La puissance perdue lors de la traversée du fluide par le faisceau provient de l'absorption et de la diffusion de la lumière par la solution. Étant donné le peu d'impuretés présentes dans la solution, on peut négliger la puissance diffusée par celles-ci. La quantité de puissance absorbée vaut donc :

$$dPa = \alpha Pi(z) dz \quad (3.4)$$

D'après l'équation 3.3, on en déduit la puissance totale absorbée ( $Pa$ ) à la traversée du fluide :

$$Pa = \alpha A Pi \int_0^L \exp(-\alpha z) dz \quad (3.5)$$

$$\Rightarrow Pa = A Pi (1 - \exp(-\alpha L)) \quad (3.6)$$

où  $L$  est la largeur de la cellule de fluorescence (Fig. 3.4).

Le calcul de la puissance totale transmise ( $Pt$ ) doit tenir compte de la puissance perdue par absorption lors de la traversée du fluide et par réflexion sur les faces avant et arrière de la cellule. En incidence normale, le coefficient de réflexion verre/air est égal à celui air/verre.

$$Pt = A (A Pi - Pa) \quad (3.7)$$

$$\Rightarrow Pt = A^2 Pi \exp(-\alpha L) \quad (3.8)$$

Enfin, pour s'affranchir d'éventuelles variations de la puissance d'excitation (laser), on normalise  $Pt$  par la puissance de référence  $Pi$ . En posant  $T = \frac{Pt}{Pi}$ , on obtient :

$$T = A^2 \exp(-\alpha L) \quad (3.9)$$

### Calcul de la puissance de fluorescence

Nous cherchons à exprimer la puissance de fluorescence  $Pf$  en fonction des mêmes paramètres que  $Pt$  et du rendement quantique  $\rho$ . On a vu que :

$$\rho = \frac{Nf}{Na} \quad (3.10)$$

où  $Na$  est le nombre de photons absorbés par le matériau (molécules, nanocristaux de semiconducteurs...) et  $Nf$  le nombre de photons émis.

Or le nombre de photons absorbés par la solution correspond au nombre de photons absorbés par le matériau organique ou inorganique (les solvants utilisés sont choisis pour

ne pas absorber à la longueur d'onde d'excitation). On peut donc exprimer le nombre de photons absorbés par une tranche d'épaisseur  $dz$  de fluide :

$$dNa = \frac{dPa}{\hbar\omega_i} = \frac{\alpha Pi(z) dz}{\hbar\omega_i} \quad (3.11)$$

où  $\hbar\omega_i$  est l'énergie des photons incidents.

Ce qui donne le nombre de photons émis dans la solution par cette tranche de fluide :

$$dNf = \rho dNa = \rho \frac{\alpha Pi(z) dz}{\hbar\omega_i} \quad (3.12)$$

L'expression de  $Pf$  est alors donnée par :

$$dPf = C \hbar\omega_f dNf \quad (3.13)$$

où  $\hbar\omega_f$  est l'énergie des photons émis et  $C$  le coefficient de transmission verre/air à travers la fenêtre de fluorescence<sup>1</sup>. Comme la fluorescence est émise de manière isotrope,  $C$  dépend de l'angle solide de collection contrairement au paramètre  $A$ .

D'après les équations 3.3 et 3.12, on en déduit :

$$dPf = \rho C \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} \alpha A Pi \exp(-\alpha z) dz \quad (3.14)$$

On intègre l'équation précédente sur la largeur ( $2\delta$ ) de la fenêtre de fluorescence (Fig. 3.4) :

$$Pf = \rho C \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} A Pi \int_{z_0}^{z_1} \alpha \exp(-\alpha z) dz \quad (3.15)$$

$$\Rightarrow Pf = 2 \rho A C \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} Pi [\exp(-\alpha z_0) - \exp(-\alpha z_1)] \quad (3.16)$$

$$\Rightarrow Pf = \rho A C \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} Pi \exp\left(-\alpha \frac{L}{2}\right) \left(\frac{\exp(\alpha \delta) - \exp(-\alpha \delta)}{2}\right) \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow Pf = 2 \rho A C \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} Pi \exp\left(-\alpha \frac{L}{2}\right) \sinh(\alpha \delta) \quad (3.18)$$

Enfin, si on normalise  $Pf$  par la puissance de référence  $Pi$  en posant  $F = \frac{Pf}{Pi}$ , on obtient :

$$F = 2 \rho A C \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} \exp\left(-\alpha \frac{L}{2}\right) \sinh(\alpha \delta) \quad (3.19)$$

### 3.4.2 Choix de la méthode

Nous avons porté une attention particulière au choix de la méthode d'exploitation des données expérimentales. En effet, il en existe plusieurs qui ne présentent pas toutes la même précision. Nous nous limiterons ici à la comparaison de deux méthodes.

Afin de tester ces différentes méthodes, nous avons simulé une expérience. Le principe est de créer deux séries représentant  $\alpha_e$ , l'absorbance de l'échantillon à mesurer et  $\alpha_r$ , celle du colorant de référence. L'évolution de l'absorbance traduit la variation de la concentration de la solution puisque ces deux grandeurs sont proportionnelles. On calcule ensuite  $T$  et  $F$  grâce

<sup>1</sup>On néglige, comme pour le paramètre  $A$ , l'interface solvant/verre.

aux équations 3.9 et 3.19, en prenant un RQF de 85 % pour l'échantillon. Les paramètres de ces équations sont choisis pour qu'ils soient proches des valeurs expérimentales. On ajoute à ce calcul un bruit gaussien d'écart type 3 % de la valeur moyenne qui modélise les erreurs de mesures.

### 1<sup>ère</sup> méthode

La première méthode pour déterminer le RQF consiste à calculer  $\alpha_e$  et  $\alpha_r$  à partir de  $T_e$  et  $T_r$  auxquels on a ajouté le bruit gaussien. Nous avons vu précédemment que la comparaison de l'intensité de fluorescence de l'échantillon et de la référence ne pouvait se faire que si les concentrations des solutions étaient identiques. On recherche donc les valeurs de  $F$  telles que  $\alpha_e = \alpha_r$  et on fait le rapport de  $F_e$  sur  $F_r$ . On obtient :

$$\left(\frac{F_e}{F_r}\right)_{\alpha_e=\alpha_r} = \frac{(\hbar\omega_f)_e}{(\hbar\omega_f)_r} \frac{\rho_e}{\rho_r} \quad (3.20)$$

On retrouve le rapport des énergies de fluorescence car l'échantillon et la référence n'émettent pas à la même longueur d'onde.

Cette relation nous donne toutes les valeurs de  $\rho_e$  correspondant aux différentes valeurs de  $\left(\frac{F_e}{F_r}\right)_{\alpha_e=\alpha_r}$  trouvées,  $\rho_r$  étant connu. Il s'agit ensuite de faire la moyenne des  $\rho_e$  obtenus aux différentes concentrations. Il est important de noter ici que le RQF ne dépend de la concentration que pour des solutions proches de la saturation, ce qui n'est pas le cas pour la gamme d'absorbances qu'on utilise. En effet, lorsque les solutions sont très concentrées d'autres phénomènes comme la réabsorption et la diffusion doivent être pris en compte pour calculer le RQF [81].

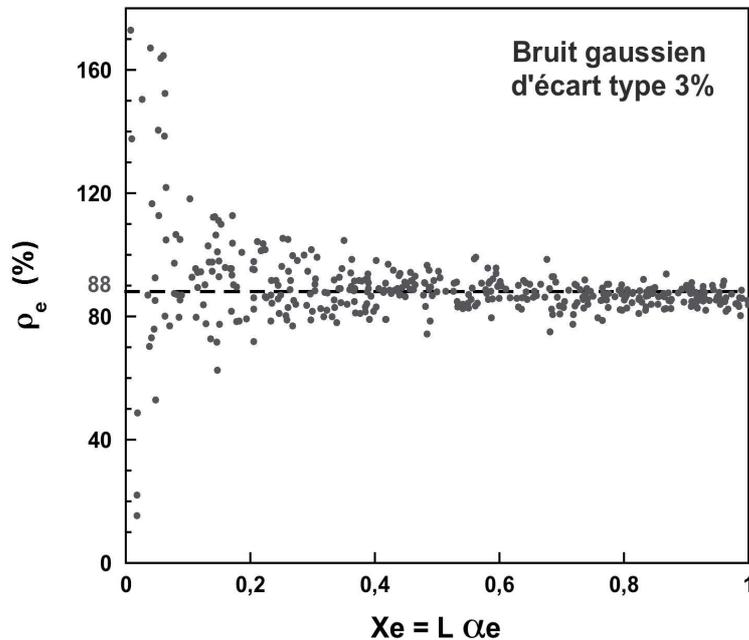


FIG. 3.5 – Graphe de  $\rho_e = f(X_e)$  obtenu par simulation avec un bruit de 3 %. Visualisation en trait pointillé de la valeur moyenne.

Lorsqu'on trace  $\rho_e$  en fonction de  $X_e = L \alpha_e$  sur la gamme de concentration qui nous intéresse (Fig. 3.5), on s'aperçoit que l'erreur relative sur  $\rho_e$  diverge pour les plus faibles concentrations. Ceci se comprend grâce au calcul d'incertitude sur  $\rho$  à partir de la relation 3.19. On obtient l'expression suivante :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta F}{F} + \left| \delta \coth(\delta \alpha) - \frac{L}{2} \right| \Delta\alpha \quad (3.21)$$

Lorsque la concentration devient faible, les deux termes de l'expression 3.21 divergent : la cotangente hyperbolique diverge étant donné que l'absorbance tend vers zéro et  $F$  diminue alors que le bruit, lui, reste constant.

Cette méthode est donc peu précise pour les faibles concentrations. Si on fait la moyenne des  $\rho_e$  obtenus dans ce cas, on trouve  $\rho_e = 88\%$ , alors qu'on attendait  $\rho_e = 85\%$  (valeur utilisée pour le calcul de  $F_e$  à partir de  $\alpha_e$ ). L'erreur est donc comprise entre 3 et 4%, ce qui est important. Nous allons voir qu'il est possible d'augmenter la précision en utilisant une autre méthode.

## 2<sup>ème</sup> méthode

La méthode donnant la meilleure précision sur le rendement quantique de fluorescence consiste à tracer le signal de luminescence en fonction du signal transmis  $F = f(T)$  et à faire un ajustement par la formule théorique. On effectue cet ajustement pour la référence et pour l'échantillon ce qui nous permet de déduire  $\rho$ . Contrairement à l'approche précédente qui considère chaque couple de points  $(F, T)$  séparément pour en déduire plusieurs valeurs de  $\rho$ , la modélisation de  $F = f(T)$  moyenne indirectement l'erreur relative sur le RQF sur la totalité des points de mesure. L'expression théorique de  $F = f(T)$  se déduit des équations 3.9 et 3.19 en éliminant  $\alpha$  :

$$F = 2 \rho C \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} \sqrt{T} \sinh\left(\frac{\delta}{L} \ln\left(\frac{A^2}{T}\right)\right) \quad (3.22)$$

Les paramètres définis pour l'ajustement sont  $m_1 = 2 \rho C \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i}$  et  $m_2 = A^2$ ,  $\delta$  et  $L$  étant des constantes connues.

Avec les mêmes données utilisées pour la 1<sup>ère</sup> méthode, on trace  $F_e = f(T_e)$  (Fig. 3.6). Lorsque la transmission augmente, c'est-à-dire que la concentration diminue, la fluorescence commence par augmenter puis atteint un maximum et diminue jusqu'à zéro. Cette forme de courbe est due à la fenêtre de fluorescence de la cellule qui n'occupe pas toute la largeur de celle-ci : lorsque la solution est concentrée, une grande partie de l'excitation est absorbée par les premières tranches de fluide ; les particules ou molécules se trouvant devant la fenêtre sont donc peu excitées, ce qui donne un signal de fluorescence faible.

L'ajustement par la relation 3.22, en trait pointillé sur la figure 3.6 donne des résultats satisfaisants, puisqu'on trouve  $(m_1)_e = 14,401$  alors que l'on attendait  $(m_1)_e = 14,419$  et  $(m_2)_e = 5,82$  au lieu de  $(m_2)_e = 5,80$  soit une erreur inférieure à 0,4%. L'obtention de  $m_1$  avec une bonne précision se fait sous certaines conditions. En effet, si la solution de départ est moins concentrée, comme c'est le cas pour les nanocristaux de semiconducteurs, on obtient uniquement la partie décroissante de la courbe figure 3.6. L'ajustement est alors moins fiable puisque les valeurs trouvées sont  $(m_1)_e = 14,334$  et  $(m_2)_e = 5,85$  soit une erreur de 0.6%. Cette baisse de précision reste cependant faible.

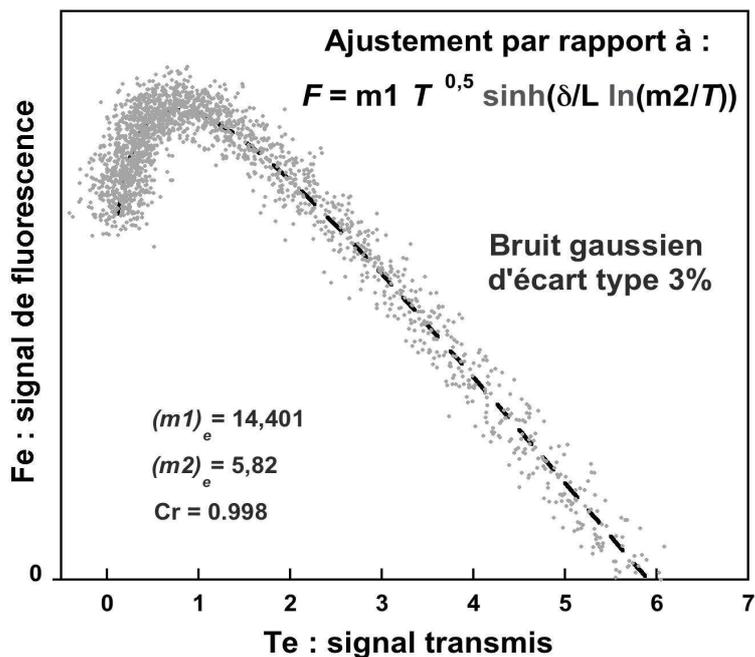


FIG. 3.6 – Graphe de  $F_e = f(T_e)$  obtenu par simulation avec un bruit de 3%. Visualisation en trait pointillé de l'ajustement selon la relation 3.22.

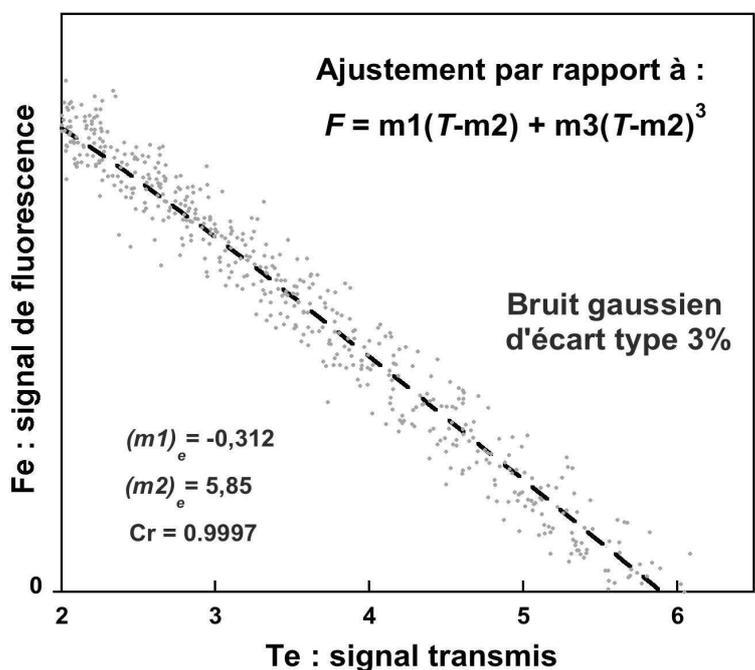


FIG. 3.7 – Graphe de  $F_e = f(T_e)$  obtenu par simulation avec un bruit de 3% où seules les faibles concentrations sont représentées. Visualisation en trait pointillé de l'ajustement selon la relation 3.23.

Nous venons de montrer qu'effectuer l'ajustement des points mesurés par l'expression complète 3.22 donne une très bonne précision. Cependant, cet ajustement est complexe et inutile lorsqu'on dispose de solutions moins concentrées, ce qui est le cas pour les nanocristaux. Il est plus simple de faire l'ajustement des mesures expérimentales par le développement en série de l'équation 3.22 autour de  $T = A^2$ , ce qui donne l'expression suivante :

$$F = -\rho \frac{C}{A^2} \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} \frac{\delta}{L} (T - A^2) + B (T - A^2)^3 \quad (3.23)$$

où B est un paramètre dont l'expression est facile à obtenir, mais dont la valeur n'est pas nécessaire au calcul du RQF. On définit trois paramètres pour l'ajustement,  $m_1 = -\rho \frac{C}{A^2} \frac{\hbar\omega_f}{\hbar\omega_i} \frac{\delta}{L}$ ,  $m_2 = A^2$  et  $m_3 = B$ . Le terme du 3<sup>ème</sup> ordre  $m_3$  est introduit car les données expérimentales présentent une légère courbure négative prévue par l'expression théorique. L'ajustement doit donc tenir compte du terme proportionnel à  $(T - A^2)^3$  pour obtenir une valeur correcte de  $m_1$ . La figure 3.7 présente le même graphe que sur la figure 3.6 où ne sont représentés que les points mesurés aux concentrations les plus faibles. L'ajustement par la relation 3.23 nous donne  $(m_1)_e = -0,312$  au lieu de  $(m_1)_e = -0,310$  soit une erreur de 0.6 % et  $(m_2)_e = 5,85$  au lieu de  $(m_2)_e = 5,80$ .

Que ce soit pour l'ajustement "complet" ou "simplifié", le RQF de l'échantillon se calcule ensuite de la même façon. On fait le rapport des paramètres  $(m_1)_e$  et  $(m_1)_r$  déduit de l'ajustement des courbes  $F = f(T)$  pour l'échantillon et pour la référence respectivement.

Pour l'ajustement "complet" :

$$\rho_e = \rho_r \frac{(\hbar\omega_f)_r}{(\hbar\omega_f)_e} \frac{(m_1)_e}{(m_1)_r} \quad (3.24)$$

Pour l'ajustement "simplifié" :

$$\rho_e = \rho_r \frac{(\hbar\omega_f)_r}{(\hbar\omega_f)_e} \frac{(m_1)_e}{(m_1)_r} \frac{(m_2)_e}{(m_2)_r} \quad (3.25)$$

Avec cette méthode, on obtient  $\rho_e = 84\%$  au lieu des  $85\%$  attendus soit  $1\%$  d'erreur, au lieu de  $3$  à  $4\%$  avec la méthode précédente. C'est donc cette démarche que l'on utilisera par la suite pour l'exploitation des résultats. Il est intéressant de noter que cette méthode ne demande à aucun moment la connaissance de la concentration, tant de la référence que de l'échantillon. Dans le cas des nanocristaux de semiconducteurs, on s'affranchit donc de l'incertitude sur la concentration qui n'est pas toujours facile à déterminer, à cause de l'incertitude sur la masse molaire de ces objets.

### 3.4.3 Contrôle de l'homogénéité de la solution

Les calculs théoriques de  $F$  et  $T$  présentés au paragraphe 3.4.1 ne sont valables que si la solution dans la cellule est homogène. Si ce n'est pas le cas, des phénomènes complexes interviennent et ces expressions ne sont plus vérifiées. La mesure de la puissance réfléchie ( $Pr$ ) permet de vérifier cette homogénéité. En effet,  $Pr$  est la somme de deux composantes, l'une notée  $Pr_1$ , réfléchie par la face avant de la cellule c'est-à-dire proportionnelle à  $Pi$ , donc indépendante de la concentration de la solution, et l'autre, notée  $Pr_2$ , réfléchie par la face arrière de la cellule et qui dépend donc de la solution qu'elle traverse deux fois (Fig. 3.4.b).

On néglige toujours l'interface verre/solvant par rapport à celle air/verre et on se place dans l'approximation d'une incidence normale (cf. § 3.4.1). On note  $r$ , le coefficient de réflexion entre l'air et le verre.

L'expression théorique de  $Pr_1$  est :

$$Pr_1 = r Pi \quad (3.26)$$

D'après l'équation 3.3, on peut calculer  $Pi$  en  $z=L$  et définir la puissance réfléchie par la 2<sup>ème</sup> face de la cellule ( $Pr_2$ ) en ce point :

$$Pr_2(z = L) = r (1 - r) Pi \exp(-\alpha L) \quad (3.27)$$

Par le même calcul que pour celui de la puissance transmise, on obtient la puissance absorbée ( $Pa$ ) à la traversée du fluide, cette fois-ci en sens inverse :

$$Pa = Pr_2(z = L) (1 - \exp(-\alpha L)) \quad (3.28)$$

On obtient donc :

$$Pr_2(z = 0) = Pr_2(z = L) - Pa \quad (3.29)$$

$$\Rightarrow Pr_2(z = 0) = Pr_2(z = L) \exp(-\alpha L) \quad (3.30)$$

$$\Rightarrow Pr_2(z = 0) = r (1 - r) Pi \exp(-2\alpha L) \quad (3.31)$$

D'où l'expression de  $Pr_2$  :

$$Pr_2 = r (1 - r)^2 Pi \exp(-2\alpha L) \quad (3.32)$$

L'expression globale de  $Pr$ , normalisée telle que  $R = \frac{Pr}{Pi}$  est :

$$R = r + r (1 - r)^2 \exp(-2\alpha L) \quad (3.33)$$

D'après l'équation 3.9, on exprime facilement  $R$  en fonction de  $T$  :

$$R = r + \frac{r}{(1 - r)^2} T^2 \quad (3.34)$$

Ce calcul théorique n'est valable que si la solution est homogène (pas de présence de bulles d'air ou de poussières, concentration homogène...). L'ajustement du tracé de  $R = f(T)$  par rapport à une parabole, nous permet de vérifier cette condition. Plus généralement, l'adéquation de  $R = f(T)$  à une parabole valide l'expérience et nous assure que les équations décrites plus haut peuvent être utilisées.

### 3.5 Validation du procédé de mesure

Nous rappelons que la mesure du rendement quantique de fluorescence par ce montage est une mesure relative. L'expérience comprend donc toujours une première mesure sur un colorant de référence puis une deuxième mesure sur l'échantillon. La référence que nous utilisons pour toutes les mesures de RQF qui vont suivre est un colorant organique : la rhodamine 6G (Rh6G) dans l'éthanol, dont le RQF a été mesuré de manière absolue par plusieurs méthodes. La méthode calorimétrique qui semble la plus précise, donne un RQF de 94 % à 5 % près [82].

Dans cette section, nous allons tout d'abord illustrer l'importance cruciale de l'homogénéité de la solution dans la cellule pendant toute la durée de l'expérience. Puis, afin de valider notre montage et la méthode d'exploitation des résultats, une mesure " test " sur un échantillon dont le rendement est déjà connu dans la littérature est présentée. Cette mesure sera l'occasion de décrire le protocole d'une expérience " type ".

### 3.5.1 Vérification de l'homogénéité des solutions dans la cellule

Nous avons effectué des mesures sans agitation pour des solutions de Rh6G avec différentes vitesses d'injection du solvant dans un premier temps, puis sur des solutions de concentrations de départ ( $C_0$ ) différentes. La même série de mesures a été effectuée avec l'agitateur magnétique en fonctionnement.

La figure 3.8 montre les points de mesures  $R_{Rh} = f(T_{Rh})$  obtenus pour une solution de Rh6G de même concentration initiale,  $C_0 = 1 \text{ mg mL}^{-1}$  avec des vitesses d'injection de l'éthanol de 100, 200 et 300  $\mu\text{L min}^{-1}$  (courbes 1, 2, et 3 respectivement). L'expérience devrait être indépendante de la vitesse d'injection tant que celle-ci n'est pas trop rapide, ce qui est le cas pour ces mesures. Sans système d'agitation de la solution dans la cellule, on observe une nette différence entre les courbes expérimentales (Fig. 3.8.a). De plus, si on ajuste les points de mesure par une fonction du type  $y = a + b x^c$ ,  $c$  varie entre 1,42 et 3,56, alors qu'on devrait trouver  $c = 2$  comme le prédit l'expression 3.34. On en déduit que la solution n'est pas homogène dans la cellule et que la dilution dépend, soit de la vitesse d'injection, soit de la manière dont arrive le solvant.

En revanche, si on effectue la même expérience avec la présence dans la cellule d'un barreau aimanté mis en mouvement par des aimants situés à proximité de celle-ci, on obtient les courbes  $R_{Rh} = f(T_{Rh})$  présentées sur la figure 3.8.b. L'ajustement par une parabole est cette fois-ci possible avec des coefficients de corrélation ( $C_r$ ), par rapport aux points expérimentaux, très proches de 1.

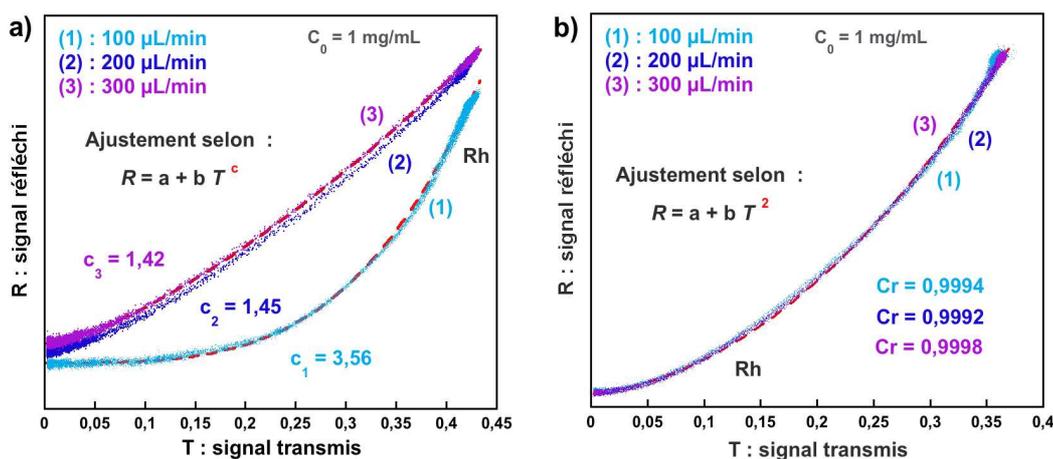


FIG. 3.8 – Graphes de  $R_{Rh} = f(T_{Rh})$  sur la Rhodamine 6G en fonction de la vitesse d'injection du solvant a) sans agitation b) avec agitation magnétique. Visualisation en trait pointillé des ajustements par les formules théoriques indiquées pour les courbes 1 et 3.

Ces expériences nous ont permis de vérifier la pertinence de notre critère pour déceler une éventuelle inhomogénéité de la solution. Nous avons aussi vérifié que l'expression théorique 3.34 est en adéquation avec l'expérience.

Nous pouvons aller plus loin en réalisant plusieurs expériences avec différentes concentrations initiales ( $C_0$ ) de Rh6G dans l'éthanol. La figure 3.9 présente le signal de fluorescence en fonction du signal transmis pour  $C_{01} = 1 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $C_{02} = 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$  et  $C_{03} = 0,3 \text{ mg mL}^{-1}$  (courbes 1, 2 et 3 respectivement). En première approximation, le RQF est proportionnel à la " pente " de la courbe  $F = f(T)$  (cf. Relation 3.25) et ne dépend pas

de  $C_0$  dans cette gamme de concentrations [81]. Or, les pentes des courbes  $F = f(T)$  lorsque l'agitation ne fonctionne pas sont nettement différentes (Fig. 3.9.a). Les seuls points  $(T, F)$  dont on est sûr sont ceux mesurés pour  $C = C_0$  puisque la solution de départ est homogène et que la dilution n'a pas commencé. Sur la courbe 2, on mesure  $T(C = C_{02}) \approx 0,20$ , alors que pour le même niveau de fluorescence sur la courbe 1,  $T$  est plus faible ( $T \approx 0,15$ ). En ne prenant en compte que la mesure de fluorescence, la solution 1 apparaît moins concentrée que ce qu'elle est en réalité. Or, la figure 3.4.a illustre bien le fait que le signal transmis est mesuré sur toute la largeur de la cellule alors que le signal de fluorescence provient en majeure partie du centre. On en déduit que la concentration est différente au centre et sur les bords de la cellule et même que la solution est moins concentrée au centre.

Ce phénomène peut être expliqué intuitivement par la présence de ce que l'on appelle une couche limite en mécanique des fluides. Il semble que la vitesse d'introduction du solvant dans la cellule soit trop lente pour créer des turbulences permettant d'homogénéiser le mélange. Les valeurs de  $T$  telles que  $F = 0$  sont aussi différentes suivant les courbes, ce qui va dans le sens de cette interprétation. Il est intéressant de noter que si nous n'avions qu'une seule de ces courbes, il serait impossible d'affirmer la non-validité des expériences. Ceci montre encore l'importance de la vérification par la courbe  $R = f(T)$ . En effet, pour la concentration  $C_{01}$  (courbe 1), le graphe  $R_{Rh} = f(T_{Rh})$  correspondant est présenté sur la figure 3.8.a (courbe 1 également). L'allure de cette courbe indique clairement qu'il y a un problème.

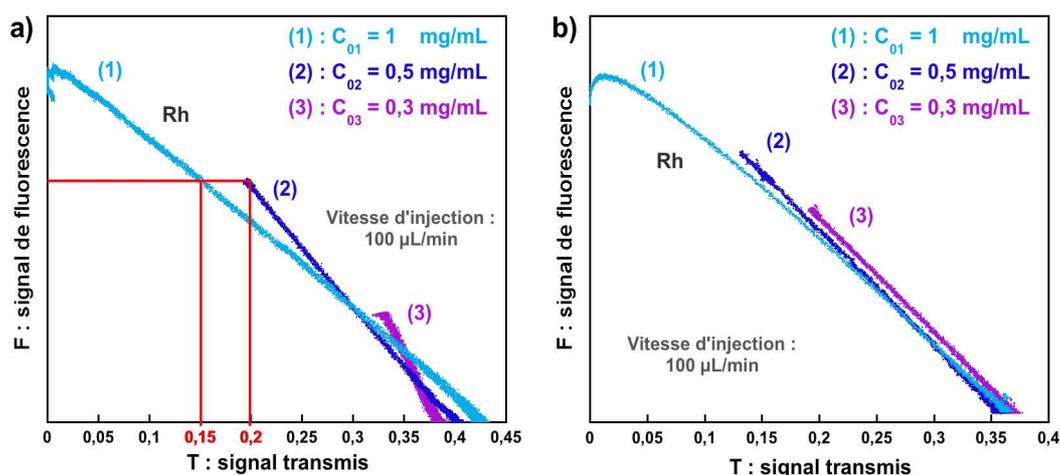


FIG. 3.9 – Graphes de  $F_{Rh} = f(T_{Rh})$  sur la Rhodamine 6G en fonction de la concentration initiale  $C_0$  a) sans agitation b) avec agitation magnétique.

Lorsque l'agitation est activée, les pentes des courbes présentées sur la figure 3.9.b s'accordent, ce qui semble montrer la disparition du phénomène décrit plus haut. Pour la concentration  $C_{01}$  (courbe 1), le graphe  $R_{Rh} = f(T_{Rh})$  correspondant est présenté sur la figure 3.8.b (courbe 1 également). L'adéquation de cette courbe à une parabole confirme que la solution est bien homogène dans la cellule. On peut alors utiliser la formule théorique " complète " 3.22 pour ajuster la courbe 1 ( $F_{Rh} = f(T_{Rh})$ ) de la figure 3.9.b. L'adéquation entre cette courbe et l'ajustement par la formule théorique est illustré sur la figure 3.10. L'ajustement est d'une grande qualité puisque le coefficient de corrélation est proche de 1 :  $C_r = 0,9998$ .

Nous avons montré l'adéquation entre les mesures et notre modèle théorique pour l'ajus-

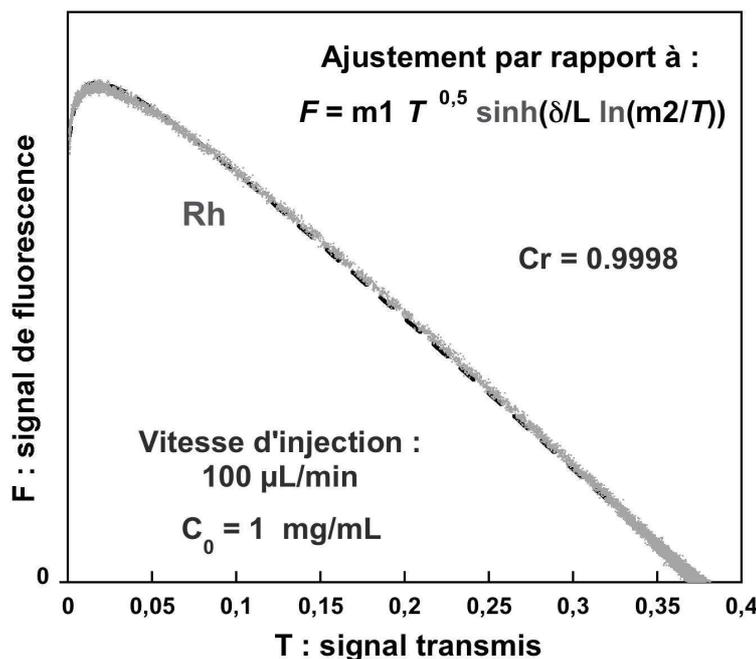


FIG. 3.10 – Graphe de  $F_{Rh} = f(T_{Rh})$  sur la Rhodamine 6G pour une concentration initiale  $C_0 = 1 \text{ mg mL}^{-1}$  et une vitesse d'injection  $100 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$ . Visualisation en trait pointillé de l'ajustement selon la relation 3.22.

tement du signal de fluorescence et du signal réfléchi en fonction du signal transmis. Nous allons à présent valider l'obtention de la bonne valeur du RQF par notre montage en utilisant un colorant "test" dont le RQF est déjà connu.

### 3.5.2 Mesure "test" sur un colorant organique : le sulfate de quinine

Le sulfate de quinine fait partie, comme la rhodamine 6G, des colorants organiques les plus étudiés, donc de ceux dont le RQF est le mieux connu. Des mesures calorimétriques ont montré que le rendement de la quinine dans une solution aqueuse contenant 0,1 N d'acide sulfurique est de 56 % à 7 % près [83]. Le but de cette mesure est de vérifier le RQF de la littérature en utilisant notre montage. Le protocole d'une expérience "type" est présenté ci-dessous.

Tout d'abord, quelques réglages optiques doivent être effectués. Il s'agit d'aligner le faisceau laser (1) sur la direction de référence donnée par les deux diaphragmes (3, 4) (Fig. 3.2). Les signaux sur les détecteurs  $D_I$ ,  $D_T$  et  $D_R$  doivent être maximisés. Nous effectuons d'abord la mesure sur le colorant de référence, c'est-à-dire Rh6G. On injecte dans la cellule de fluorescence, 1 mL d'une solution de rhodamine de concentration  $C = 1 \text{ mg mL}^{-1}$  dans l'éthanol. Idéalement, on choisit la concentration de la solution pour qu'au début de l'expérience la transmission soit nulle par absorption totale du faisceau laser, mais rapidement non nulle afin de limiter le temps d'acquisition. En effet, on a vu que la méthode d'exploitation des résultats était plus précise si on obtenait la totalité de la courbe (cf. § 3.4.2). Puis on injecte l'éthanol par un autre canal de la vanne "six canaux" (V), afin de ne pas laisser rentrer d'air dans le système. Cette injection est automatisée et se fait par un pousse-seringue automatique (9) à une vitesse de 100 à 200  $\mu\text{L min}^{-1}$ . La vitesse doit être optimisée afin de

diluer lentement la solution pour obtenir assez de points de mesure, mais pas trop afin que l'acquisition ne dépasse pas 10 à 15 min. La mesure se termine automatiquement quand le signal de fluorescence tombe aux alentours de zéro, c'est-à-dire qu'il n'y a pratiquement plus de molécule de rhodamine dans la cellule. Il est possible de récupérer la solution après usage. Ce n'est pas recommandé en ce qui concerne la rhodamine car il s'agit de la référence, il est donc préférable d'utiliser une solution fraîche à chaque fois. En revanche, cela peut être utile pour les colorants dont on ne dispose que d'une faible quantité. Notons ici que la puissance du faisceau laser est très faible,  $P=10\ \mu\text{W}$  à l'entrée du système optique soit environ deux fois moins sur la cellule à cause des pertes au niveau des miroirs et des diaphragmes. Nous avons vérifié que cette puissance était assez faible pour ne pas photo-blanchir (destruction par photo-oxydation) les particules fluorescentes, ce qui fausserait la mesure.

On effectue la même procédure pour la quinine dans 0,1 N d'acide sulfurique. La concentration de la solution de départ est  $C=4,5\ \text{mg mL}^{-1}$ .

Une fois l'acquisition terminée, on passe à l'exploitation des mesures. Il s'agit d'abord de normaliser pour la référence et l'échantillon, le signal transmis, le signal réfléchi et le signal de fluorescence par le signal incident. On trace ensuite  $R = f(T)$  et  $F = f(T)$  pour les deux colorants. Pour Rh6G, on obtient les graphes  $F_{Rh} = f(T_{Rh})$  et  $R_{Rh} = f(T_{Rh})$ , très similaires à ceux présentés figures 3.8.b et 3.9.b. Il est important de vérifier l'homogénéité de la solution de quinine dans la cellule lors de la mesure. En effet, la façon dont se fait la dilution dépend fortement de la viscosité du solvant. L'ajustement de la courbe  $R_{Qu} = f(T_{Qu})$  par une parabole (cf. Relation 3.34) donne un coefficient de corrélation très proche de 1 :  $C_r = 0,9995$  (Fig. 3.11). Ceci nous garantit le bon déroulement de la mesure du point de vue de l'homogénéité de la solution.

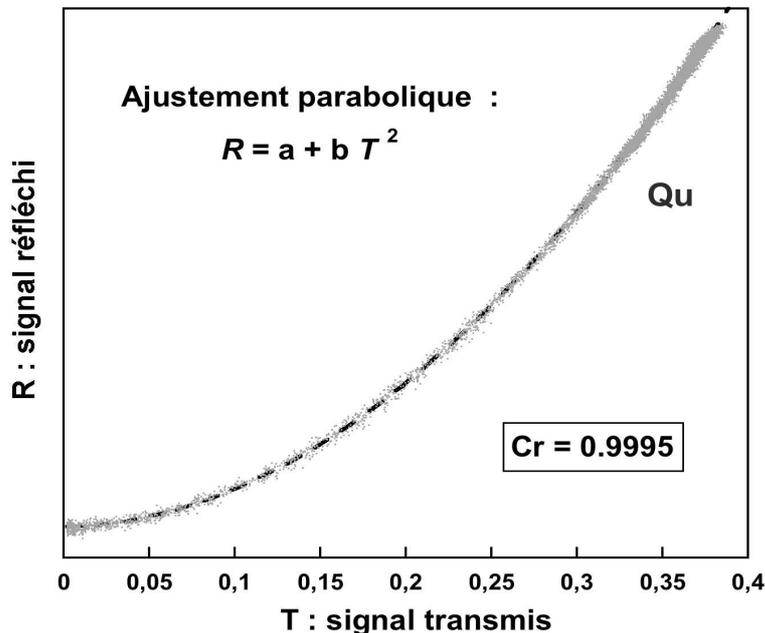


FIG. 3.11 – Graphe de  $R_{Qu} = f(T_{Qu})$  sur le sulfate de quinine. Visualisation en trait pointillé de l'ajustement parabolique selon la relation 3.34.

L'ajustement des courbes  $F = f(T)$  s'effectue par la formule théorique "simplifiée" 3.23. La figure 3.12 montre la bonne adéquation entre les ajustements et les courbes ex-

périmentales, les coefficients de corrélation étant proches de 1. Les valeurs numériques des paramètres importants pour le calcul du RQF sont les suivantes : pour Rh6G,  $(m_1)_{Rh} = -0,01040$  et  $(m_2)_{Rh} = 0,3816$ , pour la quinine,  $(m_1)_{Qu} = -0,00547$  et  $(m_2)_{Qu} = 0,3819$ .

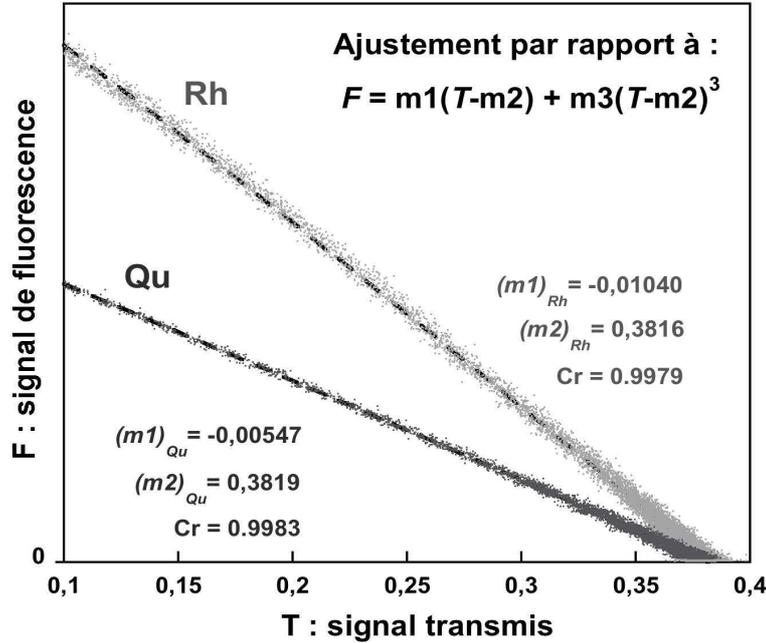


FIG. 3.12 – Graphe de  $F_{Rh} = f(T_{Rh})$  et  $F_{Qu} = f(T_{Qu})$  sur la partie "faibles concentrations" des courbes totales. Visualisation en trait pointillé des ajustements selon la relation 3.23.

Le maximum d'émission de la luminescence des colorants intervient dans le calcul du rendement quantique. La figure 3.13 montre les spectres de photoluminescence de Rh6G et de la quinine. Dans les calculs théoriques (cf. § 3.4.1) nous avons considéré que tous les photons émis par le colorant ont la même énergie (relation 3.13). Ceci est bien sûr une approximation qui simplifie grandement les calculs. Nous avons vérifié en considérant tout le spectre de photoluminescence, que cette approximation avait une influence faible sur le résultat. On considère donc le maximum d'émission qui se trouve à la longueur d'onde  $\lambda_{Rh} = 568 \text{ nm}$  pour Rh6G et pour la quinine à  $\lambda_{Qu} = 477 \text{ nm}$ .

Ces longueurs d'onde étant très différentes, il convient de faire intervenir l'efficacité du détecteur de fluorescence qui dépend de la longueur d'onde (Fig. 3.14). Aux longueurs d'onde énoncées plus haut, les efficacités du détecteur ( $Ed$ ) pour Rh6G et la quinine sont respectivement  $Ed_{Rh} = 37\%$  et  $Ed_{Qu} = 27\%$ .

On en déduit le RQF de la quinine grâce à l'équation 3.25 :

$$\rho_{Qu} = \rho_{Rh} \frac{(\hbar\omega_f)_{Rh}}{(\hbar\omega_f)_{Qu}} \frac{(m_1)_{Qu}}{(m_1)_{Rh}} \frac{(m_2)_{Qu}}{(m_2)_{Rh}} \frac{Ed_{Rh}}{Ed_{Qu}} = 94\% \frac{477}{568} \times \frac{0,00547}{0,01040} \times \frac{0,3819}{0,3816} \times \frac{37}{27} = 57\%$$

L'expérience a été réitérée avec une autre préparation de solution de quinine, à plusieurs semaines d'intervalle. On retrouve des résultats similaires : 56 %, 57 % et 58 %. L'écart relatif par rapport à la valeur de la littérature ( $\rho = 56\%$  [83]) est de moins de 2 %, ce qui rentre tout à fait dans la barre d'erreur de  $\pm 4\%$  annoncée par la référence [83].

Si on veut évaluer la précision sur le RQF obtenu, il faut prendre en compte l'erreur de mesure et celle due à l'ajustement. Le bruit de mesure calculé à partir de la dispersion des

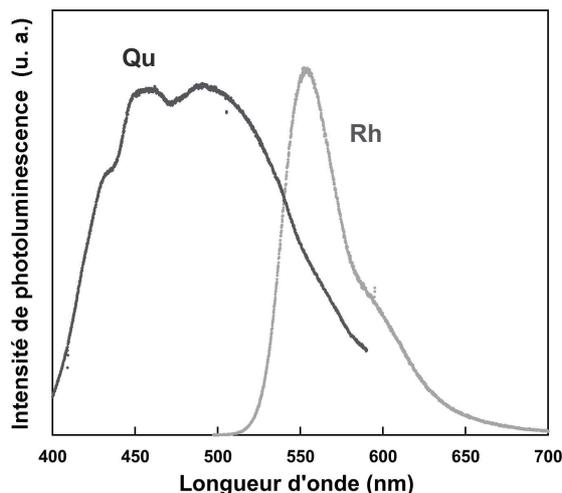


FIG. 3.13 – Spectres de photoluminescence de solutions de Rh6G dans l'éthanol et de sulfate de quinine dans 0,1 N d'acide sulfurique.

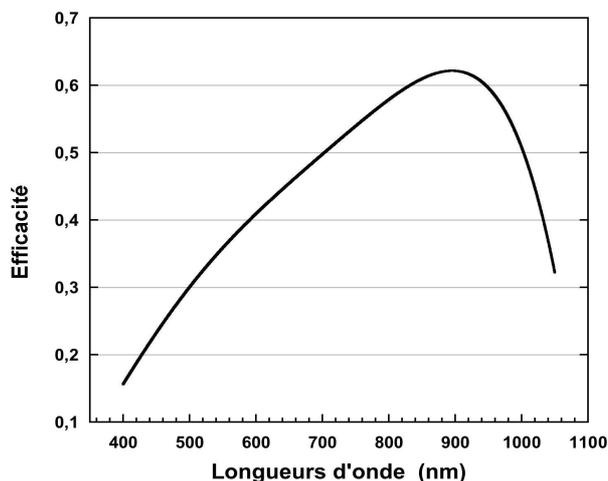


FIG. 3.14 – Efficacité du détecteur de fluorescence (photodiode silicium) en fonction de la longueur d'onde (courbe donnée par le fabricant).

points autour d'une valeur moyenne est inférieur à 1 %, soit bien plus faible que l'estimation faite pour la simulation (cf. § 3.4.2). Le grand nombre de points ( $\approx 15\,000$ ), c'est-à-dire de couples  $(T, F)$  obtenus à différentes concentrations, nous donne une très bonne précision sur l'ajustement. La précision globale est estimée à moins de 3 %, sans tenir compte de l'imprécision déjà existante sur la valeur du RQF du colorant de référence. Ce qui donne une précision globale de 8 % puisque que le RQF de Rh6G est déterminé à 5 % près. Ceci est à comparer à la précision des mesures de RQF en relatif rapportées dans la littérature lorsque celle-ci est annoncée : elle est comprise entre 10 et 20 % [44], [6].

Cette série d'expériences nous a permis de valider notre montage expérimental ainsi que notre méthode d'exploitation des résultats. Nous avons aussi pu tester la reproductibilité des mesures, qui est l'un des points forts de ce montage expérimental. Par ailleurs, le gain de précision par rapport à une mesure en relatif "classique" est important.

## 3.6 Résultats expérimentaux

Le RQF des nanocristaux de semiconducteurs n'est pas évident à mesurer étant donnée l'imprécision qui porte sur la concentration des solutions et le peu de matière dont nous disposons. Nous montrons dans cette section que le montage donne une mesure précise et reproductible sur des nanocristaux de CdSe, cœurs seuls ou avec différentes coquilles. Ces nanocristaux sont, soit disponibles commercialement, soit synthétisés au " Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride " du CEA. Nous rappelons que toutes les mesures de rendement quantique de fluorescence ont été faites en utilisant comme référence la rhodamine 6G (Rh6G) dans l'éthanol, dont le RQF est de 94 % à 5 % près [82].

### 3.6.1 Mesures de rendement de nanocristaux commerciaux

Les nanocristaux étudiés dans ce paragraphe proviennent d'une source commerciale. Ce sont des cœur(coquille), CdSe(ZnS) dispersés dans du toluène. Afin d'obtenir une solution moins visqueuse nous les dispersons dans du chloroforme. En effet, notre agitateur n'est pas assez efficace pour bien mélanger un solvant aussi visqueux que le toluène. La concentration initiale est d'environ  $C_0 = 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ . Nous procédons de la même façon que pour la mesure sur la quinine (cf. § 3.5.2). Une acquisition sur Rh6G est réalisée pour servir de référence, puis nous effectuons les mesures sur la solution contenant les nanocristaux. L'exploitation des résultats se fait aussi par la même méthode. Le tracé et l'ajustement de  $R = f(T)$  donnent des coefficients de corrélation proches de 1 :  $(C_r)_{Rh} = 0,9986$  pour Rh6G (résultat non présenté) et  $(C_r)_{nX} = 0,9994$  pour les nanocristaux (Fig. 3.15), ce qui valide l'expérience et le choix du solvant.

La figure 3.16 présente les courbes  $F = f(T)$  et leur ajustement par la relation simplifiée 3.23, pour Rh6G et pour les nanocristaux. Le graphe pour les nanocristaux montre la totalité des points de mesure obtenus. La solution de départ n'est pas assez concentrée pour obtenir la partie où  $T$  est proche de zéro, ce qui est généralement le cas pour les nanocristaux étant donné du peu de matière dont on dispose. Les ajustements donnent des coefficients de corrélation proches de 1. Les paramètres qui nous intéressent sont, pour Rh6G,  $(m_1)_{Rh} = -0,01079$  et  $(m_2)_{Rh} = 0,3859$ , pour les nanocristaux,  $(m_1)_{nX} = -0,00241$  et  $(m_2)_{nX} = 0,3430$ .

Le spectre de photoluminescence de ces particules inorganiques est symétrique, étroit et il présente un maximum à une longueur d'onde  $\lambda_{nX} = 626 \text{ nm}$ . Les efficacités du détecteur de fluorescence aux longueurs d'ondes correspondantes sont  $Ed_{Rh} = 37\%$  et  $Ed_{nX} = 43\%$  (Fig. 3.14). On en déduit le RQF de ces nanocristaux commerciaux grâce à l'équation 3.25 :

$$\rho_{nX} = \rho_{Rh} \frac{(\hbar\omega_f)_{Rh}}{(\hbar\omega_f)_{nX}} \frac{(m_1)_{nX}}{(m_1)_{Rh}} \frac{(m_2)_{nX}}{(m_2)_{Rh}} \frac{Ed_{Rh}}{Ed_{nX}} = 94\% \frac{626}{568} \times \frac{0,00253}{0,01061} \times \frac{0,3424}{0,3807} \times \frac{37}{43} = 19\%$$

Une autre mesure sur ces mêmes nanocristaux a donné la même valeur de 19 %, ce qui confirme le résultat précédent. Compte tenu de ces deux mesures et de la précision totale de notre méthode (en prenant en compte l'incertitude sur  $\rho_{Rh}$ ), on a  $\rho_{nX} = 19\% \pm 1\%$ . Le fabricant de ces produits annonce un RQF aux alentours de 50 %, ce qui est bien au-dessus de la valeur que nous avons mesuré. Nous avons par ailleurs effectué des mesures sur quatre autres échantillons du même type venant de ce fabricant mais émettant à des longueurs d'onde différentes. Nous n'avons jamais mesuré des RQF supérieurs à 35 %. Une explication pourrait être le changement de solvant effectué, puisque ces nanocristaux sont vendus dispersés dans du toluène, alors que nous avons fait les mesures dans du chloroforme.

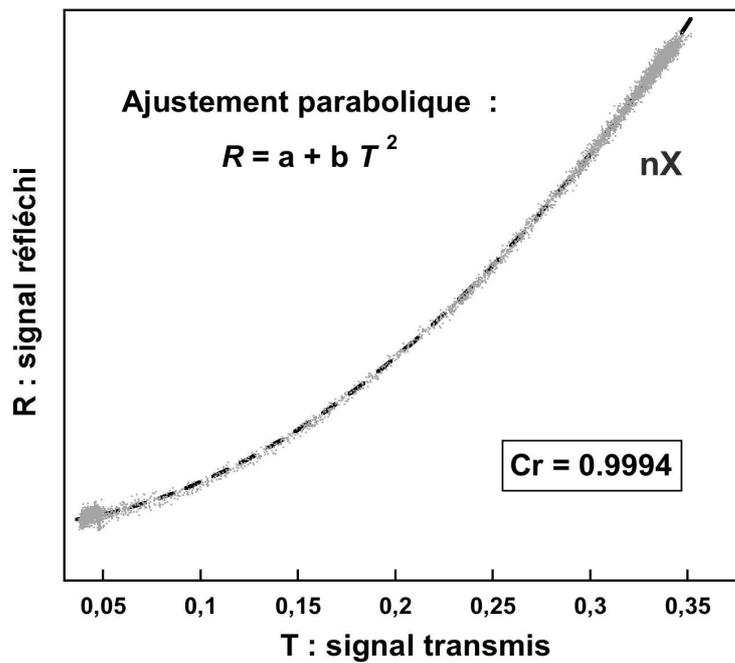


FIG. 3.15 – Graphe de  $R_{nX} = f(T_{nX})$  effectué pour des nanocristaux commerciaux dispersés dans du chloroforme. Visualisation en trait pointillé de l'ajustement parabolique selon la relation 3.34.

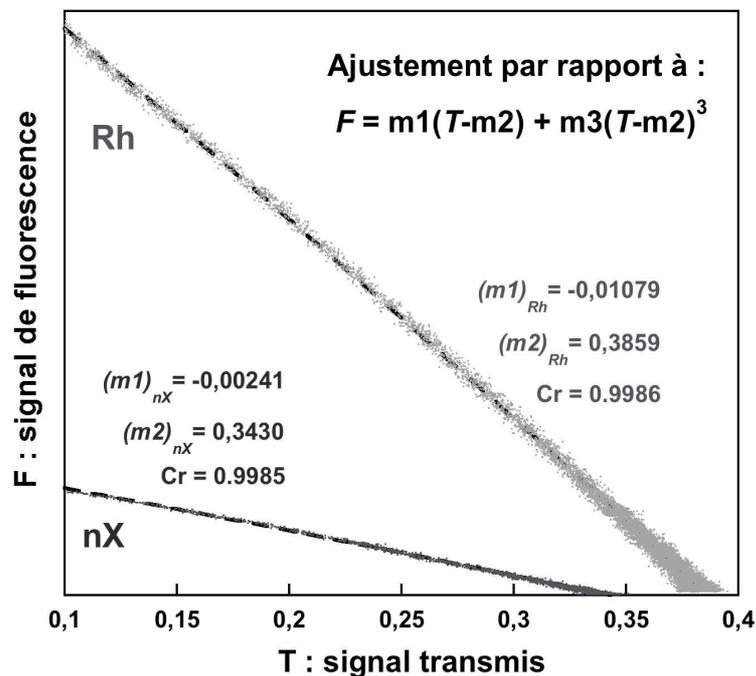


FIG. 3.16 – Graphes de  $F_{Rh} = f(T_{Rh})$  et  $F_{nX} = f(T_{nX})$  effectués sur une solution de Rh6G dans de l'éthanol et pour des nanocristaux commerciaux dispersés dans du chloroforme. Visualisation en trait pointillé des ajustements selon la relation 3.23.

Normalement, le RQF ne devrait pas dépendre du solvant tant que celui-ci n'altère pas la structure du nanocristal. Cependant, il peut jouer sur le taux de passivation par la couche de ligands organiques, qui influe sur la valeur du RQF. Nous détaillerons ce point dans le prochain paragraphe.

### 3.6.2 Mesures de rendement de nanocristaux fabriqués au laboratoire

Comme nous l'avons déjà expliqué, il est important pour notre équipe d'obtenir une mesure rapide et fiable du RQF des nanocristaux synthétisés au laboratoire, afin de valider et d'optimiser les conditions de synthèse utilisées.

#### Mesures de rendement de nanocristaux CdSe

Le RQF de nanocristaux cœur CdSe est généralement faible, compris entre 5 et 10 % (cf. Section 2.3). Cependant, certaines conditions de synthèse permettent d'obtenir des RQF beaucoup plus élevés. En effet, *X. Peng et al.* ont obtenu en 2002, des RQF compris entre 50 et 85 % [44], en utilisant pendant la croissance un excès important de sélénium par rapport à la quantité de cadmium, en présence d'HDA (cf. § 2.3.2). Cette méthode a été utilisée pour synthétiser l'échantillon noté nX1.

Les nanocristaux CdSe sont dispersés dans du chloroforme à une concentration initiale d'environ  $C_0 = 1 \text{ mg mL}^{-1}$ . En utilisant la même procédure expérimentale que pour les nanocristaux commerciaux (cf. § 3.6.1), on obtient le tracé de  $R = f(T)$  et  $F = f(T)$  pour Rh6G et nX1. L'exploitation des résultats se fait aussi par la même méthode. On vérifie que les solutions sont homogènes par l'ajustement de  $R = f(T)$ . Les coefficients de corrélation sont proches de 1 :  $(C_r)_{Rh} = 0,9991$  pour Rh6G (résultat non présenté) et  $(C_r)_{nX1} = 0,9998$  pour les nanocristaux (Fig. 3.17). On remarque que l'obtention du nombre de points en fonction de la transmission, c'est-à-dire de la concentration, n'est pas constant. En effet, on observe une accumulation de points en début et en fin d'expérience. L'accumulation pour les fortes concentrations provient du fait qu'au début de l'expérience, le solvant met un certain temps à arriver dans la cellule (longueur du canal entre la seringue et la cellule). L'accumulation pour les faibles concentrations provient du fait que la concentration en produit dans son solvant tend vers zéro asymptotiquement. Si on veut atteindre une concentration très proche de zéro, il faut donc prolonger légèrement l'expérience ce qui donne cet effet d'accumulation. Notons que le nombre important de points sur certaines parties de la courbe pourraient fausser les ajustements en donnant un poids surévalué à celles-ci. Nous avons vérifié qu'en diminuant le nombre de points sur ces portions de courbe, nous obtenions les mêmes résultats.

La figure 3.18 présente les courbes  $F = f(T)$  et leur ajustement par la relation simplifiée 3.23, pour Rh6G et nX1. Les ajustements donnent : pour Rh6G,  $(m_1)_{Rh} = -0,00693$  et  $(m_2)_{Rh} = 0,3710$ , pour les nanocristaux,  $(m_1)_{nX1} = -0,00607$  et  $(m_2)_{nX1} = 0,3110$ .

En tenant compte de la longueur d'onde d'émission de l'échantillon ( $\lambda_{nX1} = 548 \text{ nm}$ ) et des efficacités du détecteur de fluorescence aux longueurs d'ondes correspondantes :  $Ed_{Rh} = 37\%$  et  $Ed_{nX1} = 35\%$  (Fig. 3.14), on en déduit le RQF de ces nanocristaux CdSe (cf. Équation 3.25) :

$$\rho_{nX1} = \rho_{Rh} \frac{(\hbar\omega_f)_{Rh}}{(\hbar\omega_f)_{nX1}} \frac{(m_1)_{nX1}}{(m_1)_{Rh}} \frac{(m_2)_{nX1}}{(m_2)_{Rh}} \frac{Ed_{Rh}}{Ed_{nX1}} = 94\% \frac{548}{568} \times \frac{0,00607}{0,00693} \times \frac{0,311}{0,371} \times \frac{37}{35} = 70\%$$

Une autre expérience sur cet échantillon réalisée dans les mêmes conditions donne une valeur de 68 %. On en déduit  $\rho_{nX1} = 69\% \pm 3\%$  en tenant compte de la précision de notre

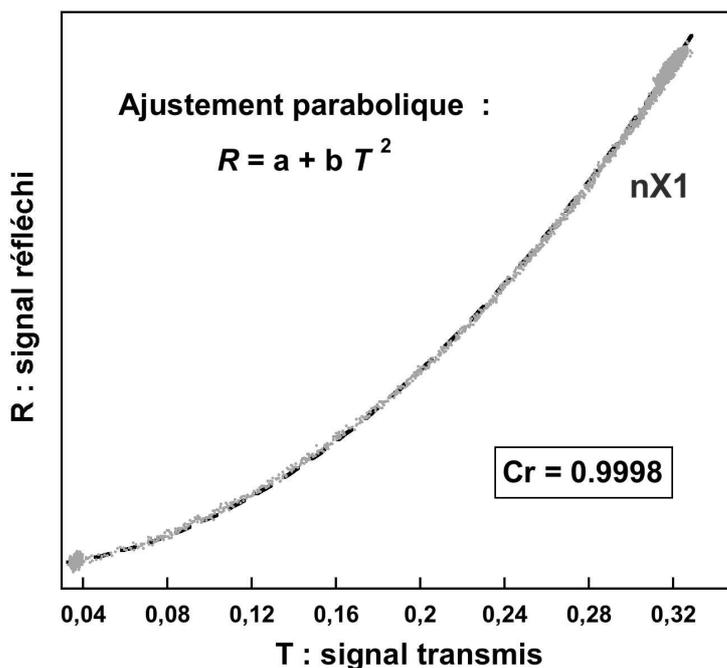


FIG. 3.17 – Graphe de  $R_{nX1} = f(T_{nX1})$  effectué pour des nanocristaux CdSe dispersés dans du chloroforme. Visualisation en trait pointillé de l'ajustement parabolique selon la relation 3.34.

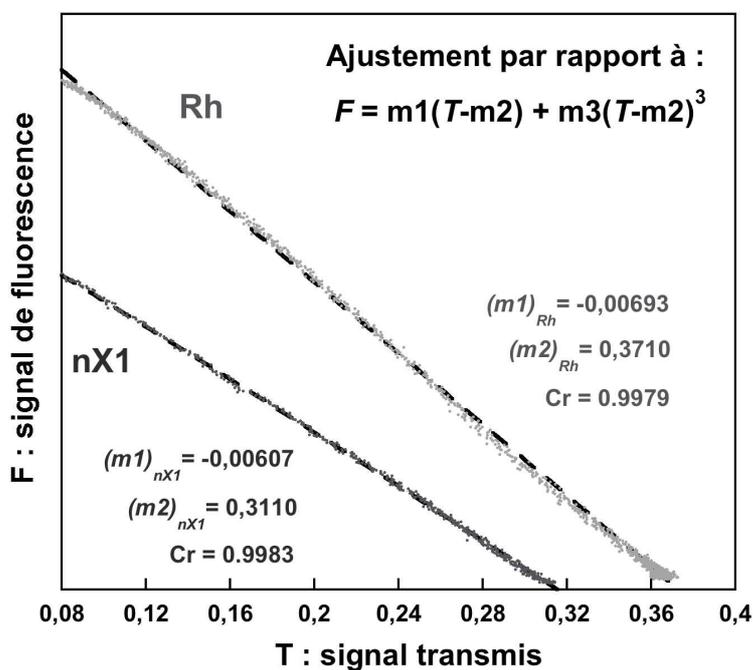


FIG. 3.18 – Graphes de  $F_{Rh} = f(T_{Rh})$  et  $F_{nX1} = f(T_{nX1})$  effectués sur une solution de Rh6G dans de l'éthanol et pour des nanocristaux CdSe dispersés dans du chloroforme. Visualisation en trait pointillé des ajustements selon la relation 3.23.

méthode et de l'incertitude portant sur  $\rho_{Rh}$  [82]. Cette valeur est très élevée par rapport à l'ensemble des nanocristaux CdSe obtenus par la même méthode de synthèse dans d'autres conditions.

Le RQF élevé peut être expliqué tout d'abord par l'excellente passivation des liaisons pendantes des atomes en surface par l'HDA, ce qui a déjà été observé par différents groupes [42], [6]. Cependant, la qualité de la passivation ne justifie pas totalement de tels RQF. Une autre explication avancée par *Peng et al.* serait le phénomène de "bright point". Certaines quantités de sélénium en excès par rapport au cadmium (par exemple 1 :10) permettraient une meilleure reconstruction de surface [44], ce qui minimiserait les liaisons pendantes et entraînerait une augmentation du RQF. Cette hypothèse reste à confirmer expérimentalement par des études approfondies de surface (XPS<sup>2</sup>, SIMS<sup>3</sup> ...). Il est intéressant de noter ici que les phénomènes de reconstruction de surface dans les nanocristaux sont encore mal connus. Plusieurs études expérimentales récentes abordent le sujet [84], [85], [86], [87], ainsi que des études théoriques [88].

Malgré leur RQF élevé, ces nanocristaux cœur CdSe ne sont pas utilisables tels quels, par exemple pour des applications liées au marquage. En effet, une faible modification de leur environnement modifie la reconstruction de surface et diminue la passivation par l'HDA, ce qui fait chuter considérablement le RQF. Cette expérience est cependant intéressante du point de vue d'une meilleure connaissance des mécanismes de passivation.

### Mesures de rendement de nanocristaux CdSe(ZnSe)

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la croissance d'une coquille permet une amélioration importante du RQF par rapport aux nanocristaux cœur seul. Nous présentons dans ce paragraphe deux échantillons CdSe(ZnSe) fabriqués par la méthode présentée au paragraphe 2.4.2 avec des conditions de synthèse de la coquille optimisées. On les notera nX2 et nX3.

**CdSe(ZnSe)- nX2** : l'échantillon nX2 a été obtenu en faisant croître 1,6 monocouches de ZnSe sur un cœur CdSe de diamètre, mesuré au TEM, 3,9 nm. Pour cette synthèse, le choix des précurseurs et de leurs solvants a été optimisé. Les nanocristaux CdSe(ZnSe) de diamètre 4,9 nm sont dispersés dans du chloroforme à une concentration initiale d'environ  $C_0 = 0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ .

L'agitation dans la cellule lors de l'expérience est essentielle dans le cas des nanocristaux. En effet, les dimensions de ces particules sont beaucoup plus importantes que celles des molécules constituant les colorants organiques (quelques nanomètres de diamètre contre quelques angstroms respectivement). Il en résulte un coefficient de diffusion plus faible pour les nanocristaux, ce qui rend l'homogénéisation des solutions plus difficile.

Par ailleurs, la dispersion sous forme colloïdale des nanocristaux dans un solvant dépend fortement des ligands organiques qui les recouvrent (cf. Section 1.2). La présence de molécules d'HDA autour des cœur(coquille) amoindrit leur solubilité en milieu apolaire par rapport aux cœurs seuls, recouverts de TOPO uniquement. L'HDA, par l'intermédiaire de sa longue chaîne carbonée, a tendance à se coupler à d'autres molécules d'HDA présentes dans le milieu réactionnel ainsi qu'à l'acide stéarique utilisé comme précurseur. Les fonctions polaires (carboxyle et amine) alors présentes à la périphérie du nanocristal diminuent la solubilité de celui-ci en milieu apolaire. Il en résulte des courbes  $R = f(T)$  et  $F = f(T)$

<sup>2</sup>XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

<sup>3</sup>SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy

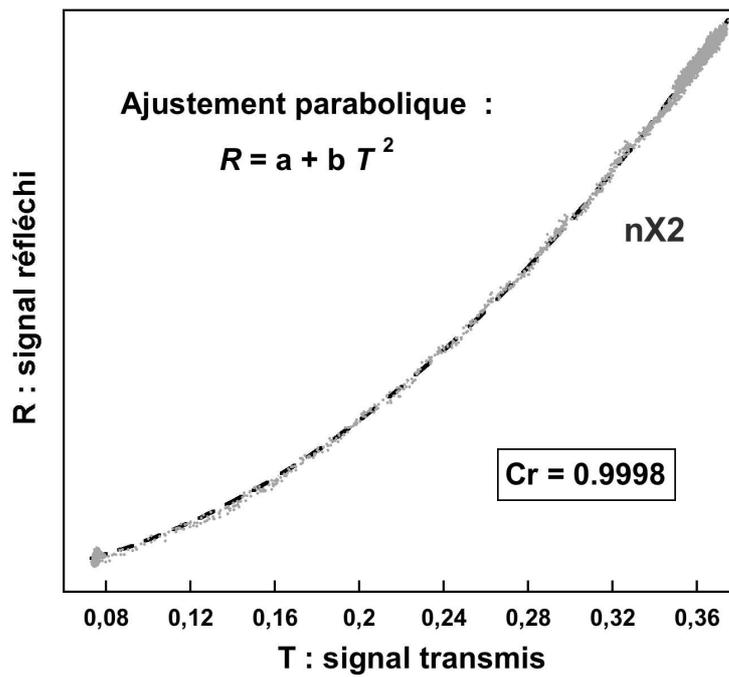


FIG. 3.19 – Graphe de  $R_{nX2} = f(T_{nX2})$  effectué pour des nanocristaux CdSe(ZnSe) dispersés dans du chloroforme. Visualisation en trait pointillé de l'ajustement parabolique selon la relation 3.34.

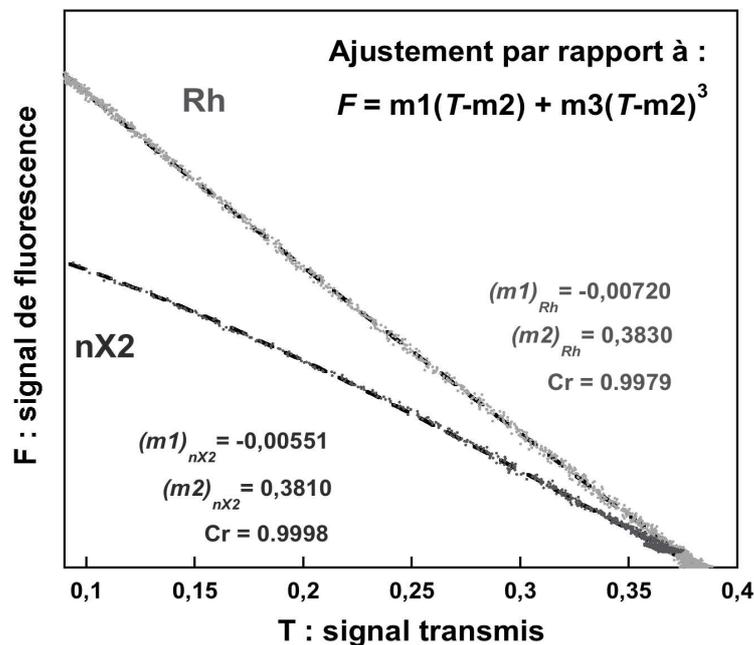


FIG. 3.20 – Graphes de  $F_{Rh} = f(T_{Rh})$  et  $F_{nX2} = f(T_{nX2})$  effectués sur une solution de Rh6G dans de l'éthanol et pour des nanocristaux CdSe(ZnSe) dispersés dans du chloroforme. Visualisation en trait pointillé des ajustements selon la relation 3.23.

souvent moins régulières, d'où l'obtention d'écarts par rapport aux ajustements théoriques. Cependant ces écarts n'influent pas sur l'allure générale des courbes  $R = f(T)$  et  $F = f(T)$ , comme le montrent les figures 3.19 et 3.20 où les coefficients de corrélation sont très proches de 1.

La figure 3.20 présente les courbes  $F = f(T)$  et leur ajustement par la relation simplifiée 3.23, pour Rh6G et nX2. D'après les mesures de PL (spectres non montrés) effectuées sur ces nanocristaux en solution, on trouve un maximum d'intensité de PL pour  $\lambda_{nX2} = 575 \text{ nm}$ . En tenant compte des efficacités du détecteur de fluorescence aux longueurs d'ondes  $\lambda_{Rh}$  et  $\lambda_{nX2}$ , soit  $Ed_{Rh} = 37\%$  et  $Ed_{nX2} = 38\%$  (Fig. 3.14), on en déduit le RQF de ces nanocristaux CdSe(ZnSe) (cf. Équation 3.25) :

$$\rho_{nX2} = \rho_{Rh} \frac{(\hbar\omega_f)_{Rh}}{(\hbar\omega_f)_{nX2}} \frac{(m_1)_{nX2}}{(m_1)_{Rh}} \frac{(m_2)_{nX2}}{(m_2)_{Rh}} \frac{Ed_{Rh}}{Ed_{nX2}} = 94\% \frac{575}{568} \times \frac{0,00551}{0,00720} \times \frac{0,381}{0,383} \times \frac{37}{38} = 71\%$$

Une autre mesure dans les mêmes conditions donne 69%. En tenant compte de la précision totale de 8% sur la méthode, on a  $\rho_{nX2} = 70\% \pm 3\%$ . Pour des valeurs de RQF du même ordre de grandeur, on trouve dans la littérature des incertitudes de  $\pm 10\%$  pour des mesures en relatif sur des nanocristaux [6].

Le RQF des cœurs seuls pour cet échantillon a été estimé à quelques pour cents. L'ajout d'une coquille augmente donc, comme attendu (cf. Section 2.4), de façon considérable le RQF. De plus, les RQF obtenus pour une coquille de ZnSe sont aussi importants que ceux présentés dans la littérature pour des coquilles de ZnS. En effet, nous avons mesuré des valeurs allant jusqu'à 85% pour ce type d'échantillon [43], ce qui est tout à fait acceptable en comparaison des valeurs comprises entre 40 et 60% des références [42] et [61]. Par ailleurs, les RQF sont bien supérieurs à 0,4%, valeur annoncée par *Bawendi et al.* sur ce type de nanocristaux CdSe(ZnSe) [51].

**CdSe(ZnSe) : nX3.** L'échantillon nX3 a été fabriqué par la même méthode que nX2, en faisant croître 1,8 monocouches de ZnSe sur des cœurs légèrement plus petits, de diamètre 3,3 nm. Les nanocristaux obtenus ont un diamètre mesuré au TEM de 4,4 nm. Le rendement mesuré juste après leur synthèse est de  $68\% \pm 3\%$ , ce qui correspond aux valeurs trouvées pour le même type d'échantillon (cf. § CdSe(ZnSe)- nX2). La stabilité du rendement de ces nanocristaux cœur(coquille) à l'air et à la lumière ambiante a été testée. Pour cela, le RQF a été mesuré après avoir laissé l'échantillon à température et sous éclairage ambiant, sans atmosphère contrôlée, pendant 6 mois. Les courbes  $R = f(T)$  et  $F = f(T)$  obtenues sont présentées figures 3.21 et 3.22.

Après avoir vérifié que les coefficients de corrélation soient proches de 1, on calcule le nouveau RQF en tenant compte des paramètres de la figure 3.22, de la longueur d'onde d'émission  $\lambda_{nX3} = 558 \text{ nm}$  et de l'efficacité du détecteur correspondante  $Ed_{nX3} = 36\%$  (Fig. 3.14). Ce qui donne (cf. Équation 3.25) :

$$\rho_{nX3} = \rho_{Rh} \frac{(\hbar\omega_f)_{Rh}}{(\hbar\omega_f)_{nX3}} \frac{(m_1)_{nX3}}{(m_1)_{Rh}} \frac{(m_2)_{nX3}}{(m_2)_{Rh}} \frac{Ed_{Rh}}{Ed_{nX3}} = 94\% \frac{558}{568} \times \frac{0,00352}{0,00693} \times \frac{0,376}{0,378} \times \frac{37}{36} = 48\%$$

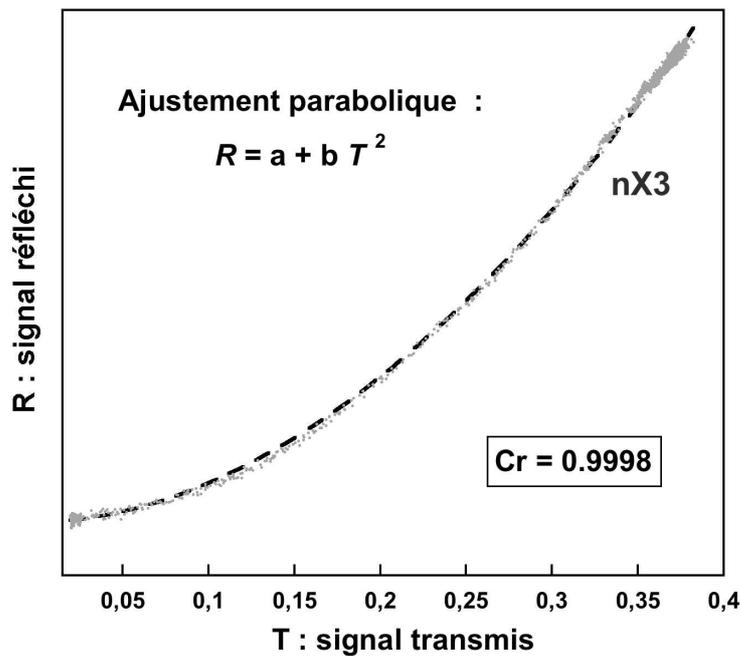


FIG. 3.21 – Graphe de  $R_{nX3} = f(T_{nX3})$  effectué pour des nanocristaux CdSe(ZnSe) dispersés dans du chloroforme, 6 mois après leur fabrication. Visualisation en trait pointillé de l'ajustement parabolique selon la relation 3.34.

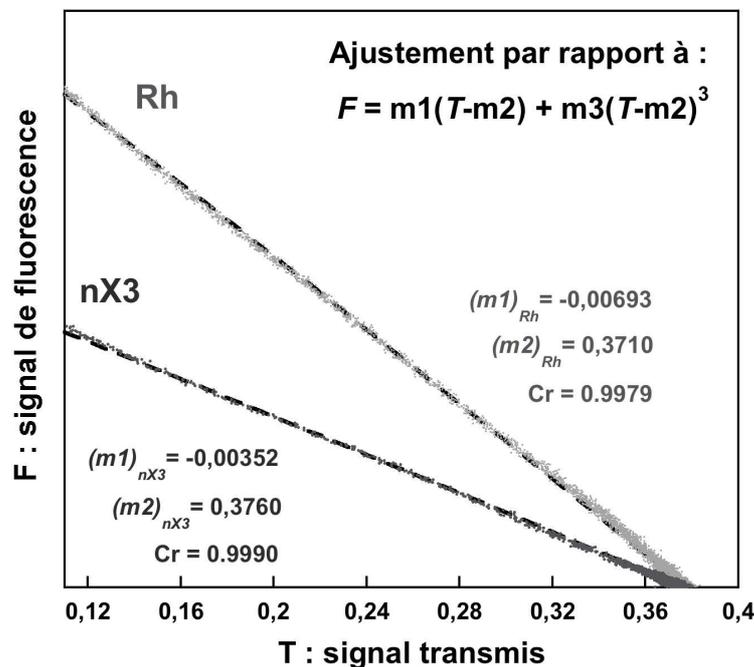


FIG. 3.22 – Graphes de  $F_{Rh} = f(T_{Rh})$  et  $F_{nX3} = f(T_{nX3})$  effectués sur une solution de Rh6G dans de l'éthanol et pour des nanocristaux CdSe(ZnSe) dispersés dans du chloroforme, 6 mois après leur fabrication. Visualisation en trait pointillé des ajustements selon la relation 3.23.

Nous obtenons un RQF de 46 % pour une autre expérience effectuée le même jour dans les mêmes conditions. On en déduit un RQF pour cet échantillon CdSe(ZnSe) de  $\rho_{nX3} = 47\% \pm 2\%$ . Le RQF a donc diminué d'environ 30 %. Il est important de préciser que les propriétés optiques (spectres de PL et d'absorption) n'ont par ailleurs pas changé de façon notable. On retrouve des résultats similaires dans la littérature, où une diminution d'environ 15 % du RQF a été observée dans des conditions semblables, 4 mois après la fabrication [6]. Cette expérience montre une sensibilité relativement importante de ce type d'échantillons à la photodégradation par l'air et par la lumière ambiante. Les nanocristaux sont généralement stockés à l'abri de la lumière et sous atmosphère d'argon afin d'éviter toute dégradation.

D'autres mesures de rendement ont été réalisées, en particulier sur des nanocristaux CdSe(ZnSe) de petite taille, c'est-à-dire qui émettent à plus basse longueur d'onde ( $\lambda = 538 \text{ nm}$ ). Un RQF de  $57\% \pm 2\%$  a été déterminé, ce qui est relativement élevé dans cette gamme de longueurs d'onde. Nous avons aussi mesuré des RQF faibles, comme par exemple pour des nanocristaux CdSe(ZnSe) recouverts de 1-mercaptohexanol et dispersés dans de l'éthanol (cf. § 2.5.1). On trouve un RQF de  $4\% \pm 1\%$ . Cette valeur relativement faible en comparaison avec des nanocristaux dispersés en milieu apolaire, vient de la passivation de la surface qui n'est pas aussi efficace en milieu polaire (cf. § 2.5.1). L'incertitude sur ce type de mesure est grande, à cause du niveau du signal de fluorescence, relativement faible. Ce qui nous amène à définir la limite de notre méthode de mesure. Pour les échantillons dont le RQF est de quelques pour-cent, nous pouvons le déterminer mais la précision est faible. Pour les échantillons au RQF inférieur à 1 %, nous pouvons seulement le confirmer avec la mesure mais en aucun cas donner un chiffre précis.

### 3.7 Conclusion

En conclusion, la méthode de mesure du rendement quantique, telle que décrite dans ce chapitre, permet à la fois d'effectuer des mesures précises sur une grande gamme de RQF, pour différents types de colorants en solution, et de réduire considérablement le temps nécessaire à ces mesures par rapport aux méthodes décrites à la section 3.2. Nous rappelons que ce montage original a fait l'objet d'un brevet [77]. Les principaux avantages de cette méthode, que nous avons légalement brevetée, sont les suivants :

1- La **précision** importante de la mesure du RQF en relatif, grâce à l'obtention (i) des quatre grandeurs intéressantes (F,T,R et I) en simultané, (ii) d'un grand nombre de points de mesure, (iii) ainsi que d'une méthode d'exploitation des résultats adéquate. La précision avancée est meilleure que 3 %, sans tenir compte de l'imprécision déjà existante sur la valeur du rendement quantique de fluorescence du colorant de référence.

2- La **reproductibilité** des mesures dans le temps, qui garantit une comparaison fiable entre la référence et l'échantillon grâce au montage dédié, dont les paramètres géométriques sont identiques d'un échantillon à l'autre. Il est ainsi possible d'étudier le vieillissement, au cours du temps, du rendement quantique de fluorescence d'une solution avec une bonne précision.

3- La **rapidité** de la mesure et de la méthode d'exploitation des résultats. L'automatisation complète du montage à l'aide d'un injecteur automatique et d'une carte d'acquisition permet une cadence de mesure élevée et réduit considérablement le temps de l'expérience, à 15 min environ. La partie exploitation des résultats n'étant pas automatisée, 10 min sont nécessaires pour le calcul du RQF.

Grâce à ce montage expérimental nous avons pu mesurer systématiquement le RQF des échantillons fabriqués au laboratoire et ainsi être plus réactifs sur la validation des conditions de synthèse. Nous avons aussi pu comparer les RQF des échantillons fabriqués au laboratoire avec ceux rapportés dans la littérature ou encore ceux de nanocristaux vendus commercialement. Des mesures sont prochainement prévues sur les nanocristaux double coquille synthétisés au laboratoire.

Certaines améliorations sur le montage sont en cours :

- une amélioration du système d'agitation pour mesurer le RQF d'échantillons dissous dans des solvants plus visqueux,
- l'utilisation d'une fibre optique pour injecter le laser dans le montage optique (Fig. 3.2), afin que cette injection soit fixe et que les réglages préliminaires à l'expérience soient plus rapides,
- une amélioration du logiciel d'acquisition des données pour tracer les courbes  $R = f(T)$  et  $F = f(T)$  en temps réel, dans le but de valider l'expérience pendant l'acquisition et d'adapter la vitesse d'injection en fonction du nombre de points obtenus,
- une intégration à ce logiciel d'un programme de traitement des données qui donne directement le RQF.



## Chapitre 4

# Étude du phénomène de clignotement des nanocristaux

## 4.1 Introduction

L'avènement de techniques spectroscopiques permettant l'étude d'objets uniques à l'échelle du nanomètre a modifié de façon significative notre vision des systèmes fluorescents. La découverte de nombreux mécanismes photo-physiques, visibles uniquement sur des particules isolées découle de ces avancées techniques. Un bon exemple est le phénomène de clignotement de la fluorescence, mis en évidence sur les nanocristaux par *Bawendi et al.* en 1996 [89]. Il consiste en une succession aléatoire de périodes d'émission et d'extinction de la fluorescence lorsque le nanocristal est excité de façon continue. Ce phénomène est observé pour plusieurs types de nanocristaux de semiconducteurs (InAs [90], CdTe [91] et Si [92], [93]), ainsi que pour d'autres nano-objets individuels, comme les molécules de colorants [94], les protéines fluorescentes [95], les nanotubes de carbone [96] et les polymères fluorescents [97].

La compréhension des mécanismes physiques qui gouvernent le clignotement est d'une importance capitale pour la recherche fondamentale et pour les applications futures. En effet, ce phénomène a la particularité de présenter des durées d'émission et d'extinction distribuées suivant des lois "larges" (dont les moments divergent : valeur moyenne, écart type ...), aussi appelées lois de Lévy. Cette caractéristique se retrouve dans d'autres phénomènes comme les séismes [98] ou la dynamique des systèmes chaotiques [99]. Les lois larges sont aussi associées à des processus plus ou moins complexes de marches aléatoires ou à des phénomènes de diffusion et de transport [100], [101].

L'objectif de cette étude est tout d'abord d'observer ce phénomène sur les nanocristaux synthétisés au CEA. En effet, leur structure originale (cf. Chapitre 2) justifie la caractérisation de leurs propriétés à l'échelle de la particule unique. Il s'agit ensuite d'examiner l'influence de leur environnement sur la statistique du clignotement, ce qui sera présentée dans le prochain chapitre (cf. Chapitre 5).

Dans ce chapitre, nous justifierons tout d'abord l'intérêt de cette étude, en présentant un état de l'art des connaissances sur le clignotement, du point de vue de ses origines physiques. Quelques bases théoriques nécessaires à la compréhension de la partie expérimentale seront ensuite exposées, en particulier concernant les propriétés associées aux lois larges. Puis, nous décrirons le dispositif mis en place pour la caractérisation de nanocristaux à l'échelle de la particule unique. Enfin, nous présenterons des résultats préliminaires concernant la comparaison du clignotement obtenu sur divers nanocristaux. Ces résultats nous permettront, entre autre, de valider notre dispositif expérimental.

## 4.2 Origines du clignotement

Si le phénomène de clignotement est facile à observer au microscope de fluorescence standard, le caractériser est en revanche plus complexe. En effet, les mécanismes qui régissent le clignotement sont difficiles à mettre en évidence par l'expérimentateur.

De nombreuses études réalisées ces dix dernières années ont cependant fait progresser de façon significative la compréhension de ce phénomène. En particulier, par la mise en évidence de la nature des deux états dans lequel se trouve le nanocristal : l'état où il émet beaucoup de photons et celui où il en émet très peu, appelés respectivement états "On" et "Off" (Fig. 4.1). Des études sur la statistique du clignotement donnent aussi quelques indices sur les mécanismes qui induisent le passage de l'état On à l'état Off.

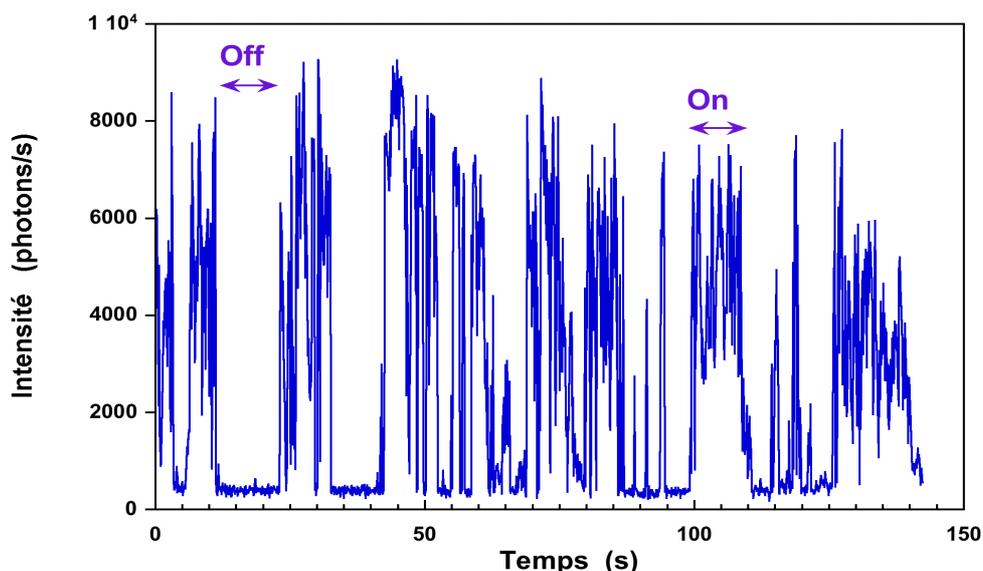


FIG. 4.1 – Clignotement de la fluorescence d'un nanocrystal sous excitation continue à température ambiante. Visualisation des états "On" et des états "Off".

#### 4.2.1 État neutre et état ionisé

En 1999, l'équipe de *Brus et al.* montre par microscopie à force électrostatique que sur un ensemble de nanocristaux déposés sur un substrat isolant, certains sont neutres et d'autres chargés positivement [102]. Un changement d'état de neutre à ionisé et inversement est observé, ce changement étant favorisé sous éclairage.

En parallèle, des recherches sont effectuées par *Bawendi et al.* sur la relation entre l'état Off et le nanocrystal ionisé. En fait, l'hypothèse selon laquelle le nanocrystal "éteint" correspondrait à une ionisation est émise dès 1996 sans être démontrée [89]. Des études de spectroscopie sur des nanocristaux individuels publiées en 2000 vont dans le sens de cette hypothèse en montrant l'existence d'une corrélation entre le clignotement et les décalages spectraux observés sur le signal de fluorescence [103]. En effet, après chaque période d'extinction, le nanocrystal émet à une longueur d'onde légèrement différente par rapport à l'état On précédent, ce qui peut être expliqué par un changement de son environnement électrostatique. Ce phénomène, dit de "diffusion spectrale", induit un élargissement de la raie de photoluminescence en fonction du temps.

Par ailleurs, *Klimov et al.* montrent en 2000 que l'électron et le trou, créés par absorption d'un photon se recombinent de façon non-radiative par effet Auger, lorsque d'autres porteurs de charge sont présents dans le nanocrystal [33] (cf. § 1.6.2). Ce processus non-radiatif est prédominant car nettement plus rapide ( $\approx 100$  ps) que le processus radiatif ( $\approx 20$  ns). La particule chargée émet donc beaucoup moins de photons ( $\approx 1000$  fois moins) que la particule neutre, d'où l'appellation d'état Off.

Enfin, par interaction avec les plasmons d'une surface d'or rugueuse, *Bawendi et al.* ont obtenu, en 2002, une augmentation de la probabilité de l'émission de nanocristaux [104]. Cette expérience a permis de mesurer la luminescence des états Off et d'observer un décalage spectral vers le rouge de l'émission provenant de cet état, par rapport celle de l'état On. Ce décalage est compris entre 15 et 25 meV, en accord avec les prédictions théoriques sur le

décalage attendu entre un nanocristal neutre et un nanocristal chargé [105].

L'accord entre ces différentes études, nous permet de supposer raisonnablement que le nanocristal est dans un état neutre quand il est "allumé" et dans un état chargé lorsqu'il est "éteint". Les mécanismes qui font passer le nanocristal d'un état à l'autre sont abondamment discutés dans la littérature.

## 4.2.2 Transition d'un état à l'autre

### Mécanismes d'ionisation

Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour décrire les mécanismes qui permettent le passage du nanocristal de l'état neutre à l'état chargé. Ils supposent tous l'existence d'états accepteurs à proximité du nanocristal, sur lesquels viendrait se piéger l'électron.

Le premier modèle évoqué dès 1996 [89] pour expliquer le passage de l'état neutre à l'état chargé met en jeu un processus de type Auger (cf. § 1.6.2) (Fig. 4.2). Lorsque plusieurs paires électron-trou sont présentes dans un nanocristal, l'énergie qui résulte de la recombinaison d'une paire peut être cédée à une autre porteur de charge, par exemple un électron (Processus 1.a). Cette énergie étant de l'ordre de 2 eV, l'électron se trouve alors éjecté sur des états d'énergie élevée, peu confinés (cf. § 1.4.2) et il peut donc facilement rejoindre des états de pièges (Processus 1.b) : le nanocristal est ionisé.

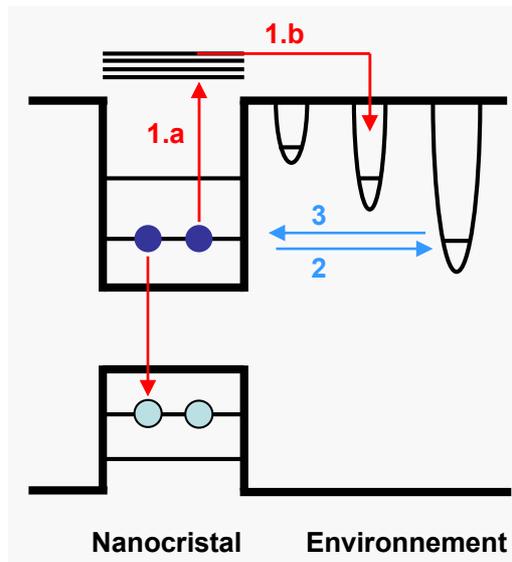


FIG. 4.2 – Schéma du diagramme de bande d'un nanocristal entouré de pièges accepteurs. Des processus possibles d'ionisation et de neutralisation sont représentés par des flèches. Processus 1 : éjection d'un électron par effet Auger. Processus 2 : éjection d'un électron par effet tunnel. Processus 3 : retour d'un électron par effet tunnel.

L'autre modèle, introduit par *Kuno et al.* en 2000, fait intervenir l'effet tunnel résonant de l'état confiné vers les états de pièges (Processus 2) [106]. Ce modèle suppose l'existence de pièges suffisamment proche du nanocristal pour que l'électron puisse y transiter facilement. Le processus étant de type résonant, l'énergie de ces états doit être égale, à la largeur de la résonance près, à celle de l'état confiné.

Afin de déterminer celui des deux mécanismes qui décrit le mieux le phénomène d'ionisation, des études sur la statistique du clignotement en fonction de la température et de la puissance d'excitation ont été réalisées. *Bawendi et al.* montrent que lorsque la température diminue, le nombre de passages d'un état à l'autre diminue et la durée des états On augmente [91]. Ce résultat est tout à fait en accord avec le deuxième modèle présenté, qui prédit une probabilité de piégeage de l'électron plus faible à basse température. En effet, dans le cadre de ce modèle le nombre de pièges accessibles est défini par la largeur de la résonance, qui diminue avec la température.

Par ailleurs, la même tendance est observée en fonction de la puissance d'excitation [91], [107], soit une diminution de la durée des temps On avec l'augmentation de la puissance. Si les deux modèles prédisent cette tendance, on attend une diminution quadratique pour l'effet Auger [21], processus faisant intervenir deux paires électron-trou, alors que l'expérience montre une diminution linéaire [107]. Une telle diminution linéaire s'accorde avec un processus à une paire comme l'effet tunnel.

### Mécanismes de neutralisation

Les différents modèles qui décrivent le passage de l'état Off à l'état On supposent tous un retour de l'électron dans le nanocristal.

Le premier modèle, dit d'activation thermique, est proposé de façon classique dans les semiconducteurs. Il fait intervenir une énergie thermique, suffisamment importante pour que l'électron puisse s'échapper de l'état de piège. L'électron se recombine alors avec le trou présent dans le cœur du nanocristal. Ce modèle suppose une forte dépendance en température de la statistique des états Off, ce qui va à l'encontre des résultats expérimentaux. En effet, la durée des états Off a été observée comme étant indépendante de la température [91].

De la même façon que pour l'ionisation, d'autres modèles sont proposés [21], comme par exemple l'intervention d'un effet tunnel résonant de l'état de piège vers l'état confiné (Fig. 4.2 Processus 3). Afin de décrire plus en détail ce modèle, il est nécessaire de déterminer la nature des pièges accepteurs dont nous avons supposé l'existence au début de cette section.

### 4.2.3 Nature et localisation des pièges accepteurs

#### Distribution d'états de pièges

Le modèle le plus simple qui introduit la notion "d'état de piège" à propos du clignotement de la fluorescence a été développé par *Bohr* en 1913 et repris par *Cook and Kimble* en 1985 [108]. Ce modèle est basé sur un système à trois niveaux, où un cycle radiatif entre l'état fondamental et l'état excité de la particule est interrompu par des "sauts quantiques" peu fréquents vers un état de piège. Après un certain temps, la particule se retrouve à nouveau dans l'état fondamental par un canal de désexcitation non-radiatif. Ce modèle à trois niveaux suppose l'existence d'un unique état de piège, ce qui implique une distribution exponentielle des états allumés et des états éteints<sup>1</sup> [109]. Or, il a été démontré que ces distributions sont, pour les nanocristaux, en loi de puissance (cf. § 4.3.2), donc en désaccord avec ce modèle. Un tel comportement pour les distributions des états éteints et

---

<sup>1</sup>La notion de "distribution des états allumés et des états éteints" est développée dans la prochaine section (cf. § 4.3.1).

allumés indique l'existence d'un certain nombre de canaux permettant la transition de l'état Off vers l'état On et vice versa, donc la présence d'une *distribution*<sup>2</sup> d'états de piège [21].

### Localisation des pièges accepteurs

Plusieurs hypothèses sont avancées concernant la localisation des états de pièges, qu'ils soient intrinsèques au nanocristal (interface cœur/coquille, surface du nanocristal ...) ou présents dans l'environnement direct (ligands, matrice de verre, de polymère ...). A chaque état de piège correspond un taux de couplage  $k$  avec le cœur du nanocristal. La distribution  $\delta k$  des taux de couplage reflète directement la distribution des durées des états On et Off.

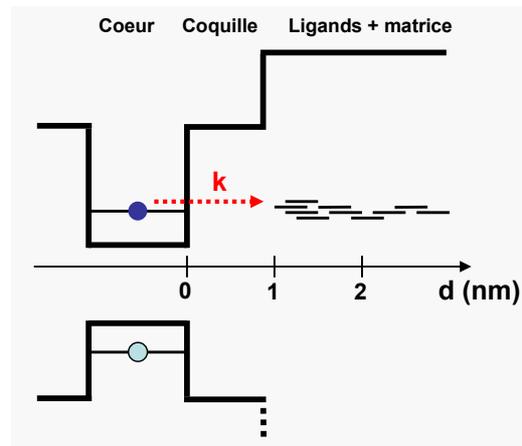


FIG. 4.3 – Schéma du diagramme de bande d'un nanocristal entouré de pièges accepteurs, localisés dans l'environnement du nanocristal. L'électron est éjecté par effet tunnel sur une distribution spatiale de pièges, avec un taux de couplage  $k$  qui dépend de la distance  $d$  des pièges aux états confinés.

Dans le cas du modèle faisant intervenir un effet tunnel résonant (cf. § 4.2.2), la distribution des états de piège est une distribution spatiale (Fig. 4.3) (ce serait une distribution énergétique dans le cas du modèle d'activation thermique) :  $k \propto e^{-d/\lambda_d}$ , où  $\lambda_d$  est la longueur tunnel du porteur dans la barrière [21]. La distribution  $\delta k$  des taux de couplage est attribuée aux fluctuations  $\delta d$  de distance  $d$  entre le cœur et les pièges :  $\delta k/k \propto \delta d/\lambda_d$ . Or, la distribution en loi de puissance des durées des états On et Off s'observe expérimentalement sur plus de quatre ordres de grandeur. En calculant  $\lambda_d$  pour un électron libre pénétrant une barrière d'énergie  $4 \text{ eV}$ <sup>3</sup>, *Kuno et al.* montrent que les états de piège sont forcément situés à l'extérieur du nanocristal. En effet,  $d$  varie entre  $\simeq 1 \text{ nm}$  pour les temps les plus courts et  $\simeq 2 \text{ nm}$  pour les plus longs [21]. L'épaisseur de la coquille étant comprise entre 0,5 et 1 nm, les pièges seraient donc situés hors du nanocristal. En fait, il est possible que certains pièges intrinsèques (défauts structuraux, par exemple) participent aussi au clignotement. Cependant, la vitesse associée à l'effet tunnel sur ces états est trop rapide, en comparaison à la résolution temporelle de l'expérience, pour observer l'influence de ce type de piège.

<sup>2</sup>Nous discuterons de la nature de la distribution (énergétique ou spatiale) plus loin dans le paragraphe.

<sup>3</sup>Cette valeur maximise la hauteur  $\Delta E$  d'une barrière d'énergie qui serait constituée par une coquille de ZnS (1 eV) et par la matrice extérieure (4 eV). Comme  $\lambda_d = \hbar/\sqrt{8 m_e \Delta E}$ , on minimise  $\lambda_d$  et donc par la même occasion  $\delta d$ , puisque  $\delta d \propto \lambda_d \delta k/k$ . Pour  $\Delta E = 4 \text{ eV}$ , on a  $\lambda_d \simeq 0,1 \text{ nm}$ .

Dans le cadre d'une transition On/Off par effet tunnel résonant, il semble que l'effet observé expérimentalement sur la durée des états allumés et éteints proviendrait de pièges externes au nanocristal, situés donc dans la couronne de ligands organiques ou dans son environnement proche. L'existence d'un clignotement à une échelle de temps plus rapide, provenant de pièges internes ne serait pas à écarter. Ce phénomène n'est cependant pas accessible avec les techniques dont nous disposons actuellement (limite de résolution temporelle entre 200  $\mu$ s et 10 ms suivant les techniques). D'autres modèles décrivent la distribution des durées des états On et Off, comme reflétant une distribution énergétique des états de piège. Cette localisation différente des pièges étant, dans l'état actuel des connaissances, moins probables, nous ne détaillerons pas ces modèles (une description détaillée se trouve dans les références [21], [106]).

### Effet d'environnement dynamique

Si un modèle faisant intervenir une distribution d'états de piège est satisfaisant pour rendre compte de la statistique en loi de puissance des temps Off, c'est-à-dire des mécanismes intervenant dans la neutralisation, il ne suffit pas à justifier une telle statistique pour les temps On. En effet, quel que soit le type de distribution de pièges choisi, le transfert d'un électron de l'état confiné vers les pièges  $i$  (mécanismes de ionisation) est gouverné par la somme des taux de couplage  $k_i$ . Dans le cas d'une distribution statique de pièges, cette somme ne varie pas en fonction du temps, ce qui donne une distribution exponentielle des temps On, en désaccord avec l'expérience.

Afin de rendre compte de l'obtention d'une distribution en loi de puissance pour les temps On, plusieurs modèles sont proposés. L'un introduit un piégeage du trou, resté dans le cœur, vers des états de piège situés dans la coquille. Ce piégeage du trou interviendrait pendant les périodes éteintes du nanocristal, c'est-à-dire alors que l'électron est déjà piégé à l'extérieur de celui-ci, ce qui aurait pour effet un retour à un état allumé. Cet état dont la coquille est chargée positivement est de nature différente du "vrai" état allumé (constitué par le nanocristal neutre) et permet de rendre compte des "longues" périodes On [110].

Les autres modèles supposent une distribution non statique de pièges autour du nanocristal, c'est-à-dire un environnement structural ou électronique fluctuant. Le piégeage de l'électron à l'extérieur du nanocristal et, peut être, celui du trou dans un environnement plus proche<sup>4</sup> influencerait sur l'environnement du nanocristal et vice versa. Ceci est en adéquation avec i) les décalages spectraux observés sur des particules uniques et avec ii) les fluctuations du temps caractéristique de recombinaison, en corrélation avec le clignotement. La corrélation entre le clignotement et les décalages spectraux observés ont déjà été mentionnés au paragraphe 4.2.1. Il est intéressant de rajouter que deux types de décalages sont rapportés : un décalage important qui serait dû au piégeage de l'électron et un décalage plus faible, pendant les temps On, qui pourrait correspondre au piégeage du trou. Par ailleurs, des mesures de temps de déclin de la photoluminescence, à l'échelle de la particule unique ont montré des fluctuations significatives du temps caractéristique de recombinaison, qui pourraient refléter des changements dans l'environnement du nanocristal [111]. Le fait que ces observations soient corrélées avec le phénomène de clignotement confirme l'hypothèse selon laquelle le nanocristal et son environnement formerait un système dynamique.

Ces fluctuations d'environnement peuvent être modélisées de façon différentes. Dans le cadre de l'effet tunnel, *Kuno et al.* montrent que des fluctuations de hauteur ou d'épaisseur

---

<sup>4</sup>Ces modèles n'étant pas en contradiction avec le modèle précédent.

de la barrière peuvent tout à fait rendre compte de la grande distribution des taux de couplage  $k$  [21]. Ces fluctuations pouvant provenir d'un changement lent de conformation des ligands à la surface des nanocristaux ou de mouvements de charges présentes dans la matrice environnante. *Bawendi et al.* évoquent des états de pièges effectuant une marche aléatoire dans l'espace des énergies et qui rentreraient aléatoirement en résonance avec l'état confiné, ce qui permettrait l'effet tunnel [91].

En conclusion, les différents modèles qui décrivent le clignotement sont nombreux et pour la plupart, encore à l'état d'hypothèse. Il serait très intéressant d'étendre nos connaissances sur les mécanismes gouvernant le piégeage de l'électron et du trou. En particulier, la localisation et la nature des pièges restent très mal connues. Pour cela, nous avons choisi d'étudier l'influence de l'environnement du nanocristal sur le phénomène de clignotement. Comme nous avons pu le constater dans ce paragraphe, un des moyens très utilisé pour qualifier et quantifier les changements obtenus sur le phénomène de clignotement est d'en étudier sa statistique.

### 4.3 Statistique du phénomène de clignotement

Après avoir précisé la façon dont sont obtenues les données statistiques, nous montrons dans cette section comment relier ces données aux processus physiques qui régissent le clignotement. Nous expliquerons de façon quantitative, à partir de résultats de la littérature, les mécanismes physiques déjà abordés précédemment, ainsi que les propriétés du clignotement qui découlent des distributions en loi de puissance.

#### 4.3.1 Obtention des données statistiques

A partir de l'évolution temporelle de l'intensité d'un nanocristal comme présentée figure 4.1, on définit une suite d'évènements On et Off de durées respectives  $\tau_{on}^{(i)}$  et  $\tau_{off}^{(i)}$ . Le découpage de la trace temporelle s'effectue à l'aide d'un seuil, que l'on choisit comme étant égal à environ deux fois le niveau moyen de l'intensité du nanocristal éteint. Lorsque l'intensité est supérieure au seuil, on considère le nanocristal comme étant allumé et lorsqu'elle est inférieure, on le considère comme étant éteint. On obtient ainsi une série d'évènements :  $\{\tau_{on}^{(1)}, \tau_{off}^{(1)}, \tau_{on}^{(2)}, \tau_{off}^{(2)}, \dots, \tau_{on}^{(i)}, \tau_{off}^{(i)}\}$  qui représente la trace temporelle du nanocristal.

Pour analyser la statistique du clignotement, on calcule les distributions cumulatives des durées d'émission  $P_{on}$  et d'extinction  $P_{off}$ , c'est à dire la probabilité de mesurer une durée On ou Off supérieure à  $\tau$  :  $P_{on,off}(\tau) = \text{Prob}\{\tau_{on,off} > \tau\}$ . On obtient donc pour une trace temporelle, deux distributions correspondant aux séries  $\{\tau_{on}^{(1)}, \tau_{on}^{(2)}, \dots\}$  et  $\{\tau_{off}^{(1)}, \tau_{off}^{(2)}, \dots\}$ .

Des études montrent que les nanocristaux forment un ensemble statistique homogène. Bien que leurs traces temporelles soient différentes, les distributions cumulatives se ressemblent assez pour les considérer comme identiques [24], [91]. En pratique, lorsqu'on veut étudier l'influence d'un paramètre (température, puissance d'excitation ...) sur le phénomène de clignotement, on étudie donc la statistique de plusieurs nanocristaux ( $\approx 100$ ) et on trace la somme des distributions cumulatives obtenues pour chaque assemblée. L'étude des distributions "sommes" reflète alors le comportement d'un nanocristal, avec l'avantage de s'affranchir du bruit inhérent au nombre réduit de  $\tau_{on}^{(i)}$  et  $\tau_{off}^{(i)}$  mesurés sur un seul nanocristal.

### 4.3.2 Distribution cumulative des états On et Off

La figure 4.4 présente différentes sommes de distributions cumulatives, obtenues par *Brokmann et al.* sur un ensemble de nanocristaux uniques [24]. Ces courbes sont tout à fait représentatives des résultats présentés dans différentes publications [91], [106]. On remarque un comportement différent aux temps courts (comparables à la résolution temporelle) et aux temps longs (comparable à la durée de l'acquisition). Aux temps courts, les distributions "sommes" des états allumés et des états éteints se confondent et semblent indépendantes de la puissance d'excitation. Aux temps longs, on observe une nette différence entre les distributions des états On et Off et une dépendance avec la puissance d'excitation apparaît.

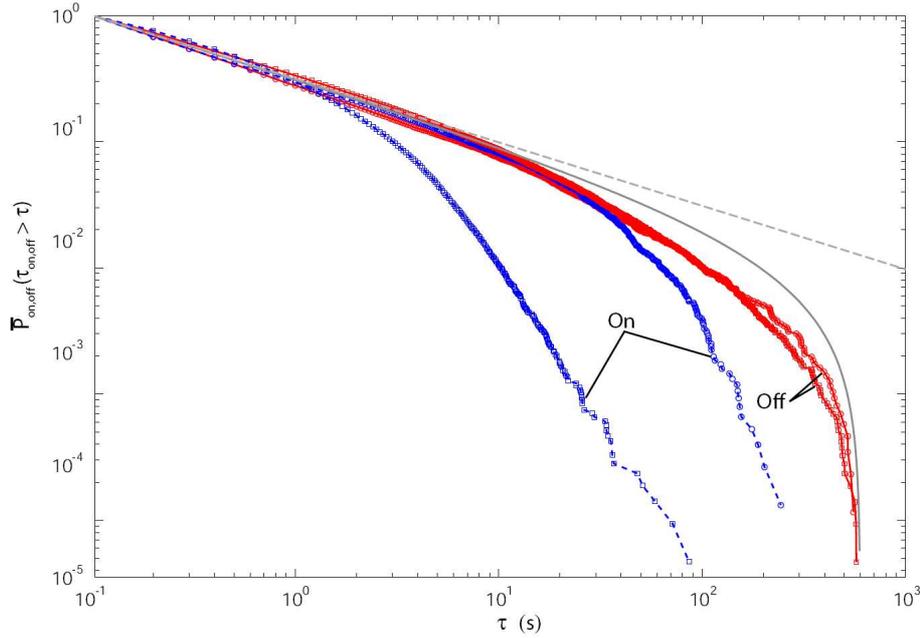


FIG. 4.4 – Sommes des distributions cumulatives des durées des états allumés et éteints, mesurées sur un ensemble de 106 nanocristaux pour une puissance d'excitation de  $300 \text{ W cm}^{-2}$  ( $\square$ ) et de  $50 \text{ W cm}^{-2}$  ( $\circ$ ) [24]. La droite en pointillé correspond à une décroissance en loi de puissance de paramètre  $\mu = 1/2$ . La courbe en trait plein est une loi de puissance de paramètre  $\mu = 1/2$  tronquée aux temps  $\tau$  supérieurs au temps de mesure.

#### Comportement au temps courts

Les distributions sommes des états On et Off peuvent être ajustées aux temps courts par une même distribution en loi de puissance de la forme :

$$P(\tau) = (\tau_0/\tau)^\mu \quad \text{avec } \tau > \tau_0 \quad (4.1)$$

où  $\tau_0$  est la limite de résolution temporelle du dispositif de mesure.

Le fait que les distributions des états allumés et éteints soient régies par une loi de puissance a été pour la première fois observé par *Bawendi et al.* en 1996 [89] et étudié plus spécifiquement en 2000 par *Kuno et al.* [106]. Ce comportement est différent de tous les phénomènes de clignotement observés jusqu'alors où les états On et Off étaient distribués exponentiellement :  $P_{on,off}(\tau) = \exp(-\tau/\langle\tau_{on,off}\rangle)$  (par exemple [97]).

La valeur du paramètre  $\mu$  dans l'équation 4.1 est  $\mu_{on} \simeq \mu_{off} \simeq 1/2$ , comme le montre l'ajustement en trait pointillé sur la figure 4.4. D'après la référence [112], cette valeur implique une décroissance de la distribution très lente, au point qu'il n'est plus possible de définir de valeur moyenne. Ce sont des distributions "larges" ou encore "lois larges", dont nous détaillerons les propriétés plus loin.

Notons que le comportement en loi de puissance ne peut être vérifié expérimentalement aux temps inférieurs à la résolution temporelle du système, qui vaut  $\tau_0 = 100$  ms pour les mesures présentées sur la figure 4.4. Or, une limite physique existe nécessairement puisque le processus de clignotement ne peut générer de temps infiniment courts. Bien que cette limite n'ait pu être observée expérimentalement, *Kuno et al.* ont obtenu une distribution en loi de puissance jusqu'à des temps d'environ  $200 \mu s$  [106], ce qui donne une limite physique au moins inférieure à cette valeur.

### Comportement aux temps longs

Aux temps longs, les distributions des durées des états allumés et celles des états éteints diminuent fortement (Fig. 4.4). Les origines de ce comportement sont cependant différentes pour les états On et les états Off.

Tout d'abord, il convient de prendre en compte l'effet de "troncature" des mesures qui est due à la durée finie  $\Theta$  de l'acquisition. La probabilité de mesurer des durées  $\tau$  comparables à  $\Theta$  décroît lorsque  $\tau$  s'approche de  $\Theta$ . Ce qui donne une loi de puissance "tronquée" en  $\Theta$ ,  $P_{tr}$ , de la forme :

$$P_{tr}(\tau) = \frac{(\tau_0/\tau)^\mu - (\tau_0/\Theta)^\mu}{1 - (\tau_0/\Theta)^\mu} \quad \text{avec } \tau > \tau_0 \quad (4.2)$$

La courbe en trait plein sur la figure 4.4 donne l'allure de  $P_{tr}$  pour  $\Theta = 600$  s. L'accord de cette courbe avec les distributions  $P_{off}$  indique que le comportement aux temps longs provient essentiellement du phénomène de troncature de mesure pour les états éteints .

En revanche, cette courbe ne décrit pas le comportement aux temps longs des distributions pour les états allumés. Ces distributions "décrochent" de la distribution en loi de puissance avant ce qui est prédit par la relation 4.2. Le processus physique qui engendre les temps On ne peut donc pas fournir des durées arbitrairement grandes. On parle d'un *effet de saturation* des temps On, sur lequel nous revenons au paragraphe suivant. Au delà du comportement en loi de puissance, la décroissance de  $P_{on}$  est plus rapide que  $1/\tau^2$ , on retrouve alors une distribution étroite.

### Relation avec les phénomènes physiques

L'étude de la statistique de clignotement nous permet d'obtenir des informations quantitatives sur ce phénomène. Au delà du fait que la statistique du clignotement est en loi de puissance, la figure 4.4 illustre la faible dépendance de la valeur de l'exposant  $\mu$  (cf. Relation 4.1) avec la puissance d'excitation, puisque les courbes sont quasiment confondues aux temps courts. Des études ont aussi montré que le comportement en loi de puissance persiste sous différentes conditions : à basse température, pour des nanocristaux de différents diamètres et pour des coquilles d'épaisseurs variables [91], [106]. De plus, l'influence de ces paramètres sur l'exposant  $\mu$  est très modérée.

Au contraire, l'effet de saturation des temps On dépend des conditions extérieures (puissance d'excitation, température, environnement) ainsi que des nanocristaux (diamètre, na-

ture et épaisseur de la coquille) [91], [106]. Cette décroissance, contrairement à l'effet de troncature de mesure, reflète un effet physique.

L'étude de la statistique permet donc de comprendre d'où viennent les changements observés sur les traces temporelles (diminution du nombre de commutations On/Off, augmentation des durées des temps On ...) en fonction de ces différents paramètres (cf. § 4.2.2). Ces changements ne proviennent pas d'une modification profonde de la statistique en loi de puissance, mais essentiellement du phénomène de saturation.

D'après les études statistiques rapportées dans la littérature, on comprend que le clignotement est probablement décrit par deux phénomènes obéissant à des lois physiques différentes :

- le premier, responsable de la distribution des états On et Off en loi de puissance aux temps courts, qui dépend peu des paramètres comme la température, la puissance d'excitation ou l'environnement du nanocristal,
- le deuxième, se traduisant par un effet de saturation aux temps longs et qui dépend fortement des paramètres externes et internes au nanocristal.

Une question qui se pose naturellement est de savoir si, en augmentant la durée de l'acquisition, les distributions des états Off présentent aussi ce phénomène de saturation. Une étude récente montre que c'est le cas, une saturation interviendrait au bout de quelques milliers de secondes [113]. Il reste à montrer comment dépend la saturation des temps Off avec les paramètres cités plus haut.

### 4.3.3 Propriétés des lois larges

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la statistique des durées des états allumés et des états éteints est en loi de puissance sur une période de temps très longue ( $> 1000$  s). Durant cet intervalle de temps, le clignotement est régi par des lois larges : la probabilité d'obtenir un événement d'une durée comparable à celle du temps d'acquisition reste non-négligeable, quelque soit la valeur du temps d'acquisition. Le fait que le clignotement soit régi par des lois larges lui confère des propriétés singulières que nous allons décrire dans ce paragraphe.

Notons, qu'au delà d'un certain temps ( $> 1000$  s), qui dépend de la statistique considérée (On ou Off), de la puissance d'excitation ..., une saturation des durées est observée (voir paragraphe précédent) et on retrouve une description en loi étroite (stationnarité, existence d'une valeur moyenne).

### Historique

Le formalisme associé aux lois larges a été introduit par *Lévy* dans les années 30 [114]. Il s'agissait de trouver des lois de distributions stables pour la somme de  $N$  variables aléatoires, c'est-à-dire des lois qui gardent la même forme mathématique quand  $N$  tend vers l'infini. Si les distributions gaussiennes sont une solution possible à ce problème, Lévy montre qu'elles ne représentent qu'un cas particulier d'un ensemble plus grand. Ce formalisme est à la base de ce que l'on appelle aujourd'hui la *statistique de Lévy*, statistique qui permet de décrire avec succès des phénomènes dont la déviation standard diverge.

### La valeur moyenne

En ce qui concerne le clignotement, la valeur de l'exposant  $\mu \simeq 1/2$  (cf. Relation 4.1) implique non seulement la divergence de la déviation standard mais aussi de la valeur moyenne<sup>5</sup>. Il n'est donc pas possible de définir une durée moyenne des états On et des états Off, ce qui est illustré par la figure 4.5. Une trace temporelle obtenue sur un nanocrystal CdSe(ZnS), provenant d'une source commerciale est présentée sur la figure 4.5.a. Le clignotement du nanocrystal est clairement visible avec des périodes d'émission et d'extinction de la fluorescence. Les figures 4.5.b et 4.5.c représentent des élargissements successifs des intervalles de temps  $t_1$  et  $t_2$  respectivement. La comparaison de ces trois figures montre que les traces temporelles gardent le même aspect, quelle que soit l'échelle de temps choisie. En particulier, on remarque au moins un temps Off du même ordre de grandeur que le temps total  $\Theta$  de représentation. Le clignotement s'observe donc à diverses échelles de temps avec une statistique très similaire, ce qui illustre clairement l'absence de valeur moyenne. Ces traces temporelles, en accord avec divers travaux antérieurs [106], [110], nous permettent d'appréhender la complexité des phénomènes associés aux lois larges.

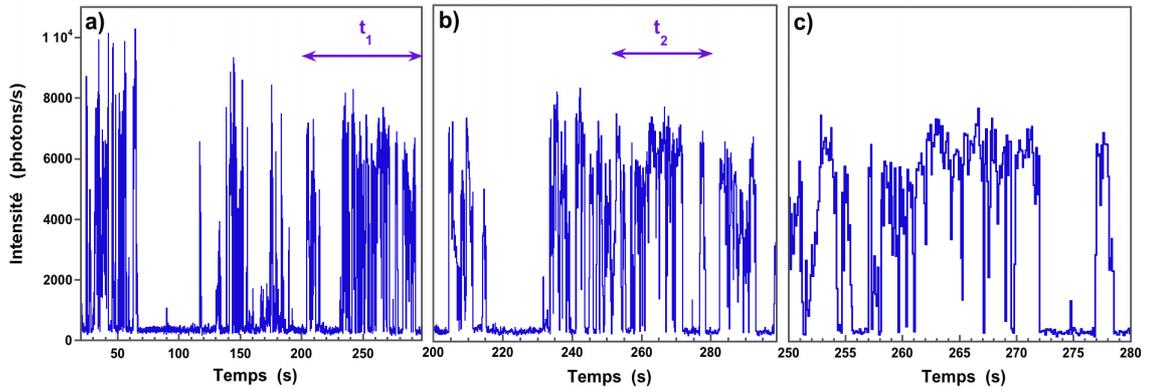


FIG. 4.5 – Visualisation à différentes échelles de temps : a)  $\Theta = 300$  s, b)  $\Theta = 100$  s et c)  $\Theta = 30$  s, d'une même trace temporelle effectuée sur un nanocrystal unique CdSe(ZnS).

### Le vieillissement statistique

Une autre conséquence liée à la description du clignotement par des lois larges est sa non-stationnarité. Elle s'exprime ainsi : la densité de probabilité pour qu'un nanocrystal s'allume (resp. s'éteigne) dans un intervalle de temps  $d\theta$ , alors qu'il vient de passer une durée totale<sup>6</sup>  $\theta$  dans un état éteint (resp. allumé) n'est pas indépendante de  $\theta$ .

En effet, grâce à la théorie des *processus de renouvellement* [112], il peut être démontré théoriquement que, pour ce type de distribution, plus  $\theta$  est grand, plus la probabilité de passer d'un évènement à l'autre est faible. Ce qui se traduit, pour le clignotement, par une probabilité de transition d'un état à l'autre qui diminue quand le temps d'acquisition

<sup>5</sup>Le moment d'ordre  $\alpha$  d'un observable  $z$  distribué selon une fonction  $F$  est  $\int_{z_0}^{+\infty} z^\alpha F(z) dz$ . Pour les distributions en loi de puissance de la forme :  $P(\tau) \sim (1/\tau)^\mu$ , les moments de l'observable  $\tau$  sont de la forme  $\int_{\tau_0}^{+\infty} \tau^\alpha P(\tau) d\tau = \int_{\tau_0}^{+\infty} \tau^{\alpha-\mu} d\tau$  et donc divergent si  $\alpha - \mu \geq -1$ . Donc, tous les moments d'ordre supérieur à  $\mu = 1/2$  divergent, y compris la valeur moyenne ( $\alpha = 1$ ).

<sup>6</sup>Pour un nanocrystal donné, la durée totale passée dans l'état On, depuis le début de l'acquisition est définie par :  $\theta_{on} = \sum_i \tau_{on}^{(i)}$ , de même  $\theta_{off} = \sum_i \tau_{off}^{(i)}$

augmente. Ce processus, qu'on appelle " vieillissement statistique ", a été vérifié expérimentalement par *Brokmann et al.*, sur un ensemble de nanocristaux [115].

Une des conséquences de ce phénomène est l'obtention d'un " noircissement statistique " de l'échantillon [115]. En effet, on a vu que la distribution des états On atteint plus rapidement le régime stationnaire que celle des états Off. En d'autres termes, le nanocristal passe par un régime où les durées des états allumés ont une valeur moyenne, alors que celles des états éteints continuent de diverger, d'où l'observation d'une diminution de l'intensité globale émise par les nanocristaux. Ce phénomène est purement statistique et ne correspond pas à une dégradation physique irréversible des échantillons (photo-blanchiment ou autres). Il a d'ailleurs été montré qu'après une période suffisamment longue passée dans le noir total (environ égale au temps d'éclairement), les nanocristaux émettent à nouveau à la même intensité [113], [115]. Le noircissement statistique dépend des paramètres tels que la température ou la puissance d'excitation, puisque la rapidité avec laquelle la distribution des temps On rejoint un régime stationnaire dépend elle-même de ces paramètres.

Enfin, le processus de vieillissement statistique s'arrête lorsque la distribution des temps Off rejoint aussi le régime stationnaire. L'intensité globale tend alors vers une constante, ce qui est observé expérimentalement [113].

### L'ergodicité

L'hypothèse ergodique est un concept central de la physique statistique qui suppose que la valeur moyenne d'une observable, calculée à l'instant  $t$ , sur un ensemble de systèmes identiques statistiquement coïncide avec la moyenne temporelle d'un seul de ces systèmes prise sur un intervalle de temps  $\Delta t$  [116]. Cette hypothèse est applicable sous certaines conditions, en particulier  $\Delta t$  doit être supérieur au temps de corrélation des fluctuations du système  $\tau_c$ . Or, tant que le phénomène de clignotement est gouverné par une loi de puissance, il est impossible de définir  $\tau_c$ , puisque la probabilité d'obtenir un événement d'une durée comparable à celle du temps d'acquisition reste grande. Le clignotement des nanocristaux est donc un phénomène non-ergodique.

Les traces temporelles sur un grand nombre de particules uniques étant facilement mesurables dans le cas des nanocristaux (cf. § 4.5.2), *Brokmann et al.* ont pu démontrer expérimentalement le caractère non-ergodique du clignotement [115], tant que celui-ci n'atteint pas un état stationnaire. En effet, lorsque les deux distributions On et Off rejoignent une loi étroite, alors l'hypothèse ergodique redevient valable [113].

Les propriétés des lois larges sont souvent associées à des phénomènes physiques non-triviaux, c'est pourquoi le clignotement des nanocristaux a suscité un grand intérêt depuis sa découverte. Il est important de souligner que les propriétés décrites dans ce paragraphe concernent des ensembles de nanocristaux *individuels*. Avant d'étudier la statistique du clignotement, il faut donc être capable d'isoler le signal de fluorescence provenant d'un unique nanocristal. Afin de vérifier que cette condition est bien remplie, on étudie la fonction de corrélation de l'intensité de fluorescence des objets que l'on observe.

## 4.4 Fonction d'autocorrélation d'intensité

La fonction d'autocorrélation d'intensité permet d'analyser l'évolution d'un système sur une longue période de temps [117]. En ce sens, c'est un outil très utile pour étudier des phénomènes non-triviaux (non-stationnaire, non-ergodique ...) [118], [119], comme par

exemple le vieillissement statistique présenté dans le paragraphe précédent. Ce dernier étant gouverné par des lois larges, il présente un temps de corrélation comparable à la durée totale de l'acquisition [118], [120], [121]. L'étude du clignotement s'effectue donc sur une échelle de temps de plusieurs minutes avec une résolution temporelle de l'ordre de 100 ms.

La fonction d'autocorrélation permet aussi de caractériser des systèmes émettant peu de lumière, comme des objets uniques. C'est ce dont il s'agit dans cette section, puisque nous étudions la fluorescence d'un nanocristal à l'échelle de la transition radiative. L'ordre de grandeur du temps caractéristique de recombinaison radiative d'un nanocristal étant d'environ 20 ns, les événements étudiés se situent donc à une échelle très différente de celle à laquelle intervient le clignotement.

#### 4.4.1 Fonction d'autocorrélation classique

La fonction d'autocorrélation d'intensité analyse l'évolution d'un système par les relations qui existe entre son état à l'instant  $t_0$  et son état à un instant ultérieur  $t_0 + t$ . Dans le cas d'une source classique (description classique du champ électromagnétique), elle est définie par :

$$g^{(2)}(t_0, t) = \frac{\langle I_i(t_0)I_i(t_0 + t) \rangle}{\langle I_i(t_0) \rangle \langle I_i(t_0 + t) \rangle} \quad (4.3)$$

où  $I_i$  est l'intensité instantanée du flux de photons détecté et  $\langle I_i(t) \rangle$  sa moyenne d'ensemble à l'instant  $t$ .

En pratique, les moyennes d'ensemble sont remplacées par des moyennes temporelles, ce qui suppose que le système étudié soit stationnaire et ergodique. Or, nous avons vu que ce n'est pas le cas pour l'intensité d'un nanocristal à cause du phénomène de clignotement. Cependant, étant donné que le processus d'émission des photons dans l'état allumé et le processus de clignotement sont deux phénomènes aléatoires indépendants, on peut montrer [24] que  $g^{(2)}(t_0, t)$  s'écrit comme le produit d'une fonction d'autocorrélation  $g_{on}^{(2)}(t_0, t)$  de l'émetteur dans l'état allumé et d'une fonction d'autocorrélation  $g_s^{(2)}(t_0, t)$  du signal  $S(t)$  représentant la modulation On/Off introduite par le clignotement. On sépare ainsi la partie non-stationnaire de la fonction d'autocorrélation, due au clignotement, de la partie stationnaire qui nous intéresse. Il est possible de montrer [24] qu'à l'échelle de temps de la recombinaison radiative d'un nanocristal,  $g_s^{(2)}(t_0, t)$  calculée à l'aide de moyennes temporelles est indépendante du temps. On en déduit qu'à cette échelle de temps, la fonction d'autocorrélation calculée à l'aide de moyennes temporelles est égale, à un facteur près, à celle calculée à l'aide de moyennes d'ensemble.

#### 4.4.2 Fonction d'autocorrélation quantique

Dans le cas d'un rayonnement de nature corpusculaire (description quantique du champ électromagnétique), l'intensité instantanée étant un flux de photons,  $I_i$  ne peut pas être considérée comme une fonction continue du temps. La quantité  $\langle I_i(t_0)I_i(t_0 + t) \rangle / \langle I_i(t_0) \rangle$  est alors définie comme la densité de probabilité conditionnelle  $G(t_0, t) = p(t_0 + t|t_0)$  de détecter un photon à l'instant  $t_0 + t$  sachant qu'un photon a été détecté à l'instant  $t_0$ . On normalise cette densité de probabilité conditionnelle par celle définie pour un flux de photons poissonien :  $G_0(t_0, t) = p(t_0 + t|t_0) = p(t_0 + t)$  puisque dans ce cas les photons sont indépendants les uns des autres. Comme la probabilité de détecter un photon à l'instant  $t_0 + t$  s'écrit tout simplement  $p(t_0 + t) = \langle I_i(t_0 + t) \rangle$ , on obtient d'après l'équation 4.3 :

$$g^{(2)}(t_0, t) = \frac{G(t_0, t)}{G_0(t_0, t)} \quad (4.4)$$

On a vu qu'à l'échelle de temps de la recombinaison radiative, le système peut être considéré comme étant stationnaire. Il est alors possible de ramener tous les événements détectés à  $t_0$  et  $t_0 + t$  à l'origine des temps, en posant  $t_0 = 0$ , ce qui donne :

$$g^{(2)}(t) = \frac{G(0, t)}{G_0(0, t)} \quad (4.5)$$

La fonction d'autocorrélation dépend donc uniquement du délai  $t$  qui sépare le premier et le deuxième photon détecté.

### 4.4.3 Fonction d'autocorrélation en régime impulsionnel

#### Expression générale

La fonction d'autocorrélation peut être obtenue sous excitation continue ou impulsionnelle. Dans le cas d'un flux suffisamment réduit de photons, le régime impulsionnel présente plusieurs avantages, dont une simplification de l'expression de la fonction d'autocorrélation. En effet, celle-ci est donnée par la probabilité conditionnelle  $G(i, j)$  d'avoir un photon dans l'impulsion  $i + j$  sachant qu'un photon est détecté dans l'impulsion  $i$ . Ce qui donne l'expression suivante, d'après l'équation 4.4 :

$$g^{(2)}(i, j) = \frac{G(i, j)}{G_0(i, j)} \quad (4.6)$$

Dans le cas d'un système stationnaire, on obtient comme précédemment (cf. Equation 4.5), une fonction qui ne dépend que du nombre  $j$  d'impulsions qui sépare le premier et le deuxième photon détecté :

$$g^{(2)}(j) = \frac{G(j)}{G_0(j)} \quad (4.7)$$

Pour un émetteur à deux niveaux, les photons sont émis après l'impulsion avec un délai distribué selon une loi exponentielle de paramètre  $k_r$ , correspondant au taux de décroissance de la population de l'état excité. La durée des impulsions étant très courte ( $\sim 200$  fs) en comparaison au paramètre  $1/k_r$  ( $\sim 20$  ns), on considère les impulsions comme des Diracs d'intensité. En ajustant la fréquence des impulsions ( $F$ ) telle que  $F < k_r$ , on obtient une distribution exponentielle d'évènements de paramètre  $k_r$ , autour des Diracs d'intensité. Cette fonction, notée  $h(t)$ , se présente donc sous la forme d'une série de pics, appelés pics de corrélation ( $j= 0, 1, \dots$ ), séparés d'une période égale à la période des impulsions du laser :

$$h(t) = A \sum_j g^{(2)}(j) \times \frac{k_r}{2} \exp(-|t - t_j| k_r) \quad (4.8)$$

où  $A$  est un facteur de normalisation et  $t_j = j/F$ , la date des impulsions d'excitation.

L'amplitude du pic  $j$  représente donc la probabilité normalisée pour qu'un photon soit émis pendant la  $j^{\text{ème}}$  impulsion alors qu'un photon est détecté pendant la première. Dans le cas d'un système à deux niveaux idéal, où la transition unique n'émet qu'un seul photon par impulsion, on a  $g^{(2)}(j) = 0$  pour  $j = 0$  et  $g^{(2)}(j) = 1$  pour  $j \neq 0$ . En d'autres termes,

un tel système ne peut émettre deux photons en même temps. C'est ce qu'on appelle le *dégrouperment de photons*.

### Transitions multiples

Dans le cas où plusieurs transitions sont excitées en même temps, la fonction d'auto-corrélation au délai nul  $g^{(2)}(0)$  est alors fonction du nombre de transitions optiques  $N$ , de leur dégénérescence  $g_n$  et de leur intensité  $\sigma_n$ , par l'intermédiaire de la probabilité  $p_n = \sigma_n / \sum \sigma_m$  :

$$g_N^{(2)}(0) = \frac{G(0)}{G_0(0)} = 1 - \sum_n \frac{p_n^2}{g_n} \quad (4.9)$$

Cette expression s'applique par exemple dans le cas où le signal de fluorescence collecté provient de plusieurs émetteurs identiques. On a alors  $\sigma_n = \sigma_m = \sigma$  et  $g_n = g_m = g$ , pour tout  $n, m$ . On en déduit que  $p_n = 1/N$  et donc que  $g^{(2)}(0)$  s'exprime en fonction du nombre  $N$  de particules et de la dégénérescence  $g$  de la transition considérée :

$$g^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{gN} \quad (4.10)$$

Pour  $N$  très grand, on retrouve le cas poissonien. Pour deux particules possédant une transition optique unique, non-dégénérée, on obtient  $g^{(2)}(0) = 0,5$ .

La relation 4.9 s'applique aussi dans le cas où on collecte la fluorescence de  $N$  transitions provenant du même émetteur. Nous reviendrons sur ce point dans la partie expérimentale.

#### 4.4.4 Signature d'un nanocristal unique

Les premières observations de dégrouperment de photons sur une transition optique unique remontent aux travaux de *Kimble, Douglas et Mandel* en 1977 [122]. Le but était de démontrer expérimentalement ce que la physique théorique prédisait depuis longtemps, à savoir la nature corpusculaire du champ électromagnétique. Ces expériences n'étant pas réalisées sur un atome isolé mais sur un très faible flux d'atomes (atomes de sodium), le dégrouperment n'est pas complet ( $0 < g^{(2)}(0) < 1$ ). Il faut attendre 1987 pour que *Diedrich et Walther*, isolant un ion de Magnésium dans un piège de Paul, obtiennent un dégrouperment de photons complet ( $g^{(2)}(0) = 0$ ) sur un émetteur unique [123]. Les expériences de corrélation de photons ont ensuite permis de caractériser les transitions optiques de divers systèmes, comme des molécules organiques en 1992 [124], des centres colorés dans le diamant en 2000 [125] et des boîtes quantiques d'InAs en 2002 [126].

C'est dans ce contexte que le dégrouperment de photons sur les nanocristaux de semi-conducteurs CdSe a été observé pour la première fois par *Michler et al.* en 2000 [127]. Des études approfondies de ce phénomène montrent que pour les nanocristaux CdSe(ZnS) le dégrouperment observé est quasi-complet, c'est à dire que  $g^{(2)}(0)$  est très proche de 0 ( $g^{(2)}(0) \ll 0,1$ ) [120], [128]. Ce type de nanocristaux peut donc être considéré, en première approximation, comme un système à deux niveaux, renforçant l'image du nanocristal en tant qu'atome artificiel.

On comprend à présent pourquoi l'absence du pic au délai nul ( $j = 0$ ) sur la fonction de corrélation d'intensité est une signature forte de la présence d'un unique nanocristal. Dans le cas où il y aurait deux particules,  $g^{(2)}(0)$  serait nettement différente de zéro.

L'étude de la fonction de corrélation nous permet donc de prouver l'unicité des particules que l'on observe dans le but de valider les mesures de statistique qui seraient faussées sans cette condition. La section suivante est consacrée au dispositif expérimental mis en place pour l'obtention des courbes de corrélations et des distributions statistiques.

## 4.5 Mise au point expérimentale

Le dispositif expérimental que nous présentons dans cette section possède deux configurations. La première nous donne simultanément l'intensité en fonction du temps d'un ensemble de nanocristaux uniques. La deuxième permet de se placer sur un nanocristal unique et d'observer les caractéristiques de sa fluorescence.

Nous avons vu qu'une grande partie des applications faisant intervenir les nanocristaux sont liées au domaine de la biologie. Par ailleurs, les nanocristaux s'apparentent plus à des colorants organiques, de part leur présence en solution et leur fluorescence à température ambiante, qu'à des boîtes quantiques épitaxiées. Il est donc intéressant pour leur étude de se placer dans les mêmes conditions que les biologistes, en utilisant un microscope de fluorescence standard. Cette section est consacrée à l'élaboration des échantillons et à la description du montage expérimental mis en place.

### 4.5.1 Élaboration de couches minces nanocristaux/PMMA

On a vu qu'en sortie de synthèse, les nanocristaux sont en solution. Afin de pouvoir les observer à l'échelle de la particule unique, il convient de les immobiliser sur un substrat. Le plus simple est de les déposer directement sur des lames de verre standard, utilisées par les biologistes pour l'observation au microscope. Nous utilisons des lames d'épaisseur 0,17 mm, la distance de travail de notre objectif étant de 0,20 mm. Le dépôt d'une goutte de solution de nanocristaux dans leur solvant (toluène ou chlorobenzène) se fait à la tournette sur la lame en rotation. L'étalement dure 10 s à une vitesse de 4000 tr min<sup>-1</sup>. Le nettoyage préalable de la lame pendant 10 min sous plasma d'azote permet de retirer le maximum de contamination organique, ce qui améliore l'homogénéité de la répartition des nanocristaux sur le substrat. Une concentration de nanocristaux dans son solvant de quelques microgrammes par millilitre nous donne une répartition de nanocristaux sur la lame de verre d'environ deux à cinq particules sur une surface de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , ce qui convient pour séparer leur signal de fluorescence.

Nous savons par ailleurs que les nanocristaux CdSe sont très sensibles à la photo-oxydation [70]. Il est donc nécessaire de les protéger de l'air ambiant. Pour cela, nous les recouvrons d'une matrice polymère, le poly(méthyl-métacrylate) ou PMMA, couramment utilisé pour ces applications [86], [107]. Afin d'obtenir l'effet recherché, du PMMA "medium weight" de chez Aldrich est solubilisé dans du toluène à une concentration de 11 mg mL<sup>-1</sup> et déposé dans les mêmes conditions que les nanocristaux. L'échantillon obtenu est enfin passée à l'étuve pendant 40 min à 60°C, jusqu'à évaporation totale du solvant contenu dans le polymère. L'épaisseur du film de PMMA a été mesuré en réflectométrie X et à l'aide d'un profilomètre Dek-Tak. Les résultats des deux techniques concordent et donnent une épaisseur de  $45 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ . Avec un nettoyage préalable au plasma cleaner, nous obtenons une bonne reproductibilité et une meilleure uniformité dans l'épaisseur du film de PMMA, attribuée à une plus grande mouillabilité de la solution sur la surface.

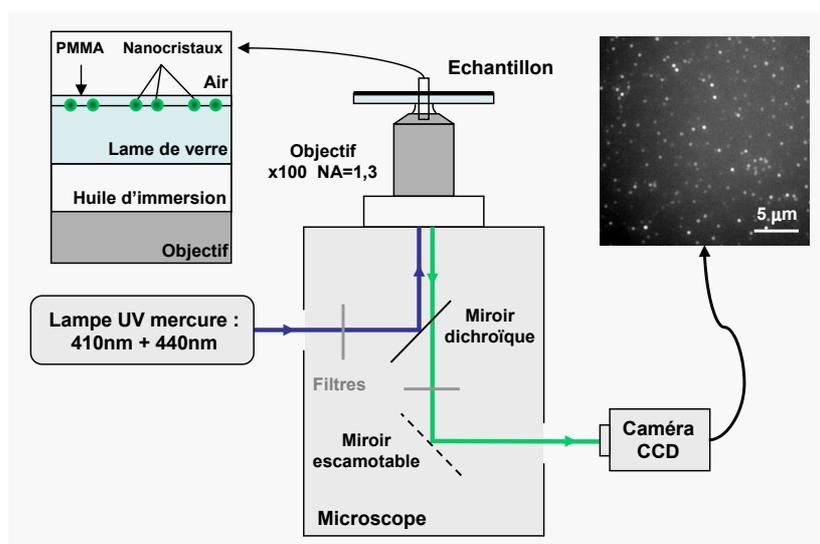


FIG. 4.6 – Schéma du dispositif expérimental pour la mesure de l'intensité de fluorescence sur des ensembles de nanocristaux uniques.

## 4.5.2 Dispositif expérimental

### Mesure sur des ensembles de nanocristaux uniques

Le dispositif expérimental pour la mesure sur des ensembles de nanocristaux uniques s'apparente à un montage de microscopie de fluorescence standard qu'utilisent les biologistes (Fig. 4.6). Le microscope utilisé est un Axiovert de chez Zeiss. Un bloc amovible constitué de lentilles et de diaphragmes est fourni avec celui-ci. Il permet d'une part la fixation à l'arrière du microscope d'une lampe UV mercure, servant de source d'excitation et d'autre part la modulation du faisceau sur l'échantillon (diaphragmes de champ et d'ouverture). Le signal d'excitation est focalisé sur l'échantillon par un objectif (Zeiss) à immersion à huile, de grossissement x100 et d'ouverture numérique  $NA=1,3$ . L'échantillon est amené dans le plan de travail (X,Y) de l'objectif pour que l'image soit nette, grâce à un réglage en Z intégré au microscope. La fluorescence provenant de l'échantillon est collectée par ce même objectif et dirigée vers une lunette binoculaire pour l'observation. Un cube dichroïque placé avant l'objectif réfléchit les longueurs d'onde inférieures à  $\lambda_c = 450$  nm et laisse passer celles supérieures à cette limite (Fig. 4.6). Des filtres passe-bandes sont intégrés au cube avec un filtrage entre 370 et 440 nm pour l'excitation et entre 460 et 700 nm pour la fluorescence. Un miroir intégré au microscope nous permet de basculer le signal de fluorescence sur un port caméra. Nous utilisons une caméra haute sensibilité refroidie à l'air "CoolSnap ES" (1392x1040 pixels) de chez Roper Scientific. Cette caméra a un rendement supérieur à 60% dans la gamme de longueurs d'onde qui vous intéresse et possède une très bonne dynamique. Le logiciel Metavue de Universal Imaging nous permet d'acquérir des films à une cadence assez élevée (autour de 10 images par seconde) pour observer le scintillement et de façon quasi-continue. En effet, pendant l'acquisition d'une image le logiciel sauvegarde l'image précédente. Le temps de transfert pendant lequel la caméra est aveugle est réduit à quelques millisecondes, donc négligeable par rapport au temps d'acquisition de 100 ms. On obtient une suite d'images telle que celle présentée sur la figure 4.6, où la photoluminescence de nanocristaux individuels peut être observée.

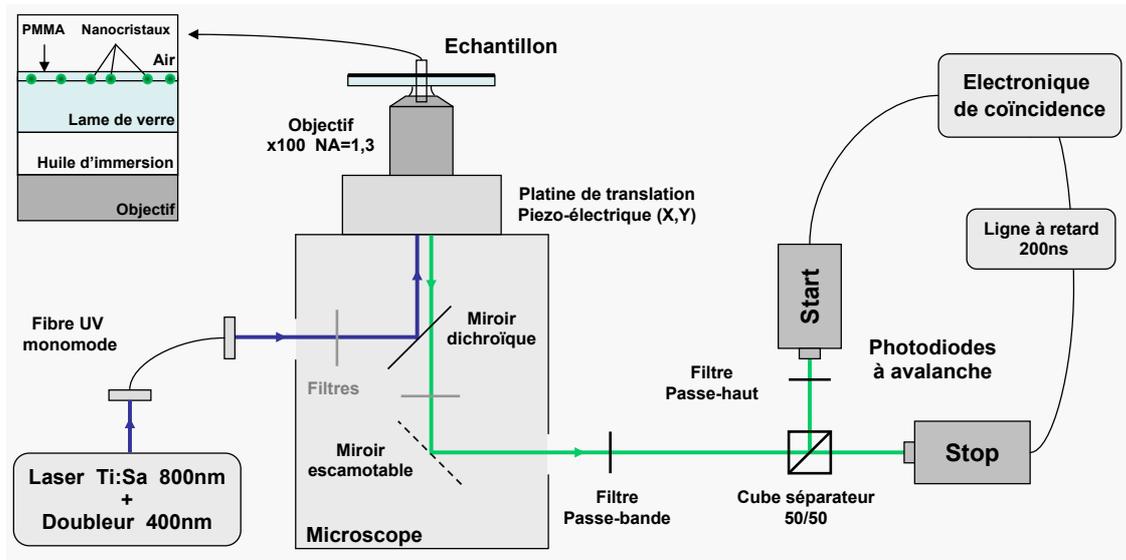


FIG. 4.7 – Schéma du dispositif expérimental pour la mesure des propriétés de fluorescence d'un nanocristal unique.

### Mesure des propriétés de fluorescence d'un nanocristal unique

Le dispositif expérimental pour la mesure des propriétés de fluorescence d'un nanocristal unique est plus complexe. Il permet d'étudier les variations d'intensité d'un nanocristal en fonction du temps, de mesurer le temps de déclin de la photoluminescence et d'effectuer de la corrélation de photons. Ce montage comprend comme source d'excitation, un laser Titane/Saphir émettant à 800 nm et fonctionnant en mode impulsif, avec des largeurs d'impulsion de l'ordre de 200 femtosecondes. Un "Cavity Dumper" permet d'ajuster la fréquence des impulsions sur une plage allant de 54 MHz à 200 Hz. Le faisceau en sortie du laser est doublé pour fournir une excitation à une longueur d'onde de 400 nm. L'introduction du faisceau laser dans le microscope se fait par le même endroit que pour la lampe UV. Il est nécessaire cependant de démonter le bloc qui servait à fixer la lampe, car cet ensemble, constitué de lentilles et de diaphragmes, n'est pas adapté à la longueur d'onde du laser. Il introduit de plus des aberrations qui rendent la focalisation sur l'échantillon difficile. Comme nous le verrons plus loin dans cette section, l'obtention d'un spot laser de petite taille est très critique pour ce type d'expériences. Comme précédemment, un cube dichroïque ( $\lambda_c = 420 \text{ nm}$ ) et des filtres appropriés sont placés avant l'objectif (Fig. 4.7). La mise au point sur l'échantillon s'effectue en regardant la fluorescence de l'échantillon dans la binoculaire, par le même réglage en Z sur l'objectif. Le spot laser dans cette configuration couvrant une petite zone de l'échantillon, la netteté n'est pas facile à régler. Pour cela, un champ plus large de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  est obtenu en défocalisant légèrement le laser, grâce à deux lentilles escamotables situées avant le microscope. Une platine piézo-électrique (Physik Instrumente) sur laquelle est montée l'objectif permet un positionnement précis du spot laser dans le plan (X,Y) de l'échantillon. Le signal de fluorescence est enfin envoyé par un miroir intégré au microscope vers des photodiodes à avalanche (APD) (Perkin Elmer). La partie détection est détaillée plus loin dans ce paragraphe. Une carte TimeHarp ainsi que le logiciel correspondant permet l'acquisition des données.

### 4.5.3 Excitation d'un nanocrystal unique

La deuxième configuration du montage présenté plus haut a pour vocation l'étude de la fluorescence d'un objet unique. Pour cela, la façon dont le faisceau arrive sur l'échantillon constitue un point critique.

#### Focalisation du faisceau laser sur l'échantillon

Après avoir sélectionné un petit nombre d'émetteurs, soit en réalisant des mesas pour les boîtes quantiques épitaxiées, soit par dilution pour les particules colloïdales, plusieurs méthodes existent pour isoler le signal d'une seule boîte quantique. La première consiste en un filtrage spectral de la fluorescence par dispersion sur un réseau. Il suffit ensuite de sélectionner la partie du spectre de photoluminescence qui nous intéresse et d'envoyer le signal sur les APD. Cette méthode est souvent utilisée pour l'étude de boîtes quantiques épitaxiées dont la densité est élevée. Il est plus simple dans le cas des particules colloïdales comme les nanocristaux de sélectionner les boîtes quantiques spatialement puisque la faible densité de particules le permet. Pour cela, la sélection se fait principalement par l'excitation : on focalise le laser de telle sorte à exciter une unique particule. Afin de se placer dans les meilleures conditions de focalisation, il convient de prendre en compte les paramètres dont dépendent le diamètre  $d$  de la tâche de focalisation. Dans notre cas, où le diamètre du faisceau ( $d_f$ ) est inférieur au diamètre de la pupille de l'objectif ( $D$ ),  $d$  est inversement proportionnel à  $d_f$  (d'après la transformée de Fourier d'une gaussienne).

Le diamètre du faisceau ( $d_f$ ) doit donc être maximisé jusqu'à sa limite représentée par le diamètre de la pupille de l'objectif (limite de diffraction). Au delà de cette limite, la taille du spot laser est constante mais sa densité de puissance diminue. Le diamètre de la tâche de focalisation  $d$  est alors défini par :

$$d \propto f \frac{\lambda}{D} \quad \text{si } d_f \geq D \quad (4.11)$$

où  $f$  est la distance focale de l'objectif.

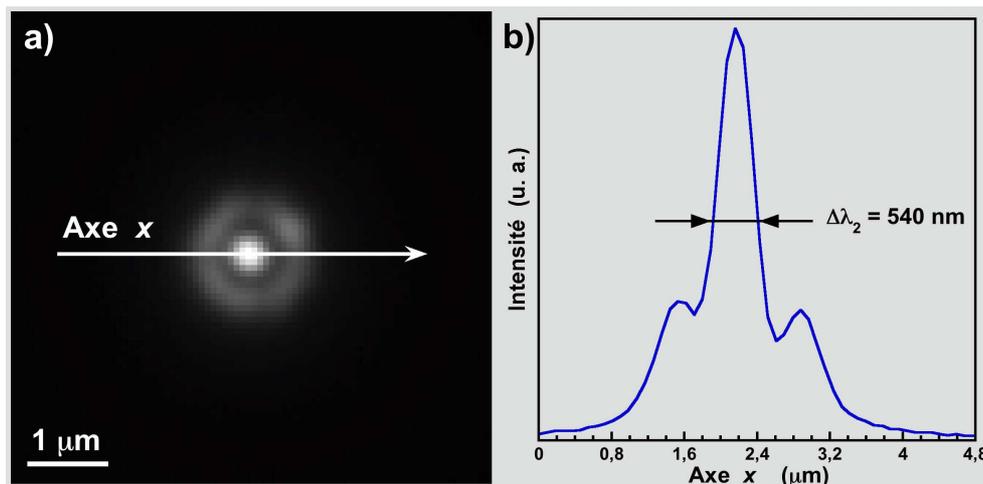


FIG. 4.8 – a) Image du spot laser dans le plan focal de l'objectif effectuée avec la caméra. b) Profil d'intensité du spot laser selon l'axe  $x$ .

Dans un premier temps nous avons donc mis en place un extenseur de faisceau. Il est constitué par deux lentilles convexes, la première de plus petite distance focale que la deuxième dans un rapport adéquat pour obtenir  $d_f \approx D$ . Ces lentilles sont séparées par une distance égale à la somme de leur distance focale (système afocal). Étant donnée la longueur d'onde d'excitation, le diamètre du faisceau et l'objectif que nous utilisons, la largeur à mi-hauteur de la tâche se situe aux alentours de  $d = 350$  nm (cf. relation 4.11). Or, d'après la figure 4.8 qui représente le profil en intensité du spot laser dans le plan focal de l'objectif, la largeur à mi-hauteur ( $\Delta\lambda_2$ ) de la tâche centrale est  $\Delta\lambda_2 = 540$  nm (calibration effectuée à l'aide d'une mire : 1 pixel = 90 nm). On observe de plus un anneau assez intense autour de la tâche d'intensité centrale. Nous avons attribué ces problèmes de focalisation au fait que le laser ne possède pas en sortie du doubleur un mode gaussien.

Nous avons tout d'abord essayé de filtrer spatialement le laser en plaçant un diaphragme entre les deux lentilles de l'extenseur au niveau du plan focal conjugué mais sans grand succès. Un meilleur moyen d'obtenir un très beau faisceau gaussien est de faire passer le laser dans une fibre optique monomode<sup>7</sup>. La fibre optique utilisée est une fibre UV monomode de longueur d'onde de coupure 380 nm de chez Schäfter and Kirchhoff. A ses extrémités, sont placés deux injecteurs de fibre (Thorlabs) ainsi que des objectifs (Zeiss). Ce matériel nous permet de focaliser facilement le laser sur le cœur de la fibre de diamètre  $3,4 \mu\text{m}$  et d'obtenir un faisceau gaussien, collimaté et de bon diamètre en sortie de fibre. On obtient le spot laser présenté sur la figure 4.9.a avec une largeur à mi-hauteur de  $\Delta\lambda_2 = 360$  nm et une intensité très faible pour l'anneau secondaire (4.9.b).

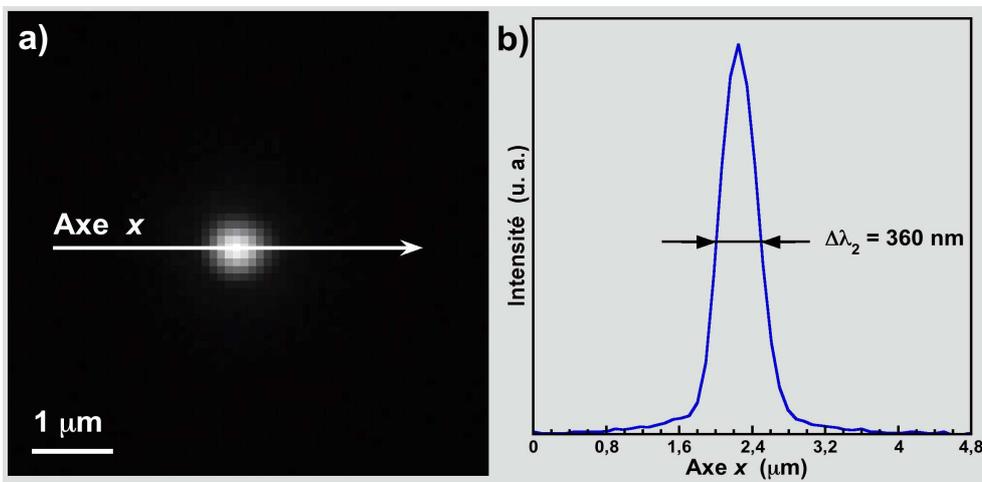


FIG. 4.9 – Améliorations apportées par la fibre optique : a) Image du spot laser dans le plan focal de l'objectif effectuée avec la caméra. b) Profil d'intensité du spot laser selon l'axe x.

Nous obtenons grâce à notre montage la possibilité d'exciter de façon très sélective un seul nanocristal pourvu qu'il se trouve à une distance de plus de 400 nm de ses voisins, ce qui est tout à fait raisonnable. Étant donnée la taille du spot sur l'échantillon et la densité des nanocristaux dans le plan, un positionnement précis est nécessaire.

<sup>7</sup>Pour cela, nous nous sommes inspiré d'un montage réalisé au " Laboratoire de Spectrométrie Physique " de Grenoble par Antoine Delon.

### Positionnement nanométrique du faisceau d'excitation

Grâce au microscope, un positionnement "grossier" de l'échantillon nous permet de choisir une zone d'intérêt de  $20 \mu\text{m}^2$ . Le positionnement du spot laser dans le plan (X,Y) de l'échantillon s'effectue grâce à une platine piézo-électrique montée sur l'objectif. Une course de  $100 \mu\text{m}$  est disponible avec une précision de 20 nm dans le positionnement, lorsque la boucle de contre-réaction est enclenchée. Cette précision est largement suffisante étant donnée la taille du spot laser sur l'échantillon.

Positionner le spot laser sur un nanocristal requiert au préalable une connaissance de ses coordonnées. Pour cela, une cartographie de la zone d'intérêt est nécessaire. Nous avons donc programmé un logiciel en Labview qui pilote la platine piézo : l'objectif balaye point par point un carré de dimension souhaité avec un pas choisi, tout en mesurant l'intensité sur les APD. Nous effectuons tout d'abord un balayage "grossier" de grande dimension sur l'échantillon, comme présenté sur la figure 4.10.a, où une carte d'intensité a été obtenue sur un carré de  $7 \mu\text{m}$  de côté avec un pas de  $0,5 \mu\text{m}$ , l'intensité augmentant du noir au rouge. Nous repérons les points de forte intensité qui sont susceptibles de provenir de la fluorescence de nanocristaux. Nous effectuons un balayage plus résolu autour d'un de ces points pour définir précisément ses coordonnées (Fig. 4.10.b). Il suffit ensuite de placer le spot laser en ce point pour étudier les propriétés de fluorescence du nanocristal en question. Il est intéressant de remarquer sur la figure 4.10.c, où la partie détaillée a été élargie, des points de plus faible intensité au milieu du signal gaussien du nanocristal. En effet, pendant que le spot laser balaye l'échantillon, le nanocristal clignote et donc l'intensité intégrée varie de point en point. Ce type de carte est donc un indice (mais pas une preuve absolue) sur le fait qu'il s'agisse d'un nanocristal unique.

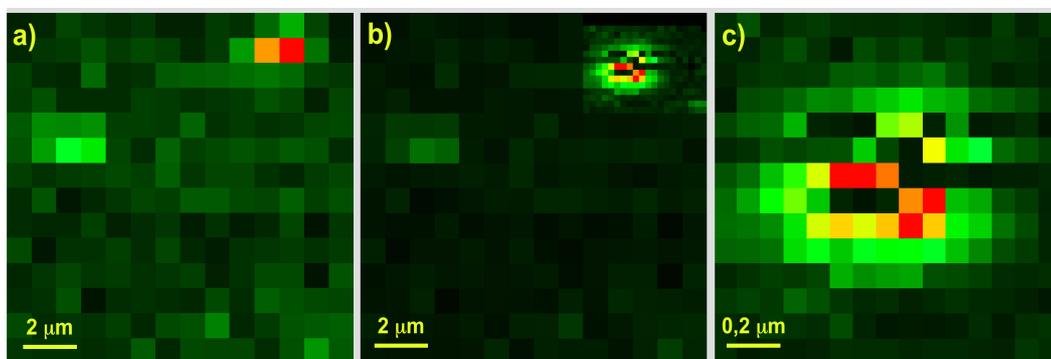


FIG. 4.10 – Cartes d'intensité obtenues sur un échantillon "type" à l'aide de la platine piézo-électrique pilotée par un logiciel en balayant un carré de a)  $7 \mu\text{m}$  de côté avec un pas de  $0,5 \mu\text{m}$ , b)  $2 \mu\text{m}$  de côté avec un pas de  $0,1 \mu\text{m}$ . c) Élargissement de la zone détaillée par le balayage. L'intensité augmente du noir au rouge.

Notons qu'il est possible grâce au logiciel de cartographier l'échantillon de manière absolue tant que le réglage grossier du microscope reste inchangé. Ce positionnement absolu nous permet de sonder différentes zones de l'échantillon puis de choisir celle qui nous intéresse le plus ou de revenir sur un nanocristal après avoir fait des mesures sur ses voisins. La figure 4.11 montre plusieurs zones cartographiées sur un même échantillon par trois balayages grossiers et différents balayages fins.

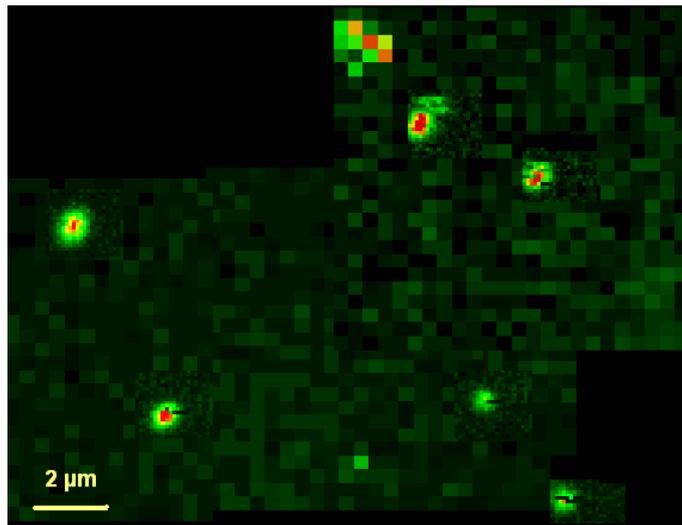


FIG. 4.11 – Carte d'intensité obtenue sur un échantillon "type" à l'aide de la platine piézo-électrique pilotée par un logiciel en balayant plusieurs zones de l'échantillon. L'intensité augmente du noir au rouge.

#### 4.5.4 Efficacité de collection et de détection

Lorsqu'on veut étudier le signal de fluorescence de boîtes quantiques uniques, la partie détection du montage est critique. On utilise tout d'abord un objectif très ouvert ( $NA=1,3$ ) pour collecter le maximum de signal provenant du nanocristal. Ensuite, il est intéressant de mettre en place un dispositif confocal. Ce type de montage augmente nettement le rapport signal sur bruit en sélectionnant le signal de fluorescence selon l'axe Z. Pour cela, un filtre spatial (diaphragme) placé juste après la sortie du microscope (Fig. 4.13) sélectionne uniquement le signal provenant du plan focal de l'objectif, plan où se trouvent les nanocristaux.

Enfin les détecteurs que nous avons choisi (APD) sont très sensibles, puisque chaque photon détecté déclenche une forte amplification. Leur rendement est supérieur à 60 % dans la gamme de longueur d'onde du visible. Leur sensibilité se traduit cependant par une grande fragilité à toute exposition de lumière supérieure à un flux de  $10^8$  photons par seconde. Une simple lampe de poche par exemple peut détruire ce type de détecteur. Il convient donc soit de placer les APD dans une boîte noire, soit de travailler dans le noir total. Pour satisfaire nos exigences du point de vue de la sécurité pour les détecteurs et du confort pour l'expérimentateur, nous avons choisi de tuber complètement le chemin optique de la sortie du microscope aux entrées des détecteurs. Une photo de la partie détection du montage est présentée sur la figure 4.12.

Rendre le chemin optique entre le microscope et les détecteurs totalement étanche à la lumière n'est pas si simple. Des composants optiques nécessitant des réglages se trouvent sur la traject du faisceau : diaphragme (D), lentilles (L), filtres (F) et cube séparateur ( $C_{50/50}$ ) (Fig. 4.13). Le tubage doit donc comprendre pour ces composants des réglages accessibles de l'extérieur. Nous avons choisi un assemblage de tubes Thorlabs. Les lentilles qui servent à collimater ou à focaliser le faisceau sont des achromats de distance focale 75 mm. Elles doivent être réglables selon l'axe du faisceau. Pour cela nous les avons montées dans des tubes de même diamètre intérieur, possédant un long pas de vis à leurs extrémités afin de

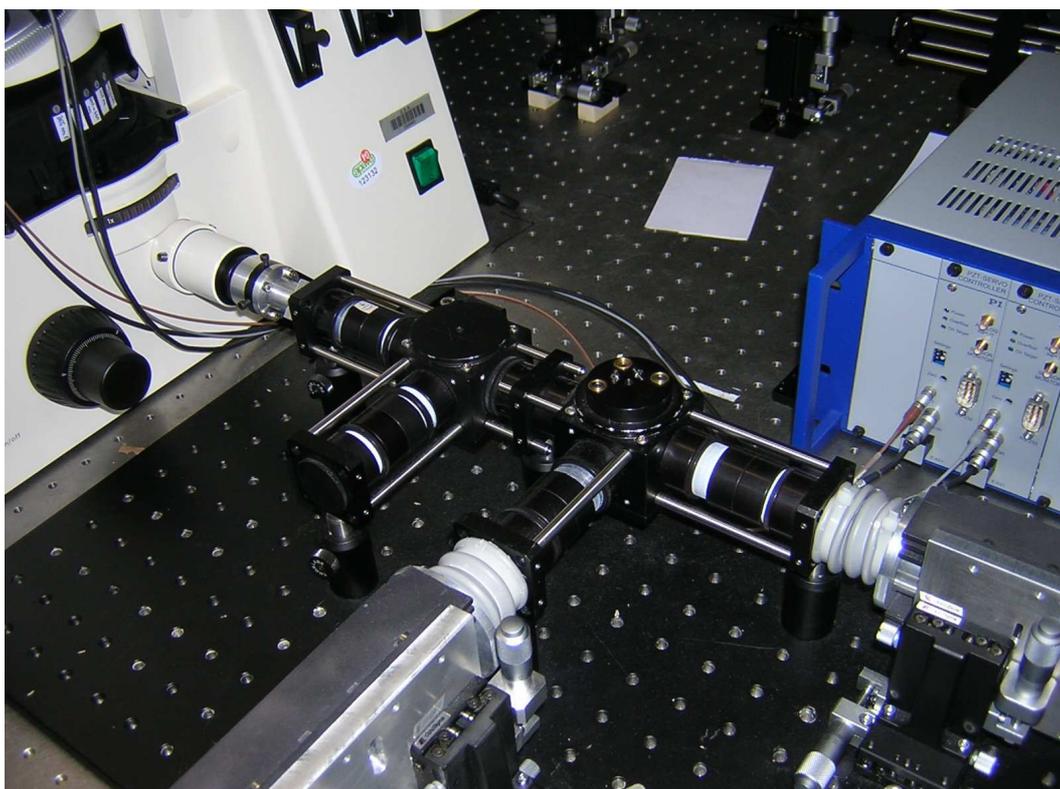


FIG. 4.12 – Photo de la partie détection du montage expérimental pour la mesure des propriétés de fluorescence d'un nanocristal unique.

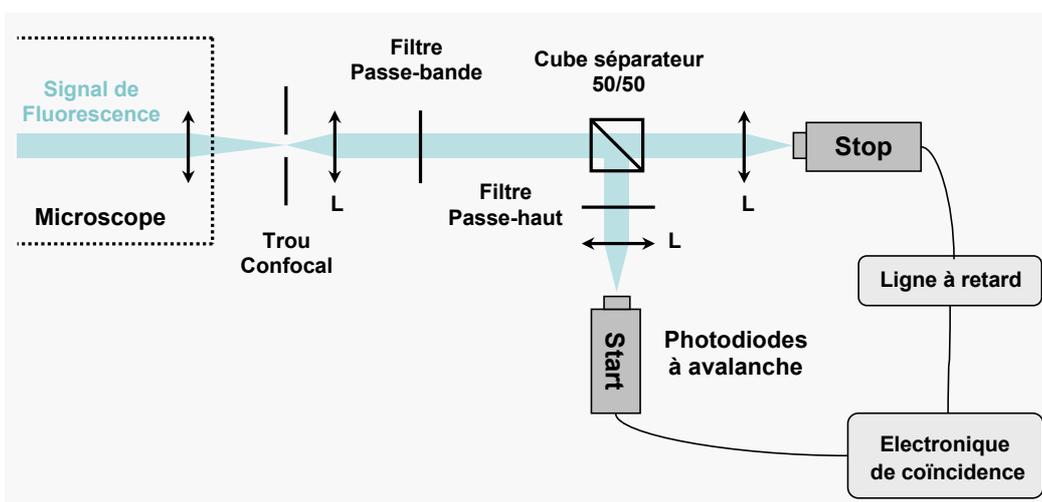


FIG. 4.13 – Schéma de la partie détection du dispositif expérimental pour la mesure des propriétés de fluorescence d'un nanocristal unique.

les translater par rotation. La fixation et le centrage de la lentille dans le tube est réalisé en recouvrant la tranche des lentilles d'une épaisseur adéquate de téflon. Le pas de vis des tubes choisis donne une précision largement suffisante à ce réglage. Un cube séparateur qui a pour rôle de séparer le faisceau en deux flux de photons égaux est situé avant les APD dans la partie collimatée du faisceau. Le réglage de sa position et de ses trois angles d'inclinaison est réalisé par une monture Thorlabs étanche à la lumière. Le diaphragme confocal placé en sortie du microscope est monté sur une platine permettant son déplacement dans le plan perpendiculaire au faisceau. Seul un positionnement grossier selon l'axe optique est nécessaire, la profondeur de champ induite par la lentille située dans le microscope étant importante. Enfin, des réglages dans le plan perpendiculaire au faisceau sont possibles sur les APD grâce à des platines de translation micrométrique. La focalisation sur les détecteurs se faisant par les lentilles placées juste avant, un réglage selon l'axe du faisceau serait redondant. Les APD sont reliées à l'ensemble par un tube étanche plus flexible. Le tubage possède l'avantage de pouvoir travailler en pleine lumière en toute sécurité, en revanche ce dispositif est assez long à mettre en place et présente peu de flexibilité.

#### 4.5.5 Montage pour la corrélation de photons

Il s'agit de mesurer la probabilité de détecter un photon à l'instant  $\tau$  sachant qu'un photon a été détecté à l'instant  $t = 0$  (cf. Section 4.4). Le montage couramment utilisé pour ce type de mesure a été introduit par *Hanbury-Brown* et *Twiss* en 1956. Le signal de fluorescence est divisé en deux fractions égales par un cube séparateur 50/50 (Fig. 4.13). Les photons, détectés individuellement par les photodiodes à avalanche (APD) sont transformés en un signal électrique. Le logiciel TimeHarp et sa carte d'acquisition, constituant l'électronique de coïncidence permettent l'accumulation sous forme d'un histogramme, des délais  $\tau$  entre deux impulsions électriques. Un événement enregistré correspond donc à une paire de photons : un premier photon détecté sur l'APD "start" et un deuxième sur l'APD "stop". Un événement start/stop est appelé une coïncidence.

L'intérêt d'utiliser deux APD au lieu d'une est d'obtenir une meilleure résolution temporelle. En effet, après avoir détecté un photon, l'APD est aveugle pendant environ 40 ns (temps mort), ce qui définit la résolution temporelle du système. Grâce à la deuxième APD qui peut détecter un photon dans cet intervalle, la résolution est limitée uniquement par la gigue électronique des détecteurs qui est d'environ 300 ps.

Une ligne à retard de 200 ns est introduite entre la photodiode stop et la carte d'acquisition grâce à un câble BNC de 40 m (Fig. 4.13). Ce retard permet d'observer les photons stop détectés avant les photons start, soit les "délais négatifs".

Pour ce type d'expérience, il est nécessaire d'éliminer toute source de photons parasites qui perturberait la mesure. Le fait de diminuer le volume d'excitation (focalisation du faisceau) et celui de collection (montage confocal) va clairement dans ce sens. Le niveau de coups d'obscurité des APD ne perturbe pas beaucoup la mesure, ce flux étant très faible (60 à 100 photons/s), et surtout aléatoire. Ce n'est pas le cas en ce qui concerne l'émission probable de photons "arrières" par les APD. En effet, la détection d'un photon par l'APD induit la création d'une avalanche d'électrons qui s'accompagne de l'émission d'un groupe de photons. Bien que le flux de ces photons soit faible, il est temporellement en coïncidence : l'émission de photons se produit toujours dans un temps court après la détection (7 ns). Ces photons pouvant être détecté par la deuxième APD, on obtient deux pics de coïncidence aux temps courts qui apparaissent (courbe en trait pointillé) sur la figure 4.14. Cette courbe de corrélation est obtenue en excitant plusieurs nanocristaux pour augmenter le nombre de

photons détectés et mettre en évidence ce phénomène, que l'on appelle diaphonie optique. D'après la référence [129], la longueur d'onde des photons émis par les APD s'étale de 700 nm à plus de  $1\ \mu\text{m}$ . Nous avons donc mis en place sur l'une des voies des APD un filtre qui coupe les longueurs d'onde supérieures à 745 nm. La courbe en trait plein sur la figure 4.14 montre que ce phénomène est réduit d'un facteur 5 grâce au filtre. Nous verrons plus loin que cette réduction est suffisante pour que les mesures ne soient pas perturbées par ce phénomène.

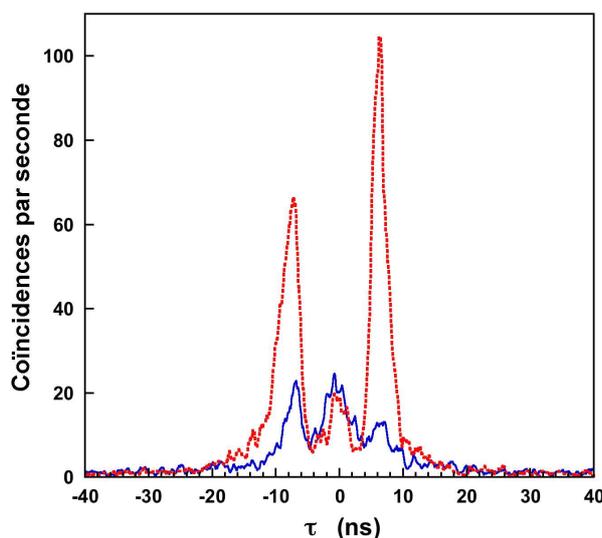


FIG. 4.14 – Mise en évidence de la réduction du phénomène de diaphonie optique entre les deux photodiodes (courbe en trait pointillé), par la mise en place d'un filtre passe-bas (courbe en trait plein).

## 4.6 Résultats préliminaires

Dans cette section nous présentons les résultats obtenus sur des nanocristaux recouverts de PMMA. La modification de l'environnement diélectrique de ces particules par leur introduction dans une matrice conductrice fait l'objet d'un chapitre à part entière (cf. Chapitre 5). Nous comparons d'abord l'intensité en fonction du temps de divers nanocristaux cœur(coquille). Nous présentons ensuite des mesures de dégroupement de photons réalisées sur des nanocristaux commerciaux. Enfin, les premiers résultats de statistique sur des ensembles de nanocristaux uniques seront abordés.

### 4.6.1 Comparaison du clignotement sur divers nanocristaux

Nous étudions dans ce paragraphe l'intensité de fluorescence en fonction du temps de nanocristaux uniques. L'acquisition des traces temporelles s'effectue sous excitation impulsionnelle, grâce au dispositif décrit au paragraphe 4.5.2. Lorsque le spot laser est placé sur un nanocristal, l'intensité de fluorescence sur les deux APD peut être visualisée et enregistrée en fonction du temps par le logiciel Labview, qui régit aussi le positionnement de la platine piézo-électrique (cf. § 4.5.3).

### Conditions expérimentales

- Trois échantillons cœur(coquille) provenant de sources différentes ont été comparés :
- A : nanocristaux CdSe(ZnSe), synthétisés au CEA (cf. Chapitre 2).
  - B : nanocristaux commerciaux CdSe(ZnS).
  - C : nanocristaux CdSe(ZnS), synthétisés au Laboratoire Kastler-Brossel à Paris.

Pour obtenir un ensemble de traces temporelles représentatives de l'échantillon, nous avons étudié entre 20 et 30 nanocristaux par échantillon. Les traces temporelles ont été mesurées à température ambiante, dans les mêmes conditions d'excitation et avec une résolution temporelle de 50 ms.

Par ailleurs, nous avons étudié l'effet de la puissance d'excitation sur ces échantillons. Pour cela nous avons augmenté la densité de puissance moyenne pendant l'acquisition sur chaque nanocristal observé. Lors d'un changement de densité de puissance, le signal est masqué pour donner une période d'intensité nulle et servir de repère sur les traces temporelles.

### Comparaison des traces temporelles

Les figures 4.15.a, 4.15.b et 4.15.c présentent des traces temporelles de nanocristaux uniques, obtenues respectivement pour les échantillons A, B et C. Ces traces sont représentatives de l'ensemble des nanocristaux étudiés. Les axes des temps et des intensités ont été mis à la même échelle pour faciliter la comparaison.

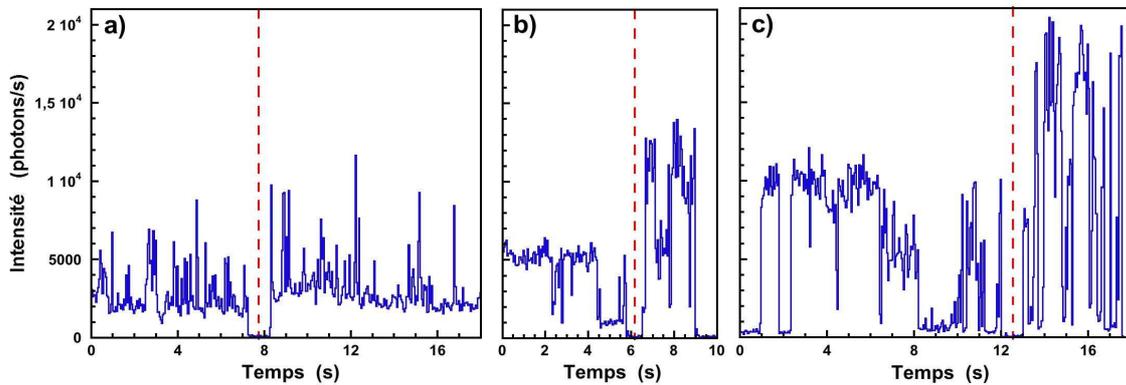


FIG. 4.15 – Traces temporelles de nanocristaux uniques, obtenues pour les échantillons a) A, b) B et c) C, avec tout d'abord une puissance d'excitation moyenne de  $60 \text{ W cm}^{-2}$ , puis de  $180 \text{ W cm}^{-2}$ , à partir de l'instant marqué par le trait en pointillé.

Le clignotement est clairement visible sur les trois traces temporelles, avec des périodes d'émission et d'extinction de la fluorescence. Les états d'intensité intermédiaires correspondent à des événements de durée non résolue par notre système de mesure (temps d'échantillonnage de 50 ms).

Tout d'abord, on note le comportement radicalement différent de l'échantillon A par rapport aux échantillons B et C. Ces deux derniers échantillons présentent des traces temporelles classiques, avec des durées des temps On et Off variables, alors que les nanocristaux de l'échantillon A possèdent des temps On en moyenne beaucoup plus courts. A cette échelle de temps, ces états On s'apparentent plus à des "pics" d'intensité qu'à des "périodes" On.

Le fait que les valeurs d'intensité de ces pics soient très diverses montre que de nombreux évènements ne sont pas résolus. Il semble donc que ces nanocristaux clignent beaucoup plus rapidement que les autres. De plus, le niveau d'intensité moyen des temps Off est très élevé,  $\simeq 1700$  photons/s pour une puissance moyenne de  $60 \text{ W cm}^{-2}$ , alors qu'il est de  $\simeq 900$  pour B et  $\simeq 300$  pour C. Une explication possible serait la visualisation d'un effet de moyenne dû au temps d'échantillonnage des mesures, ce qui irait aussi dans le sens d'un clignotement très rapide. Lorsque la densité de puissance d'excitation est multipliée par 3, on retrouve le même comportement sur les figures 4.15.b et 4.15.c, à savoir une augmentation de l'intensité moyenne des temps On d'un facteur 2 environ, en accord avec la courbe de saturation d'intensité présentée dans la référence [24]. En comparant le niveau d'intensité des temps On, il est clair que l'échantillon C est deux fois plus " brillant " que l'échantillon B. Par ailleurs, suite à l'augmentation de la puissance, on observe sur ces traces des temps On plus courts, en accord avec la tendance prédite par des résultats antérieurs (cf. § 4.2.2).

L'augmentation de l'intensité sur la trace temporelle 4.15.a n'a pas le même effet, puisque la valeur moyenne de l'intensité des pics augmente peu, contrairement au niveau d'intensité moyen des temps Off. Ce comportement peut s'expliquer par la même hypothèse que celle formulée précédemment. En effet, si la durée des temps On diminue avec l'augmentation de la puissance, comme attendu, alors il est encore plus difficile de résoudre les évènements. L'intensité des pics observés n'est alors pas révélatrice du niveau d'intensité moyen des temps On, puisque cette valeur est toujours moyennée sur le temps d'échantillonnage par des temps Off. Dans cette hypothèse, il est donc impossible de comparer, pour l'échantillon A, le niveau d'intensité des temps On en fonction de la puissance d'excitation.

D'après ces résultats, il semble que les échantillons B et C se ressemblent, même si les nanocristaux de l'échantillon C fluorescent à des niveaux d'intensité 2 fois plus élevés en moyenne. L'échantillon A est en revanche très différent avec des périodes On très courtes.

### Clignotement de l'échantillon A

Afin de mieux comprendre le comportement de A, nous avons étudié plus précisément et sur une période de temps plus longue, l'influence de la puissance d'excitation sur le clignotement des échantillons A et C.

D'après la tendance générale observée, une diminution de la puissance d'excitation sur l'échantillon A devrait induire une augmentation de la durée des périodes On. Nous espérons retrouver un comportement similaire à celui observé, par exemple, sur la trace temporelle 4.15.c. La figure 4.16 présente deux traces temporelles de nanocristaux A, avec un changement de puissance de 15 à  $180 \text{ W cm}^{-2}$ . A très faible densité de puissance ( $15 \text{ W cm}^{-2}$ ), nous remarquons bien une évolution plus lente entre les états On et Off<sup>8</sup>. De plus, la réponse en niveau d'intensité de l'état On entre 15 et  $60 \text{ W cm}^{-2}$  est satisfaisante, puisqu'une augmentation d'un facteur 4 est observé, en accord avec la courbe de saturation d'intensité présentée dans la référence [24]. Ces observations pourraient aller dans le sens d'un comportement similaire des échantillons A et C, mais à des échelles de puissance différentes.

Afin de confirmer cette hypothèse, on augmente la densité de puissance d'excitation sur l'échantillon C, en espérant retrouver le comportement de A. La figure 4.17 montre la trace temporelle d'un nanocristal de l'échantillon C lorsque la puissance passe de 180 à  $600 \text{ W cm}^{-2}$ . Le niveau d'intensité est particulièrement élevé, avec des temps On atteignant 50000 photons/s. Le clignotement devient de plus en plus " rapide ", comme attendu,

<sup>8</sup>Des traces temporelles effectuées sur une période de temps plus longue, à cette densité de puissance confirment cette tendance.

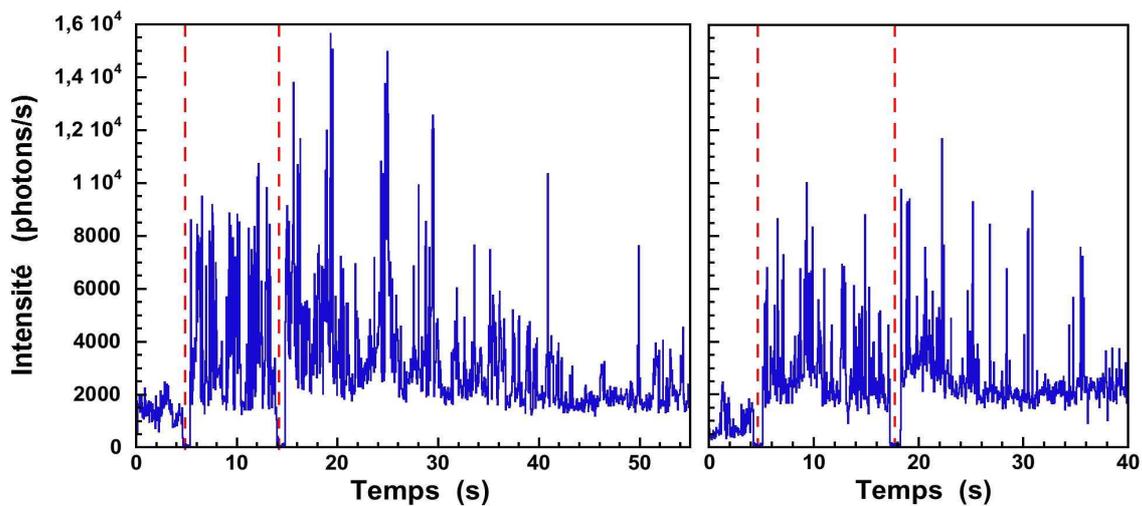


FIG. 4.16 – Traces temporelles de nanocristaux uniques, obtenues pour l'échantillon A, avec des puissances d'excitation moyenne successive de 15, 60 et 180  $W\text{ cm}^{-2}$ . Les traits en pointillé marquent les instants où les changements de puissance d'excitation ont lieu.

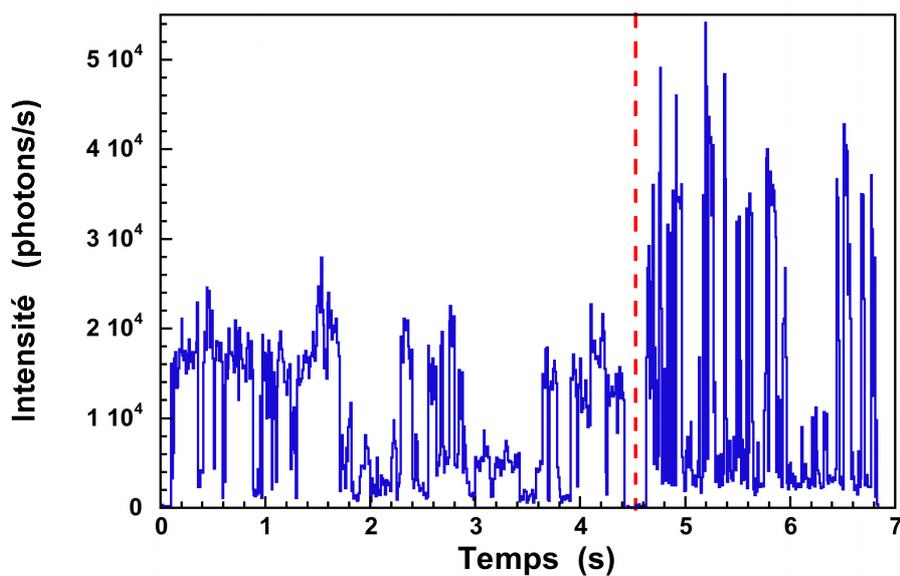


FIG. 4.17 – Trace temporelle d'un nanocristal unique, obtenue pour l'échantillons C, en augmentant la puissance de 180 à 600  $W\text{ cm}^{-2}$  pendant l'acquisition. Le trait en pointillé marque ce changement.

avec une trace temporelle qui ressemble bien à celle obtenue sur l'échantillon A pour une puissance dix fois plus faible (60  $W\text{ cm}^{-2}$ ).

Nous n'avons cependant pas observé le type de traces obtenues pour l'échantillon A à 180  $W\text{ cm}^{-2}$  (Fig. 4.16), c'est-à-dire avec des "pics" d'intensité éparses et dont le niveau d'intensité décroît avec le temps. Il est probable que ce comportement traduise une dégradation physique des nanocristaux. Il faut aussi noter que les traces obtenues à basse puissance pour l'échantillon A ne ressemblent pas tout à fait à celle présentée sur la figure 4.15.c,

puisque nous n'observons pas vraiment de périodes On très marquées.

En conclusion, il semble que le clignotement des nanocristaux A s'approche de celui des autres nanocristaux, à des échelles de puissance différentes. En effet, on observe un comportement similaire à une puissance moyenne d'excitation 10 fois moins importante pour A que pour C, ce qui implique un niveau d'intensité des états On 5 fois moins élevé en moyenne pour les nanocristaux A. Ce manque de "tenue" en puissance des nanocristaux A, ne nous permet pas d'effectuer des mesures de corrélation de photons qui demandent, comme on va le voir dans le paragraphe qui suit, un certain niveau de signal. De plus, il semble difficile d'étudier la statistique des nanocristaux de l'échantillon A, car à faible puissance d'excitation, ils ne présentent pas vraiment de basculements On/Off marqués. Enfin, Il est possible qu'une dégradation physique intervienne sur les nanocristaux A lorsque la puissance d'excitation dépasse  $\sim 50 \text{ W cm}^{-2}$ . En effet, on sait que le ZnSe est plus facilement oxydable que le ZnS, une dégradation par oxydation de la coquille pourrait expliquer ce phénomène.

L'origine du clignotement particulier observé sur les nanocristaux CdSe(ZnSe) synthétisés à Grenoble et de leur manque de "tenue" en puissance a été attribué au fait que les porteurs de charge sont moins confinés dans le cœur que pour des systèmes utilisant le ZnS. Plus généralement, le fait de changer le matériau coquille peut modifier intrinsèquement les états de piège et donc changer de façon profonde le phénomène de clignotement. Ce problème est en passe d'être résolu avec la synthèse des systèmes doubles coquilles (cf. Section 2.4), qui semblent être très prometteurs [130].

Enfin, si les nanocristaux commerciaux (échantillon B) se comportent apparemment de façon classique, ils sont beaucoup moins brillants que les mêmes nanocristaux synthétisés en laboratoire (échantillon C). Nous nous consacrerons, dans la suite de ce chapitre, à l'étude du clignotement sur ces deux échantillons.

#### 4.6.2 Observation du dégroupement de photons

L'acquisition des courbes de corrélation de photon s'effectue grâce au dispositif décrit au paragraphe 4.5.2 et 4.5.5. Lorsque le spot laser est placé sur un nanocristal (cf. § 4.5.3), ce dernier émet des photons qui sont détectés individuellement par les photodiodes à avalanche (APD).

L'histogramme  $h(\tau)$  des coïncidences obtenu est ajusté par la formule théorique 4.8, grâce à un programme en Labview. Le paramètre fixe étant la fréquence  $F$  des impulsions, qui vaut  $F=11 \text{ MHz}$  pour toutes nos mesures. L'ajustement retourne les paramètres  $k_r$ , la position des pics et leur amplitude. Nous avons vu au paragraphe 4.4.3 que l'amplitude du pic  $j$  est proportionnelle à  $g^{(2)}(j)$ . Le facteur de proportionnalité étant le même pour tous les pics, il suffit donc de comparer l'amplitude du pic au délai nul ( $j = 0$ ) avec celle des autres pics ( $j \neq 0$ ) pour conclure sur l'unicité de la particule.

#### Preuve de l'unicité

La figure 4.18 présente les histogrammes obtenus sur les échantillons B et C. On observe nettement sur les deux échantillons un effet de dégroupement de photons. L'ajustement de ces courbes donne un dégroupement quasi-complet pour l'échantillon C (Fig. 4.18.b) et un rapport des amplitudes entre les pics à  $j \neq 0$  et le pic résiduel d'environ 13% pour l'échantillon B (Fig. 4.18.a). Ces résultats nous garantissent l'unicité de chaque particule présente sous le spot laser, puisque  $g^{(2)}(0)$  est bien inférieur à 0,5.

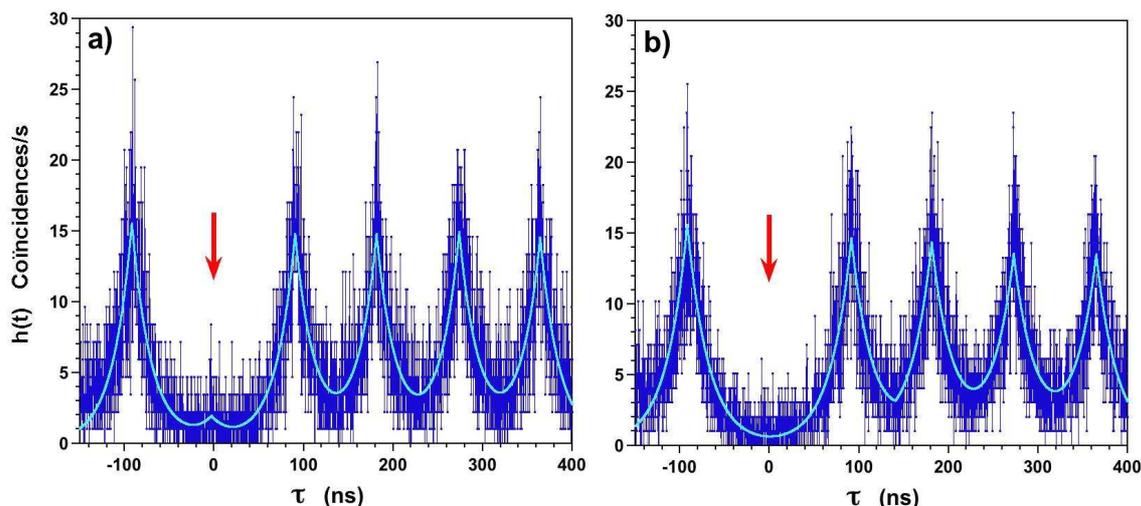


FIG. 4.18 – Dégrouperment de photons d'un nanocristal individuel excité en régime impulsionnel a) pour l'échantillon B, b) pour l'échantillon C. La courbe en trait plein représente un ajustement par un logiciel dédié. La flèche pointe l'absence du pic de corrélation au délai nul.

Les valeurs de  $1/k_r$  données par les ajustements sont très similaires puisque  $1/k_{rb} = 21,6 \text{ ns}$  et  $1/k_{rc} = 23,9 \text{ ns}$  pour l'échantillon B et C respectivement. Ces valeurs sont en accord avec des mesures récentes de durée de vie de l'état excité effectuées sur ce type d'échantillon :  $\simeq 20 \text{ ns}$  [76], [131].

### Présence d'un pic résiduel

L'absence du pic au délai nul pour l'échantillon C montre que le dégroupement obtenu est quasi-complet (Fig. 4.18.b). Ce résultat est en accord avec des mesures antérieures effectuées sur ces échantillons par *Brokmann et al.* ( $g^{(2)}(0) < 0.05$ , [132]). Si le nombre de coïncidences en zéro est très faible, il n'est pas strictement nul. Ces coïncidences sont dues majoritairement au recouvrement du pic au délai nul avec les pics latéraux et au bruit de mesure provenant des coups d'obscurité des APD ( $< 100$  photons/s). En soustrayant ce bruit, *Brokmann et al.* montrent que  $g^{(2)}(0) = 0.004$  [132]. L'échantillon B présente en revanche un pic résiduel au délai nul (Fig. 4.18.a) qui ne s'explique pas uniquement par le bruit provenant des APD. Le dégroupement de photons ne semble donc pas complet.

Pour faire apparaître plus nettement le pic résiduel au délai nul, nous avons cherché à augmenter le nombre de coïncidences mesurées. Cette augmentation ne peut être obtenue pour les nanocristaux, en augmentant simplement le temps d'acquisition ou la puissance d'excitation. En effet, augmenter le temps d'acquisition n'est pas une solution à cause de l'effet de "noircissement statistique" des nanocristaux (cf. § 4.3.3). En ce qui concerne la puissance d'excitation, il existe une valeur optimale pour laquelle l'intensité moyenne des temps On est assez élevée tout en préservant une durée "moyenne" des temps On raisonnable. Pour l'échantillon C, cette valeur donne une intensité des temps On d'environ 20000 photons/s, soit des pics de corrélations pouvant atteindre 150 coïncidences. En revanche pour l'échantillon B, dont l'intensité des temps On est deux fois moins importante, le nombre de coïncidences pour le même temps d'acquisition est divisé par quatre (chaque événement correspondant à deux photodétections). Une solution pour augmenter le nombre

de photons collectés est de placer les nanocristaux dans une demi-cavité à miroir métallique.

### Élaboration d'une demi-cavité à miroir métallique

Afin d'obtenir des histogrammes  $h(t)$  moins bruités, nous avons cherché à augmenter le nombre de photons collectés. Pour cela, les nanocristaux ont été placés dans une demi-cavité à miroir d'or. Ce miroir, placé à une distance  $d$  des nanocristaux a pour effet de rediriger les photons émis, dans tout l'angle solide, dans la direction de l'objectif.

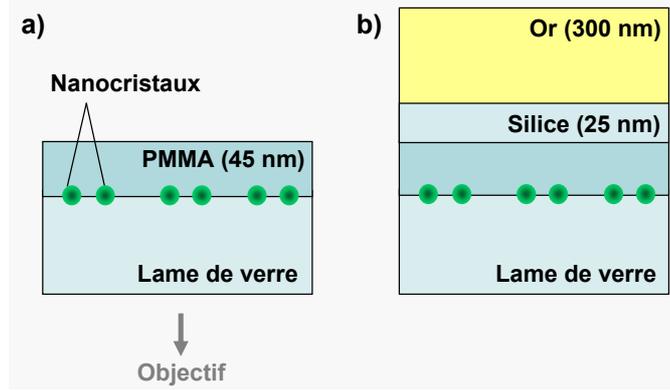


FIG. 4.19 – Représentations d'échantillons pour l'étude du dégroupement : a) nanocristaux recouverts de PMMA (cf. § 4.5.1) et b) nanocristaux placés dans une demi-cavité à miroir d'or.

Les échantillons tels qu'ils sont élaborés pour les mesures de dégroupement (cf. § 4.5.1) se présentent selon le schéma de la figure 4.19.a. La demi-cavité est réalisée simplement à partir de ces échantillons, en rajoutant un miroir d'or sur le PMMA déjà déposé. D'après la valeur de l'indice complexe de l'or ( $n_{or}^* = 0,21 - i 3,24$ , pour  $\lambda \simeq 600$  nm [133]) et de l'indice approximatif du PMMA ( $n_p \simeq 1,5$ , pour  $\lambda \simeq 600$  nm), le coefficient de réflexion  $R$ , calculé à la longueur d'onde d'émission des nanocristaux ( $\lambda \simeq 570$  nm) est supérieur à 90%. Le calcul de la distance  $d$  entre les nanocristaux et le miroir, pour que le flux de photons incident soit en phase avec le flux réfléchi, doit tenir compte du fait que l'or n'est pas un miroir parfait. En effet, le déphasage à la réflexion est supérieur à  $\frac{\pi}{2}$ . Cet excès de déphasage  $\Delta\phi$  se calcule en fonction de  $n_p$  et  $n_{or}^* = n_{or} - i k_{or}$  :

$$\Delta\phi = \arctan\left(\frac{2 n_p k_{or}}{k_{or}^2 + n_{or}^2 - n_p^2}\right) = 0,86 \text{ rad} \quad (4.12)$$

Or, la condition de résonance pour une demi-cavité s'écrit :

$$d = \frac{1}{2} \Lambda \lambda / n_p \quad (4.13)$$

où  $\Lambda$  est un paramètre appelé *épaisseur optique réduite*.

Pour une demi-cavité parfaite, on a  $\Lambda_{cp} = 0,5$ . L'excès de déphasage  $\Delta\phi$  obtenu pour un miroir d'or modifie la condition de résonance  $\Lambda = \Lambda_{cp} - \Delta\Lambda$ , qui sera atteinte pour une cavité physiquement plus mince :

$$\Lambda = 0,5 - \left(\frac{\Delta\phi}{2\pi}\right) = 0,36 \quad (4.14)$$

Ce qui donne d'après l'équation 4.13 et pour  $\lambda = 570 \text{ nm}$  :

$$d = \frac{1}{2} 0,36 \lambda / n_p = 70 \text{ nm} \quad (4.15)$$

L'épaisseur de PMMA qui recouvre les nanocristaux étant de 45 nm, il faut donc rajouter une épaisseur de 25 nm avant le miroir d'or. Une solution est de déposer de la silice, qui possède approximativement le même indice que le PMMA et dont on maîtrise bien la technique de dépôt. On recouvre ensuite l'échantillon avec une couche de 300 nm d'or, qui constitue le miroir (Fig. 4.19.b).

### Observation d'une augmentation de l'intensité moyenne

Afin d'étudier l'influence des différents dépôts (silice et or) sur le taux de collection des photons émis par les nanocristaux, nous avons mesuré le rapport signal sur bruit de 40 nanocristaux avant et après chaque dépôt. Pour cela, des traces temporelles ont été enregistrées pendant 100 s, à l'aide du dispositif décrit au paragraphe 4.5.2. L'échantillon de base sera noté  $E_1$ , l'échantillon après le dépôt de silice et avant le dépôt d'or sera noté  $E_2$  et l'échantillon final recouvert d'or  $E_3$ .

La comparaison du niveau moyen d'intensité des temps On sur l'ensemble des 40 nanocristaux, avant et après le dépôt de silice montre une diminution moyenne de l'intensité d'un facteur  $\Gamma_{E_1/E_2} = 1,71 \pm 0,04$ . Il semble donc que le dépôt de silice dégrade le taux de photons collectés. En revanche, la même comparaison avant et après le dépôt d'or montre une augmentation moyenne de l'intensité d'un facteur  $\Gamma_{E_2/E_3} = 3,11 \pm 0,06$ . Ce qui donne un résultat global positif, avec une augmentation d'intensité d'un facteur  $\Gamma_{E_1/E_3} = 1,82 \pm 0,07$ .

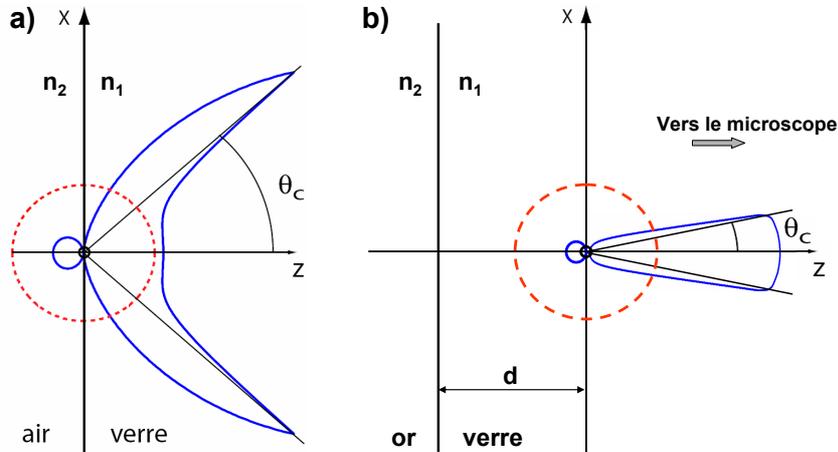


FIG. 4.20 – a) Vue en coupe du diagramme de rayonnement d'un dipôle linéaire dans un milieu infini (trait pointillé) et à une interface air/verre (trait continu) [24]. b) Représentation de l'allure de ce diagramme dans une demi-cavité à miroir d'or.  $\theta_c$  désigne l'angle d'incidence critique.

Afin d'interpréter ces résultats, nous présentons les diagrammes de rayonnement d'un dipôle linéaire, qui modélise le nanocristal, suivant qu'il se trouve à une interface air/verre ou dans une demi-cavité à miroir d'or (Fig. 4.20). Le diagramme de la figure 4.20.a est le résultat d'un calcul effectué par *Brokmann et al.* [24] à partir des expressions théoriques détaillées par *Lukosz* dans les références [134] et [135]. On peut montrer qu'en prenant en

compte la couche mince de PMMA qui recouvre les nanocristaux pour l'échantillon  $E_1$ , le diagramme de rayonnement est peu modifié par rapport au cas de l'interface air/verre seule [24]. Le diagramme de la figure 4.20.b représente l'allure de ce que pourrait être le diagramme de rayonnement d'un dipôle linéaire proche d'un miroir d'or.

Tout d'abord, la diminution d'intensité après le dépôt de la couche de silice peut s'expliquer par un taux de collection plus faible et par une dégradation de la couche de PMMA ou/et des ligands organiques qui recouvrent les nanocristaux. En effet, les images prises par la caméra sur les trois échantillons  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  (Fig. 4.21) ont des aspects différents.

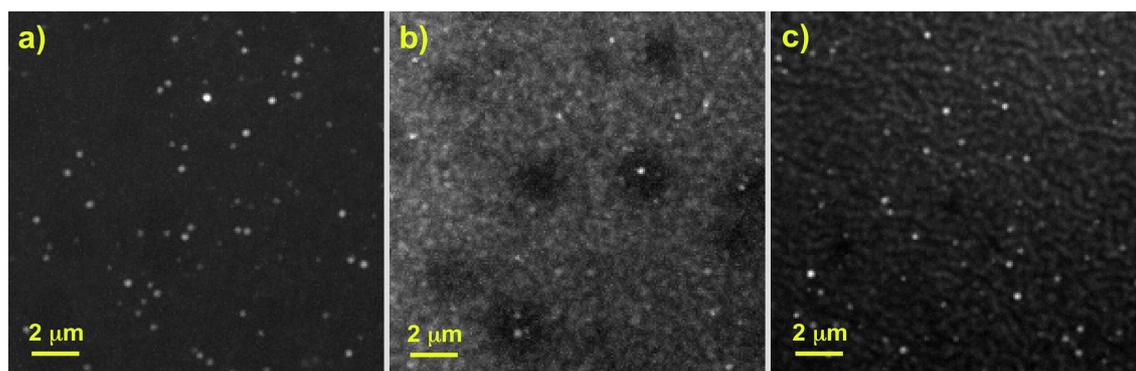


FIG. 4.21 – Images obtenues à l'aide du dispositif 4.5.2, a) sur l'échantillon  $E_1$ , b) sur l'échantillon  $E_2$  après dépôt de 25 nm de silice et c) sur l'échantillon  $E_3$  après dépôt de 300 nm d'or.

Après le dépôt de la silice, on distingue des irrégularités qui donnent au fond un aspect granuleux, ainsi que la présence de tâches plus sombres. Ces irrégularités sont probablement le résultat de la différence entre la rigidité élastique de la couche de PMMA et celle de silice. Une telle dégradation de l'interface silice/air a pour effet d'augmenter l'émission de photons dans la direction opposée à l'objectif et donc de diminuer l'efficacité de collection. Par ailleurs, pour déterminer si ces irrégularités se trouvent uniquement dans la couche de silice ou si elles induisent une modification plus profonde de l'échantillon, nous avons représenté trois traces temporelles pour chaque échantillon sur la figure 4.22. Les traces correspondant à l'échantillon  $E_2$  sont moins régulières en comparaison à celles de  $E_1$ . Le dépôt de la couche de silice modifie donc légèrement la structure interne de l'échantillon. Il semble peu probable cependant qu'il s'agisse d'une dégradation de la structure inorganique des nanocristaux, des changements plus radicaux de leur fluorescence seraient alors observés. En revanche, une dégradation de la couche de PMMA ou même les ligands organiques entourant les nanocristaux est possible, puisqu'on a vu que la fluorescence des nanocristaux dépendait fortement de son environnement (passivation de la surface, phénomène de clignotement). Il semble donc qu'une légère dégradation de l'environnement des nanocristaux intervienne, même si le dépôt de silice s'effectue à froid, c'est-à-dire sans chauffer l'échantillon.

Contrairement à la phase précédente, le dépôt d'or sur la couche de silice n'est pas une phase critique de l'élaboration. En effet, le même aspect granuleux de l'échantillon  $E_2$  est observé sur la figure 4.21.c, avec un meilleur contraste dû à la présence de la couche d'or. Cette image rend compte de la topographie de l'interface silice/or. Par ailleurs, les traces temporelles obtenues pour l'échantillon  $E_3$  (Fig. 4.22.c) montrent clairement qu'on retrouve des états On et Off bien marqués, comme pour l'échantillon  $E_1$ , tout en gardant quelques irrégularités, comme présentées pour l'échantillon  $E_2$ .

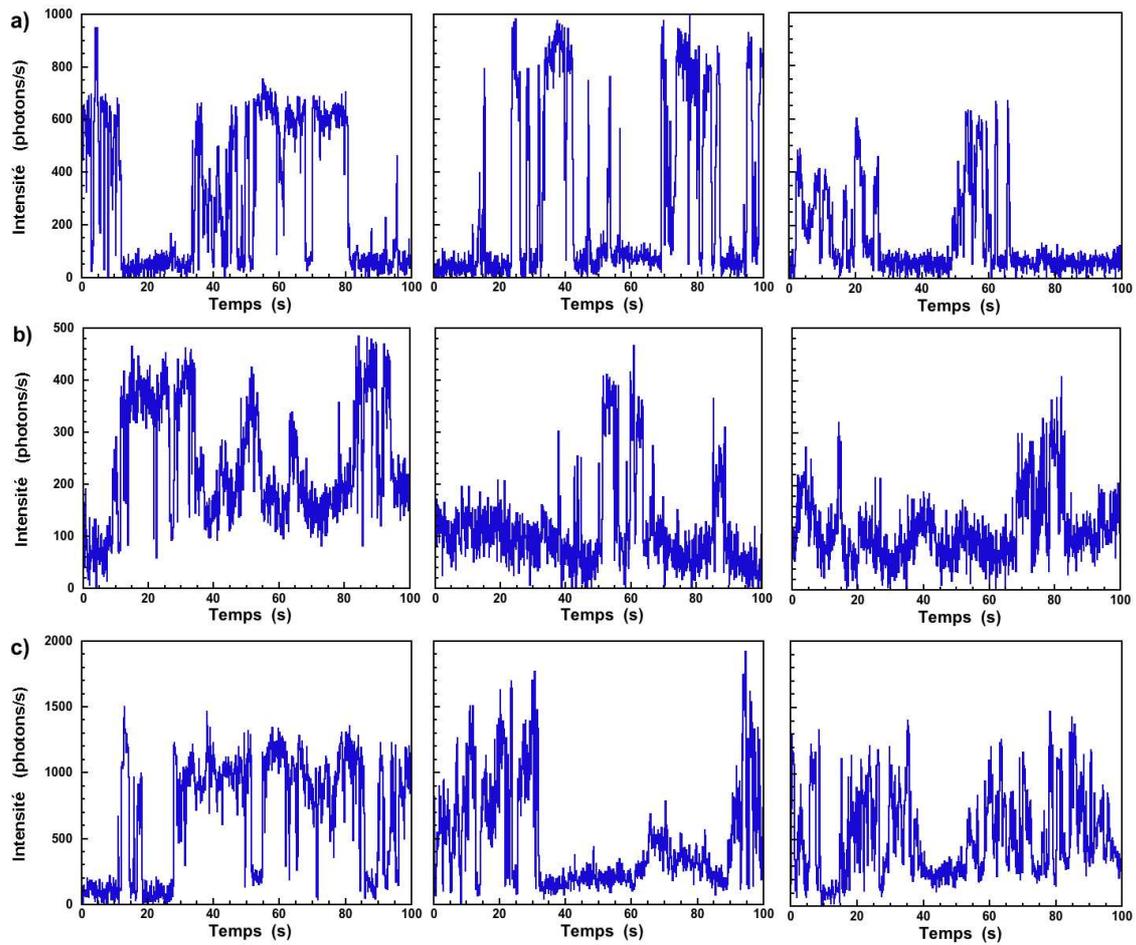


FIG. 4.22 – Traces temporelles de trois nanocristaux uniques pris au hasard, obtenues a) sur l'échantillon  $E_1$ , b) sur l'échantillon  $E_2$  après dépôt de 25 nm de silice et c) sur l'échantillon  $E_3$  après dépôt de 300 nm d'or.

### Modification du diagramme de rayonnement

L'augmentation de l'intensité moyenne des temps On entre les échantillons  $E_2$  et  $E_3$  ne peut s'expliquer uniquement par une augmentation de la puissance d'excitation due à la présence du miroir. En effet, l'avantage de l'or par rapport à l'aluminium ou l'argent, est qu'il réfléchit plus de 90 % du signal dans la gamme de longueurs d'onde de la fluorescence des nanocristaux (550 à 650 nm), mais moins de 40 % du signal dans la gamme de longueurs d'excitation ( $\sim 400$  nm). En prenant en compte l'augmentation sublinéaire de l'intensité des temps On en fonction de la puissance d'excitation dans cette gamme de puissance [128], on en déduit que la réflexion de l'excitation sur le miroir ne peut expliquer au maximum qu'un facteur d'augmentation de l'intensité des temps On d'environ  $\Gamma_{Puissance} = 1,2$ . On remarque de plus qu'il n'y a pas de changements notables dans la durée "moyenne" des temps On ou Off entre  $E_1$  et  $E_3$  (Fig. 4.22.b et c), ce qui va dans le sens d'une augmentation modérée de la puissance d'excitation par le miroir. On en déduit donc, d'après l'augmentation globale de l'intensité  $\Gamma_{E_1/E_3} = 1,8$ , qu'un facteur  $\Gamma_{ES} \simeq 1,5$  est dû à la modification du diagramme de rayonnement.

En comparant les figures 4.20.a et b, on voit que dans les deux cas, une majorité de l'émission est dirigée vers l'objectif. En revanche, dans une demi-cavité d'or, l'angle du cône de lumière est  $\theta_c \simeq 8^\circ$  alors que pour l'interface air/verre  $\theta_c \simeq 40^\circ$  ( $\sin \theta_c = n_2/n_1$ ). Même si l'ouverture de notre objectif ( $NA = 1,3$ ) nous garantit un angle de collection supérieur à  $60^\circ$ , il semble qu'une émission spontanée mieux dirigée vers l'objectif améliore nettement la collection.

### Dégrouperment de photons sur des nanocristaux en demi-cavité

La figure 4.23.a présente une comparaison des histogrammes  $h(t)$  obtenus pour un nanocristal de l'échantillon B hors demi-cavité (spectre clair) et, dans les mêmes conditions expérimentales, pour un nanocristal placé dans une demi-cavité d'or (spectre foncé). Nous observons une augmentation du nombre de coïncidence de plus d'un facteur 6, ce qui correspond à une augmentation de l'intensité sur chaque APD d'un facteur  $\Gamma_{Exp} \simeq 2,5$ . Ce facteur est supérieur à  $\Gamma_{E_1/E_3} = 1,8$ , qui représente une valeur moyenne sur 40 nanocristaux. La valeur mesurée  $\Gamma_{Exp}$  rentre tout à fait dans la dispersion des mesures, due à une certaine inhomogénéité dans l'intensité émise par les nanocristaux de l'échantillon. Il est important de noter que cette inhomogénéité n'est pas plus importante avant qu'après le dépôt d'or.

L'ajustement de cette courbe par le logiciel Labview (Fig. 4.23.b) donne un pic résiduel au délai nul de 17% par rapport aux pics latéraux. Cette valeur est en accord avec celle trouvée précédemment sur les nanocristaux hors demi-cavité (Fig. 4.18.a), tout en étant plus précise grâce au meilleur rapport signal sur bruit obtenu par la demi-cavité. Ce pic résiduel peut être interprété comme la signature d'une transition à deux niveaux non idéale. On a vu que pour un système à deux niveaux idéal, le dégrouperment est complet :  $g^{(2)}(0) = 0$ . En pratique, du fait que les impulsions ne sont pas des Diracs d'intensité et que le système étudié n'est jamais idéal, le dégrouperment observé n'est pas tout à fait complet. En effet, il est possible de créer plusieurs paires électron-trou dans les boîtes quantiques si la puissance d'excitation est suffisante. Plusieurs photons peuvent donc être émis dans un intervalle de temps de durée comparable au temps radiatif, comme par exemple lors de la recombinaison du bi-exciton, puis de l'exciton. L'expression de  $g^{(2)}(0)$  est alors donnée par la relation 4.9 qui est fonction du nombre de transitions optiques  $N$ , de leur dégénérescence  $g_n$  et de leur probabilité  $p_n$  d'émettre un photon.

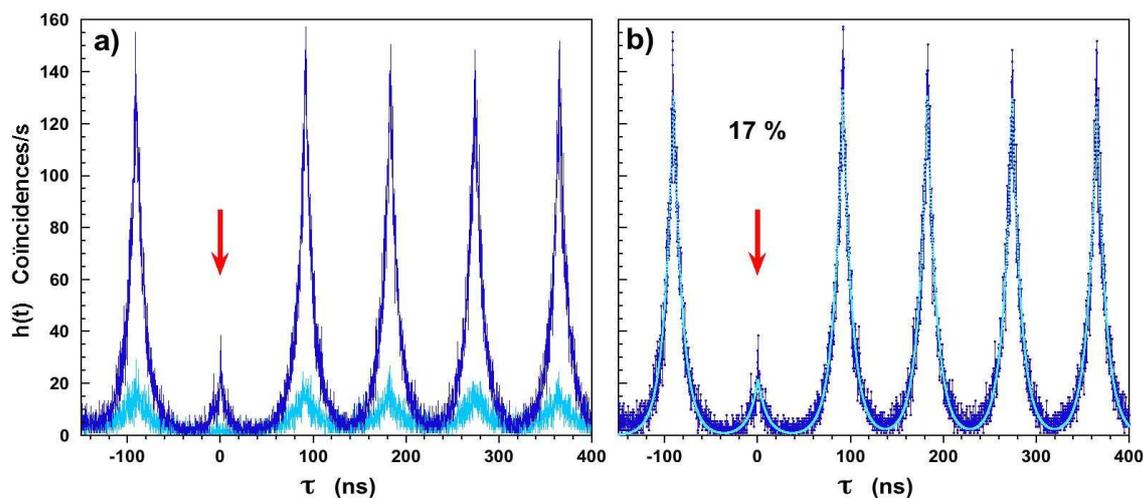


FIG. 4.23 – Dégroupement de photons d'un nanocrystal individuel excité en régime impulsif pour l'échantillon B. a) Comparaison pour un nanocrystal hors demi-cavité (spectre clair) et, dans les mêmes conditions expérimentales, pour un nanocrystal placé dans une demi-cavité d'or (spectre foncé). b) Représentation en trait plein de l'ajustement de  $h(\tau)$  par un logiciel dédié. La flèche pointe la réduction du pic de corrélation au délai nul.

En l'absence de résolution spectrale sur le montage expérimental, ce qui est notre cas, le dégroupement obtenu devrait être non complet. En effet, dans le cas de deux transitions de même probabilité radiative, le dégroupement devrait être égal à 50 % (cf. § 4.4.3). Or, le dégroupement mesuré est de 17 % pour les nanocristaux B, donc bien inférieur à cette valeur. Ce résultat est généralement expliqué par l'intervention de l'effet Auger, qui induit une recombinaison très rapide des porteurs lorsque plusieurs paires électron-trou sont présentes dans le nanocrystal (cf. § 1.6.2) [128] [132]. Lorsqu'il ne reste plus qu'une seule paire, celle-ci se recombine radiativement. Les nanocristaux sont donc des systèmes à deux niveaux effectifs : ils émettent un seul photon à la fois, même si plusieurs paires électron-trou sont créés dans le nanocrystal. Il semble que ce mécanisme non-radiatif, très efficace pour les nanocristaux C (dégroupement quasi-complet), le soit moins pour les nanocristaux B, pour qui un pic résiduel persiste. Une étude plus précise du temps de recombinaison Auger des particules de l'échantillon B pourrait confirmer cette hypothèse.

Enfin, l'ajustement donne aussi un paramètre  $1/k_{rb}^{or} = 9,8$  ns, alors que sans miroir d'or ce paramètre vaut  $1/k_{rb} = 21,6$  ns. Quelques mesures sur d'autres nanocristaux donnent aussi des valeurs semblables :  $1/k_{rb}^{or} = 9,1 \dots 9,0$  ns et  $1/k_{rb} = 23,2 \dots 25,4$  ns. On sait que chaque nanocrystal possède un temps de déclin qui lui est propre, cependant une telle différence obtenue pour plusieurs nanocristaux s'explique difficilement par un effet de dispersion des temps de déclin lié à un échantillon inhomogène. En effet, une étude récente montre que ces valeurs  $1/k_{rb}^{or}$  sortent clairement des statistiques. Si ces mesures ne sont pas suffisantes pour calculer une valeur moyenne précise, elles définissent néanmoins une tendance : le temps de déclin de la luminescence pour les nanocristaux en cavité semble être environ deux fois plus faible que pour les nanocristaux recouverts uniquement de PMMA. Ce résultat est en accord avec une étude effectuée sur des puits quantiques placés dans une demi-cavités en argent [136] : des temps de déclin 2,8 fois plus faibles ont été observés, ce qui donne des facteurs d'exaltation de la fluorescence allant jusqu'à 2,3. Il serait donc intéressant

d'effectuer des mesures de temps de déclin sur un plus grand nombre de nanocristaux afin de confirmer cette tendance et d'en déduire un facteur d'exaltation de la fluorescence précis.

### 4.6.3 Études statistiques du clignotement

Après avoir vérifié que le signal détecté provient bien de nanocristaux uniques, nous effectuons des mesures de statistique du clignotement sur des échantillons standards, du type décrit sur la figure 4.19.a.

Grâce au dispositif présenté au paragraphe 4.5.2, nous avons mesuré l'intensité en fonction du temps sur un ensemble de nanocristaux. Un programme en Visual Basic nous permet de traiter rapidement la définition des seuils, propres à chaque nanocristal de l'ensemble, et le calcul des séries  $\{\tau_{on}^{(1)}, \tau_{on}^{(2)}, \dots\}$  et  $\{\tau_{off}^{(1)}, \tau_{off}^{(2)}, \dots\}$ . La figure 4.24 montre la somme des distributions cumulées pour les temps On et Off, d'un grand nombre de nanocristaux B (Fig. 4.24.a) et de nanocristaux C (Fig. 4.24.b).

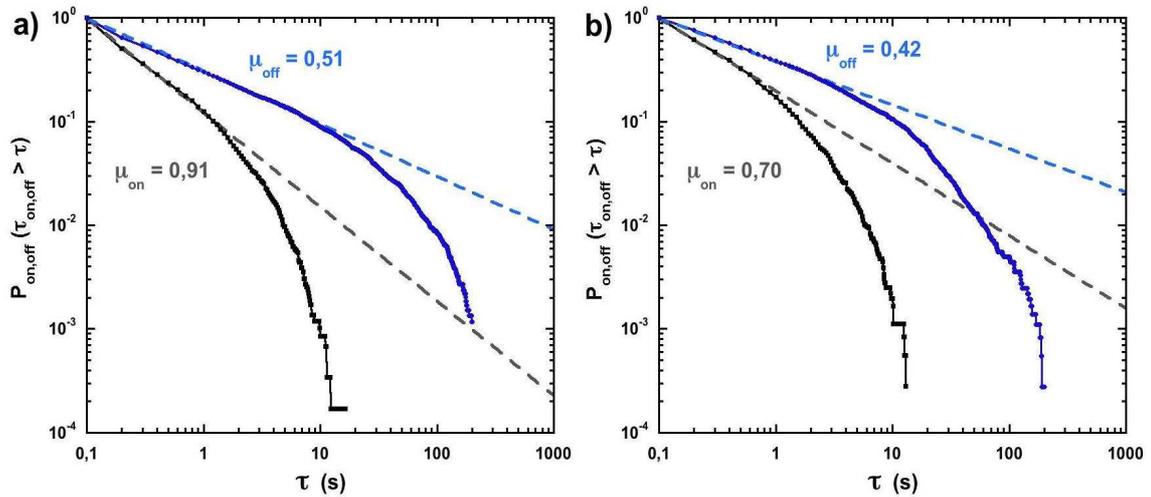


FIG. 4.24 – Somme des distributions cumulées des durées des états allumés et éteints, mesurées a) pour l'échantillon B sur un ensemble de 100 nanocristaux, b) pour l'échantillon C sur un ensemble de 98 nanocristaux. La puissance d'excitation est de  $5 \text{ kW cm}^{-2}$  et le temps d'acquisition des mesures de  $\Theta = 300 \text{ s}$ . Les droites en pointillé correspondent à une décroissance en loi de puissance de paramètre  $\mu$ .

### Distributions des temps Off

En ce qui concerne la statistique des temps Off, les distributions des deux échantillons peuvent être ajustées aux temps courts par une loi de puissance (cf. Équation 4.1) de paramètre  $\mu$  (Fig. 4.24, droites en pointillé). On trouve un exposant en accord avec diverses études [106], [91], [115], puisque  $\mu_B = 0,51$  et  $\mu_C = 0,42$  respectivement pour B et C. Afin d'interpréter la décroissance aux temps longs des états éteints pour les échantillons B et C, nous avons ajusté la totalité de la courbe par une loi de puissance classique, de paramètre  $\mu$  fixé, multipliée par une exponentielle de paramètre  $m$  ajustable. L'exponentielle modélise le comportement hypothétique en loi étroite de la distribution aux temps longs. Avec les paramètres  $\mu_B$  et  $\mu_C$  déterminés précédemment, on obtient  $m_B = 0,015$  et  $m_C = 0,020$ , figurés par les courbes en pointillées sur la figure 4.25. Pour comparaison nous avons aussi

tracé une loi de puissance tronquée au temps d'acquisition des mesures (cf. Équation 4.2), de paramètres  $\mu_B$  et  $\mu_C$  respectivement.

Pour l'échantillon C, les deux types de courbes donnent un écart aux données expérimentales similaire. Il semble difficile de conclure sur la nature du décrochement des temps Off, à savoir s'il s'agit d'un effet de troncature des mesures ou d'un effet physique de convergence en loi étroite. D'après les travaux récents de *Bawendi et al.* sur ce type d'échantillon, cette convergence existe, cependant plusieurs semaines d'acquisition seraient nécessaires pour voir une tel effet apparaître sur les distributions [113]. Même si ce décrochement dépend, comme pour les temps On, de la puissance d'excitation, il faudrait que celle-ci soit beaucoup plus élevée que  $5 \text{ kW cm}^{-2}$  pour ramener un temps égal à quelques semaines à celui observé pour nos mesures  $\sim 100 \text{ s}$ . Il semble donc plus raisonnable d'expliquer la décroissance observée sur les temps Off, pour l'échantillon C, par un effet de troncature de mesure.

Pour l'échantillon B, il semble qu'une description en loi étroite aux temps longs corresponde mieux aux données expérimentales qu'une description en loi de puissance tronquée. Ce comportement n'ayant jamais été rapporté dans la littérature pour les temps Off, des acquisitions sur des périodes de temps plus longues seraient nécessaires pour vérifier ce comportement.

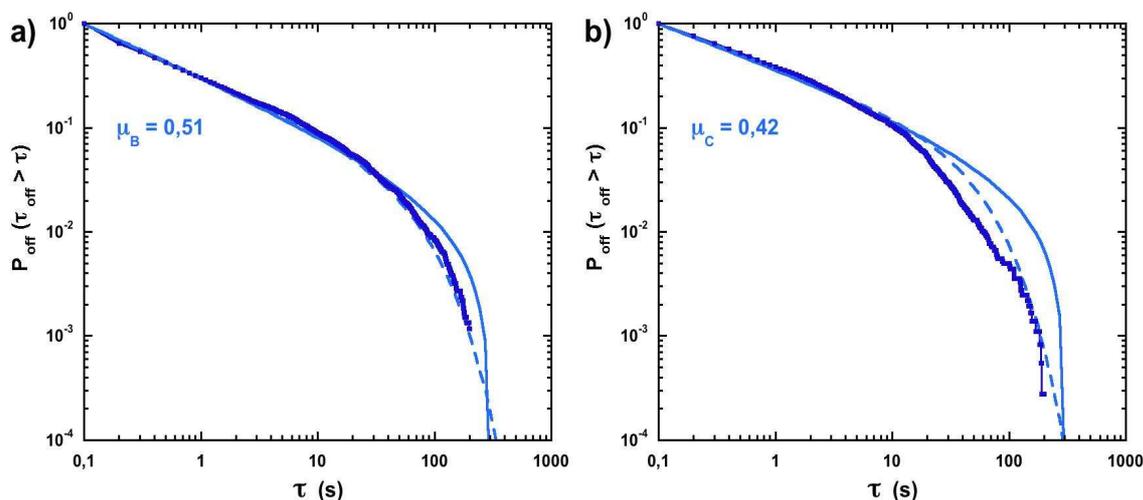


FIG. 4.25 – Sommes des distributions cumulatives des durées des états éteints, mesurées a) pour l'échantillon B sur un ensemble de 100 nanocristaux, b) pour l'échantillon C sur un ensemble de 98 nanocristaux. La puissance d'excitation est de  $5 \text{ kW cm}^{-2}$  et le temps d'acquisition des mesures de  $\Theta = 300 \text{ s}$ . Les courbes en trait plein correspondent à une loi de puissance de paramètre  $\mu$  fixé, tronquée aux temps  $\tau$  supérieurs au temps de mesure. La courbe en pointillé est un ajustement par une loi de puissance de paramètre  $\mu$  fixé, multipliée par une exponentielle de paramètre  $m$  ajustable.

### Distributions des temps On

En ce qui concerne la statistique des temps On, on obtient bien une décroissance en loi de puissance aux temps courts, de paramètres  $\mu_B = 0,91$  et  $\mu_C = 0,70$  (Fig. 4.24, droites en pointillé). Ces exposants  $\mu$  sont légèrement plus élevés que certaines valeurs rapportées dans la littérature ( $0,5 \leq \mu \leq 0,6$ ), pour des puissances d'excitation plus faibles ( $\ll 1 \text{ kW cm}^{-2}$ )

[91], [115]. Ces résultats sont cependant en accords avec des mesures effectuées par *Kuno et al.* dans cette gamme de puissance :  $\mu \simeq 0,9$  [21]. Par ailleurs, le comportement aux temps longs est bien celui attendu pour des puissances d'excitation de cet ordre de grandeur, puisqu'on observe un décrochement de la loi de puissance bien avant la troncature due au temps d'acquisition fini ( $\Theta = 300$  s).

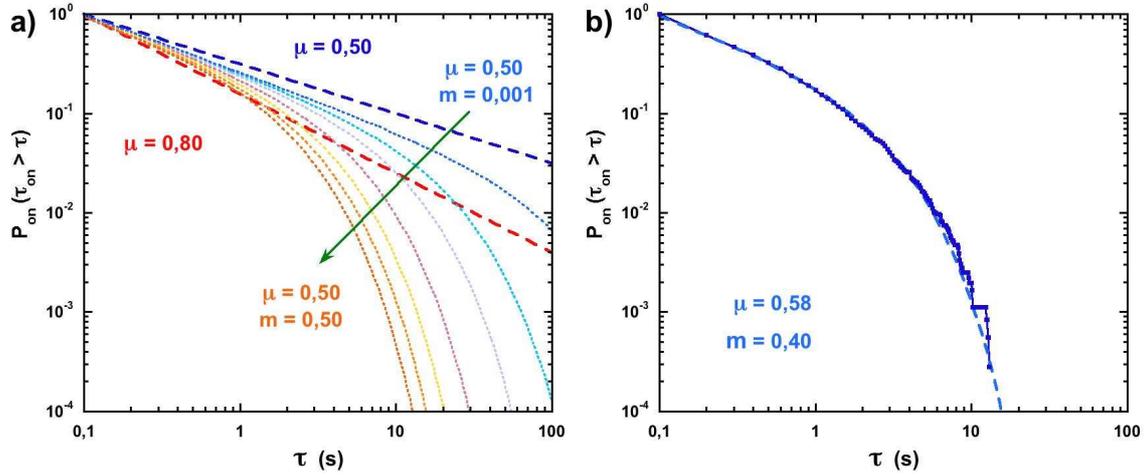


FIG. 4.26 – a) Influence de la loi étroite intervenant aux temps longs sur l'exposant apparent de la loi de puissance aux temps courts. Les droites en pointillé sont des lois de puissance de paramètre  $\mu$  et les courbes en pointillé fin sont des lois de puissance de paramètre  $\mu = 0,5$ , multipliées par une exponentielle de paramètre  $m$  compris entre 0,01 et 0,5. b) Somme de la distribution cumulative des durées des états allumés, mesurées pour l'échantillon C sur un ensemble de 98 nanocristaux. La puissance d'excitation est de  $5 \text{ kW cm}^{-2}$  et le temps d'acquisition des mesures de  $\Theta = 300$  s. La courbe en trait pointillé correspond à un ajustement par une loi de puissance multipliée par une exponentielle, de paramètres respectifs  $\mu$  et  $m$  ajustables.

Des mesures de statistiques effectuées sur un échantillon du même type que l'échantillon C par *Brokmann et al.* sont présentées sur la figure 4.4 (cf. Section 4.3). L'exposant de la loi de puissance qui correspond aux temps On est égal à  $\mu = 0,58$ , pour des puissances de l'ordre de  $100 \text{ W cm}^{-2}$  [115]. On a vu que plus la puissance d'excitation est élevée, plus la statistique des temps On décroche rapidement vers une loi étroite. Il se pourrait qu'à partir d'un certain niveau de puissance d'excitation, la valeur de l'exposant obtenue par l'ajustement en loi de puissance soit influencé par la loi étroite intervenant aux temps longs. Pour appuyer cette hypothèse, nous avons tracé deux lois de puissance de paramètres  $\mu = 0,5$  et  $\mu = 0,8$  sur la figure 4.26.a (droites en pointillé). Ensuite, nous avons représenté en pointillé fin, des lois de puissance classiques de paramètre  $\mu = 0,5$  fixé, multipliées par une exponentielle de paramètre  $m$  variant entre 0,01 et 0,5 et qui modélise une décroissance en loi étroite. Cette figure illustre bien comment la "pente" des courbes aux temps courts peut évoluer en fonction du paramètre  $m$ , c'est-à-dire du moment où intervient la troncature. Plus la troncature se produit tôt, plus la pente augmente, c'est-à-dire plus l'exposant  $\mu$  nous apparaît grand.

Pour la distribution des temps On de l'échantillon C, un ajustement par une loi de puissance classique de paramètre  $\mu$  ajustable, multipliée par une exponentielle de paramètre  $m$  ajustable se trouve être très satisfaisant, avec  $\mu = 0,58$  et  $m = 0,40$  (Fig. 4.26.b). En

séparant l'effet de la loi de puissance de celui de la loi étroite aux temps court, on retrouve donc un exposant  $\mu$  très similaire à celui trouvé à faible puissance. Une des hypothèses serait que ces faibles variations d'exposants avec la puissance soient en partie dues pour les temps On à une influence de la loi étroite intervenant aux temps longs. Cette hypothèse irait dans le sens d'une description du clignotement par deux mécanismes distincts, comme énoncé au paragraphe 4.3.2 " Relation avec les phénomènes physiques ". Par ailleurs, un tel ajustement sur la distribution des temps On pour l'échantillon B donne  $\mu = 0,75$  et  $m = 0,37$ . Étant donné qu'aucune mesure de statistique sur ce type d'échantillon n'est rapportée dans la littérature, on ne peut comparer ce résultat à une valeur de référence (comme  $\mu = 0,5$  pour les nanocristaux de type C). Il serait nécessaire d'effectuer des mesures de statistique sur un grand nombre d'échantillon de type B et à plus faible puissance d'excitation pour déterminer cette valeur.

## 4.7 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons étudié le phénomène de clignotement sur différents types de nanocristaux. Des mesures de dégroupement de photons nous ont tout d'abord permis de vérifier l'unicité des nanocristaux étudiés. Un dégroupement complet a été obtenu sur les nanocristaux fabriqués à Paris (échantillon C), en accord avec les résultats présentés dans la littérature. Par une modification du diagramme de rayonnement des nanocristaux commerciaux (échantillon B), nous avons observé une augmentation de leur signal de fluorescence. Cet effet nous a permis de conclure sur l'existence d'un pic résiduel, caractérisant un dégroupement non complet, qui peut être attribué à un effet Auger moins efficace que pour l'échantillon C. L'étude de la statistique des durées des périodes éteintes et allumées fait apparaître, comme attendu, une distribution des durées en loi de puissance et un effet de troncature physique des temps On. L'influence de cette troncature sur l'exposant de la loi de puissance augmente avec la puissance d'excitation et pourrait expliquer les faibles variations d'exposant observées.

Dans ce chapitre nous avons donc, dans un premier temps, validé notre dispositif de mesure en utilisant des nanocristaux déjà étudié dans la littérature (échantillon C), et pour lesquels nous avons retrouvé les principaux résultats. Les études préliminaires effectuées ensuite sur d'autres nanocristaux (commerciaux et synthétisés au CEA) suscitent de nombreuses interrogations sur le phénomène de clignotement et plus généralement sur la photo-physique des nanocristaux. En effet, il semble que certains phénomènes comme l'effet Auger, l'émission du biexciton ou le clignotement dépendent beaucoup de la méthode de synthèse utilisée et d'avantage encore de l'environnement direct des nanocristaux (coquilles, ligands). Il serait intéressant d'étudier plus en détail les propriétés physiques d'autres nanocristaux que ceux majoritairement étudiés dans la littérature (du type de l'échantillon C). En particulier, nous pensons à des mesures de temps de déclin de la luminescence et des études plus approfondies de la statistique du clignotement. La comparaison de ces différents résultats pourrait être utile pour comprendre l'influence des paramètres cités plus haut sur la photo-physique des nanocristaux.

En ce qui concerne les propriétés des lois larges et leurs conséquences sur les phénomènes physiques, de nombreuses études théoriques récentes montrent la préoccupation que suscite ces thématiques. Le processus de vieillissement statistique a fait, depuis sa découverte sur les nanocristaux en 2003 [115], l'objet de nombreuses publications théoriques ayant en partie pour but de décrire formellement ce phénomène dans un cadre plus large que celui

du clignotement des nanocristaux [137], [118], [119]. D'autres travaux établissent une correspondance entre la divergence des moments et la non-ergodicité d'un phénomène [138]. Ces travaux peuvent aider à mieux comprendre le domaine d'application de l'hypothèse ergodique, souvent érigée en principe sans être vérifiée.

Par ailleurs, les études expérimentales récentes sur le clignotement tentent à confirmer un mécanisme de piégeage des charges gouverné par l'effet tunnel [139] et une localisation des pièges à l'extérieur du nanocristal [140]. En effet, en plongeant les nanocristaux dans une solution donneuse d'électrons, une quasi-suppression du clignotement a été observée, ce résultat mérite cependant d'être confirmé.

Plus généralement, ces études soulignent la nécessité d'avancer autant sur le plan théorique que sur la plan expérimental, dans la connaissance de ces phénomènes. L'un des objectifs étant de pouvoir décrire à partir de données microscopique, le comportement macroscopique d'un système et vice versa. Par exemple, faire le lien entre la statistique de l'émission d'une particule unique et les propriétés photo-physiques d'un ensemble, lien qui n'est pas toujours bien compris dans le cas des nanocristaux.

## Chapitre 5

# Modification de l'environnement diélectrique d'un nanocristal par l'utilisation de polymères conducteurs

## 5.1 Introduction

Le clignotement des nanocristaux est un phénomène gênant pour la majorité des applications. Lorsqu'il s'agit d'utiliser les nanocristaux comme marqueurs fluorescents individuels, la gêne occasionnée par un émetteur tantôt allumé, tantôt éteint est évidente. Pour tout autre application, le clignotement agit sur le rendement quantique global des particules, c'est-à-dire sur leur capacité à émettre plus ou moins de lumière. Si ce phénomène pouvait être minimisé ou totalement supprimé, les nanocristaux auraient un avantage décisif sur d'autres émetteurs. La maîtrise du clignotement passe par la compréhension des mécanismes qui font basculer le nanocristal d'un état éteint à un état allumé et inversement. Afin d'avancer dans la compréhension de ces mécanismes, nous avons choisi de modifier l'environnement diélectrique d'un nanocristal et d'en étudier les effets en observant les caractéristiques de sa fluorescence.

Nous avons vu au chapitre précédent (cf. Chapitre 4) que le phénomène de clignotement a pour origine le piégeage d'une des charges créées par l'excitation (l'électron ou le trou) sur des états localisés. Dans le cadre des études réalisées ces dix dernières années, il semblerait que les états de pièges soient i) plutôt localisés dans la couche de ligands organiques ou dans l'environnement proche du nanocristal et ii) de type accepteur d'électrons. Il est cependant possible que d'autres types de pièges, donneurs ou accepteurs, provenant d'imperfections de la structure cristalline existent à l'intérieur du nanocristal. Dans ce chapitre, nous étudions comment une modification de l'environnement du nanocristal influence le clignotement, c'est-à-dire la distribution des états de piège autour du nanocristal.

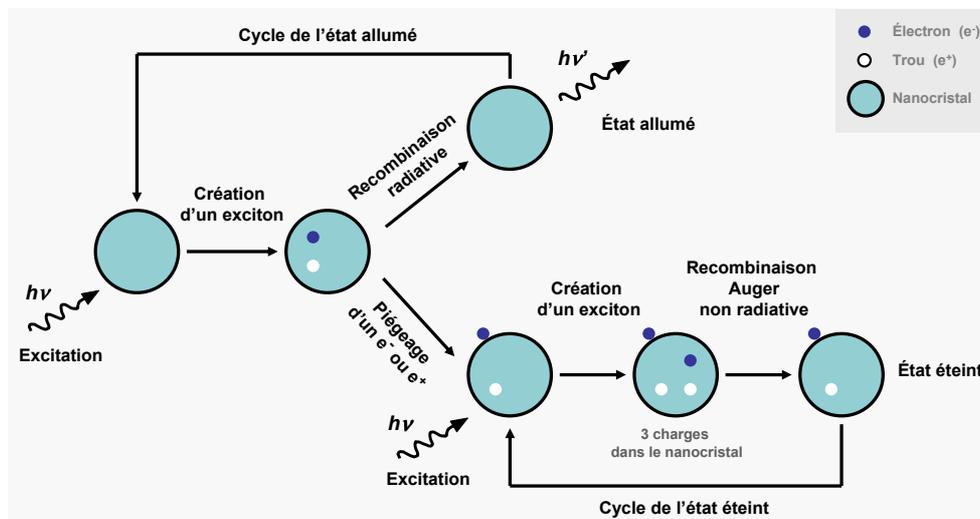


FIG. 5.1 – Mécanismes de recombinaison radiative et non radiative d'un nanocristal. Les mécanismes faisant passer le nanocristal d'un état éteint à un état allumé (ou inversement) ne sont pas explicités sur cette figure.

Nous avons cherché en particulier à diminuer le clignotement en rétablissant l'état allumé quand le nanocristal passe dans un état éteint. Or, l'état éteint est probablement dû au fait que, lorsque l'électron (ou moins probablement le trou) est piégé sur un état localisé, un processus non radiatif, l'effet Auger, intervient. En effet, la présence à l'intérieur du nanocristal du trou (ou de l'électron) restant et de l'exciton créé lors de l'excitation suivante rend l'effet Auger plus efficace que la recombinaison radiative de l'exciton. Le nanocristal

reste donc probablement dans un état éteint tant que le troisième porteur de charge est présent aux cotés de l'exciton (Fig. 5.1). L'un des buts de cette étude est donc de drainer ce porteur de charge hors du nanocristal en modifiant l'environnement de celui-ci. Les effets mesurés sur la statistique de la fluorescence de plusieurs nanocristaux individuels devraient nous permettre d'en déduire des informations sur les états de pièges et sur les mécanismes qui gouvernent le clignotement.

Une des solutions pour modifier l'environnement du nanocristal est d'utiliser des polymères conducteurs. On regroupe sous cette dénomination les polymères conjugués, qu'ils soient non dopés, c'est-à-dire semiconducteurs, ou rendus conducteurs par dopage.

## 5.2 Généralités sur les polymères conducteurs

Le domaine des polymères conducteurs a connu un véritable essor depuis la découverte à la fin des années 70 du premier polymère conducteur intrinsèque. En effet, en 1977, *Heeger, MacDiarmid et Shirakawa* mettent en évidence les propriétés conductrices de films de poly(acétylène), dopé avec une quantité contrôlée d'accepteur d'électrons comme  $I_2$  ou  $AsF_5$  [141]. La compréhension des mécanismes de dopage et de la transition métal/isolant dans les polymères conducteurs ont ouvert la voie à de nombreux travaux et ont valu à leurs auteurs l'attribution du prix Nobel de Chimie 2000 [142], [143], [144].

Ce domaine, à l'interface de la chimie et de la matière condensée, s'est développé de façon croissante au cours de ces deux dernières décennies [145], [146]. L'ensemble de ces travaux permet aujourd'hui d'envisager de multiples applications technologiques.

### 5.2.1 Structure chimique des polymères conjugués

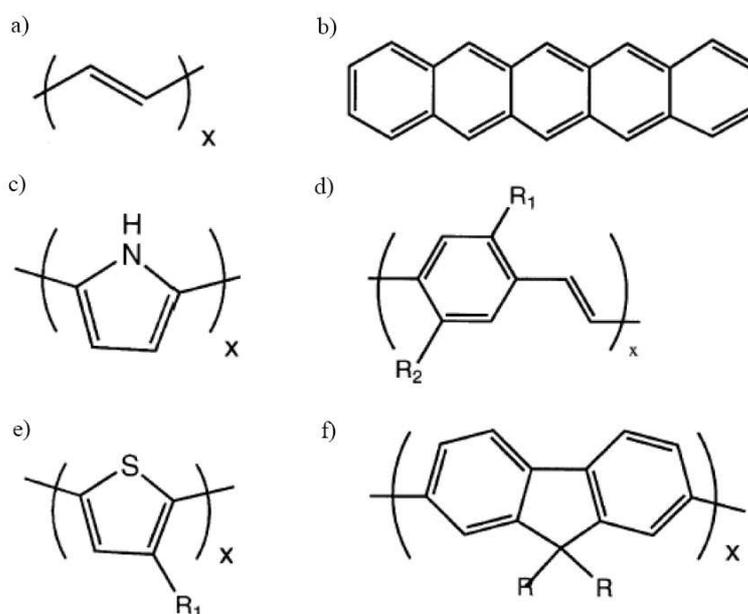


FIG. 5.2 – Structure a) du poly(acétylène), b) de l'anthracène, c) du poly(pyrrole) (Ppy), d) de dérivés du poly(paraphénylène vinylène) (PPV), e) de dérivés du poly(thiophène) et f) de dérivés du poly(fluorène).

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons  $\pi$ ). La non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons  $\pi$  est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semiconducteurs. Des exemples de matériaux organiques conjugués sont représentés sur la figure 5.2.

Le système  $\pi$ -conjugué des polymères décrits ci-dessus s'explique par la théorie des orbitales moléculaires. L'atome de carbone possède en effet quatre électrons de valence répartis entre l'orbitale atomique  $2s$  et les trois orbitales atomiques  $2p$ . Dans le système  $\pi$ -conjugué (Fig. 5.3), l'atome de carbone ne possède que trois voisins avec lesquels il va former des liaisons de type  $\sigma$  par recouvrement des orbitales hybrides  $sp^2$ . Il reste ainsi un électron de valence, appelé électron  $\pi$ , situé sur une orbitale  $p_z$  qui pointe perpendiculairement aux orbitales hybrides  $sp^2$ . C'est le recouvrement des orbitales  $p_z$  de deux carbones voisins qui va former une orbitale moléculaire  $\pi$  (liaison  $\pi$ ). Dans le cas des polymères conjugués, le nombre important de carbones successifs possédant une liaison  $\pi$ , crée un réseau d'orbitales  $\pi$  partiellement délocalisées le long de la chaîne. Les électrons peuvent passer, avec un coût modeste en énergie, d'un atome de carbone à l'autre : ce système que l'on appelle système  $\pi$ -conjugué, est responsable de la conduction dans les matériaux organiques.

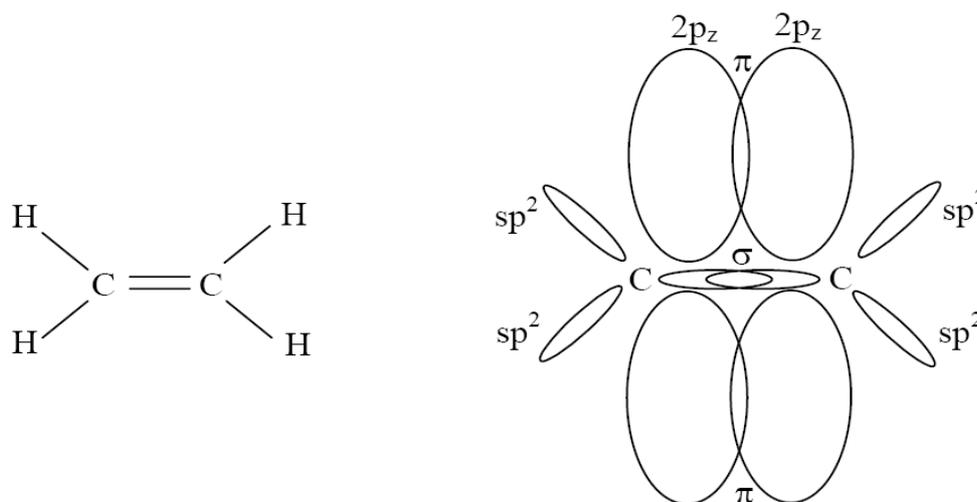


FIG. 5.3 – Représentation de l'orbitale  $\pi$  et  $\sigma$  de la molécule d'éthylène.

## 5.2.2 Structure électronique des polymères conjugués

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semiconducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [147]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état

occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (Fig. 5.4). Comme dans les semiconducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

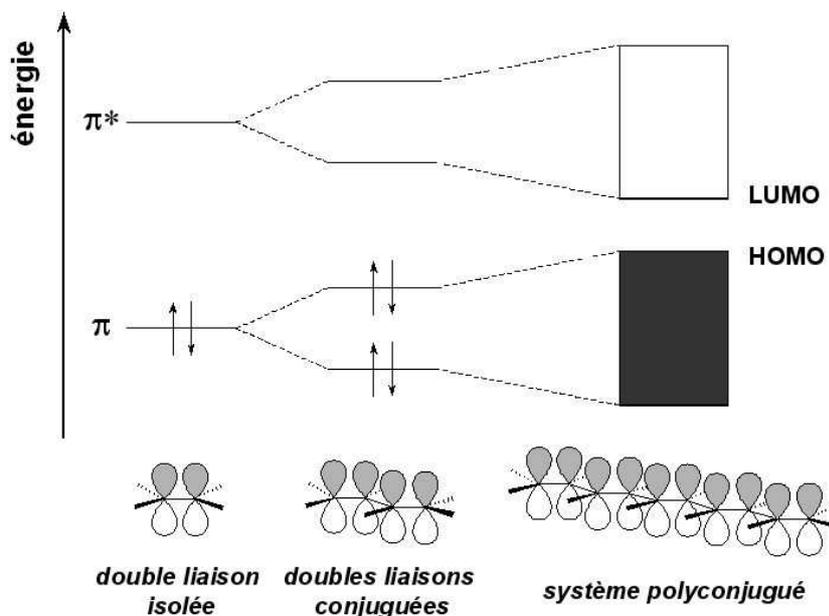


FIG. 5.4 – Structure de bandes des polymères conducteurs.

### 5.2.3 Dopage des polymères conjugués

Les polymères conjugués sont des semiconducteurs. Cependant, ils peuvent être rendus conducteurs par l'introduction de charges sur leur chaîne, c'est-à-dire en modifiant le système d'électrons  $\pi$ . Ce processus est appelé dopage par analogie avec les semiconducteurs inorganiques. Les techniques de dopage sont diverses : chimique, électrique ou électrochimique. On distingue généralement deux méthodes, le dopage acidobasique et les réactions d'oxydoréduction. Les composés chimiques utilisés comme dopants sont très divers suivant les applications visées et les polymères concernés.

Cependant, contrairement aux semiconducteurs inorganiques, les mécanismes de transition " métal/isolant " ne sont pas totalement compris [148]. Les conductivités obtenues grâce au dopage sont variables et peuvent aller jusqu'à  $10^5 \text{ S cm}^{-1}$  dans le cas du poly(acétylène) dopé.

### 5.2.4 Conduction et mobilité

Les mécanismes de conduction dans les polymères conjugués sont différents de ceux des semiconducteurs classiques. Lorsqu'une charge est introduite sur la chaîne (soit par dopage, soit par injection via un champ électrique), celle-ci se déforme du fait du fort couplage entre électrons et phonons, conduisant à des états localisés. Ces états sont des défauts appelés polarons. Ainsi, un ou plusieurs niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite sur

lesquels l'électron ou le trou viennent se placer. La conduction se fait ensuite par sauts successifs d'un état localisé à un autre, le long de la chaîne carbonée mais aussi entre celles-ci. Or, les défauts structuraux dans les films de polymères sont nombreux, ce qui explique des valeurs faibles pour la mobilité des porteurs par rapport aux semiconducteurs classiques. Elles sont comprises entre  $10^{-1}$  et  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , en comparaison aux valeurs pour les semiconducteurs classiques comprises entre  $10^3$  et  $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organique. Les conductivités des polymères conjugués non dopés sont comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  à température ambiante. Ces valeurs sont faibles à cause du petit nombre de porteurs présents. Le dopage peut augmenter de façon conséquente le nombre de porteurs (dépend de la méthode de dopage utilisée), en revanche, les polymères dopés ne sont généralement pas ceux possédant les meilleures mobilités car les dopants ont tendance à éloigner les chaînes macromoléculaires et à introduire du désordre. Malgré cela, les conductivités atteintes grâce au dopage sont généralement de plusieurs centaines de  $\text{S cm}^{-1}$ .

### 5.2.5 Applications

Les polymères conjugués dopés ou non dopés se comportent différemment du point de vue des propriétés de transport de charges. Les applications possibles de ces systèmes ne sont donc pas les mêmes.

Les polymères conjugués non dopés sont des analogues organiques des semiconducteurs classiques et peuvent à ce titre, être utilisés dans différents dispositifs électroniques. Nous pouvons citer par exemple :

- les diodes électroluminescentes (Organic Light-Emitting Diodes) [149],
- les transistors à effet de champs (Organic Field-Effect Transistors) [32],
- les cellules photovoltaïques (Organic Solar Cells) [150], [151],
- les lasers polymères [152], [153].

Les propriétés des polymères conjugués dopés sont mises à profit pour de multiples applications, étant donnée leur capacité à transporter les charges et à changer d'état d'oxydation. Les principales applications potentielles sont :

- les revêtements antistatiques,
- les batteries rechargeables [154],
- les condensateurs électrolytiques [155],
- les revêtements conducteurs [156], [157],
- la lithographie [158],
- les revêtements anticorrosions [159],
- le blindage électromagnétique [160],
- les matériaux électrochromes [161],
- les détecteurs chimiques ou biologiques [162].

## 5.3 Sélection d'un polymère conducteur adapté

Pour modifier l'environnement du nanocristal, nous avons choisi d'inclure celui-ci dans une matrice légèrement conductrice. Lors des études précédentes, le nanocristal était immobilisé dans une matrice isolante : le PMMA<sup>1</sup>. Nous pouvons utiliser les mêmes procédés

---

<sup>1</sup>PMMA : poly(méthyl-métacrylate).

de fabrication en utilisant comme matrice un polymère conducteur. En effet, comme nous l'avons vu, les polymères conducteurs sont une classe originale de matériaux qui combine à la fois les propriétés des polymères (faible densité, simplicité de mise en œuvre) avec celles des conducteurs (propriétés de transport électronique).

Il s'agit, pour notre étude, de modifier les états de piège dans la matrice et en particulier de drainer des porteurs de charges du nanocristal vers cette matrice. Nous n'avons pas, a priori, besoin d'une conduction macroscopique intrinsèque, obtenue pour des systèmes dopés. Dans un premier temps, notre choix se fera parmi les polymères conjugués non dopés, c'est-à-dire semiconducteurs.

Plusieurs polymères sont à notre disposition. Notre choix doit prendre en compte les critères suivants :

- la capacité filmogène du polymère,
- la solubilité dans un solvant adapté aux nanocristaux,
- la disponibilité dans le commerce ou au sein du laboratoire,
- les positions des HOMO et LUMO par rapport au vide,
- la valeur du gap et les spectres d'absorption et de photoluminescence,
- la capacité à transporter les porteurs de charges (conductivité, mobilité).

### 5.3.1 Mise en forme et solubilité

La grande majorité des polymères conjugués sont très peu solubles en sortie de synthèse étant donnée leur structure  $\pi$ -conjuguée. Afin de pouvoir les mettre en forme, il convient de substituer certains atomes d'hydrogène de la chaîne macromoléculaire par différents groupes, comme par exemple des groupes alkyls. Le dopage, que nous aborderons plus loin, peut aussi contribuer à une meilleure solubilité et donc à une plus grande capacité de mise en forme. Si on prend en compte la disponibilité dans le commerce de ce type de polymère et la possibilité de les solubiliser dans un solvant adapté aux nanocristaux, le choix se restreint aux polymères conjugués standards, largement étudiés. Nous avons considéré deux familles de polymères : le poly(paraphénylène vinylène) (PPV) et ses dérivés, et les dérivés du poly(thiophène).

### 5.3.2 Positions des HOMO et LUMO par rapport au vide

Les positions des HOMO et LUMO du polymère par rapport au vide doivent être comparées aux niveaux d'énergie discrets du nanocristal. Les positions absolues des HOMO et LUMO du polymère sont déterminées par électrochimie. Cette technique est basée sur une réaction d'oxydoréduction du polymère par application d'un potentiel entre deux électrodes. La réduction cathodique correspond à un dopage  $n$  et l'oxydation anodique à un dopage  $p$ . La technique la plus souvent utilisée pour caractériser des molécules conjuguées est la cyclovoltamétrie : on change linéairement le potentiel de l'électrode de travail entre un potentiel de départ et un potentiel de fin, avant de fermer le cycle en revenant au potentiel de départ. Si on calibre le système avec un couple rédox connu, on peut déterminer de façon absolue, les HOMO et LUMO à partir des pics d'oxydation et de réduction obtenus.

Il est aussi possible de déterminer, par la même technique, l'état occupé de plus haute énergie et l'état inoccupé de plus basse énergie par rapport au vide pour le nanocristal. C'est pourquoi, par commodité, on parlera aussi de HOMO et LUMO pour le nanocristal. La figure 5.5 représente une synthèse de données mesurées par électrochimie au sein du laboratoire

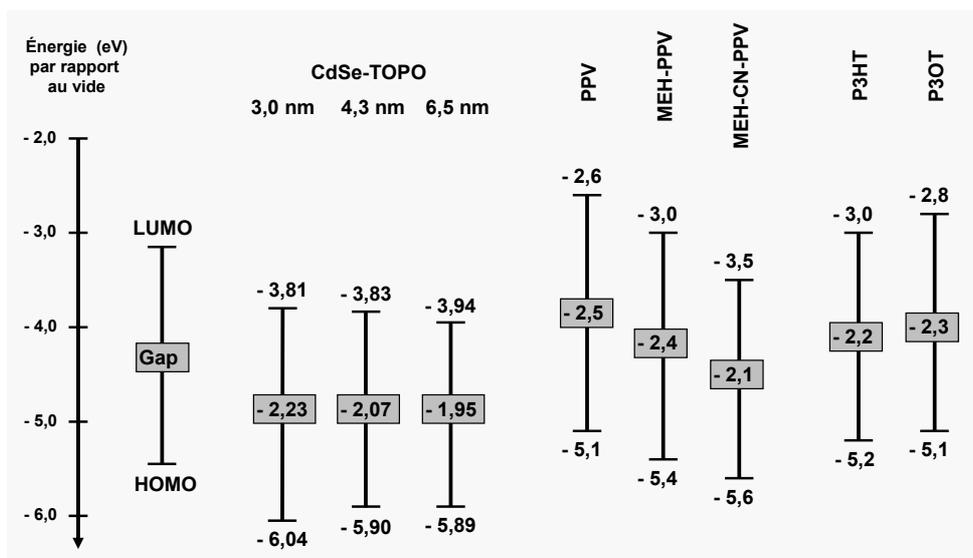


FIG. 5.5 – Diagramme des niveaux d'énergie par rapport au vide pour des nanocristaux de tailles variables [163] (diamètre  $d=3\text{ nm}$ ;  $4,3\text{ nm}$ ;  $6,5\text{ nm}$ ) et les polymères conducteurs suivants : le poly(paraphénylène vinylène) (PPV), le poly(2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-phénylène vinylène) (MEH-PPV), le poly(2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-1, 4-(1-cyanovinylène)phénylène) (MEH-CN-PPV), le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et le poly(3-octylthiophène) (P3OT). Les valeurs des gaps sont indiquées dans les encadrés.

(nanocristaux) et de données provenant de la littérature (polymères conducteurs) [150], [164], [165].

On voit clairement sur cette figure que le transfert des électrons du nanocristal vers la matrice polymère se fera difficilement. En effet, quelque soit le polymère, l'énergie du niveau LUMO ( $E_{LUMO}$ ) du polymère est supérieure à celle du nanocristal. Cependant, la valeur absolue de la différence entre ces niveaux d'énergie ( $\Delta E_e$ ) est faible. Par exemple,  $\Delta E_e = 0,33\text{ eV}$  entre MEH-CN-PPV et CdSe ( $d=4,3\text{ nm}$ ). Tant que cette différence est inférieure à  $0,5\text{ eV}$ , on ne peut pas prévoir comment les niveaux d'énergie vont interagir lorsque les deux composés seront mis côte à côte. Il se peut donc, à cause des effets d'interface (courbures de bandes, inversion des niveaux d'énergie...) que le transfert soit au contraire facilité.

En ce qui concerne le transfert des trous, la plupart des polymères possèdent une énergie du niveau HOMO ( $E_{HOMO}$ ) supérieure à celle du nanocristal, ce qui facilite le transfert. Cependant, comme dans le cas du niveau LUMO, la valeur absolue de la différence entre ces niveaux d'énergie ( $\Delta E_t$ ) est proche de  $0,5\text{ eV}$ . Il faudra donc maximiser le  $\Delta E_t$  pour qu'une répartition similaire des niveaux d'énergie lors de la mise en contact des deux entités soit préservée. Par exemple,  $\Delta E_t = 0,50\text{ eV}$  entre MEH-PPV et CdSe ( $d=4,3\text{ nm}$ ),  $\Delta E_t = 0,80\text{ eV}$  entre P3OT et CdSe ( $d=4,3\text{ nm}$ ). En considérant seulement ce critère, P3OT est plus adapté à notre étude.

### 5.3.3 Valeur du gap et spectres d'absorption et de photoluminescence

Le gap des polymères conducteurs est généralement compris entre 1 et  $4\text{ eV}$ . Dans le cadre de notre étude, c'est-à-dire les polymères conducteurs standards, filmogènes et solubles dans un même solvant que les nanocristaux, le gap est plutôt compris entre 2 et  $3\text{ eV}$ . Afin

de choisir le polymère le plus adapté, il convient de prendre en compte deux phénomènes : l'absorption et la luminescence du polymère conducteur. Tout d'abord, puisque nous voulons tirer des informations de la luminescence des nanocristaux, il faut éviter que le photon émis par le nanocristal soit réabsorbé par le polymère conducteur. Pour cela, le gap du nanocristal doit être plus petit que celui du polymère.

Par ailleurs, se pose le problème de la luminescence des polymères conducteurs. D'après les valeurs des gaps données ci-dessus, les polymères conducteurs luminescent dans le visible, c'est-à-dire dans la même gamme de longueurs d'onde que les nanocristaux CdSe. De plus, leurs spectres de photoluminescence sont souvent larges, et s'étendent bien au-delà du gap. Comme on excite les nanocristaux avec une lampe UV mercure, à spectre d'excitation large, on excite inévitablement le polymère conducteur de façon plus ou moins efficace selon les bandes d'absorption de celui-ci. Se pose donc le problème de la séparation de la fluorescence provenant du nanocristal de celle provenant du polymère.

Tout d'abord, en ce qui concerne la valeur du gap des nanocristaux, elle varie peu pour des nanocristaux de diamètre supérieur à 3 nm (Fig. 5.6) et est comprise entre 1,90 et 2,25 eV [163]. Parmi les polymères conducteurs présentés sur la figure 5.5, nous allons donc plutôt choisir ceux ayant un gap supérieur ou égal à 2,3 eV, c'est-à-dire le PPV, le MEH-PPV et le P3OT.

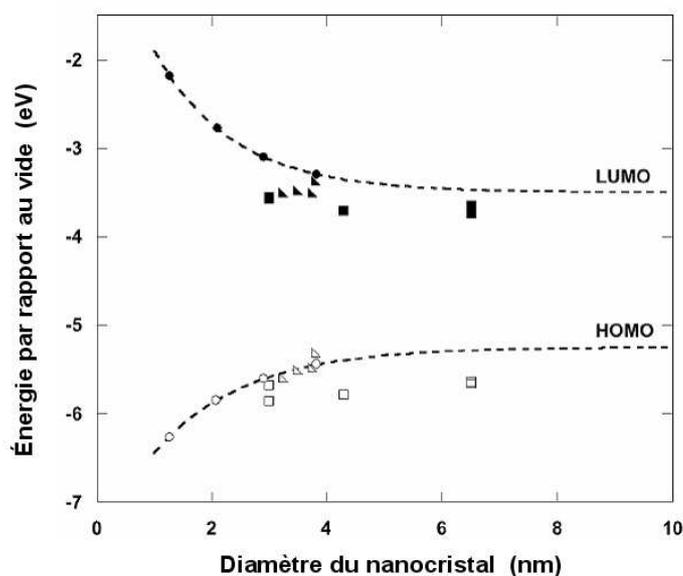


FIG. 5.6 – Comparaison des niveaux HOMO et LUMO déterminés par électrochimie (carrés et triangles) [163], [166], avec des prédictions théoriques basées sur des calculs de pseudo-potentiels (courbes en pointillées) pour des nanocristaux de tailles différentes [163].

Il convient ensuite de regarder le spectre de luminescence de ces composés et de choisir de façon adéquate des nanocristaux dans la gamme citée ci-dessus, afin qu'il n'y ait pas de recouvrement dans les spectres de photoluminescence. Nous pouvons déjà éliminer le PPV, dont le spectre de luminescence s'étend de 500 nm à 690 nm [164], c'est à dire sur toute la gamme spectrale dans laquelle luminescent les nanocristaux de notre étude (550 nm à 650 nm). Il en est de même pour le MEH-PPV (550 nm à 700 nm) [153]. En ce qui concerne le P3OT, son spectre d'émission est lui aussi large puisqu'il s'étend de 600 nm à 800 nm [167]. En revanche, si on prend des nanocristaux de diamètre inférieur à 4 nm, c'est-à-

dire qui émettent entre 550 nm et 580 nm, on peut espérer un chevauchement minimal des spectres de luminescence.

### 5.3.4 Conclusion

Le P3OT semble être le polymère conducteur le mieux adapté à notre étude. En effet, il est disponible dans le commerce et se solubilise dans un même solvant que les nanocristaux : le toluène. Il possède un gap plus grand que celui des nanocristaux CdSe de diamètre supérieur à 3 nm et luminesce dans une gamme spectrale différente de celle des nanocristaux de diamètre inférieur à 4 nm. Il suffit, afin de remplir les conditions énoncées précédemment, de choisir des nanocristaux de diamètre compris entre 3 et 4 nm.

Enfin, on a vu qu'il est plus probable que la charge qui reste à l'intérieur du nanocristal pendant l'état éteint soit un trou. Or, le transfert des trous du nanocristal vers le P3OT est facilité car  $\Delta E_t > 0,5$  eV. En revanche, on ne s'attend pas à ce que le taux de transfert des électrons soit important, puisque  $\Delta E_e$  pour le niveau LUMO est très défavorable,  $\Delta E_e > 1$  eV pour tous les nanocristaux CdSe dont le diamètre est compris entre 3 et 4 nm. En choisissant le P3OT, on ne pourra donc étudier que l'influence du transfert des trous vers la matrice.

## 5.4 Le poly(thiophène)

### 5.4.1 Généralités

Les travaux sur le thiophène et ses dérivés représentent une part importante des recherches sur les polymères conducteurs. Les études portant sur ces composés en tant que polymères conducteurs ont commencées au début des années 80 [168]. En 1986, *Elsenbaumer et al.* rendent le poly(thiophène) soluble [169], ce qui en fait le premier polymère conjugué hétérocyclique soluble et donc pouvant être mis en forme. Cette étape, décisive pour les applications technologiques, fut suivie en 1988 par l'utilisation de ce polymère dans la fabrication du premier véritable transistor à effet de champ à base de matériaux organiques [68]. Depuis, le poly(thiophène) fait l'objet de nombreuses publications et les dispositifs utilisant ce polymère dans le domaine de l'optoélectronique ne cessent de s'améliorer [170], [171], [172].

### Structure chimique et solubilité

Le poly(thiophène) fait partie de la famille des polymères conducteurs hétérocycliques, c'est-à-dire qu'un atome différent de l'atome de carbone est présent dans son cycle. Il s'agit d'un atome de soufre (Fig. 5.7.a). Sa structure chimique lui confère des propriétés intéressantes en terme de stabilité et de résistance à la chaleur.

Le poly(thiophène) est rendu soluble en remplaçant un hydrogène par une chaîne alkyle en position trois du thiophène (Fig. 5.7.b). Les dérivés les plus utilisés sont le poly(3-hexylthiophène) et le poly(3-octylthiophène) (Fig. 5.7.c) où l'on a greffé respectivement une chaîne à six ou huit atomes de carbone sur chaque monomère. Ces dérivés sont solubles, par exemple, dans le chlorobenzène ou le toluène qui sont aussi de bons solvants pour les nanocristaux.

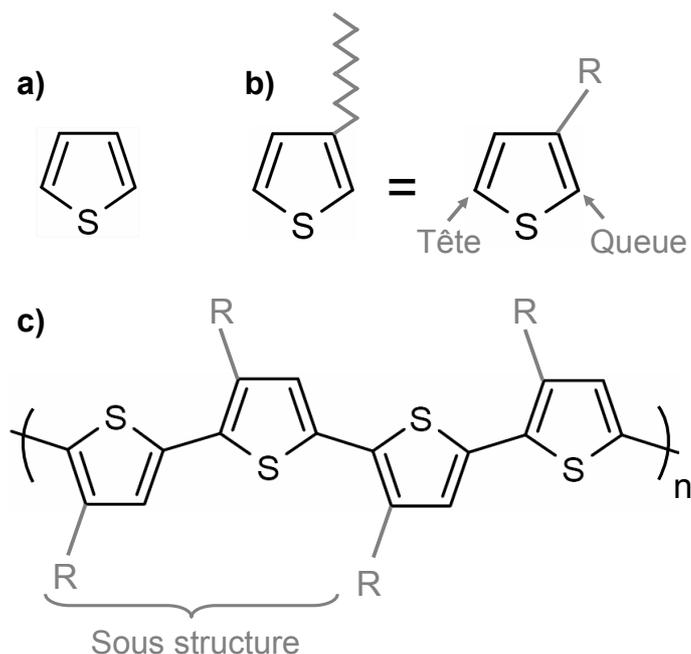


FIG. 5.7 – Structure a) du thiophène b) du 3-octylthiophène et c) du poly(3-octylthiophène) P3OT régiorégulier "tête à queue".

### Mobilité et conductivité

La mobilité des films de poly(alkylthiophène) est généralement faible, de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Afin d'obtenir une mobilité électronique plus importante, on utilise un poly(alkylthiophène) régiorégulier, c'est-à-dire possédant toujours la même sous-structure à deux monomères (Fig. 5.7.c) et un enchaînement des motifs "tête à queue" qui définit par quels carbones sont liés les monomères les uns aux autres, le carbone de "tête" et celui de "queue" étant déterminés par rapport à la chaîne alkyle (Fig. 5.7.b et c) [173]. Cette conformation minimise l'encombrement stérique entre les chaînes de polymère, favorisant l'empilement des cycles aromatiques et donc le transport inter-chaînes. *Heeger et al.* ont augmenté la mobilité depuis  $10^{-5}$  jusqu'à  $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  dans un film de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier [32]. Une amélioration de la conductivité des films est aussi obtenue : des conductivités de  $120$  à  $200 \text{ S cm}^{-1}$  ont été mesurées par *McCullough et al.* pour des films de poly(3-octylthiophène) régiorégulier [174], alors que le même polymère non régiorégulier possède une conductivité de  $1 \text{ S cm}^{-1}$ .

#### 5.4.2 Mécanismes de transfert des porteurs de charge

Nous allons comparer dans ce paragraphe les différents temps caractéristiques des phénomènes qui interviennent lors de l'excitation du système polymère conducteur/nanocristal : recombinaisons radiatives, non radiatives et transferts de charges.

#### Ajustement du temps de transfert des trous

Nous avons vu que si l'on met en contact un nanocristal avec une matrice de P3OT, le transfert des trous vers le polymère est facilité (cf. § 5.3.2). Le temps caractéristique associé

à ce transfert ( $\tau_t$ ) n'est pas connu précisément, mais a été estimé à quelques centaines de femtosecondes. Or, nous savons que le temps caractéristique de la recombinaison d'un exciton dans un nanocrystal est de l'ordre de  $\tau_n \approx 20$  ns (cf. § 1.5.4 "Fluorescence en fonction de la température"). Lors de la création de l'exciton dans le nanocrystal, le trou aura donc plus tendance à transférer vers le polymère qu'à se recombiner avec l'électron, ce qui supprimerait la luminescence du nanocrystal d'une part, et d'autre part, entraînerait le nanocrystal dans un état éteint (Fig. 5.8). En fait nous cherchons à ce que le trou transfère vers le polymère uniquement lorsque le système est dans un état éteint (état "Off"). Afin que le transfert n'ait pas lieu lorsque le système est dans un état allumé,  $\tau_n$  doit être inférieur à  $\tau_t$  (Fig. 5.8).

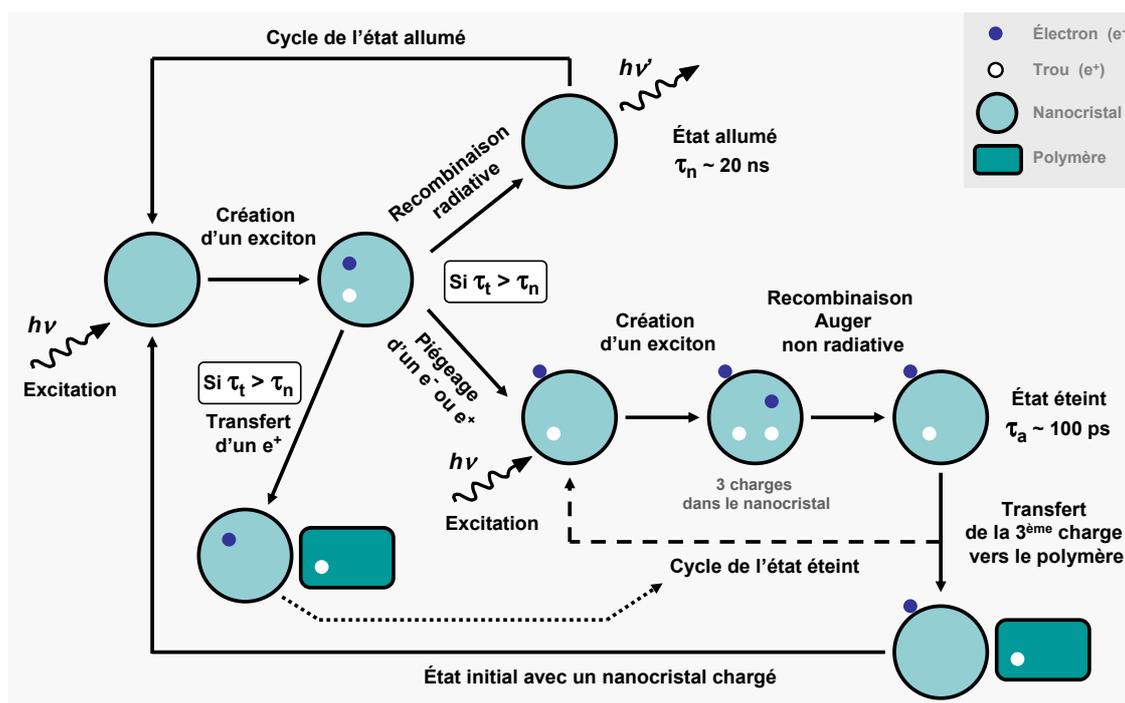


FIG. 5.8 – Mécanismes de transfert des porteurs de charge du nanocrystal vers le polymère conducteur afin de sortir du cycle de l'état éteint. Les autres mécanismes faisant passer le nanocrystal d'un état éteint à un état allumé (ou inversement) ne sont pas explicités sur cette figure.

Par ailleurs, nous cherchons à diminuer la durée des périodes Off, pour cela il faut que le trou transfère le plus vite possible lorsque le système est dans un état éteint, c'est à dire que  $\tau_t$  soit le plus court possible. Un compromis est donc à trouver entre diminuer  $\tau_t$  pour raccourcir au maximum les périodes Off, et avoir  $\tau_t$  supérieur à  $\tau_n$  afin de ne pas éliminer la fluorescence du nanocrystal. L'idéal serait de pouvoir ajuster  $\tau_t$  ( $\tau_n$  étant fixe) afin que sa valeur soit environ d'un ordre de grandeur supérieur à  $\tau_n$ , soit quelques centaines de nanosecondes.

Dans ce cas, les périodes Off du nanocrystal sont en moyenne d'une durée  $\tau_t$  ou inférieure. Pendant les périodes Off et avant que le trou ne transfère vers le polymère, la recombinaison des porteurs se fait par effet Auger (interaction à trois particules) dont le temps caractéristique est environ  $\tau_a \approx 100$  ps.

Nous rappelons ici que la diminution de la durée des périodes Off ne pourra a priori avoir lieu que dans le cas où l'électron est piégé sur des états localisés et où le trou reste sur les niveaux discrets du nanocristal. Dans la situation inverse, c'est-à-dire lorsque le trou est piégé, il est peu probable que la matrice conductrice choisie, ait une influence importante sur le drainage de l'électron vers le polymère. La statistique du clignotement restera donc inchangée dans ce cas.

### Ajustement du temps de transfert des électrons

Nous avons vu précédemment (Fig. 5.5) que le transfert de l'électron du P3OT vers le nanocristal est possible. Or, une paire électron-trou se crée dans le polymère, lui aussi excité par les radiations de la lampe UV. L'électron créé lors de l'excitation peut donc transférer vers le nanocristal avec un temps caractéristique associé à ce transfert ( $\tau_e$ ). Un troisième porteur de charge est alors présent dans le nanocristal, et donc l'effet Auger prédomine (état éteint). Comme pour le transfert des trous, la valeur du temps caractéristique  $\tau_e$  n'est pas connue précisément et dépend du système polymère/nanocristal considéré. Dans la littérature, on trouve des valeurs comprises entre quelques dizaines à quelques centaines de picosecondes suivant les matériaux utilisés [175], [176].

Un phénomène qui entre en compétition avec le transfert de l'électron est la recombinaison de la paire électron-trou dans le polymère, dont le temps caractéristique ( $\tau_p$ ) est de quelques centaines de picosecondes [177]. Pour éviter que le transfert ait lieu, la recombinaison radiative de la paire électron-trou dans le polymère doit être plus rapide. Il faut donc augmenter  $\tau_e$ , tel qu'il soit bien supérieur à  $\tau_p$  afin de supprimer quasi totalement le transfert de l'électron vers le nanocristal.

Une solution pour augmenter  $\tau_e$  et  $\tau_t$ , est de mettre une barrière de potentiel entre le nanocristal et le polymère.

### Choix de la barrière de potentiel

Les molécules de TOPO<sup>2</sup> qui se trouvent à la surface du nanocristal, constituent déjà une barrière de potentiel. Lorsqu'on met en contact ces nanocristaux avec un polymère conjugué, on a vu que le temps caractéristique associé au transfert de charges entre ces deux entités est trop rapide. Cette barrière n'est donc pas assez efficace, ce qui peut être expliqué en partie par la géométrie du système. En effet, la molécule de TOPO est constituée de trois chaînes alkyles faisant un certain angle entre elles (Fig. 2.2.b). La disposition des molécules ne forme donc pas une couche compacte autour du nanocristal.

La barrière de potentiel que nous avons choisie afin d'isoler partiellement le nanocristal du polymère conducteur est constituée de chaînes alkyles simples (Fig. 5.9.a), dont l'arrangement est plus compact que celui du TOPO. La chaîne alkyle présente plusieurs avantages. Tout d'abord, c'est un système simple, qui se greffe facilement autour de nanocristaux CdSe par un échange de ligands (cf. Section 2.5). Ensuite, la longueur des chaînes alkyles choisies, nous permet d'ajuster l'épaisseur de la barrière, afin d'obtenir les conditions établies plus haut sur les temps caractéristiques des différents phénomènes :

- $\tau_e \gg \tau_p \approx 100$  ps
- $\tau_t > \tau_n \approx 20$  ns

Par exemple, une chaîne de dix-huit carbones, éloignent le nanocristal du polymère d'une distance d'environ 20 Å contre 10 Å approximativement pour le TOPO. Cette distance peut

---

<sup>2</sup>TOPO : trioctylphosphine oxyde, solvant coordinant et ligand organique des nanocristaux.

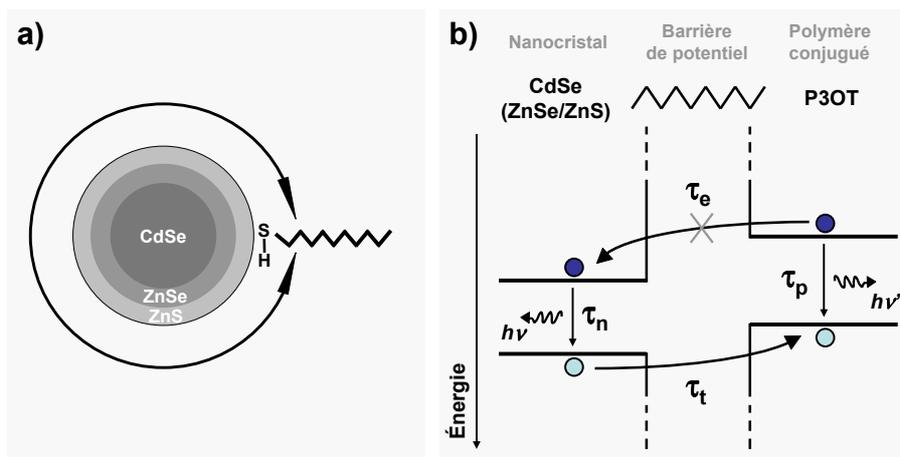


FIG. 5.9 – a) Schéma d'un nanocristal CdSe(ZnSe/ZnS) fonctionnalisé par des chaînes alkyles. b) Diagramme des niveaux d'énergie d'un nanocristal CdSe(ZnSe/ZnS) et du P3OT séparés par une chaîne alkyle de dix atomes de carbone.

être ajustée entre 10 et 20 Å en utilisant des longueurs de chaîne alkyle comprise entre 10 et 20 carbones afin d'obtenir une augmentation de  $\tau_t$  et  $\tau_e$  raisonnable, tout en n'éloignant pas trop le nanocristal du polymère afin que le trou puisse transférer par effet tunnel (Fig. 5.9.b).

Le système nanocristaux/polymère conducteur ne nous permettra pas d'éliminer totalement le phénomène de clignotement mais il devrait permettre d'éliminer les périodes éteintes de longue durée, ce qui est le plus gênant dans ce phénomène régi par des distributions en loi de puissance. De plus, comme l'effet attendu sur la statistique du clignotement n'est pas le même suivant que les charges piégées sont plutôt des électrons ou plutôt des trous, on devrait pouvoir déduire des informations sur les mécanismes de piégeage de charges.

Plus généralement, grâce à ce système on devrait pouvoir étudier l'influence de l'épaisseur de la couche de ligands et de la matrice sur le clignotement.

### 5.4.3 Élaboration de couches minces P3OT/nanocristaux fonctionnalisés

L'élaboration des couches minces P3OT/nanocristaux fonctionnalisés se fait en trois étapes. Nous allons décrire brièvement les paramètres expérimentaux que nous avons utilisés.

#### Fonctionnalisation des nanocristaux

Nous avons choisi de travailler avec des nanocristaux CdSe possédant une double coquille ZnSe/ZnS. Ces nanocristaux ont été synthétisés au " Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride " du CEA, par décomposition de complexes inorganiques (cf. Section 2.3). Le diamètre du cœur CdSe de ces nanocristaux, mesuré au microscope électronique à transmission haute résolution (HRTEM<sup>3</sup>), est  $d = 2,7$  nm. Après croissance de la coquille, le diamètre augmente :  $d = 3,5$  nm.

Pour remplacer les molécules de TOPO qui se trouvent à la surface du nanocristal en sortie de synthèse, par des chaînes alkyles, on peut utiliser des alcanethiols. En effet,

<sup>3</sup>HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy.

ces composés existent dans le commerce avec une longueur de chaîne alkyle variable. La fonction " thiol " permet un greffage de ces chaînes sur le nanocrystal (cf. § 2.5.1). L'échange de ligands s'effectue en mélangeant les nanocristaux enrobés des molécules de TOPO, avec un excès d'alcanethiols. Le remplacement du TOPO par des thiols n'est pas facile, il faut utiliser un grand excès de ligands (de préférence supérieur à 50 %), chauffer légèrement (30 à 35°C) et laisser réagir au moins trois jours. Après la réaction, on précipite les nanocristaux enrobés de thiols dans un solvant approprié, puis on les lave plusieurs fois pour enlever l'excès de ligands.

Dans ce cas précis, nous avons utilisé 5 mg de nanocristaux cœur(coquille), CdSe(ZnSe/ZnS), dont la masse molaire est  $M \approx 300000 \text{ g mol}^{-1}$ . Comme on connaît le diamètre des nanocristaux, donc le volume, la densité de chaque couche de CdSe, ZnSe et ZnS, et la distance entre les atomes pour la structure wurtzite, on peut calculer le nombre d'unités de ZnS à la surface d'un nanocrystal. Une masse molaire de  $M \approx 300000 \text{ g mol}^{-1}$  correspond à environ 500 unités de ZnS à la surface, soit  $8,33 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  d'atomes à complexer. On utilise un excès de 60 % de thiols, soit une quantité de ligand de 0,5 mmol. Nous avons choisi de travailler avec deux longueurs de chaîne différentes : le dodécane-thiol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ ) et l'octadécane-thiol ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ ), ce qui correspond aux quantités de matière suivantes :

- pour le dodécane-thiol,  $M = 202 \text{ g mol}^{-1}$ , soit  $m = 101 \text{ mg}$
- pour l' octadécane-thiol,  $M = 286,6 \text{ g mol}^{-1}$ , soit  $m = 143 \text{ mg}$

L'échange s'effectue dans 1,5 ml de chloroforme à 40°C pendant 46 h. Puis on précipite les nanocristaux fonctionnalisés avec du méthanol. Enfin, ils sont lavés trois fois avec ce même solvant et séchés sous flux d'argon.

On redissout le produit dans le solvant désiré, c'est-à-dire du chlorobenzène pour notre étude. Nous obtenons trois solutions :

- nanocristaux + dodecane-thiol à  $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$  dans du chlorobenzène, solution n°1
- nanocristaux + octadecane-thiol à  $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$  dans du chlorobenzène, solution n°2
- nanocristaux + TOPO (référence) à  $2,5 \text{ mg mL}^{-1}$  dans du chlorobenzène, solution n°3

### Préparation du P3OT

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le poly(3-octylthiophène) régiorégulier de chez Aldrich (44,571-1). C'est un solide noir, dont l'indice de polydispersité est important (rapport entre la masse moyenne en poids et la masse moyenne en nombre) :  $I_p = 2,59$  selon Aldrich. Cet indice reflète la dispersion de taille des chaînes macromoléculaires, elle est monodispersée si  $I_p = 1$ . Afin d'obtenir une dispersion de taille plus fine, le polymère est d'abord fractionné au soxhlet en utilisant la séquence de solvants suivante : éther, acétone, n-pentane, dichloroéthane, tétrahydrofurane et chloroforme. Des mesures de chromatographie d'exclusion stérique (CES) ont été effectuées sur les différentes fractions obtenues avec chacun de ces solvants afin de déterminer la masse moyenne en poids ( $M_w$ ) et la masse moyenne en nombre ( $M_n$ ). Nous avons choisi une fraction intermédiaire afin que les chaînes soient assez longues pour être filmogènes mais pas trop pour rester solubles :  $M_n = 88,61 \text{ g mol}^{-1}$  et  $M_w = 197,22 \text{ g mol}^{-1}$ . Ce qui donne  $I_p = 2,23$  (contre 2,93 pour la solution non fractionnée du polymère).

Après avoir séché la fraction choisie, on la redissout dans du chlorobenzène avec une concentration de  $5 \text{ mg mL}^{-1}$ . La solution est homogénéisée pendant plusieurs jours.

### Élaboration de couches minces

Les solutions utilisées pour élaborer les couches minces sont préparées à partir des solutions n°1, n°2 et n°3. On dilue chaque solution 200, 400 et 800 fois dans la solution P3OT  $5 \text{ mg mL}^{-1}$ . On laisse sous agitation pendant plusieurs heures pour obtenir des solutions homogènes. On prépare aussi les mêmes dilutions dans une solution de PMMA dans du chlorobenzène à  $5 \text{ mg mL}^{-1}$ , que l'on utilisera comme référence.

L'élaboration des couches minces s'effectue par la même technique que celle utilisée pour le PMMA (cf. § 4.5.1). Les lames de verre, sur lesquelles nous faisons les dépôts, sont préalablement nettoyées au Plasma Cleaner.

Les paramètres utilisés pour le dépôt du P3OT sont les suivants :

- 1<sup>er</sup> cycle à  $1500 \text{ tr min}^{-1}$ , une accélération de  $2000 \text{ tr min}^{-2}$ , pendant 40 s
- 2<sup>ème</sup> cycle à  $2000 \text{ tr min}^{-1}$ , une accélération de  $750 \text{ tr min}^{-2}$ , pendant 20 s

Les films sont ensuite passés à l'étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant 40 min. L'épaisseur de ces films, mesurée à l'AFM<sup>4</sup>, est comprise entre 50 et 100 nm au centre de la lame de verre.

Les paramètres utilisés pour les dépôts de référence, c'est-à-dire pour les solutions de PMMA sont les suivants :

- 1<sup>er</sup> cycle à  $700 \text{ tr min}^{-1}$ , une accélération de  $300 \text{ tr min}^{-2}$ , pendant 20 s
- 2<sup>ème</sup> cycle à  $5000 \text{ tr min}^{-1}$ , une accélération de  $1000 \text{ tr min}^{-2}$ , pendant 40 s

Les films sont ensuite passés à l'étuve à  $60^\circ\text{C}$  pendant 40 min.

#### 5.4.4 Caractérisations optiques

Le montage utilisé pour caractériser optiquement les films est décrit au paragraphe 4.5.2 " Mesure sur des ensembles de nanocristaux uniques ". Pour l'excitation, on utilise les raies 410 nm et 440 nm d'une lampe UV mercure.

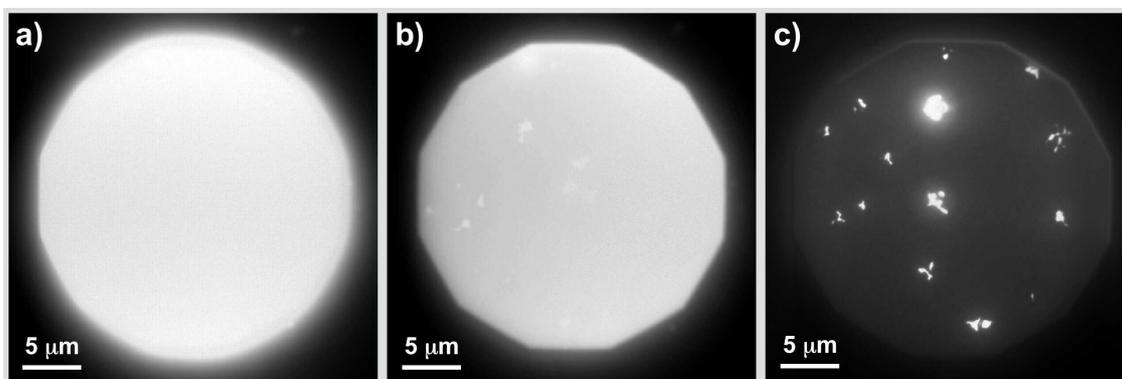


FIG. 5.10 – Images des films de P3OT réalisées à l'aide d'une caméra, haute sensibilité pour différents temps d'exposition : a) 1 s, b) 10 s et c) 40 s.

L'observation des films de PMMA, nous donne des informations sur la concentration des nanocristaux dans le film, leur répartition et la présence ou non d'agrégats dans les solutions de départ n°1, n°2 et n°3. On sépare visuellement les nanocristaux individuels pour les trois dilutions effectuées. Quelques agrégats sont présents dans les deux types de films : nanocristaux recouverts de TOPO et ceux recouverts de thiols, cependant ils ne sont

<sup>4</sup>AFM : Atomic Force Microscopy.

pas gênants pour les mesures. Par ailleurs, les nanocristaux recouverts de thiols sont moins brillants. En effet, les ligands thiols passivent moins bien la surface que le TOPO, ce qui ouvre des canaux non radiatifs et donc diminue le rendement.

L'observation des films de P3OT est plus difficile. En effet, le polymère se dégrade en quelques secondes sous le flux lumineux. La figure 5.10 montre des images du polymère à différents temps d'exposition. Au début, on ne voit que la luminescence du polymère dans le rouge. Puis, apparaissent des formes courbes qui luminescent dans le vert, alors que la luminescence dans le rouge diminue. Nous n'avons pas identifié ces formes courbes, mais il apparaît clairement que se sont des produits de la dégradation du polymère par l'action de l'oxygène, activée par l'excitation.

Nous avons essayé de diminuer la puissance d'excitation de la lampe UV-100 W, en interposant entre la source et l'échantillon, des filtres de densité neutres. Pour des puissances de 50W, 25W et 10W, on arrive à retarder la dégradation de quelques minutes, ce qui n'est pas suffisant pour notre étude. Si on diminue la puissance au-delà, les nanocristaux ne donnent pas assez de signal pour être détectés à la caméra, ce qu'on vérifie sur les films de PMMA.

La seule solution pour préserver le P3OT est de l'isoler de l'oxygène. Nous avons fabriqué une cellule qui nous permet de contrôler l'atmosphère dans laquelle se trouve le polymère (Fig. 5.11). L'observation pendant une heure d'un film de P3OT sous atmosphère d'argon nous montre qu'il n'y a pas de dégradation, même si la luminescence du polymère diminue légèrement.

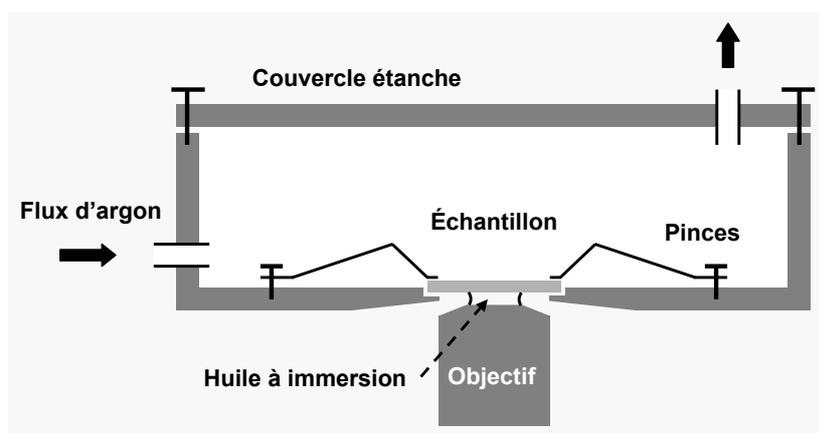


FIG. 5.11 – Schéma de la cellule permettant l'observation du P3OT sous atmosphère contrôlée.

On introduit entre l'échantillon et la collection (binoculaire ou caméra) un filtre passe-bande, centré sur la luminescence des nanocristaux et de largeur 40 nm (540 nm à 580 nm). D'après le spectre de luminescence des nanocristaux en solution et celui des films contenant uniquement du P3OT (Fig. 5.12), on voit que l'on coupe grâce à ce filtre la majorité de la luminescence du polymère en préservant celle des nanocristaux. Malgré ce filtre, on n'observe toujours pas la luminescence des nanocristaux, ce que l'on avait prévu pour les nanocristaux recouvert de TOPO mais pas pour ceux recouvert de thiols (cf. § 5.4.2 Choix de la barrière de potentiel).

Des spectres d'absorption ont été effectués sur les films de P3OT, aux concentrations que l'on utilise, pour mesurer la quantité de lumière absorbée par le polymère à la longueur

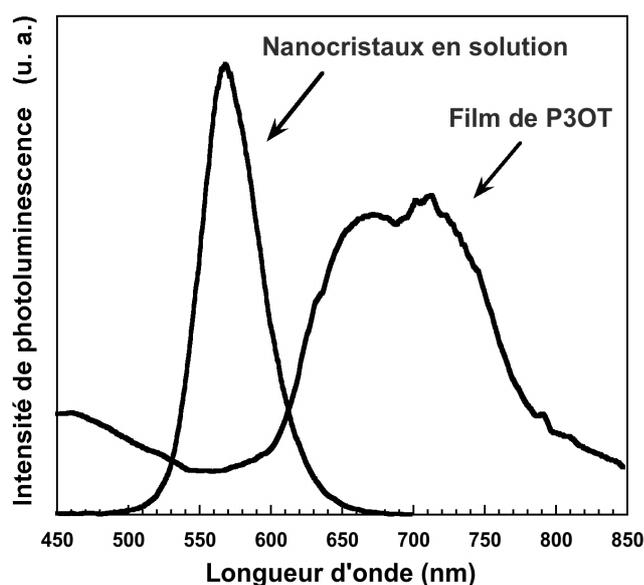


FIG. 5.12 – Spectres de luminescence de nanocristaux en solution et d'un film de P3OT, obtenus avec le montage décrit au paragraphe 2.2.2.

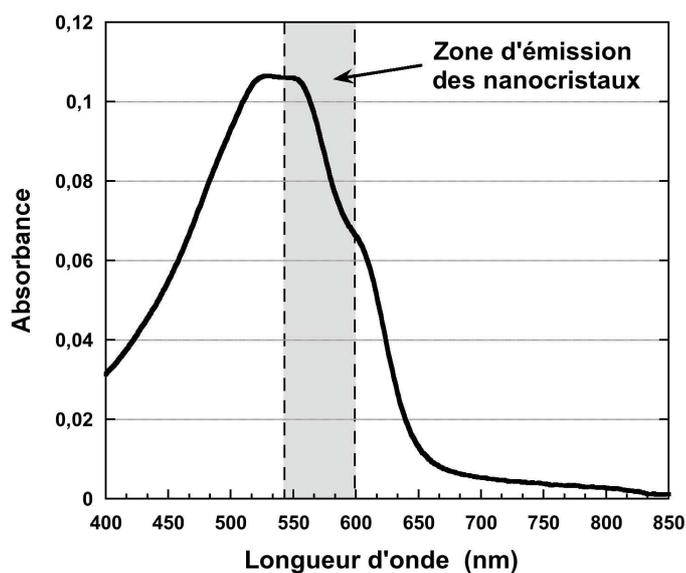


FIG. 5.13 – Spectre d'absorption d'un film de P3OT élaboré à la tournette (cf. § 5.4.3) à partir d'une solution  $5 \text{ mg mL}^{-1}$  dans du chlorobenzène.

d'onde d'émission des nanocristaux. A 566 nm, le film de polymère absorbe 10% de la lumière émise par les nanocristaux (Fig. 5.13). Le fait qu'on n'observe pas la luminescence des nanocristaux ne provient donc pas d'une réabsorption par le polymère.

Afin de vérifier la présence des nanocristaux, nous avons fait des images au microscope électronique à transmission haute résolution (HRTEM). Pour cela, nous avons réalisé des dépôts à partir des mêmes solutions, sur des supports de sel, afin de pouvoir dissoudre le substrat et déposer ces films sur des grilles en cuivre. Bien que les images soient de mauvaise

qualité en raison de la faible tenue du polymère sous le faisceau, nous avons pu vérifier la présence de nanocristaux.

En conclusion, il n'est pas possible de caractériser optiquement des nanocristaux fortement dilués dans un film de P3OT. Deux raisons peuvent être mises en avant. Soit la luminescence du polymère, bien que faible dans la gamme spectrale de luminescence des nanocristaux, masque le signal de nos particules, qui sont en petite quantité par rapport au polymère. Soit, malgré les précautions prises pour isoler le nanocristal du polymère, un transfert de charges a quand même lieu. En particulier, il se peut que la passivation ne soit pas totale et que des chaînes du polymère soient en contact avec le nanocristal.

L'idéal serait d'inclure les nanocristaux dans une matrice qui luminesce peu, comme par exemple un polymère conducteur dilué dans un polymère isolant. Ce système aurait aussi pour avantage d'utiliser le polymère isolant comme barrière de potentiel entre les nanocristaux et le polymère conducteur. L'échange de ligands ne serait plus nécessaire et on pourrait obtenir une barrière de potentiel plus épaisse et uniforme autour du nanocristal. Un tel système pourrait être un mélange de poly(aniline) diluée dans du PMMA. Des études ont été faites sur ce type de films, et des conductivités élevées, de l'ordre de 3 à 5 S cm<sup>-1</sup> [178] ont été obtenues pour de très faibles concentrations en poly(aniline).

## 5.5 La poly(aniline) dopée

### 5.5.1 Généralités

La poly(aniline) (PANI) obtenue par oxydation de l'aniline en milieu acide, est connue depuis la fin du 19<sup>e</sup> siècle. La constitution de ce polymère est restée longtemps mal définie, ce n'est qu'en 1910 que *Green et Woodhead* proposent une description de la structure chimique de la PANI [179]. Les propriétés de conduction de ce polymère sont signalées pour la première fois dans les années 60 [180], [181]. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 que la recherche sur la PANI a véritablement pris son essor [182], [183], [184]. Grâce à son faible coût de synthèse et à sa stabilité remarquable, la PANI est actuellement un des polymères conducteurs les plus étudiés.

### Structure chimique, conductivité et solubilité

Le terme poly(aniline) regroupe en fait tout un ensemble de polymères qui se distinguent par leur degré d'oxydation. La terminologie définie par *Green et Woodhead* est encore utilisée aujourd'hui. Les trois principales formes de la PANI sont présentées sur la figure 5.14. La PANI sous forme émeraude base (EB) est la plus communément utilisée à cause de sa grande stabilité à l'air ambiant. C'est avec celle-ci que nous avons travaillé.

La PANI fait partie d'une famille de polymères conducteurs pour laquelle l'orbitale  $p_z$  des atomes d'azote intercycles participe aussi à la conduction. La forme EB est semi-conductrice avec un gap de l'ordre de 1,4 eV. Elle est, en revanche, difficilement soluble, et s'il existe quelques solvants permettant sa mise en œuvre, ils ne sont pas appropriés pour dissoudre les nanocristaux. Le dopage de la PANI, permet de la rendre soluble dans d'autres solvants.

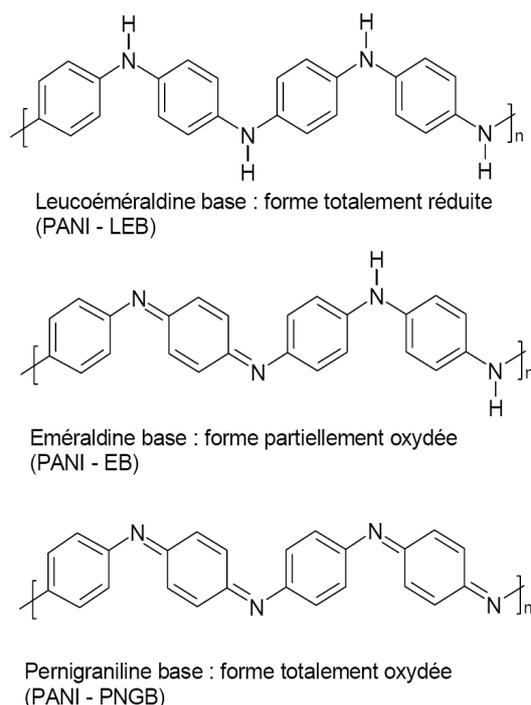


FIG. 5.14 – Principaux états d'oxydation de la PANI : la leucoéméraldine (LE), l'éméraldine sel (ES) et l'éméraldine base (EB).

### Dopage de la PANI-EB

Pour accéder au seul état conducteur de la PANI : la forme éméraldine sel (ES), deux voies sont possibles. Une oxydation depuis l'état totalement réduit, la leucoéméraldine base (LEB), ou une protonation par réduction acido-basique à partir de la forme EB (Fig. 5.14). C'est cette dernière méthode qui est très couramment employée et qui conduit aux systèmes les plus intéressants, du point de vue de la physique et des applications.

Le dopant de la PANI est donc un acide. Les premières études ont utilisé l'acide chlorhydrique (HCl), de sorte que le contre-ion assurant l'électronégativité est un chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), ayant sans doute peu d'effet sur la conformation des chaînes macromoléculaires. La PANI-HCl, est une poudre insoluble, infusible et de conductivité maximum  $10 \text{ S cm}^{-1}$ .

En 1992, *Cao et al.* découvrent que l'utilisation d'autres acides permet une bien plus grande conductivité d'une part, comprises entre  $100$  et  $400 \text{ S cm}^{-1}$  [73], [185] et d'autre part, la solubilisation dans certains solvants. Selon *Ikkala et al.*, cette conductivité particulièrement élevée, est due à la formation d'un complexe supramoléculaire qui facilite la délocalisation des porteurs de charges [186]. Le dopage de la PANI par l'acide (DL)-camphre-10-sulfonique (CSA) rend la solubilité du produit possible dans l'acide dichloroacétique et le méta-crésol (MC). Le MC peut convenir pour solubiliser les nanocristaux, et il convient aussi au PMMA.

### 5.5.2 Percolation de la poly(aniline) dopée dans du PMMA

Les études portant sur la percolation de polymères conducteurs dans un milieu isolant datent du début des années 90 [187], [188]. Il suffit en général d'incorporer une faible quan-

tité de polymère conducteur dans la matrice isolante pour rendre conducteur l'ensemble du matériau. On dit que le seuil de percolation électrique de ces systèmes est faible. Ce qui permet d'obtenir à un coût compétitif, des matériaux composites combinant propriétés conductrices et autres propriétés intrinsèques du polymère isolant (luminescence, absorption, visco-élasticité, plasticité...).

Les composites à base de PANI sont des exemples de systèmes à très bas seuil de percolation. Plusieurs composites ont été étudiés : PANI-acétate de cellulose (CA) avec différents dopants pour la PANI [189], et PANI-PMMA avec une PANI dopée CSA [190]. La quantité de PANI nécessaire pour observer une conduction macroscopique est très faible : le seuil de percolation est inférieur à 0,5 % en masse de PANI. Des images de TEM<sup>5</sup> et d'AFM en mode "tapping" ont été effectuées sur ces films [190], [191] et prouvent l'existence d'un réseau de PANI dans le polymère isolant (Fig. 5.15). Les mailles de ce réseau sont espacées d'environ 50 nm. En revanche, les mécanismes intrinsèques de la conduction dans ces systèmes ne sont pas encore totalement compris. Des recherches continuent sur ce sujet [192], [193].

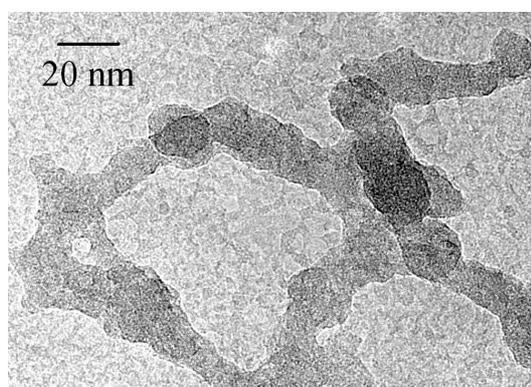


FIG. 5.15 – Image par microscopie électronique à transmission (TEM), du réseau de PANI extrait du composite PANI-CA 1 % par dissolution de la matrice isolante.

L'intérêt du système PANI(dopée CSA)-PMMA dans le méta-crésol est que l'on obtient un système légèrement conducteur tout en gardant un matériau présentant les mêmes propriétés que le PMMA, polymère que nous avons déjà étudié. De plus, la taille de la maille du réseau convient très bien à l'incorporation de nanocristaux dont le diamètre est de quelques nanomètres.

### 5.5.3 Élaboration de couches minces PANI-PMMA/nanocristaux

La synthèse de la PANI-EB et son dopage sont effectués au " Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride " du CEA. Nous allons brièvement décrire les principes de fabrication.

#### Préparation de la PANI-EB par polymérisation oxydante

Le protocole de synthèse choisi est celui de *Beadle et al.* [194]. La poly(aniline) est synthétisée à -25°C par oxydation d'aniline en milieu aqueux à pH acide (acide chlorhydrique), en utilisant comme oxydant, du peroxydisulfate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ . Ceci

<sup>5</sup>TEM : Transmission Electron Microscopy.

conduit à un précipité vert-noirâtre, le sel d'émeraldine (ES), qui est la forme protonée de la poly(aniline). A cette suspension, on ajoute une solution d'ammoniacque à 28 % afin de la réduire sous la forme émeraldine base (EB). Les détails de la synthèse sont indiqués dans la référence [195].

### Dopage de la PANI-EB par CSA

Le dopage optimal avec le CSA est obtenu pour une PANI dopée à 50 % molaire dans le MC, c'est-à-dire un dopant pour 2 unités aniline. Nous voulons une solution à 0,35 % en masse de PANI-EB. Si on utilise 0,01 g de PANI-EB, il nous faut 0,013 g de CSA (Aldrich, pureté 98 %) pour respecter le dopage à 50 % molaire. On ajoute ensuite la quantité de MC (Aldrich, pureté 99 %) nécessaire à obtenir une solution à 0,35 % en masse de PANI-EB, c'est-à-dire 2,83 g. Ce mélange est ensuite soumis à une forte agitation sur une plaque chauffante thermostatée à 40°C pendant trois jours. La préparation est ensuite centrifugée pour faire précipiter la fraction de PANI-EB qui n'a pas réagi. En général, cette fraction est assez faible pour négliger son influence sur la concentration de la solution finale.

### Préparation des solutions PANI-PMMA/nanocristaux

On prépare tout d'abord une solution de PMMA dans du MC à  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  que l'on agite pendant 18 h.

A partir de la solution à 0,35 % en masse de PANI-CSA obtenue précédemment, on prépare une solution à  $0,35 \text{ mg mL}^{-1}$  en la diluant dans du MC. On laisse agiter pendant 12 h.

On mélange ensuite les deux solutions en quantités adéquates pour obtenir les composites suivants :

- 0,025 % en masse de PANI dans du PMMA, solution (a)
- 0,05 % en masse de PANI dans du PMMA, solution (b)
- 0,1 % en masse de PANI dans du PMMA, solution (c)
- 0,25 % en masse de PANI dans du PMMA, solution (d)
- 0,5 % en masse de PANI dans du PMMA, solution (e)
- 1 % en masse de PANI dans du PMMA, solution (f)

Par exemple, pour obtenir la solution (c), on part de 0,5 mL de PMMA dans du MC, soit  $m = 5 \text{ mg}$  de PMMA. On en déduit la masse de PANI nécessaire pour une solution à 0,1 %,  $m = 5 \mu\text{g}$ , soit  $14 \mu\text{L}$  de solution à  $0,35 \text{ mg mL}^{-1}$ . On agite ensuite pendant 15 h.

La dernière étape consiste en l'ajout de nanocristaux dans les solutions (a), (b), (c), (d), (e) et (f). On utilise la solution n°3 (cf. § 5.4.3) que l'on dilue 100 fois dans les solutions composites. On agite ensuite ces préparations pendant 15 h. Il convient de noter que la solution n°3 n'est pas une solution de nanocristaux dans du MC mais dans du chlorobenzène. Ceci n'est pas un problème pour la solubilité de la PANI, car le volume prélevé de la solution n°3 est négligeable par rapport au volume total de la solution (100 fois plus petit). De plus, le chlorobenzène est un meilleur solvant pour les nanocristaux que le MC, son utilisation présente donc l'avantage de bien solubiliser les nanocristaux avant le mélange final.

On prépare, par ailleurs, deux solutions témoins, constituées de nanocristaux dans les mêmes concentrations, dilués dans du PMMA solubilisé dans du MC (g) ou du PMMA solubilisé dans du chlorobenzène (h).

### Élaboration de couches minces

L'élaboration des couches minces s'effectue par la même technique que celle utilisée précédemment.

Les paramètres utilisés pour les solutions (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) et (h) sont les suivants :

- 1<sup>er</sup> cycle à  $700 \text{ tr min}^{-1}$ , une accélération de  $300 \text{ tr min}^{-2}$ , pendant 20 s
- 2<sup>ème</sup> cycle à  $5000 \text{ tr min}^{-1}$ , une accélération de  $1000 \text{ tr min}^{-2}$ , pendant 40 s

Les films sont ensuite laissés dans un dessiccateur pendant plusieurs jours. On ne peut pas les laisser dans une étuve classique car le MC est toxique. Étant donnée son haut point d'ébullition ( $202^\circ\text{C}$ ), il est préférable de retirer le maximum de solvant grâce à un dessiccateur.

#### 5.5.4 Caractérisations optiques

Le montage utilisé pour caractériser les films optiquement est le même que pour les films de P3OT.

L'observation des films de composite fait apparaître une luminescence très légère dans le rouge-orangé, qui devient de plus en plus atténuée lorsque le pourcentage de PANI diminue. Cette luminescence provient de la PANI, elle est filtrée facilement avec un filtre passe-bande approprié. On observe par ailleurs, la luminescence des nanocristaux sur les six films (a), (b), (c), (d), (e) et (f), avec une proportion de nanocristaux qui luminescent d'autant plus importante que le pourcentage de PANI est faible. Si on compare les deux films (a) et (b), possédant les quantités de PANI les plus faibles, avec le film de référence (g), on s'aperçoit qu'ils sont similaires du point de vue de la luminescence des nanocristaux. Donc, pour des quantités de PANI inférieures à 0,05 % en masse, on ne perçoit pas l'effet de la PANI sur les nanocristaux. Pour les films (e) et (f), les seuls nanocristaux qui luminescent sont ceux qui se sont regroupés. On ne voit pas la luminescence de nanocristaux individuels. On peut expliquer cela par la présence trop importante de PANI au voisinage des particules, ce qui a pour effet de tuer la luminescence (transferts de charges, réabsorption). On comprend donc que les seuls nanocristaux qui luminescent sont ceux qui se sont regroupés et qui ne sont pas en contact direct avec la PANI. Enfin, les films pour lesquels on observe des nanocristaux individuels, avec une influence du polymère conducteur, sont (c) et (d). On voit clairement que les particules sont en quantités inférieures par rapport au film de référence (g). Ces nanocristaux individuels brillent très faiblement, quelques-uns ressortent de façon plus marquée sur (c), du fait de la concentration moindre en PANI.

En revanche, les particules sont réparties de façon très inhomogène dans les films et ce, malgré l'accentuation de l'agitation à chaque étape de la préparation des solutions. Deux raisons peuvent être évoquées. En comparant, tout d'abord, les films de référence (g) et (h), on s'aperçoit qu'il y a : 1. beaucoup moins de particules qui luminescent avec le solvant MC qu'avec le chlorobenzène, 2. présence de regroupements et d'agrégats de nanocristaux uniquement dans (g). Ceci montre que le MC n'est pas un très bon solvant pour les nanocristaux car ces derniers ont tendance à s'agréger. La diminution de la luminescence peut s'expliquer par une dépassivation de la coquille, c'est-à-dire une solubilisation des ligands TOPO par le MC. Ce phénomène est gênant mais pas rédhibitoire pour notre étude : même si le nombre de nanocristaux diminue, on peut toujours étudier la statistique de la fluorescence de ceux qui restent. De plus, cette tendance pourrait être amoindrie

par l'utilisation de ligands dont l'accroche à la surface est plus robuste, comme les ligands possédant une fonction dithioïque (cf. § 2.5.2).

Un autre phénomène apparaît lorsqu'on observe au microscope de fluorescence les nanocristaux individuels des films de composites (c) et (d) : il existe une inhomogénéité de la répartition de ces particules dans le film. Des zones bien marquées de l'échantillon possèdent beaucoup de nanocristaux luminescents alors que d'autres zones en sont dépourvues. Ces zones sont de tailles variables, de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres carrés. Puisque ce phénomène n'est pas présent sur le film de référence (g), on en déduit que ces inhomogénéités sont dues à la PANI. Il est possible que la PANI forme des agrégats de tailles de quelques micromètres, ce qui produit des problèmes lors de l'étalement des couches. Ce phénomène est extrêmement gênant pour les études de statistique sur nos objets. Il est important de préciser ici, que toutes les études antérieures sur la PANI et sur les composites PANI/PAMMA ont été réalisées sur des films de quelques dizaines de micromètres, qui ne présentent pas les mêmes contraintes que l'élaboration de couches minces. Des études sont en cours sur les films minces de PANI au "Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride". Il apparaît que l'état d'agrégation de la PANI dans la solution initiale est un paramètre important pour l'élaboration de telles couches. Afin d'avoir accès à la répartition de la PANI dans le PMMA, nous avons essayé de faire des images de nos échantillons au TEM, mais les films étant extrêmement minces (<100 nm), ils se dégradent sous le faisceau. L'impossibilité d'obtenir des images de TEM, ne nous permet pas de conclure sur la répartition de la PANI dans le PMMA et pour les mêmes raisons sur la répartition des nanocristaux dans les films. A savoir, les zones qui semblent être dépourvues de nanocristaux au microscope de fluorescence, le sont-elles vraiment ou possèdent-elles des nanocristaux qui ne luminescent pas ? Cette étude laisse un certain nombre de questions en suspend.

Malgré le fait que nous ayons observé clairement un effet sur la luminescence des nanocristaux, dû à la présence de PANI dans les films, il semble difficile d'obtenir des résultats quantitatifs sur ces systèmes. Des études plus poussées sur les couches minces de PANI et PANI/PMMA sont nécessaires, avant d'y inclure des nanocristaux. En particulier, des moyens de caractérisation doivent être développés afin d'améliorer la structure micrométrique de ces systèmes.

## 5.6 Conclusion

Modifier l'environnement diélectrique de nanocristaux CdSe en utilisant des polymères conducteurs présente des difficultés qui n'étaient pas évidentes a priori. Nous avons montré que la présence d'une matrice légèrement conductrice au voisinage de nos particules influe sur leur luminescence. Cependant, l'inclusion de nanocristaux dans des matrices conductrices de polymères nécessiterait des études systématiques de plusieurs polymères, composites, nanocristaux et ligands enrobant ces nanocristaux. Il faudrait aussi développer des moyens de caractérisation appropriés qui ne sont pas disponibles, pour le moment, au sein du département. Ce travail a donc été interrompu sans avoir abouti aux résultats attendus. La science des polymères conducteurs est une science relativement jeune. Beaucoup de mécanismes relatifs à la conduction et aux transferts de charges restent mal connus. Des études au niveau microscopique et nanoscopique sont en cours au "Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique et Hybride" du CEA. On peut espérer que ces résultats nous permettront de mieux maîtriser les systèmes hybrides organique/inorganique.

Par ailleurs, si les polymères conducteurs sont une solution pour modifier l'environnement diélectrique des nanocristaux, il existe d'autres voies intéressantes à explorer, comme déposer des nanocristaux sur des substrats de semiconducteurs, de gap adapté, afin d'obtenir les mêmes effets décrits précédemment sur la statistique du clignotement. Un autre exemple est une étude récente de *Issac et al.* qui confirme l'influence du milieu extérieur sur le phénomène de clignotement, en montrant la dépendance de la statistique des périodes éteintes avec la polarisabilité de la matrice [196].



## Chapitre 6

# Modification de l'émission spontanée de nanocristaux par des microcavités optiques

## 6.1 Introduction

L'émission spontanée d'un dipôle atomique isolé n'est pas une propriété intrinsèque du dipôle mais plutôt de l'ensemble dipôle atomique/champ électromagnétique du vide. Les caractéristiques de l'émission sont définies par la densité de modes du champ accessible aux photons émis. Par exemple, pour un dipôle atomique isolé, cette densité est isotrope. Il est bien connu depuis les premières études théoriques par *Purcell* en 1946 [197], puis *Casimir et Polder* en 1948 [198], que la présence d'une paroi peut modifier la densité de modes du champ électromagnétique et donc influencer les propriétés radiatives du dipôle. Par exemple, en plaçant le dipôle entre deux miroirs ou dans une microcavité optique, l'émission spontanée peut être fortement inhibée ou exaltée.

Ces effets d'électrodynamique quantique des cavités (CQED<sup>1</sup>) ont d'abord été observés sur des atomes dans les années 70 et 80 (pour une revue, voir la référence [199]). Dans ce contexte, l'apparition des boîtes quantiques à base de semiconducteurs à la fin des années 80 ouvre une voie de recherche très prometteuse. En effet, ces boîtes quantiques se comportent, à basse température, comme des "atomes artificiels", avec en particulier une largeur de raie très fine [200]. Depuis ces quinze dernières années, les efforts de recherche portent donc sur la réalisation de *microcavités solides* à partir de semiconducteurs, dans le but d'exploiter, pour des applications en optoélectronique, les effets de CQED validés sur les atomes. L'étude de ces systèmes au cours de ces dernières années a conduit à de très belles expériences mettant en évidence, par exemple, l'exaltation du taux d'émission spontanée de boîtes quantiques : l'*effet Purcell* [201], [202], [203], [204], l'émission spontanée monomode [205] et le couplage fort sur boîte quantique unique [206], [207], [208].

Parallèlement à cette voie de recherche, différents types de microrésonateurs, potentiellement utilisables pour des applications, allant de la réalisation de lasers à très bas seuil à l'émission de photons uniques pour la cryptographie quantique, se sont développés. Parmi ces microcavités, celles fabriquées en silice occupent une place de choix. Grâce à leur facilité de fabrication et à leur faible taux de pertes optiques, il est possible de réaliser des cavités à haut facteur de qualité ( $Q$ ). Historiquement, des facteurs de qualité excédant  $10^6$  ont d'abord été obtenus sur des microsphères [209], puis de façon plus récente (2003) sur des microdisques [210] et des microtores [211]. Un enjeu crucial pour les applications citées plus haut est l'obtention d'un couplage efficace de ces microcavités à haut facteur de qualité avec des émetteurs de lumière.

Les émetteurs les plus utilisés dans les microcavités en silice sont des ions de terre rare, tels que les ions néodyme ou erbium. Ces ions étant des dopants de la silice, il est possible de fabriquer des microcavités les contenant [212]. Ainsi, *Haroche et al.* obtiennent dès 1996, un laser à bas seuil en dopant des microsphères avec des ions erbium [213]. Contrairement aux microcavités à base de semiconducteurs, introduire des boîtes quantiques fabriquées par EJM<sup>2</sup> dans des microcavités en silice n'est pas évident. Dans ce contexte, les nanocristaux présentent un avantage décisif. En effet, moins utilisés dans ce domaine, ils partagent avec les boîtes quantiques EJM certaines propriétés, comme une largeur de raie relativement fine à basse température [214]. De plus, l'obtention à la fin des années 90 de ces particules en phase liquide [36] en fait des objets relativement faciles à manipuler. Ce sont aussi des sources de lumière facilement accordables en longueur d'onde, en raison de leurs propriétés optiques qui dépendent de leur taille. Le couplage de nanocristaux à des microsphères de

---

<sup>1</sup>De l'anglais, Cavity Quantum Electrodynamics.

<sup>2</sup>EJM : Épitaxie par Jet Moléculaire

silice fût obtenu pour la première fois par *Woggon et al.* en 2000 [215], puis très rapidement par *Wang et al.* [216] et *Klimov et al.* [31]. Depuis, les efforts de recherche se sont concentrés sur ces microrésonateurs avec l'obtention de l'effet Purcell en 2001 [217] et très récemment (2005) de l'effet laser [218].

Ces résultats très prometteurs obtenus sur des microsphères nous ont motivés pour développer un tel couplage en utilisant des microdisques de silice comme résonateurs. La fabrication récente (2004) de microdisques de silice à haut facteur de qualité au sein du laboratoire "Silicium, Nanoélectronique, Photonique et Structure" du CEA, ainsi que la mise en évidence d'un couplage efficace de ces résonateurs avec des ions erbium [219], nous ont permis de démarrer cette étude.

Dans ce chapitre, nous étudions le couplage de tels émetteurs à des microdisques de silice. Après une brève présentation de la physique des modes de galerie, nous décrirons le procédé de fabrication des microdisques fonctionnalisés<sup>3</sup> par les nanocristaux. Puis nous mettrons en évidence le couplage obtenu, en caractérisant les modes de galerie de plusieurs microdisques. Enfin, nous montrerons que le procédé d'élaboration utilisé, combiné avec les avantages que présentent les nanocristaux, fournit un outil précis et facile à mettre en œuvre pour sonder les modes de galerie.

## 6.2 Généralités sur les modes de galerie

### 6.2.1 Historique

La dénomination de "modes de galerie" vient historiquement d'un phénomène étonnant pour l'époque : dans une galerie circulaire de diamètre 50 m, deux personnes se trouvant à la périphérie de la salle peuvent tenir une conversation sans effort, quelque soit leur éloignement. Lord *Rayleigh* explique ce phénomène en 1877, en vérifiant que, dans une galerie circulaire, les ondes sonores se trouvent guidées par des réflexions successives le long des parois, l'énergie sonore restant confinée près des murs. Par analogie avec la propagation des ondes acoustiques, les scientifiques parlent aussi de modes de galerie en électromagnétisme, par exemple pour la propagation guidée de la lumière par réflexion totale dans une sphère diélectrique. En 1908, *Mie* traite cette problématique et met en évidence, dans le spectre de la lumière diffusée par ces microsphères, de fines résonances associées aux modes de galerie.

L'étude expérimentale des modes de galerie prend véritablement son essor avec l'avènement des lasers. En effet, ces sources accordables et quasi-monochromatiques ont permis l'observation des résonances fines associées aux modes, par exemple sur des microgouttelettes dans les années 80 et 90 [220] [221] [222]. Dès la fin des années 80, des chercheurs comme *Braginsky* s'intéressent à des résonateurs solides, des microsphères de silice, plus stables et surtout possédant de meilleurs facteurs de qualité ( $Q \simeq 2 \cdot 10^8$ ) [223]. Depuis, les modes de galerie ont été observés dans divers types de résonateurs comme les microdisques [202], [210] et les microtores [211].

### 6.2.2 Approche simple de la théorie des modes de galerie

La description exacte des modes de galerie met en jeu la résolution des équations de Maxwell, en imposant des conditions aux limites dictées par la géométrie de la cavité diélec-

---

<sup>3</sup>Le terme de "fonctionnalisation" est utilisé par analogie avec le processus que nous avons décrit à la section 2.5 : un élément (émetteur) est ajouté par voie chimique à un composé inorganique (microrésonateur) dans le but de le rendre fonctionnel.

trique et par l'interface air/silice. La résolution de ce problème électromagnétique, traitée dans de nombreux ouvrages [224] n'est pas l'objet de ce chapitre. Nous nous limiterons dans ce paragraphe à une approche simple nous permettant d'appréhender les principales propriétés des modes de galerie.

### Aspect géométrique

Il est possible d'expliquer de façon simple le phénomène de résonance associé aux modes de galerie, en utilisant l'optique géométrique. Cette approche se justifie car le rayon  $a \simeq 10 \mu\text{m}$  du disque est notablement plus grand que la longueur d'onde  $\lambda \simeq 600 \text{ nm}$ .

Dans cette description, les modes correspondent à une propagation guidée de la lumière dans le microdisque, par une série de réflexions totales internes sur les parois latérales du microdisque<sup>4</sup> (Fig. 6.1). Les réflexions successives sont toutes contenues dans le même plan et possèdent le même angle d'incidence  $i$  en raison des lois de Descartes et de la symétrie cylindrique des microdisques. Les rayons ainsi réfléchis forment une trajectoire polygonale, dont l'enveloppe externe est un cercle de rayon  $a$  et l'enveloppe interne, un cercle de rayon  $r_1 = a \sin i$ , appelé *caustique intérieure*. La résonance a lieu si, en chaque point du disque, les rayons se retrouvent en phase au bout d'un tour, de sorte qu'ils interfèrent constructivement.

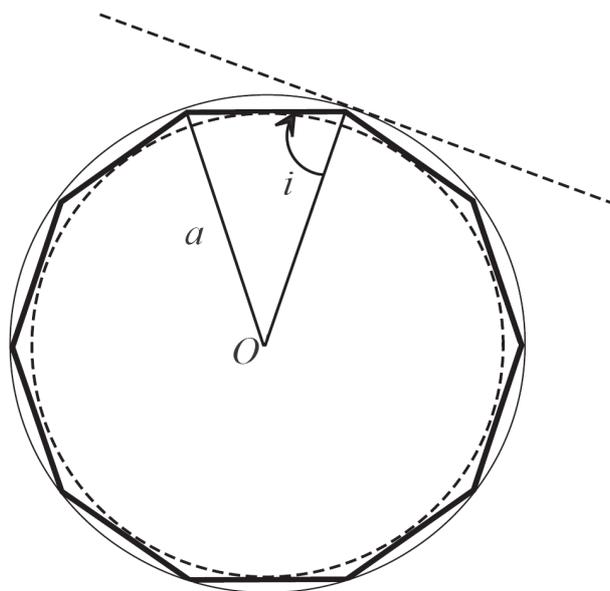


FIG. 6.1 – Trajectoire d'un rayon lumineux en optique géométrique par une succession de réflexions totales internes sur les parois latérales du microdisque de centre  $O$  et de rayon  $a$ . La caustique intérieure (en trait pointillé) et l'angle d'incidence  $i$  du rayon lumineux sur les parois du microdisque sont représentés.

Lorsque le périmètre du disque est grand par rapport à la longueur d'onde, le nombre de réflexions devient élevé et l'incidence du rayon lumineux, presque rasante ( $i \simeq \pi/2$ ). La condition de résonance s'exprime alors ainsi : le périmètre du cercle doit contenir un nombre entier de longueurs d'onde. En posant  $N$ , l'indice optique de la silice ( $\simeq 1.45$ ), on obtient :

<sup>4</sup>Dans le cadre de l'optique géométrique, le temps de stockage du rayon lumineux dans la cavité est infini, puisqu'il s'agit d'une réflexion *totale*. La façon dont sort la lumière du microdisque n'est donc pas expliquée par cette approche et sera abordée plus loin (approche ondulatoire).

$$2 \pi a = \frac{\lambda}{N} m, \quad m \text{ entier} \quad (6.1)$$

où  $m$  est l'ordre d'interférence.

La condition de résonance s'écrit aussi en fréquence :

$$2 \pi a = \frac{c}{\nu N} m \Rightarrow \nu = \frac{c}{2 \pi a N} m, \quad m \text{ entier} \quad (6.2)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière.

A partir de cette équation, on définit l'intervalle spectral entre deux résonances  $\nu(m)$  et  $\nu(m+1)$ , appelé intervalle spectral libre de la cavité (FSR<sup>5</sup>) :

$$FSR = \nu(m+1) - \nu(m) = \frac{c}{2 \pi a N} \quad (6.3)$$

### Aspect ondulatoire

L'approche ondulatoire est un intermédiaire entre l'approche géométrique et la résolution des équations de Maxwell. Elle permet de rendre compte des trois dimensions du problème par la résolution de l'équation eikonale [224]. En ce qui concerne les microdisques, nous séparons la dimension axiale (selon l'axe  $z$  du disque), de celles définies par le plan du disque (radiale et azimutale) (Fig. 6.2).

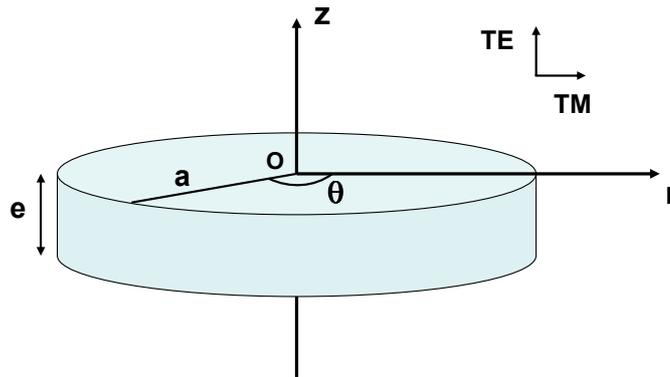


FIG. 6.2 – Schéma d'un microdisque de centre  $O$ , de rayon  $a$  et d'épaisseur  $e$ . Les polarisations TE et TM sont représentées.

Dans la dimension axiale, les modes de galerie peuvent être considérés comme étant similaires aux modes guidés d'une couche diélectrique infinie d'épaisseur  $e$ . La polarisation du champ lumineux étant conservée à chaque réflexion, il apparaît donc deux familles de modes : la polarisation transverse électrique TE et la polarisation transverse magnétique TM. Les modes TE ont leur champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence et les modes TM ont leur champ dans le plan d'incidence défini par les rayons lumineux (Fig. 6.2). Pour une épaisseur  $e = 0,5 \mu\text{m}$  et une longueur d'onde  $\lambda = 570 \text{ nm}$ , la résolution des équations de Maxwell donne quatre modes guidés possibles : les modes fondamentaux TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub>, ainsi que le premier mode excité TE<sub>1</sub> et TM<sub>1</sub> [225].

A la manière d'une onde propagative dans un guide d'onde, on peut introduire la notion d'indice effectif  $N_{eff}$ , propre à un mode donné. Cet indice est le rapport entre le vecteur

<sup>5</sup>De l'anglais, Free Spectral Range.

d'onde dans le vide et le vecteur d'onde dans le guide d'onde plan. L'indice effectif d'un mode donné est forcément plus faible que l'indice de la silice, et ce d'autant plus que l'ordre du mode est élevé. Il reflète le confinement spatial du mode dans la microcavité, selon l'axe  $z$  : un mode d'indice effectif fort sera très confiné dans le microdisque, alors qu'un mode d'indice effectif plus faible aura tendance à s'étaler hors du disque. Par exemple, les indices effectifs pour un disque de silice d'épaisseur  $e = 0,5 \mu\text{m}$ , calculés en résolvant les équations de Maxwell pour  $\lambda = 570 \text{ nm}$  sont  $N_{eff} = 1,39$  pour le mode TE0 et  $N_{eff} = 1,20$  pour le mode TE1.

La résolution de l'équation eikonale pour les deux autres dimensions  $(r, \theta)$  associée à chaque degré de liberté, une condition de retour de phase. Cette condition conduit à l'introduction de deux nombres quantiques  $(m, n)$ . Le nombre quantique azimutal  $m$  est évoqué plus haut (cf. Équation 6.1) et le nombre quantique  $n$  correspond au nombre quantique radial, où  $n - 1$  définit le nombre de nœuds du champ selon l'axe  $r$ , entre la caustique intérieure  $r_1$  et le rayon  $a$  du disque. Plus le nombre quantique  $n$  est petit, plus la caustique intérieure est grande et donc plus le mode est confiné à la périphérie du disque. Ceci est illustré par la figure 6.3, où les modes sont calculés à partir d'un potentiel effectif (en trait pointillé) obtenu par analogie avec le problème d'une particule dans un potentiel central [224].

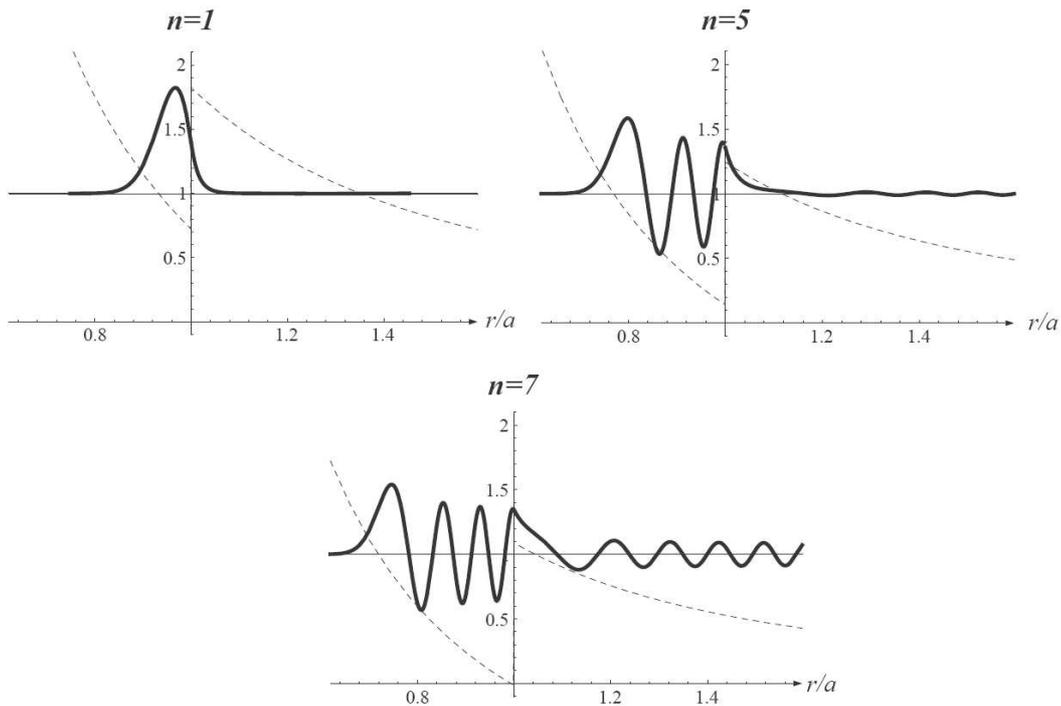


FIG. 6.3 – Distributions radiales du champ pour trois valeurs différentes de  $n$  (trait plein), avec  $N = 1,45$  et  $m = 100$ . L'axe horizontal correspond au paramètre sans dimension  $r/a$  [224].

A l'extérieur de la cavité, le champ est d'abord évanescents sur une longueur équivalente à  $\sim N r_1$ , puis se propage librement hors du disque (Fig. 6.3). Ceci est dû à un couplage intrinsèque des modes de la cavité aux modes externes. Il existe donc pour les microdisques, une limite intrinsèque au temps de stockage des photons dans la cavité. De plus, l'émission

de lumière provenant d'un microdisque est isotrope et contenue majoritairement dans le plan  $(r, \theta)$ . Autrement dit, le champ se propage hors du disque dans un cône de lumière d'angle bien plus faible que l'angle associé à la diffraction d'un guide d'onde de même épaisseur [226]. L'angle en question dépend plus du rayon que de l'épaisseur du disque [227]. Il est important de préciser ici que ces considérations s'appliquent à des microdisques " parfaits ". Les défauts inhérents à la fabrication de la cavité (rugosité de surface par exemple) sont susceptibles de modifier les caractéristiques du champ lointain décrit dans ce paragraphe.

### 6.2.3 Facteur de qualité d'un mode de galerie

Le facteur de qualité  $Q$  reflète la décroissance au cours du temps de l'énergie stockée dans un mode de galerie donné. Cette décroissance est due tout d'abord au couplage du mode de galerie de la cavité avec le continuum de modes externes. Ce facteur, dépendant uniquement de  $m$  et  $N_{eff}$  [228] correspond aux pertes optiques dites *intrinsèques* ( $Q_{int}^{-1}$ ). Ensuite, il convient de prendre en compte le fait que la cavité n'est pas parfaite. L'absorption ou la diffusion des photons résonants par des défauts de la cavité correspond à une dissipation de l'énergie notée  $Q_{def}^{-1}$ . Ces imperfections sont constituées majoritairement par les défauts de surface. Enfin, une autre source de pertes d'énergie provient de la réabsorption par les émetteurs eux-mêmes des photons résonant dans la cavité ( $Q_{abs}^{-1}$ ), ce facteur pouvant être prépondérant lorsque la concentration en émetteurs est élevée.

Les pertes totales d'énergie s'écrivent donc ainsi :

$$Q^{-1} = Q_{int}^{-1} + Q_{def}^{-1} + Q_{abs}^{-1} \quad (6.4)$$

Notons qu'il est possible d'évaluer le facteur de pertes  $Q_{abs}^{-1}$  en utilisant la relation :

$$Q_{abs} = \frac{2 \pi N_{eff}}{\lambda \alpha} \quad (6.5)$$

où  $\alpha$  est l'absorption modale induite par les émetteurs.

## 6.3 Élaboration de microcavités optiques fonctionnalisées

Les microdisques de silice que nous utilisons dans cette étude sont élaborés au laboratoire " Silicium, Nanoélectronique, Photonique et Structure " du CEA, par Jérémy Verbert. Afin de les rendre actifs vis à vis de la lumière, nous fonctionnalisons ensuite ces microdisques en y ajoutant des émetteurs : les nanocristaux.

### 6.3.1 Fabrication de microdisques de silice

Les microdisques sont fabriqués à partir d'une couche de silice d'épaisseur  $0,5 \mu\text{m}$ , obtenue par oxydation thermique du silicium massif. A la surface de cette couche, un motif constitué de plots circulaires est réalisé par lithographie optique d'une résine photosensible positive. Le motif est transféré à la couche de silice par gravure chimique, en utilisant une solution d'acide fluorhydrique tamponnée. Cette gravure étant isotrope, les disques de silice ainsi fabriqués possèdent un bord biseauté. D'après *Vahala et al.*, la présence d'un tel biseau augmenterait nettement le facteur de qualité des modes les plus confinés à la périphérie du disque [210]. En effet, le biseau permet de diminuer l'enveloppe extérieure des modes, définie théoriquement par le cercle de rayon  $a$ , et donc de les isoler des parois latérales du disque, sources de pertes optiques par la présence de défauts de surfaces.

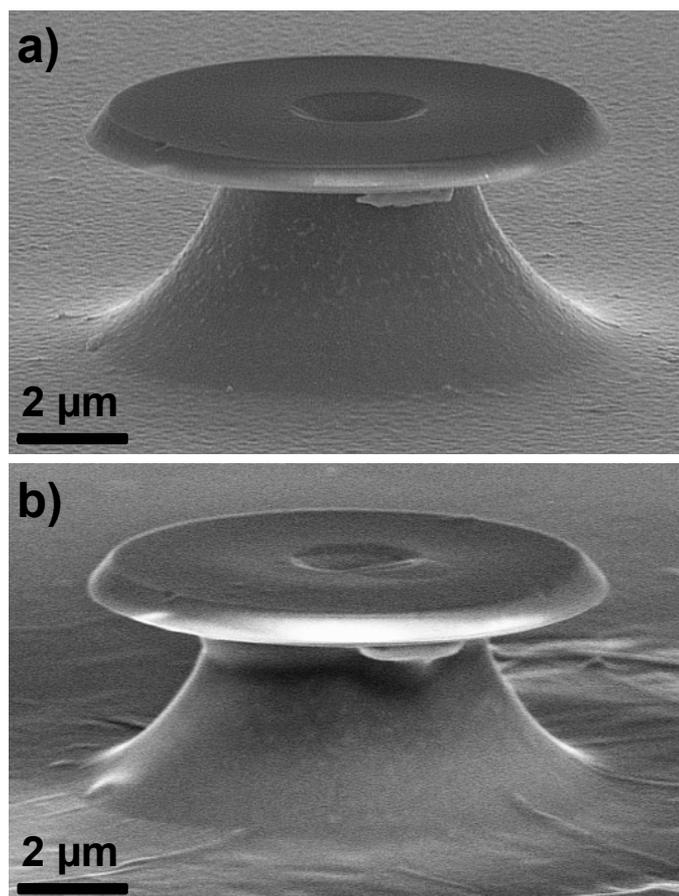


FIG. 6.4 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage a) sur un disque de diamètre  $d=10\mu\text{m}$  et b) sur le même disque recouvert de nanocristaux et d'une fine couche de PMMA.

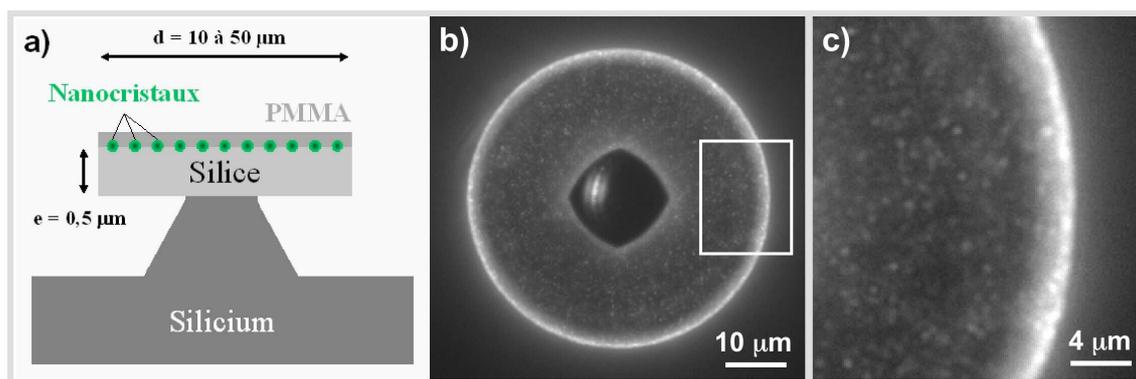


FIG. 6.5 – a) Schéma d'un microdisque fonctionnalisé. b) et c) Images obtenues par microscopie de fluorescence (dispositif présenté § 4.5.2) sur un disque de diamètre  $d = 50\mu\text{m}$ , vue de dessus. L'image c) est un élargissement de la zone indiquée sur l'image b).

On isole ensuite les microdisques du substrat par une gravure ionique réactive au mélange oxygène/hexafluorure de soufre ( $O_2/SF_6$ ). La pression partielle, la tension d'autopolarisation et la proportion entre l' $O_2$  et le  $SF_6$  ont été optimisées pour obtenir une gravure du substrat de silicium à la fois isotrope et très sélective par rapport à la silice. Enfin, le restant de résine photosensible est dissout, laissant un microrésonateur circulaire en silice sur un pied de silicium (Fig. 6.4.a). Ce procédé permet d'élaborer des microdisques entre 10 et  $50 \mu\text{m}$  de diamètre<sup>6</sup>.

### 6.3.2 Fonctionnalisation de microdisques par des nanocristaux

Pour la fonctionnalisation des microdisques, on utilise des nanocristaux en solution tels qu'ils sont obtenus en sortie de synthèse : aucun échange de solvant ou de ligands organiques qui recouvrent leur surface n'est nécessaire pour réussir cette étape. Les nanocristaux qui ont servi à cette étude sont des nanocristaux commerciaux CdSe(ZnS), recouvert de TOPO et dispersés dans du toluène à une concentration de  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ . Le dépôt d'une goutte de solution s'effectue à la tournette, sur l'échantillon en rotation à une vitesse de  $4000 \text{ tr min}^{-1}$ , pendant 10 s. Nous avons estimé la densité de nanocristaux présents à la surface des microdisques grâce à une image de fluorescence présentée sur la figure 6.5.b. La figure 6.5.c qui est un élargissement de la zone indiquée montre qu'il est possible de résoudre les nanocristaux individuellement, ce qui donne un densité d'environ 2 à 5 nanocristaux/ $\mu\text{m}^2$ .

Les nanocristaux étant très sensibles à la photo-oxydation, comme pour l'étude du cliquotement (cf. § 4.5.1), une fine couche de PMMA est déposée à la tournette pour les protéger. Un schéma d'un microdisque fonctionnalisé est présenté sur la figure 6.5.a. En plus des avantages déjà cités, le PMMA possède un indice optique d'environ 1,5 pour  $\lambda = 600 \text{ nm}$ , soit très proche de celui de la silice thermique ( $\approx 1,45$ ). Le film de PMMA recouvre donc les nanocristaux et prolonge la microcavité optique sur une épaisseur de 50 à 100 nm. Cette épaisseur a été estimée à l'aide d'un profilomètre Dek-Tak sur une couche de référence (silice thermique non gravée). La figure 6.4 montre un disque de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre, avant et après fonctionnalisation. On note que la forme de la cavité est très bien préservée. La fonctionnalisation n'altère ni l'aspect général de la cavité, ni le niveau de rugosité de la surface et des parois latérales du disque.

## 6.4 Étude de l'émission de nanocristaux en microcavité

Dans cette section nous présentons des résultats obtenus sur des microdisques de diamètres différents, fonctionnalisés avec plusieurs types de nanocristaux.

### 6.4.1 Description du dispositif expérimental

Pour mettre en évidence le couplage entre les nanocristaux et les microdisques, nous utilisons un montage de microphotoluminescence mis en place par Fabian Rol, doctorant au sein de notre laboratoire.

L'échantillon est excité par un laser argon continu, à une longueur d'onde de  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Après être passé dans un expanseur de faisceau, le laser est focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscope à miroirs de type Cassegrain (Thermo Oriel, x36, NA=0,52). Le

---

<sup>6</sup>Le trou au centre des microdisques apparaît sur la résine durant l'étape de lithographie optique et semble provenir de la réflexion de la lumière UV sur l'interface silicium/silice. Le motif est ensuite transféré pendant la gravure à la couche de silice.

diamètre du spot d'excitation sur l'échantillon est d'environ  $3\ \mu\text{m}$ . L'objectif est monté sur une platine piézo-électrique (X,Y,Z) qui permet un positionnement précis du spot laser sur l'échantillon.

La visualisation de la topographie de l'échantillon s'effectue par une caméra monochrome (Kappa), en l'éclairant par une lampe à lumière blanche fibrée. Le signal de photoluminescence est collecté par le même objectif et focalisé par une lentille achromatique sur les fentes d'entrée d'un monochromateur (Jobin Yvon-Triax 550). La luminescence est enfin dispersée par un réseau sur une caméra CCD (Charge Coupled Device) refroidie à l'azote liquide. Toutes les mesures sont effectuées avec l'échantillon à température ambiante.

#### 6.4.2 Modification de l'émission spontanée de nanocristaux

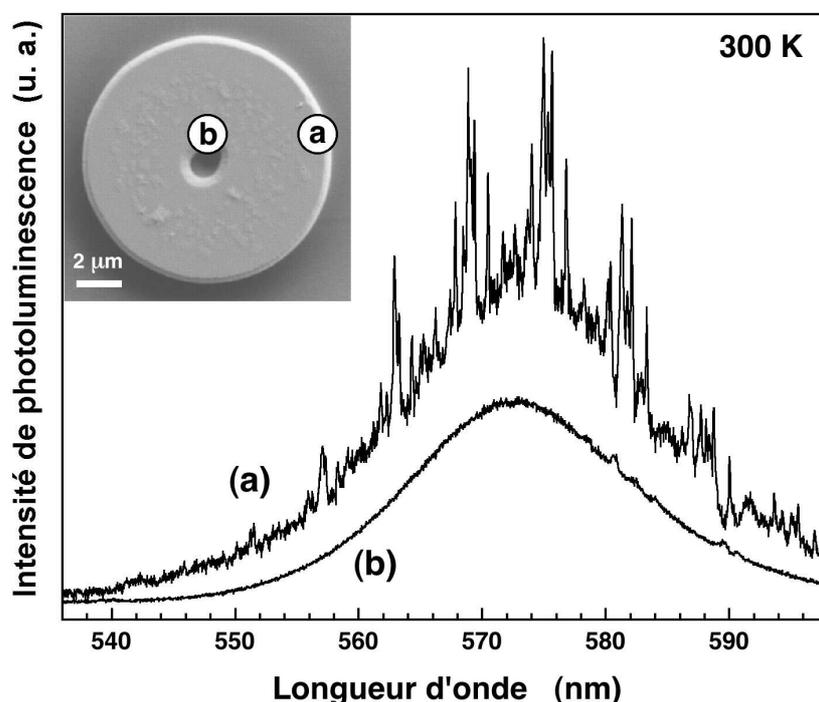


FIG. 6.6 – Spectres de microphotoluminescence obtenus sur un disque de diamètre  $d = 10\ \mu\text{m}$ , recouvert de nanocristaux de diamètre  $5,4\ \text{nm}$  et d'une couche de PMMA (résolution spectrale :  $0,2\ \text{nm}$ ). L'angle entre la normale au plan de l'échantillon et l'axe optique est égal à  $60^\circ$  pour le spectre (a) et  $0^\circ$  pour le spectre (b). L'insert montre où sont placés les spots d'excitation sur le microdisque pour les spectres (a) et (b).

La figure 6.6 présente le type de spectres obtenus en excitant un microdisque de  $10\ \mu\text{m}$  de diamètre, fonctionnalisé par des nanocristaux de diamètre moyen  $5,4\ \text{nm}$ . Lorsqu'on place le plan du microdisque perpendiculairement à l'axe optique et qu'on excite le disque proche de son centre, on obtient un spectre tout à fait classique pour la luminescence d'un ensemble de nanocristaux : une gaussienne de largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda = 25\ \text{nm}$ , centrée en  $\lambda = 572\ \text{nm}$  (spectre b). La comparaison de ce spectre avec celui réalisé sur un échantillon de nanocristaux hors cavité montre que les effets de la cavité sont négligeables pour des émetteurs placés au centre. Lorsqu'on place le spot d'excitation sur le bord du microdisque (Fig. 6.6 insert), on observe un spectre qualitativement différent, puisque au-dessus du même

fond gaussien, une série de pics étroits apparaissent (spectre a). Nous allons voir un peu plus loin que ces pics correspondent à l'émission des nanocristaux dans les modes de galerie du microdisque, alors que le fond gaussien provient de leur émission dans un continuum de modes non résonants de la cavité. Le couplage entre les modes de galerie et les émetteurs n'a donc lieu qu'en périphérie du disque. Nous vérifions que les modes de galerie sont bien confinés à proximité des parois latérales du microdisque, ceci étant conforme à la description effectuée au paragraphe 6.2.2.

Afin de collecter plus efficacement la luminescence provenant du bord des microdisques, l'échantillon est incliné de telle sorte que l'angle entre la normale au plan de l'échantillon et l'axe optique soit égal à  $60^\circ$ . L'augmentation de contraste entre le fond et les pics montre, comme attendu, que le microdisque émet dans des directions proches de son plan. Le spectre (a) est obtenu de cette façon, en excitant à une extrémité du disque et en collectant à l'autre pour accroître d'autant plus le contraste.

### 6.4.3 Caractérisation des modes de galerie

Nous avons déjà vérifié que les pics observés possèdent certaines propriétés correspondant à des modes de galerie (émission dans le plan et confinement en périphérie du disque). Afin de confirmer ce fait et de caractériser plus avant les modes de galerie, nous avons effectué des mesures plus précises, sur des disques de différents diamètres et nous avons comparé ces résultats à des simulations numériques.

#### Mise en évidence des modes de galerie

Nous avons vu qu'un mode de galerie est défini par trois nombres quantiques, par exemple  $TEX_{n,m}$ , avec  $X=0$  ou  $1$  dans notre cas (cf. § 6.2.2). Les modes possédant les mêmes nombres quantiques  $X$  et  $n$  forment un *peigne* de raies espacées régulièrement en énergie, d'un intervalle égal à l'intervalle spectral libre (FSR) du mode en question (cf. § 6.2.2). La gamme spectrale sur laquelle on observe les modes, c'est-à-dire la courbe de gain des émetteurs est assez large pour pouvoir identifier plusieurs raies appartenant au même peigne. Afin de faire ressortir les raies, nous avons représenté en fonction de l'énergie, la luminescence obtenue sur la figure 6.6 spectre (a), en retranchant le fond gaussien (Fig. 6.7.a). On observe clairement sur ce spectre normalisé, un motif comprenant un ensemble de raies qui se répète un certain nombre de fois. En effectuant la même mesure à plus haute résolution spectrale ( $\approx 0,06$  nm), on résout les raies de chaque motif, comme le montre un élargissement (Fig. 6.7.b) de la zone grisée sur la figure 6.7.a. Deux motifs y sont représentés, comprenant chacun six raies bien visibles. Grâce à l'ensemble de la courbe, il est donc possible d'identifier chaque peigne de raies (notés  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  et  $f$ ) et de déterminer les FSRs correspondant à chaque peigne (cf. Table 6.1).

Peigne	a	b	c	d	e	f
FSR (meV)	23,6	23,5	23,4	22,9	24,0	22,9

TAB. 6.1 – Valeurs de l'intervalle spectral libre (FSR) pour chaque peigne de raies représenté sur la figure 6.7.

Les valeurs présentées dans le tableau 6.1 correspondent bien à une estimation simple du FSR (cf. Équation 6.3), pour une microcavité en silice de rayon  $a = 5 \mu\text{m}$ . L'identification

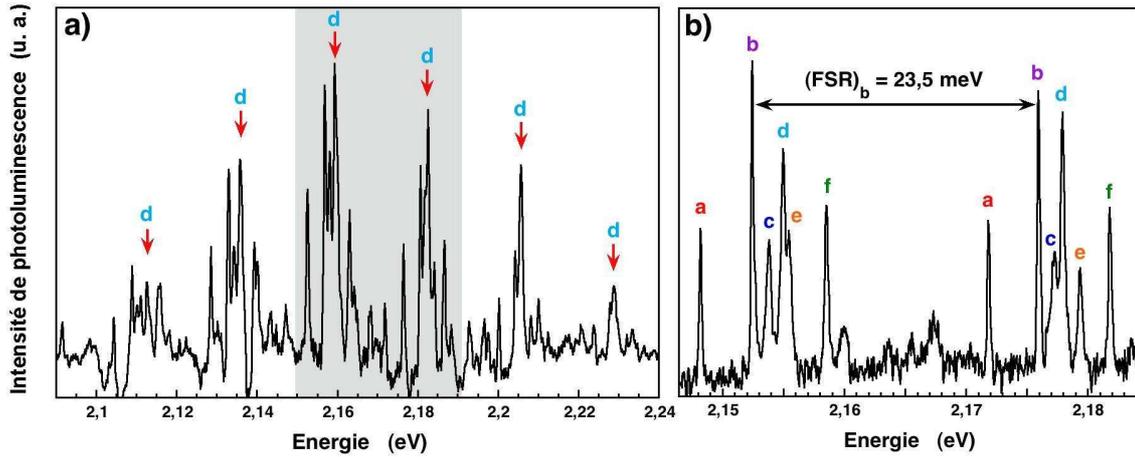


FIG. 6.7 – Spectres de microphotoluminescence normalisés obtenus sur le bord d'un disque de diamètre  $d = 10 \mu\text{m}$ , recouvert de nanocristaux de diamètre  $5,4 \text{ nm}$  et d'une couche de PMMA, avec une résolution spectrale d'environ a)  $0,2 \text{ nm}$  et b)  $0,06 \text{ nm}$ . Le spectre b) est un élargissement correspondant à la zone grisée du spectre a). Les peignes de raies sont identifiés par des lettres de a à f.

précise des nombres quantiques correspondant aux modes observés, requiert la connaissance précise de la géométrie optique des microdisques et des simulations théoriques poussées, auxquelles nous n'avons pas accès pour l'instant. Il est cependant possible de faire des hypothèses sur le type de modes observés, en comparant les FSRs expérimentaux aux FSRs attendus théoriquement.

Tout d'abord, il semble que seuls les modes TE0 et TM0 apparaissent clairement. En effet, d'après les valeurs de l'indice effectif des modes fondamentaux et des premiers modes excités obtenues par la résolution des équations de Maxwell (Table 6.2), l'écart entre les FSRs de TE0 et TE1 calculé d'après l'équation 6.3 est supérieur à  $3 \text{ meV}$ . Or, l'écart entre les FSR expérimentaux n'excède pas environ  $1 \text{ meV}$ , ce qui permet de rendre compte uniquement de l'écart entre les FSRs des modes TE0 et TM0 ( $< 1 \text{ meV}$ ). Le fait que les premiers modes excités possèdent des valeurs d'indice effectif plus faibles implique qu'ils sont plus étalés selon l'axe  $z$  par rapport aux modes fondamentaux. Ces modes sont donc plus sensibles à la rugosité des parois du microdisque, ce qui a certainement pour effet de diminuer le temps de vie de ces modes dans la cavité et donc l'intensité de leur résonance.

Modes	TE0	TM0	TE1	TM1
$N_{eff}$	1,403	1,390	1,258	1,211

TAB. 6.2 – Valeurs des indices effectifs pour les modes guidés d'une couche de silice d'épaisseur  $e = 0,6 \mu\text{m}$  calculés en résolvant les équations de Maxwell pour  $\lambda = 570 \text{ nm}$ .

Afin de vérifier si les écarts entre les différents FSRs expérimentaux pourraient correspondre à des variations du nombre quantique radial  $n$ , nous avons effectué une simulation numérique dans l'approximation dite à "bords métalliques", c'est-à-dire pour laquelle le

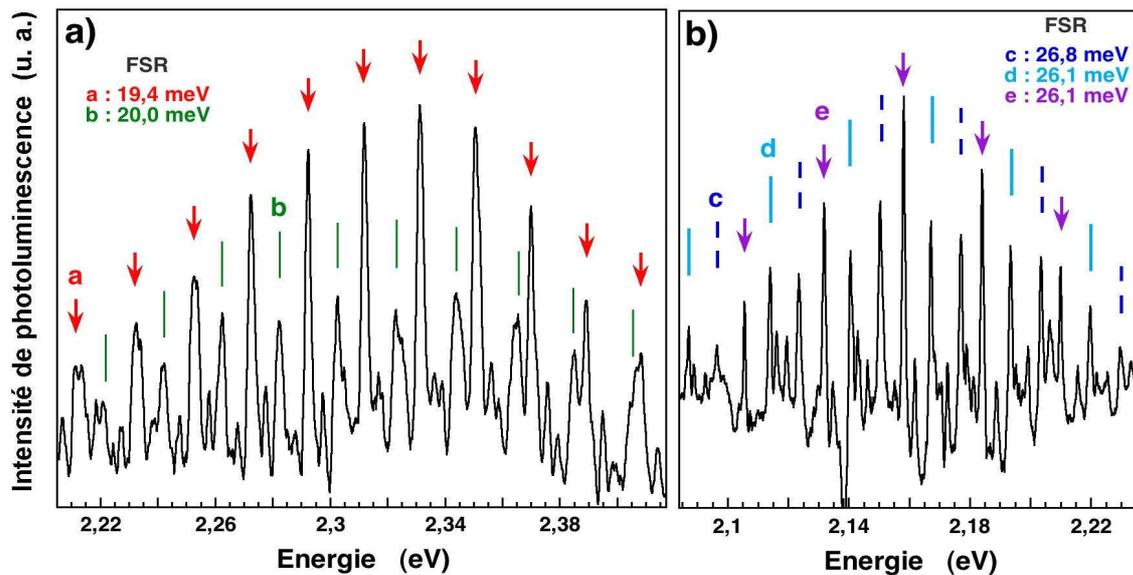


FIG. 6.8 – Spectres de microphotoluminescence normalisés obtenus avec une résolution spectrale de  $0,2\text{nm}$ , sur des microdisques fonctionnalisés de diamètre a)  $d = 12\mu\text{m}$  et b)  $d = 9\mu\text{m}$ . Les peignes de raies a, b, c, d, et e sont signalés par des traits ou des flèches et les FSRs correspondants sont indiqués.

champ s'annule à l'interface silice/air. Les écarts de FSRs entre deux modes de même polarisation et de nombre quantique radial  $n$  et  $n + 1$  sont d'environ  $0,5\text{meV}$ . Il se pourrait donc d'après les écarts entre les FSRs mesurés, que trois modes radiaux soient observés pour chaque polarisation. Les modes de  $n$  petit ( $n = 1, 2, 3$  et  $4$ ) étant confinés à la périphérie du disque (cf. § 6.2.2), il est plus probable de les observer. En effet, pour les modes de galerie correspondant à un  $n$  grand, l'extension de la fonction d'onde vers le centre du disque induit des pertes optiques plus importantes, par la présence du pied en silicium (milieu de fort indice optique). Ceci souligne l'importance de la gravure du pied lors de la fabrication des microdisques.

### Variation de l'intervalle spectral libre avec la taille du microdisque

Nous avons étudié précisément des microdisques de diamètres allant de  $9$  à  $12\mu\text{m}$ , fonctionnalisés avec différents nanocristaux. Sur la figure 6.8, nous avons représenté deux spectres obtenus avec une résolution spectrale de  $0,2\text{nm}$  sur des microdisques fonctionnalisés de diamètre  $9$  et  $12\mu\text{m}$ . La courbe de photoluminescence de chaque type de nanocristaux a été retranchée des spectres bruts, pour mettre en évidence les résonances. Plusieurs peignes de raies peuvent être identifiés sur les deux spectres, les plus visibles étant signalés et identifiés par des lettres. Il est important de noter que les peignes a et b sont en fait chacun la superposition de deux peignes, qui peuvent être mis en évidence par une mesure à plus haute résolution. Les écarts entre les FSRs des peignes de chaque spectre n'excèdent pas  $1\text{meV}$ . Il semble donc, comme précédemment, que seuls les modes de galerie TE<sub>0</sub> et TM<sub>0</sub> soient visibles.

Pour chaque disque de diamètre compris entre  $9$  et  $12\mu\text{m}$ , nous avons calculé la moyenne des FSRs mesurés (Table 6.3) et nous avons tracé la dépendance du FSRs moyen avec le

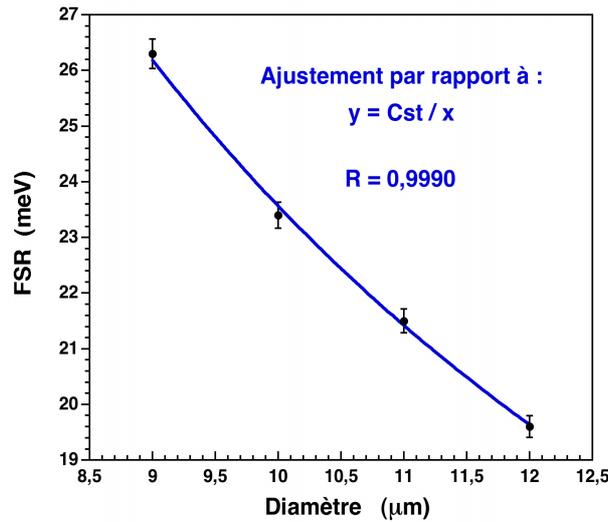


FIG. 6.9 – Dépendance de l'intervalle spectral libre (FSR) moyen avec le diamètre du microdisque. La courbe en trait plein correspond à un ajustement par la relation 6.3.

diamètre (Fig. 6.9). L'ajustement de ces données par la relation 6.3, qui donne la dépendance approximative du FRS avec le diamètre, est très satisfaisant puisqu'un coefficient de corrélation  $R$ , très proche de 1 est obtenu. Cet accord avec la tendance attendue théoriquement confirme que l'identification des peignes, telle que nous l'avons mise en évidence sur les figures 6.7 et 6.8 est correcte.

Diamètre du disque ( $\mu\text{m}$ )	9	10	11	12
FSR (meV)	26,3	23,4	21,5	19,6

TAB. 6.3 – Valeurs de l'intervalle spectral libre (FSR) moyen pour des microdisques de diamètres allant de 9 à 13  $\mu\text{m}$ .

#### 6.4.4 Avantages du procédé de fonctionnalisation

Le procédé qui permet de fonctionnaliser des microdisques par les nanocristaux est un procédé simple, en deux étapes et qui ne nécessite pas de connaissance particulière en chimie. Nous montrons dans ce paragraphe qu'il constitue un outil intéressant pour sonder les modes de galerie.

#### Calcul du facteur de qualité

Le facteur  $Q$  d'un mode résonant à la longueur d'onde  $\lambda$  se calcule expérimentalement à partir de la largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda$  de la raie correspondant au mode, par  $Q = \lambda/\Delta\lambda$ . Nous avons calculé les facteurs de qualité de plusieurs modes pour un disque de diamètre  $d = 10 \mu\text{m}$ , à partir des largeurs de raies indiquées sur la figure 6.10. On obtient des facteurs de qualité compris entre 4000 et 9000, sachant que pour la plupart des largeurs de raie mesurées, nous sommes limités par la résolution du dispositif de mesure. Si on compare ces

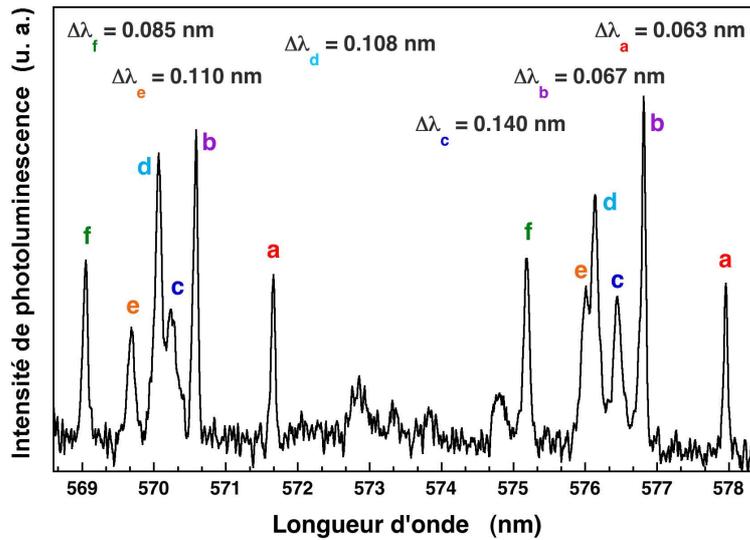


FIG. 6.10 – Spectre de microphotoluminescence normalisé obtenu sur un disque de diamètre  $d = 10 \mu\text{m}$ , recouvert de nanocristaux de diamètre  $5,4 \text{ nm}$  et d'une couche de PMMA, avec une résolution spectrale d'environ  $0,06 \text{ nm}$ . Les peignes de raies sont identifiés par des lettres de a à f et leurs largeurs à mi-hauteur sont indiquées.

valeurs à celles rapportées dans la littérature pour un couplage microcavité/nanocristaux protégés par une matrice, elles sont parmi les plus élevées ( $500 < Q < 7500$ , [217], [229], [230]).

Ces valeurs élevées de  $Q$  confirment tout d'abord que la forme et la rugosité des parois sont relativement bien préservées après le dépôt des nanocristaux et du PMMA. Notre procédé de fonctionnalisation des microdisques induit donc une augmentation relativement faible de  $Q_{def}^{-1}$  (cf. Équation 6.4).

L'obtention d'un facteur  $Q$  élevé montre aussi que la densité de nanocristaux est assez faible pour que la réabsorption par les émetteurs des photons résonants ne soit pas le facteur de pertes prépondérant ( $Q_{abs}^{-1}$ ). La valeur de l'absorption par une couche de nanocristaux d'une onde plane n'étant pas connue de façon absolue, il est possible d'estimer l'absorption modale  $\alpha$  qui intervient dans la relation 6.5, à partir de mesures effectuées sur un plan de boîtes quantiques d'InAs [231]. Pour cela, on fait intervenir les termes correctifs suivants : la densité et la force d'oscillateur des émetteurs, l'indice effectif des modes considérés, l'énergie de la transition optique et l'intensité du champ électromagnétique au niveau des émetteurs. On estime ainsi l'absorption modale pour les nanocristaux à  $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . D'après l'équation 6.5, on trouve que les émetteurs introduisent un facteur très faible de pertes,  $Q_{abs}^{-1} \approx 10^{-6}$ . Ce résultat est en accord avec la publication de Wang *et al.*, qui montre que pour une faible densité de nanocristaux déposés sur une microsphère sans matrice protectrice, le facteur de qualité avant et après déposition diminue peu [216]. Cette faible diminution est due, non pas à la présence des émetteurs, mais à l'absorption du solvant utilisé pour solubiliser les nanocristaux (chloroforme).

Ce procédé de fonctionnalisation introduit donc peu de pertes par rapport à la cavité nue, tant par rapport à la présence d'émetteurs (absorption), que par le dépôt de la couche de PMMA (défauts). Il serait donc en principe possible, grâce à cette technique, d'observer des modes de haut facteur de qualité, jusqu'à  $Q \approx 10^6$ .

### Réversibilité et reproductibilité de la fonctionnalisation

Un autre avantage décisif de ce procédé de fonctionnalisation réside dans son caractère réversible. Les nanocristaux et le PMMA déposés à la surface des microdisques peuvent être complètement redissous en rinçant l'échantillon, par exemple dans du trichloréthylène. La figure 6.11 présente deux spectres de photoluminescence obtenus sur le même microdisque, fonctionnalisé avec des nanocristaux de différents diamètres : en déposant tout d'abord des nanocristaux émettant à 550 nm ( $d = 4,8$  nm) et en les remplaçant par des nanocristaux émettant à 572 nm ( $d = 5,4$  nm). Afin de comparer les deux spectres, nous les avons normalisés par la courbe de photoluminescence obtenue pour chaque ensemble de nanocristaux hors cavité. Le fait que l'on retrouve des valeurs de FSRs semblables pour les deux spectres illustre la réversibilité du procédé. Par exemple, en utilisant les notations de la figure 6.7, on mesure  $FSR_a = 23,6$  meV sur les deux spectres (peignes mis en évidence par des flèches sur la figure 6.11). De plus, aucune altération du facteur de qualité n'a été observée, même après plusieurs cycles de fonctionnalisation/redissolution, ce qui prouve le caractère non-destructif de cette mesure.

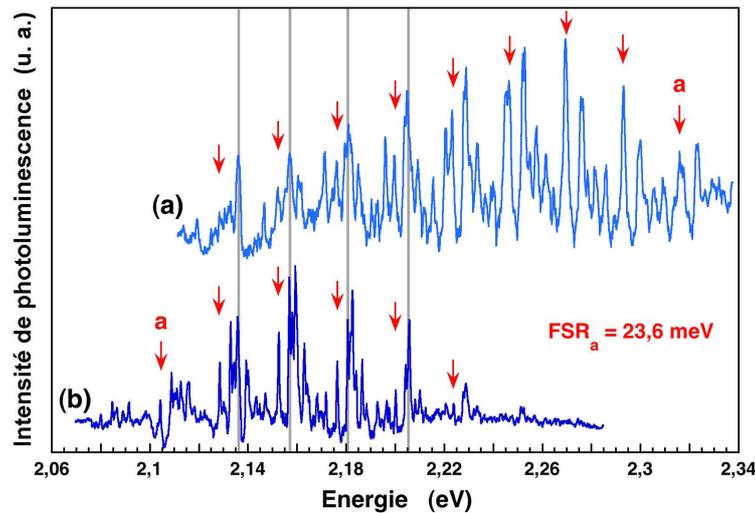


FIG. 6.11 – Spectres de microphotoluminescence normalisés obtenus sur un disque de diamètre  $d = 10 \mu\text{m}$ , recouvert de nanocristaux de diamètre (a)  $4,8$  nm et (b)  $5,4$  nm, et d'une couche de PMMA. Des lignes verticales soulignent la correspondance entre les résonances des modes de galerie des deux spectres. Le peigne de raies, noté a, est signalisé sur les deux spectres par des flèches.

Enfin, dans l'intervalle spectral commun aux deux ensembles d'émetteurs, on remarque une correspondance très précise entre les résonances des modes de galerie des spectres (a) et (b). Ce résultat souligne le caractère reproductible de notre procédé de fonctionnalisation, et en particulier du dépôt de la couche de PMMA. En effet une variation dans l'épaisseur ou dans la forme de la couche déposée change la géométrie et l'indice optique de la cavité, et donc la position des résonances des modes de galerie.

## 6.5 Conclusions et perspectives

Grâce à un procédé de fonctionnalisation simple, nous avons mis en évidence dans ce chapitre un couplage efficace entre des microdisques de silice et des nanocristaux de semiconducteurs. Nous avons montré que les résonances observées correspondent bien à des modes de galerie, en comparant les mesures à des calculs théoriques simples. Des simulations théoriques plus complexes sont en cours afin d'identifier précisément les nombres quantiques correspondant à chaque résonance. Ces calculs devraient nous permettre de confirmer les hypothèses avancées en ce qui concerne la caractérisation des modes de galerie. Cependant, la géométrie complexe de nos structures (présence d'un biseau et d'une couche mince de PMMA) pourrait compliquer cette identification.

Nous avons montré par ailleurs que le procédé de fonctionnalisation utilisé permet d'obtenir des facteurs de qualité de plus de 9000, limités par la résolution du dispositif expérimental. De plus, en effectuant plusieurs expériences sur les mêmes microdisques, nous avons démontré son caractère réversible et reproductible. Ce procédé pourrait donc être utilisé pour étudier expérimentalement les modes de galerie de cavités à haut facteur de qualité, comme les microtores [211], ou de cavités plus complexes, comme les microcylindres asymétriques [232], [233]. Enfin, en déposant des nanocristaux émettant à différentes longueurs d'onde, nous avons souligné l'intérêt d'utiliser ce type d'émetteurs pour obtenir une description précise des modes de galerie sur une large gamme spectrale. En conclusion, le procédé de fonctionnalisation par les nanocristaux est un outil très intéressant pour sonder les modes de galerie de diverses cavités par sa simplicité, son efficacité et sa réversibilité.

Cette étude ouvre la voie à divers axes de recherches. En effet, en ajustant la concentration de la solution contenant les nanocristaux, il est possible d'atteindre le régime d'un unique nanocristal dans une microcavité optique. Ceci pourrait mener à diverses études intéressantes concernant les effets d'électrodynamique quantique des cavités sur un unique émetteur. Dans ce contexte, la réversibilité de notre procédé permet des cycles répétés de dépôt/redissolution afin d'optimiser la position de l'émetteur dans la cavité. Au contraire, pour des concentrations plus élevées en nanocristaux, il devrait être possible de réaliser des microlasers pompés optiquement, intégrés sur silicium.

Ces futurs développements nécessitent une optimisation du couplage entre les émetteurs et le champ électromagnétique de la cavité, par exemple en plaçant les nanocristaux au centre de la cavité optique, pour obtenir un meilleur recouvrement spatial entre le mode fondamental et le milieu de gain. Des efforts ont été faits dans ce sens, en augmentant par exemple l'épaisseur de la couche de PMMA ou en élaborant des microdisques entièrement faits de polymère, comme le PMMA. Pour l'instant nous n'avons pas abouti à de meilleurs résultats, mais les procédés de fabrication sont en cours d'amélioration.



# Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a couvert un éventail très large d'activités : caractérisations optiques, mise au point de deux montages expérimentaux (mesure du rendement quantique et étude de nano-objets uniques), approche des effets de matrice et démonstration du couplage à des cavités optiques.

Les techniques classiques de spectrométrie d'absorption et de photoluminescence nous permettaient déjà d'accéder de façon systématique à des paramètres tels que la taille moyenne des nanocristaux et leur dispersion en taille. Grâce à un montage dédié, sur lequel nous avons déposé un brevet, il est à présent possible de déterminer de façon rapide, précise et reproductible, le rendement quantique de fluorescence en solution des échantillons en sortie de synthèse. Les mesures de routine de ces trois paramètres clés (taille, dispersion, rendement) nous ont permis d'étudier de façon plus systématique les propriétés optiques des nanocristaux et donc d'améliorer les conditions de synthèse afin d'obtenir des nanocristaux optimisés. Ces mesures nous ont aussi permis de montrer l'avantage des systèmes *double coquille* CdSe(ZnSe/ZnS) sur les systèmes *simple coquille* CdSe(ZnSe) ou CdSe(ZnS). En effet, cette approche originale dans le domaine des nanocristaux, qui consiste à utiliser une fine couche de ZnSe comme adaptateur de paramètre de maille entre le cœur CdSe et le milieu confinant ZnS, donne une augmentation notable du rendement quantique tout en préservant les autres propriétés optiques (taille et dispersion). Par ailleurs, nous avons montré qu'il était possible de fonctionnaliser la surface des nanocristaux par divers types de ligands sans modifier considérablement leurs propriétés optiques, les rendant à la fois compatibles avec le milieu aqueux et pouvant interagir de façon spécifique avec des molécules biologiques. En ce qui concerne les applications liées au photovoltaïque, l'observation d'une très forte diminution de la fluorescence sur les nanocristaux fonctionnalisés par des ligands compatibles avec des polymères utilisés dans ce domaine peut être l'indice d'une séparation efficace des porteurs de charges, ce qui est recherché.

Après avoir étudié des ensembles de nanocristaux en solution, il nous est apparu essentiel de caractériser, au niveau de la particule unique, les propriétés optiques des nanocristaux synthétisés, entre autres, au CEA. Le montage expérimental mis en place à cet effet a d'abord été validé sur des nanocristaux étudiés par d'autres laboratoires, en retrouvant les résultats de la littérature sur le clignotement (loi de puissance, troncatures . . .) et le dégrouperment de photons. Divers types de nanocristaux, dont ceux synthétisés au CEA ont été ensuite caractérisés à l'aide de ce montage. En particulier, nous avons vu que le clignotement des nanocristaux dépendait de la nature des particules : CdSe(ZnSe) ou CdSe(ZnS), et de la méthode de fabrication : nanocristaux commerciaux ou fabriqués au laboratoire. Dans ce même ordre d'idées, nous avons observé un dégrouperment de photons complet pour les échantillons fabriqués en laboratoire et, non-complet pour les nanocristaux commerciaux. Cette différence, expliquée par l'intervention plus ou moins efficace de l'effet Auger, a été mise en évidence grâce à une modification du diagramme de rayonnement des nanocristaux

commerciaux, par leur introduction dans une demi-cavité à miroir métallique (or).

Dans le but de comprendre les mécanismes qui rentrent en jeu dans le phénomène de clignotement, nous avons tenté de modifier la statistique des durées d'émission et d'extinction de la fluorescence, en plaçant les nanocristaux dans un environnement légèrement conducteur. Pour cela, nous avons sélectionné des polymères conjugués qui semblaient être adaptés aux nanocristaux (solubilisation, alignement des bandes d'énergie, propriétés optiques ...). Si nous avons observé qu'une matrice constituée de poly(aniline) diluée dans du PMMA a une influence sur la luminescence des nanocristaux, nous n'avons pas pu faire de mesures quantitatives sur ces systèmes, essentiellement à cause d'un manque d'information sur la matrice elle-même (répartition de la poly(aniline) dans le PMMA, par exemple).

Enfin, nous avons étudié l'effet de microcavités optiques sur l'émission d'un ensemble de nanocristaux. Pour cela, nous avons fonctionnalisé des microdisques de silice avec des nanocristaux, et recouvert l'ensemble de PMMA. Un couplage efficace entre nanocristaux et modes de galerie a été obtenu, nous permettant de caractériser ces modes et de mesurer des facteurs de qualité supérieurs à 9000 (limités par la résolution de notre dispositif de mesure). Nous avons par ailleurs, montré le caractère reproductible et réversible de notre procédé de fonctionnalisation. Ce procédé, combiné aux propriétés optiques des nanocristaux, nous permet de sonder facilement, sur une large gamme de longueurs d'onde les modes de galerie, par exemple de cavités à haut facteur de qualité.

Concernant l'activité synthèse et caractérisation, les systèmes double coquille sont en cours d'optimisation et devraient aboutir dans les prochains mois à des systèmes possédant un rendement quantique de fluorescence élevé ainsi qu'une bonne résistance au photoblanchiment. Des études de leurs propriétés optiques à l'échelle de la particule unique (temps de déclin de la photoluminescence, phénomène de clignotement ...) sont par ailleurs prévues à court terme, puisque nous disposons des moyens expérimentaux pour faire ces mesures. En ce qui concerne les applications liées à la biologie, il serait intéressant pour l'imagerie *in-vivo* d'obtenir des nanocristaux émettant dans le proche infra-rouge (700 à 900 nm). En effet, pour exciter des nanocristaux et collecter leur fluorescence à travers plusieurs millimètres de tissus biologiques, il est nécessaire de limiter au maximum la diffusion de la lumière par ces tissus, ce qui est possible dans cette gamme de longueurs d'onde. Pour cela, des nanocristaux CdTe(CdSe) peuvent par exemple être synthétisés. Cette activité a déjà débuté au sein du laboratoire, cependant ces nanocristaux étant de type II [234] (les électrons sont confinés dans le cœur et les trous dans les coquille), leur rendement quantique est pour l'instant très faible (de l'ordre du pour-cent).

Une autre voie de recherche explorée au laboratoire est de trouver une alternative à l'utilisation du cadmium pour l'imagerie *in-vivo*, ce dernier étant toxique pour le vivant. Malgré le fait qu'il ait été démontré que les nanocristaux cœur(coquille) recouverts de ligands appropriés ne présentent pas de toxicité aiguë pour les cellules vivantes, une éventuelle dégradation de ces particules dans le temps peut poser un problème [67], [235]. Une alternative est d'utiliser, soit des nanocristaux ZnSe, leur fluorescence étant cependant limitée dans le bleu [236], [237], soit des nanocristaux InP, déjà développés par ailleurs [238] et qui pourraient constituer une alternative intéressante puisque leur gamme d'émission est proche de celle des nanocristaux de CdSe. Concernant les applications pour le photovoltaïque, des mesures résolues en temps sur des nanocristaux fonctionnalisés par les ligands décrits au chapitre 2 sont en cours et devraient permettre de mieux comprendre les mécanismes de transfert de charges dans ces systèmes.

En ce qui concerne l'aspect plus fondamental de la physique des nanocristaux, mieux cerner les paramètres dont dépend l'efficacité de l'effet Auger, processus qui intervient par exemple sur le dégroupement de photons, permettrait d'avancer dans la compréhension de la structure fine de la transition fondamentale. Dans ce contexte, des mesures de dégroupement de photons sur des nanocristaux synthétisés au CEA permettraient d'avoir un autre élément de comparaison. Concernant le clignotement, d'autres mesures sur des ensembles de particules sont nécessaires. En particulier, il serait possible de confirmer l'hypothèse avancée concernant l'influence de la puissance d'excitation sur l'exposant de la loi de puissance qui caractérise ce phénomène. A plus long terme, il apparaît essentiel de continuer l'étude de l'influence de l'environnement du nanocristal sur le clignotement. En effet, la nature de l'environnement semble être un des paramètres clés qui gouvernent de ce phénomène. On peut envisager par exemple de déposer les nanocristaux sur un substrat de semiconducteur de gap adapté pour modifier la nature des pièges accessibles aux porteurs de charge.

Enfin, concernant la modification de l'émission spontanée des nanocristaux, deux effets sont à étudier plus en profondeur : les nanocristaux en demi-cavité d'or et les nanocristaux sur des microdisques de silice. En particulier, des mesures de temps de déclin de la photoluminescence sur les nanocristaux en cavité sont nécessaires afin de prouver sans ambiguïté l'effet d'exaltation de l'émission spontanée. L'augmentation d'intensité observée avec le dépôt d'or pourrait être très utile dans des systèmes de détections du type biopuces, pour accroître le rapport signal sur bruit du signal de fluorescence détecté et donc la précision du dispositif. Enfin, les systèmes nanocristaux/microdisques de silice devraient permettre d'aboutir à des études intéressantes sur la physique des boîtes quantiques en cavité (effet laser, interaction d'un seul nanocristal avec un microdisque ...).



# Liste des publications

- J. Bleuse, S. Carayon et E. Delamadeleine, Brevet numéro DD2805 : *Méthode de mesure relative du rendement quantique de fluorescence de colorants en solution*, **B14837/PM** (2004).
- P. Reiss, S. Carayon, J. Bleuse et A. Pron, *Low polydispersity core/shell nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS type : preparation and optical studies*, Synth. Met. **139**, 649 (2003).
- P. Reiss, S. Carayon et J. Bleuse, *Large fluorescence quantum yield and low size dispersion from CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals*, Physica. E **17**, 95 (2003).
- J. Bleuse, S. Carayon et P. Reiss, *Optical properties of core/multishell CdSe/Zn(S,Se) nanocrystals*, Physica. E **21**, 331 (2004).
- N. Charvet, P. Reiss, A. Roget, A. Dupuis, D. Grunwald, S. Carayon, F. Chandezon et T. Livache, *Biotinylated CdSe/ZnSe nanocrystals for specific fluorescent labeling*, J. Mater. Chem. **14**, 2638 (2004).
- P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon et A. Pron, *Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity*, Materials Chemistry and Physics **84**, 10 (2004).
- G. Quemard, P. Reiss, S. Carayon et J. Bleuse, *Synthesis and characterization of nanocrystals in the Zn-Se-O system*, J. of Crystal Growth **275**, 2395 (2005).
- I. C. Robin, R. Andre, A. Balocchi, S. Carayon, S. Moehl, J. M. Gerard et L. Ferlazzo, *Purcell effect for CdSe/ZnSe quantum dots placed into hybrid micropillars*, A paraître dans Appl. Phys. Lett. (2005).
- S. Carayon, J. Gérard, F. Rol, J. Emery, J. Verbert et E. Hadji, *Reversible functionalization of silica microdisks by semiconductor nanocrystals*, Soumis à Appl. Phys. Lett. (2005).



# Bibliographie

- [1] A. P. Alivisatos. *Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals*. J. Phys. Chem. **100**, 13226 (1996).
- [2] J. M. di Meglio. *La matière molle*. Techniques de l'Ingénieur **A 1 195**, 1 (2004).
- [3] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, 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*. J. Phys. Chem. **101**, 9463 (1997).
- [4] X. Peng. *Mechanisms for the shape-control and the shape-evolution of colloidal semiconductor nanocrystals*. Adv. Mater. **15**, 459 (2003).
- [5] M. A. Herman and H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy : Fundamental and Current Status* (2<sup>nd</sup> Edition, Springer-Verlag Berlin, Berlin, 1996).
- [6] X. 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*. J. Am. Chem. Soc. **119**, 7019 (1997).
- [7] C. Kittel. *Quantum theory of solids, Chapter 14* (Wiley, New York, 1987).
- [8] S. Gaponenko. *Optical properties of semiconductor nanocrystals* (Cambridge university press, Cambridge, 1998).
- [9] A. L. Efros and A. L. Efros. Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982).
- [10] G. Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures* (Les Éditions de Physique, Paris, 1988).
- [11] 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*. Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996).
- [12] J. M. Luttinger and W. Kohm. *Motion electrons and holes in perturbed periodic fields*. Phys. Rev. **97**, 869 (1955).
- [13] D. Valerini, A. Cretí, 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*. Phys. Rev. B **71**, 235409 (2005).
- [14] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, and M. G. Bawendi. *Observation of the dark exciton in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **75**, 3728 (1995).
- [15] D. J. Norris and M. G. Bawendi. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **53**, 16338 (1996).
- [16] L. E. Brus. *Electronic wave functions in semiconductor clusters : Experiment and theory*. J. Phys. Chem. **90**, 2555 (1986).

- [17] L. E. Brus. *Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : the size dependence of the lowest excited electronic state*. J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984).
- [18] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, and A. I. Ekimov. *Enhancement of electron-hole exchange interaction in CdSe nanocrystals : A quantum confinement effect*. Phys. Rev. B **53**, 1336 (1996).
- [19] C. A. Leatherdale, W.-K. Woo, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi. *On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots*. J. Phys. Chem. **106**, 7619 (2002).
- [20] H. C. V. de Hulst. *Light scattering by small particules* (Dover, New York, 1981).
- [21] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt. *On/off fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots*. J. Chem. Phys. **115**, 1028 (2001).
- [22] S. V. Gupalov and E. L. Ivchenko. *The fine structure of excitonic levels in CdSe nanocrystals*. Phys. Sol. St. **42**, 2030 (2000).
- [23] N. L. Thomas, E. Herz, O. Schöps, and U. Woggon. *Exciton fine structure in single CdSe nanorods*. Phys. Rev. Lett. **94**, 016803 (2005).
- [24] X. Brokmann. *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2005).
- [25] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis. *Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **90**, 257404 (2003).
- [26] 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*. Appl. Phys. Lett. **82**, 2793 (2003).
- [27] V. I. Klimov and D. W. McBranch. *Femtosecond 1P-to-1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **80**, 4028 (1998).
- [28] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. *Intraband relaxation in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, 2181 (1999).
- [29] S. Xu, A. A. Mikhailovsky, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov. *Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots : Revisiting the phonon bottleneck problem*. Phys. Rev. B **65**, 045319 (2002).
- [30] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. *Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, 13740 (1999).
- [31] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi. *Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots*. Science **290**, 314 (2000).
- [32] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger. *Increased mobility from regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors*. J. Appl. Phys. **93**, 6137 (2003).
- [33] 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**, 1011 (2000).
- [34] A. I. Ekimov, A. L. Efros, and A. A. Onushchenko. *Quantum size effect in semiconductor microcrystals*. Solid State Comm. **56**, 921 (1985).

- [35] C. B. Murray, D. J. Noms, and M. G. Bawendi. *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE ( $E = S, Se, Te$ ) semiconductor nanocrystallites*. J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993).
- [36] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest. *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals*. J. Phys. Chem. **100**, 468 (1996).
- [37] V. K. LaMer and R. H. Dinegar. *Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols*. J. Am. Chem. Soc. **72**, 4847 (1950).
- [38] X. Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos. *Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth : "focusing" of size distributions*. J. Am. Chem. Soc. **120**, 5343 (1998).
- [39] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. *Organisation of matter on different size scales : monodisperse nanocrystals and their superstructures*. Adv. Funct. Mater. **12**, 653 (2002).
- [40] Z. A. Peng and X. Peng. *Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor*. J. Am. Chem. Soc. **123**, 183 (2001).
- [41] L. Qu, Z. A. Peng, and X. Peng. *Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals*. Nano lett. **1**, 333 (2001).
- [42] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. *Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture*. Nano lett. **1**, 207 (2001).
- [43] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron. *Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion*. Nano lett. **2**, 781 (2002).
- [44] L. Qu and X. Peng. *Control of photoluminescence properties of CdSe nanocrystals in growth*. J. Am. Chem. Soc. **124**, 2049 (2002).
- [45] H. Fu and A. Zunger. *InP quantum dots : Electronic structure, surface effects, and the redshifted emission*. Phys. Rev. B **56**, 1496 (1997).
- [46] 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*. Synth. Met. **139**, 649 (2003).
- [47] P. Reiss, S. Carayon, and J. Bleuse. *Large fluorescence quantum yield and low size dispersion from CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals*. Physica. E **17**, 95 (2003).
- [48] L. R. Becerra, C. B. Murray, R. G. Griffin, and M. G. Bawendi. *Investigation of the surface morphology of capped CdSe nanocrystallites by  $^{31}P$  nuclear magnetic resonance*. J. Chem. Phys. **100**, 3297 (1994).
- [49] C. Guenaud, E. Deleporte, A. Filoramo, P. Lelong, C. Delalande, C. Morhain, E. Tournie, and J. P. Faurie. *Study of the band alignment in (Zn,Cd)Se/ZnSe quantum wells by means of photoluminescence excitation spectroscopy*. J. Appl. Phys. **87**, 1863 (2000).
- [50] J. Cibert, R. André, C. Deshayes, G. Feuillet, P. H. Jouneau, L. S. Dang, R. Mallard, A. Nahmani, K. Saminadayar, and S. Tatarenko. *CdTe/ZnTe : Critical thickness and coherent heterostructures*. Superlattices and Microstructures **9**, 271 (1991).
- [51] M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, and M. G. Bawendi. *Synthesis of luminescent thin-film CdSe/ZnSe quantum dot composites using CdSe quantum dots passivated with an overlayer of ZnSe*. Chem. Mater. **8**, 173 (1996).

- [52] H. Nelkowski, H. E. Gumlich, I. Broser, and R. Broser. *Crystal and solid state physics, physics of II-VI and I-VII compounds, Landolt-Bornstein series, Vol. 17b, ZnS : p.64, ZnSe : p.129, CdS : p.170, CdSe : p.206* (O. Madelung, M. Schulz and H. Weiss, Berlin, 1982).
- [53] 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*. J. Appl. Phys. **87**, 1863 (2000).
- [54] J. Bleuse, S. Carayon, and P. Reiss. *Optical properties of core/multishell CdSe/Zn(S,Se) nanocrystals*. Physica. E **21**, 331 (2004).
- [55] R. Bean, K. Zanio, and J. Ziegler. *CdTe/GaAs/Si substrates for HgCdTe photovoltaic detectors*. J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 343 (1989).
- [56] 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*. Appl. Phys. Lett. **72**, 2011 (1998).
- [57] V. I. Kozlovsky, Y. G. Sadofyev, and V. G. Litvinov. *Band alignment in ZnCdTe/ZnTe and ZnCdSe/ZnSe SQW structures grown on GaAs(100) by MBE*. Nanotechnology **11**, 241 (2000).
- [58] W. C. W. Chan and S. Nie. *Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection*. Science **281**, 2016 (1998).
- [59] W. Guo, J. J. Li, Y. A. Wang, and X. Peng. *Conjugation chemistry and bioapplications of semiconductor box nanocrystals prepared via dendrimer bridging*. Chem. Mater. **15**, 3125 (2003).
- [60] W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, and S. Nie. *Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging*. Curr. Op. Biotech. **13**, 40 (2002).
- [61] D. M. Willard, L. L. Carillo, J. Jung, and A. V. Orden. *CdSe-ZnS quantum dots as resonance energy transfer donors in a model protein-protein binding assay*. Nano Lett. **1**, 469 (2001).
- [62] N. Charvet, P. Reiss, A. Roget, A. Dupuis, D. Grunwald, S. Carayon, F. Chandezon, and T. Livache. *Biotinylated CdSe/ZnSe nanocrystals for specific fluorescent labeling*. J. Mater. Chem. **14**, 2638 (2004).
- [63] X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Tang, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, and M. P. Bruchez. *Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots*. Nat. Biotech. **21**, 41 (2003).
- [64] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos. *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels*. Science **281**, 2013 (1998).
- [65] J. O. Winter, T. Y. Liu, B. A. Korgel, and C. E. Schmidt. *Recognition molecule directed interfacing between semiconductor quantum dots and nerve cells*. Adv. Mater. **13**, 1673 (2001).
- [66] M. Dahan, S. Levi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau, and A. Triller. *Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking*. Science **302**, 442 (2003).
- [67] 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**, 1759 (2002).

- [68] A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, and O. Inganäs. *Field-effect mobility of poly(3-hexylthiophene)*. Appl. Phys. Lett. **53**, 195 (1988).
- [69] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos. *Hybrid nanorod-polymer solar cells*. Science **295**, 2425 (2002).
- [70] J. Aldana, Y. A. Wang, and X. Peng. *Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols*. J. Am. Chem. Soc. **123**, 8844 (2001).
- [71] C. Querner, P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron. *Chelating ligands for nanocrystals' surface functionalization*. J. Am. Chem. Soc. **126**, 11574 (2004).
- [72] H. Antoniadis, B. R. Hsieh, M. A. Abkowitz, S. A. Jenekhe, and M. Stolka. *Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(p-phenylene vinylene) interfaces*. Synth. Met. **62**, 265 (1994).
- [73] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger. *Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers*. Synth. Met. **48**, 91 (1992).
- [74] C. Querner, P. Reiss, M. Zagorska, O. Renault, R. Payerne, F. Genoud, P. Rannou, and A. Pron. *Grafting of oligoaniline on CdSe nanocrystals : spectroscopic, electrochemical and spectroelectrochemical properties of the resulting organic/inorganic hybrid*. J. Mater. Chem. **15**, 554 (2005).
- [75] A. V. Baranov, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, T. S. Perova, R. A. Moore, D. V. Talapin, A. L. Rogach, Y. Masumoto, and I. nabiev. *Effect of ZnS shell thickness on the phonon spectra in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **68**, 165306 (2003).
- [76] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J. P. Hermier. *Measurement of the radiative and non-radiative decay rates of single CdSe nanocrystals through controlled modification of their spontaneous emission*. Phys. Rev. Lett. **93**, 107403 (2004).
- [77] J. Bleuse, S. Carayon, and E. Delamadeleine. *Méthode de mesure relative du rendement quantique de fluorescence de colorants en solution*. Brevet **DD2805**, B14837/PM (2004).
- [78] J. N. Demas and G. A. Crosby. *The measurement of photoluminescence quantum yields. A review*. J. Phys. Chem. **75**, 991 (1971).
- [79] I. O. Starobogatov. *Measurement of luminescence quantum yield by a photoacoustic method*. Opt. Spectrosc. **42**, 172 (1977).
- [80] M. D. Galanin, A. A. Kutyonkov, V. N. Smorchkov, Y. P. Timofeev, and Z. A. Chizhikova. *Measurement of photoluminescence quantum yield of dye solutions by the Vavilov and integrating-sphere methods*. Opt. Spectrosc. **53**, 405 (1982).
- [81] M. A. Goryaev. *Quantum yield and luminescence spectra of dyes in the adsorbed state*. Opt. Spectrosc. **51**, 562 (1981).
- [82] A. V. Butenin, B. Y. Kogan, and N. V. Gundobin. *Determination of absolute fluorescence quantum yield of rhodamine 6G solutions by calorimetric method using a tunable dye laser*. Opt. Spectrosc. **47**, 568 (1979).
- [83] B. Gelernt, A. Findeisen, A. Stein, and J. A. Poole. *Absolute measurement of the quantum yield of quinine bisulfate*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **70**, 939 (1974).
- [84] K. S. Hamad, R. Roth, J. Rockenberger, T. van Buuren, and A. P. Alivisatos. *Structural disorder in colloidal InAs and CdSe nanocrystals observed by X-ray absorption near-edge spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **83**, 3474 (1999).

- [85] H. Asami, Y. Abe, T. Ohtsu, I. Kamiya, and M. Hara. *Surface state analysis of photobrightening in CdSe nanocrystals thin films*. J. Phys. Chem. B **107**, 12566 (2003).
- [86] A. Y. Nazzal, X. Wang, L. Qu, W. Yu, Y. Wang, X. Peng, and M. Xiao. *Environmental effects on photoluminescence of highly luminescent CdSe and CdSe/ZnS core/shell nanocrystals in polymer thin films*. J. Phys. Chem. B **108**, 5507 (2004).
- [87] M. Simurda, P. Nemeč, F. Trojaneč, and P. Maly. *Substantial enhancement of photoluminescence in CdSe nanocrystals by femtosecond pulse illumination*. Thin Solid Films **453**, 300 (2004).
- [88] A. Puzder, A. J. Williamson, F. Gygi, and G. Galli. *Self-healing of CdSe nanocrystals : first-principles calculations*. Phys. Rev. Lett. **92**, 217401 (2004).
- [89] 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**, 802 (1996).
- [90] M.-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J. A. Prieto, and L. Samuelson. *Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots*. Phys. Rev. B **59**, 10725 (1999).
- [91] 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*. Phys. Rev. B **63**, 205316 (2001).
- [92] M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston, and S. K. Buratto. *Luminescence of individual porous si chromophores*. Phys. Rev. Lett. **80**, 5405 (1998).
- [93] F. Cichos, J. Martin, and C. von Borczyskowski. *Emission intermittency in silicon nanocrystals*. Phys. Rev. B **70**, 115314 (2004).
- [94] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Brauchle, and T. Basche. *Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl*. Nature **387**, 688 (1997).
- [95] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien, and W. E. Moerner. *On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein*. Nature **388**, 355 (1997).
- [96] H. Htoon, M. J. O'Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. *Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes : Multiplicity of subspecies within single-species nanotube ensembles*. Phys. Rev. Lett. **93**, 27401 (2004).
- [97] D. A. V. Bout, W.-T. Yip, D. Hu, D.-K. Fu, T. M. Swager, and P. F. Barbara. *Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules*. Science **277**, 1074 (1997).
- [98] P. Bak and C. Corral. *Earthquakes as a self organized critical phenomenon*. J. Geophys. Res.-Solid. **94**, 15635 (1989).
- [99] G. M. Zaslavsky. *Chaotic dynamics and the origin of statistical laws*. Physics Today **52**, 39 (1999).
- [100] T. Geisel, J. Nierwetberg, and A. Zacherl. *Accelerated diffusion in josephson junctions and related chaotic systems*. Phys. Rev. Lett. **54**, 616 (1985).
- [101] M. Leadbeater, V. I. Falko, and C. J. Lambert. *Lévy flights in quantum transport in quasiballistic wires*. Phys. Rev. Lett. **81**, 1274 (1998).

- [102] T. D. Krauss and L. E. Brus. *Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **83**, 4840 (1999).
- [103] 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*. Phys. Rev. Lett. **85**, 3301 (2000).
- [104] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi. *Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **89**, 117401 (2002).
- [105] A. Franceschetti and A. Zunger. *Optical transitions in charged CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **62**, 16287 (2000).
- [106] 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*. J. Chem. Phys. **112**, 3117 (2000).
- [107] U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss, and D. S. Chemla. *Evidence for thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals*. J. Chem. Phys. **110**, 1195 (1999).
- [108] R. J. Cook and H. J. Kimble. *Possibility of direct observation of quantum jumps*. Phys. Rev. Lett. **54**, 1023 (1985).
- [109] A. L. Efros and M. Rosen. *Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **78**, 1110 (1997).
- [110] R. Verberk, A. M. V. Oijen, and M. Orrit. *Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. B **66**, 233202 (2002).
- [111] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, and A. Mews. *Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **88**, 137401 (2002).
- [112] F. Bardou, J. P. Bouchaud, A. Aspect, and C. Cohen-Tannoudji. *Lévy statistics and laser cooling : how rare events bring atoms to rest, Chapters 3 and 4* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- [113] I. Chung and M. G. Bawendi. *Relationship between single quantum-dot intermittency and fluorescence intensity decays from collections of dots*. Phys. Rev. B **70**, 165304 (2004).
- [114] P. Lévy. *Théorie de l'addition des variables aléatoires* (Gauthiers-Villars, Paris, 1937-1954).
- [115] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, and M. Dahan. *Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003).
- [116] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique statistique, Chapitre 1* (Hermann, Paris, 1989).
- [117] R. Loudon. *The quantum theory of light, p. 105* (Oxford University Press, Oxford, 1983).
- [118] G. Margolin and E. Barkai. *Aging correlation functions for blinking nanocrystals, and other on-off stochastic processes*. J. Chem. Phys. **121**, 1566 (2004).
- [119] P. Allegrini, G. Aquino, P. Grigolini, L. Palatella, A. Rosa, and B. J. West. *Correlation function and generalized master equation of arbitrary age*. Phys. Rev. E **71**, 66109 (2005).

- [120] G. Messin, J. P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, and M. Dahan. *Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals*. Opt. Lett. **26**, 1891 (2001).
- [121] R. Verberk and M. Orrit. *Photon statistics in the fluorescence of single molecules and nanocrystals : Correlation functions versus distributions of on- and off-times*. J. Chem. Phys. **119**, 2214 (2003).
- [122] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. *Photon antibunching in resonance fluorescence*. Phys. Rev. Lett. **39**, 691 (1977).
- [123] F. Diedrich and H. Walther. *Nonclassical radiation of a single stored ion*. Phys. Rev. Lett. **58**, 203 (1987).
- [124] T. Basche, W. E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon. *Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid*. Phys. Rev. Lett. **69**, 1516 (1992).
- [125] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier. *Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond*. Phys. Rev. B **25**, 1294 (2000).
- [126] P. Michler, A. Imamoglu, A. Kiraz, C. Becher, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, S. K. Buratto, W. V. Schoenfeld, and P. Petroff. *Nonclassical radiation from a single quantum dot*. Phys. Stat. Sol. b **229**, 399 (2002).
- [127] 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**, 968 (2000).
- [128] B. Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, and W. E. Moerner. *Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence*. Chem. Phys. Lett. **329**, 399 (2000).
- [129] A. Beveratos. *Réalisation expérimentale de sources de photons uniques par fluorescence de centres colorés individuels dans le diamant ; application à la cryptographie quantique*. Ph.D. thesis, Université Paris XI (2002).
- [130] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Gotzinger, A. Kornowski, O. Benson, and H. Weller. *CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS core-shell-shell nanocrystals*. J. Phys. Chem. B **108**, 18826 (2004).
- [131] 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*. J. Phys. Chem. B **108**, 143 (2004).
- [132] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, and J. P. Hermier. *Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals*. Appl. Phys. Lett. **85**, 712 (2004).
- [133] C. Liu, J. Erdmann, J. Maj, and A. Macrander. *Thickness determination of metal thin films with spectroscopic ellipsometry for x-ray mirror and multilayer applications*. J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 2741 (1999).
- [134] W. Lukosz and R. E. Kunz. *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. II. Radiation patterns of perpendicular orientated dipoles*. J. Opt. Soc. Am. **67**, 1615 (1977).
- [135] W. Lukosz. *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. III. Radiation patterns with arbitrary orientation*. J. Opt. Soc. Am. **69**, 1495 (1979).

- [136] G. Bourdon, I. Robert, R. Adams, K. Nelep, I. Sagnes, J. M. Moison, and I. Abram. *Room temperature enhancement and inhibition of spontaneous emission in semiconductor microcavities*. J. Vac. Sci. Technol. A **77**, 1345 (1999).
- [137] E. M. Bertin and J.-P. Bouchaud. *Subdiffusion and localization in the one-dimensional trap model*. Phys. Rev. E **67**, 26128 (2003).
- [138] E. Lutz. *Power-law tail distributions and nonergodicity*. Phys. Rev. Lett. **93**, 190602 (2004).
- [139] M. Kuno. *Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. B **67**, 125304 (2003).
- [140] S. Hohng and T. Ha. *Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions*. J. Am. Chem. Soc. **126**, 1324 (2004).
- [141] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid. *Electrical conductivity in doped polyacetylene*. Phys. Rev. Lett. **39**, 1098 (1977).
- [142] A. J. Heeger. *Semiconducting and metallic polymers : the fourth generation of polymeric materials*. Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2591 (2001).
- [143] A. G. MacDiarmid. *Synthetic metals : a novel role for organic polymers*. Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2581 (2001).
- [144] H. Shirakawa. *The discovery of polyacetylene film : the dawning of an era of conducting polymers*. Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2574 (2001).
- [145] J. R. Reynolds and A. J. Epstein. *Icsm 2000 : over twenty-five years of synthetic metals*. Adv. Mater. **12**, 1565 (2000).
- [146] N. Hall. *Bringing inorganic chemistry to life*. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **7**, 803 (2003).
- [147] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier. *Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polithiophene, polyselenophene and polytellurophene*. Synth. Met. **96**, 177 (1998).
- [148] A. J. Heeger. *Semiconducting and metallic polymers : the fourth generation of polymeric materials*. Synth. Met. **125**, 23 (2002).
- [149] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, and J. A. Goitia. *Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes*. J. Appl. Phys. **79**, 2745 (1996).
- [150] A. G. Manoj and K. S. Narayan. *Photovoltaic properties of polymer p-n junctions made with P3OT/BBL bilayers*. Opt. Mater. **21**, 417 (2002).
- [151] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. Hal, and R. A. J. Janssen. *Efficient methanol[70]fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells*. Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 3371 (2003).
- [152] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, and A. J. Heeger. *New developments in the photonic applications of conjugated polymers*. Acc. Chem. Res. **30**, 430 (1997).
- [153] M. D. McGehee and A. J. Heeger. *Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers*. Adv. Mater. **12**, 1655 (2000).
- [154] P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam, and O. Haas. *Electrochemically active polymers for rechargeable batteries*. Chem. Rev. **97**, 207 (1997).

- [155] Y. Kudoh, K. Akami, and Y. Matsuya. *Solid electrolytic capacitor with highly stable conducting polymer as a counter electrode*. Synth. Met. **102**, 973 (1999).
- [156] S. Karg, J. C. Scott, J. R. Salem, and M. Angelopoulos. *Increased brightness and lifetime of polymer light-emitting diodes with polyaniline anodes*. Synth. Met. **80**, 111 (1996).
- [157] M. P. de Jong, L. J. van Ijzendoorn, and M. J. A. de Voigt. *Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes*. Appl. Phys. Lett. **77**, 2255 (2000).
- [158] M. Angelopoulos. *Conducting polymers in microelectronics*. IBM J. Res. and Dev. **45**, 57 (2001).
- [159] W. K. Lu, R. L. Elsenbaumer, and B. Wessling. *Corrosion protection of mild steel by coatings containing polyaniline*. Synth. Met. **71**, 2163 (1995).
- [160] J. Joo and A. J. Epstein. *Electromagnetic radiation shielding by intrinsically conducting polymers*. Appl. Phys. Lett. **65**, 2278 (1994).
- [161] L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybright, and J. R. Reynolds. *Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives*. Adv. Mater. **15**, 855 (2003).
- [162] E. Pringsheim, D. Zimin, and O. S. Wolfbeis. *Fluorescent beads coated with polyaniline : A novel nanomaterial for optical sensing of pH*. Adv. Mater. **13**, 819 (2001).
- [163] C. Querner, P. Reiss, S. Sadki, M. Zagorskac, and A. Pron. *Size and ligand effects on the electrochemical and spectroelectrochemical responses of cdse nanocrystals*. Phys. Chem. **17**, 3204 (2005).
- [164] R. H. Friend and N. C. Greenham. *Handbook of organic conducting polymers, 2nd edition, p. 823-837* (T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer and J. R. Reynolds, 1998).
- [165] S. T. Kim, D. Hwang, X. C. li, J. Grüner, R. H. Friend, A. B. Holmes, and H. K. Shim. *Efficient green electroluminescent diodes based on poly(2-dimethyloctylsilyl-1,4-phenylenevinylene)*. Adv. Mater. **8**, 979 (1996).
- [166] E. Kucur, J. Riegler, G. A. Urban, and T. Nann. *Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltametry*. J. Chem. Phys. **119**, 2333 (2003).
- [167] E. Kucur, J. Riegler, G. Urban, and T. Nann. *Charge transfert efficiency in hybrid bulk heterojunction composites*. J. Chem. Phys. **121**, 1074 (2004).
- [168] K. Kaeriyama. *Handbook of organic conductive molecules and polymers, Vol. 2, Chapter 7* (H. S. Nalwa, 1997).
- [169] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, and R. Oboodi. *Processible and environmentally stable conducting polymers*. Synth. Met. **15**, 169 (1986).
- [170] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend. *Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers*. Science **280**, 1741 (1998).
- [171] P. Barta, F. Cacialli, R. H. Friend, and M. Zagorska. *Efficient photo and electroluminescence of regioregular poly(alkylthiophene)s*. J. Appl. Phys. **84**, 6279 (1998).
- [172] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw. *Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers*. Nature **401**, 685 (1999).

- [173] C. A. Sandstedt, R. D. Rieke, and C. J. Eckhardt. *Solid-state and solvatochromic spectra of a highly regular polythiophene*. Chem. Mater. **7**, 1057 (1995).
- [174] R. D. McCullough. *The chemistry of conducting polythiophenes*. Adv. Mater. **10**, 93 (1998).
- [175] N. A. Anderson, E. Hao, X. Ai, G. Hastings, and T. Lian. *Ultrafast and long-lived photoinduced charge separation in MEH-PPV/nanoporous semiconductor thin film composites*. Chem. Phys. Lett. **347**, 304 (2001).
- [176] B. Sun, S. Westenhoff, A. S. Dhoot, C. Silva, and N. C. Greenham. *Physical chemistry of interfaces and nanomaterials III, Proceedings of SPIE vol. 5513, Charge transfert and recombination at conjugated polymer/semiconductor nanoparticle interfaces, p76-85* (G. V. Hartland and X. Y. Zhu, Bellingham, 2004).
- [177] T. Kobayashi, T. Wada, H. Kunugita, and K. Ema. *Time-resolved photoluminescence measurement on polythiophene derivative*. Riken Review **49**, 47 (2002).
- [178] C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger. *An emulsion pathway to electrically conductive polyaniline-polystyrene composites*. Synth. Met. **53**, 293 (1993).
- [179] A. J. Green and A. E. Woodhead. *Aniline-black and allied compounds*. J. Chem. Soc. **97**, 2338 (1910).
- [180] D. M. Mohilner, R. N. Adams, and W. J. Argersinger. *Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode*. J. Am. Chem. Soc. **84**, 3618 (1962).
- [181] R. D. Surville, M. Jozefowicz, L. T. YU, J. Perichon, and R. Buvet. *Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors*. Electrochim. Acta. **13**, 1451 (1968).
- [182] A. G. MacDiarmid, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, and W. Wu. *Electrochemical characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous electrolytes*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **121**, 187 (1985).
- [183] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, and W. Huang. *Polyaniline : protonic acid doping to the metallic regime*. Synth. Met. **125**, 309 (1985).
- [184] E. M. Genies, A. Syed, and C. Tsintavis. *Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium. Redox and kinetic properties*. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **121**, 181 (1985).
- [185] Y. Cao, J. Qiu, and P. Smith. *Effect of solvents and co-solvents on the processibility of polyaniline : I. Solubility and conductivity studies*. Synth. Met. **69**, 187 (1995).
- [186] O. T. Ikkala, L. O. Pietila, P. J. Passiniemi, T. Vikkia, H. Osterholm, L. Ahjopalo, and J. E. Osterholm. *Processible polyaniline complexes due to molecular recognition : supramolecular structures based on hydrogen bonding and phenyl stacking*. Synth. Met. **84**, 55 (1997).
- [187] A. Fizazi, J. Moulton, K. Pakbaz, S. D. D. V. Rughooputh, P. Smith, and A. J. Heeger. *Percolation on a self-assembled network : decoration of polyethylene gels with conducting polymer*. Phys. Rev. Lett. **64**, 2180 (1990).
- [188] Y. Y. Suzuki, A. J. Heeger, and P. Pincus. *Percolation of conducting polymers on a gel*. Macromolecules **23**, 4730 (1990).
- [189] J. Planes, A. Wolter, Y. Cheguettine, A. Pron, F. Genoud, and M. Nechtschein. *Transport properties of polyaniline-cellulose-acetate blends*. Phys. Rev. B **58**, 7774 (1998).

- [190] M. Reghu, C. O. Yoon, C. Y. Yang, D. Moses, P. Smith, and A. J. Heeger. *Transport in polyaniline networks near the percolation threshold*. Phys. Rev. B **50**, 13931 (1994).
- [191] J. Planes, A. Wolter, Y. Cheguettine, A. Pron, F. Genoud, and M. Nechtschein. *Atomic force microscopy phase imaging of conductive polymer blends with ultralow percolation threshold*. Appl. Phys. Lett. **75**, 1395 (1999).
- [192] J. Planes, F. Houze, P. Chretien, and O. Schneegans. *Conducting probe atomic force microscopy applied to organic conducting blends*. Appl. Phys. Lett. **79**, 2993 (2001).
- [193] J. Planes and A. François. *Percolation scaling, inhomogeneity, and defects in polyaniline blends : a 1/f noise diagnosis*. Phys. Rev. B **70**, 184203 (2004).
- [194] P. M. Beadle, Y. F. Nicolau, E. Banka, P. Rannou, and D. Djurado. *Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures*. Synth. Met. **95**, 29 (1998).
- [195] J. P. Bonnet. *Synthèse et mise en œuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I (2004).
- [196] A. Issac, C. von Borczyskowski, and F. Cichos. *Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media*. Phys. Rev. B **71**, 161302 (2005).
- [197] E. M. Purcell. *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*. Phys. Rev. **69**, 681 (1946).
- [198] H. B. G. Casimir and D. Polder. *The influence of retardation on the London-Van Der Waals forces*. Phys. Rev. **73**, 360 (1948).
- [199] S. Haroche and D. Kleppner. *Cavity quantum electrodynamics*. Physics Today **42**, 24 (1989).
- [200] J. Y. Marzin, J. M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier, and G. Bastard. *Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs*. Phys. Rev. B **73**, 716 (1994).
- [201] J. M. Gerard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. *Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity*. Phys. Rev. Lett. **81**, 1110 (1998).
- [202] B. Gayral, J.-M. Gerard, B. Sermage, Lemaytre, and C. Dupuis. *Time-resolved probing of the purcell effect for InAs quantum boxes in GaAs microdisks*. Appl. Phys. Lett. **78**, 2828 (2001).
- [203] A. Kiraz, P. Michler, C. Becher, B. Gayral, A. Imamoglu, L. Zang, E. Hu, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. *Cavity-quantum electrodynamics using a single InAs quantum dot in a microdisk structure*. Appl. Phys. Lett. **78**, 3932 (2001).
- [204] J. Vuckovic, D. Fattal, C. Santori, G. S. Solomon, and Y. Yamamoto. *Enhanced single-photon emission from a quantum dot in a micropost microcavity*. Appl. Phys. Lett. **82**, 3596 (2003).
- [205] E. Moreau, I. Robert, J. M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg. *Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities*. Appl. Phys. Lett. **79**, 2865 (2001).
- [206] J. P. Reithmaier, G. Sek, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, T. L. Reinecke, and A. Forchel. *Strong coupling in a single quantum dot-semiconductor microcavity system*. Nature **432**, 197 (2004).

- [207] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe. *Vacuum rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity*. Nature **432**, 200 (2004).
- [208] E. Peter, P. Senellart, D. Martrou, A. Lemaître, J. Hours, J. M. Gérard, and J. Bloch. *Exciton photon strong-coupling regime for a single quantum dot in a microcavity*. Phys. Rev. Lett. **95**, 067401 (2005).
- [209] D. W. Vernooy, V. S. Ilchenko, H. M. E. W. Streed, and H. J. Kimble. *High-Q measurements of fused-silica microspheres in the near infrared*. Opt. Lett. **23**, 247 (1998).
- [210] T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, D. K. Armani, and K. J. Vahala. *Fabrication and coupling to planar high-Q silica disk microcavities*. Appl. Phys. Lett. **83**, 797 (2003).
- [211] D. K. Armani, T. J. Kippenberg, S. M. Spillane, and K. J. Vahala. *Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip*. Nature **421**, 925 (2003).
- [212] A. Polman, B. Min, J. Kalkman, T. J. Kippenberg, and K. J. Vahala. *Ultralow-threshold erbium-implanted toroidal microlaser on silicon*. Appl. Phys. Lett. **84**, 1037 (2004).
- [213] V. Sandoghdar, F. Treussart, J. Hare, V. Lefèvre-Seguin, J.-M. Raimond, and S. Haroche. *Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser*. Phys. Rev. A **54**, 1777 (1996).
- [214] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. *Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **77**, 3873 (1996).
- [215] M. V. Artemyev and U. Woggon. *Quantum dots in photonic dots*. Appl. Phys. Lett. **76**, 1353 (2000).
- [216] X. Fan, P. Palinginis, S. Lacey, H. Wang, and M. C. Lonergan. *Coupling semiconductor nanocrystals to a fused-silica microsphere : a quantum-dot microcavity with extremely high Q factors*. Opt. Lett. **25**, 1600 (2000).
- [217] M. V. Artemyev, U. Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, and W. Langbein. *Light trapped in a photonic dot : Microspheres act as a cavity for quantum dot emission*. Nano Lett. **1**, 309 (2001).
- [218] P. T. Snee, Y. Chan, D. G. Nocera, and M. G. Bawendi. *Whispering-gallery-mode lasing from a semiconductor nanocrystal/microsphere resonator composite*. Adv. Mater. **17**, 1131 (2005).
- [219] J. Verbert, F. Mazen, T. Charvolin, E. Picard, V. Calvo, P. Noe, J.-M. Gerard, and E. Hadji. *Efficient coupling of Er-doped silicon-rich oxide to microdisk whispering gallery modes*. Appl. Phys. Lett. **86**, 111117 (2005).
- [220] A. Ashkin and J. M. Dziedzic. *Observation of optical resonances of dielectric spheres by light scattering*. Appl. Opt. **20**, 1803 (1981).
- [221] H.-M. Tzeng, K. F. Wall, M. B. Long, and R. K. Chang. *Laser emission from individual droplets at wavelengths corresponding to morphology-dependent resonances*. Opt. Lett. **9**, 499 (1984).
- [222] A. J. Campillo, J. D. Eversole, and H. B. Lin. *Cavity quantum electrodynamic enhancement of stimulated emission in microdroplets*. Phys. Rev. Lett. **67**, 437 (1991).
- [223] V. B. Braginsky, M. L. Gorodetsky, and V. S. Ilchenko. *Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes*. Phys. Lett. A **137**, 393 (1989).

- [224] S. Steiner. *Microsphères de silice et boîtes quantiques InAs/GaAs : Réalisation d'un microlaser à faible seuil*. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2003).
- [225] Y. Xu, R. K. Lee, and A. Yariv. *Finite-difference time-domain analysis of spontaneous emission in a microdisk cavity*. Phys. Rev. A **61**, 33808 (2000).
- [226] S. L. McCall, A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. J. Pearton, and R. A. Logan. *Whispering-gallery mode microdisk lasers*. Appl. Phys. Lett. **60**, 289 (1992).
- [227] T. D. Lee, P. H. Cheng, J. S. Pan, R. S. Tsai, Y. Lai, and K. Tai. *Far-field emission narrowing effect of microdisk lasers*. Appl. Phys. Lett. **72**, 2223 (1998).
- [228] B. Gayral. *Controlling spontaneous emission dynamics in semiconductor microcavities* (EDP Sciences, Paris, 2001).
- [229] X. Fan, M. C. Lonergan, Y. Zhang, and H. Wang. *Enhanced spontaneous emission from semiconductor nanocrystals embedded in whispering gallery optical microcavities*. Phys. Rev. B **64**, 115310 (2001).
- [230] Y. Chan, J. S. Steckel, P. T. Snee, J.-M. Caruge, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera, and M. G. Bawendi. *Blue semiconductor nanocrystal laser*. Appl. Phys. Lett. **86**, 73102 (2005).
- [231] C. Cornet, C. Labbé, H. Folliot, N. Bertru, O. Dehaese, J. Even, A. L. Corre, C. Paranthoen, C. Platz, and S. Loualiche. *Quantitative investigations of optical absorption in InAs/InP (311)B quantum dots emitting at 1.55  $\mu$ m wavelength*. Appl. Phys. Lett. **85**, 5685 (2004).
- [232] A. F. J. Levi, R. E. Slusher, S. L. McCall, J. L. Glass, S. J. Pearton, and R. A. Logan. *Directional light coupling from microdisk lasers*. Appl. Phys. Lett. **62**, 561 (1993).
- [233] C. Gmachl, F. Capasso, E. E. Narimanov, J. U. Nockel, A. D. Stone, J. Faist, D. L. Sivco, and A. Y. Cho. *High-power directional emission from microlasers with chaotic resonators*. Science **280**, 1556 (1998).
- [234] S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, and M. Bawendi. *Type-II quantum dots : CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures*. J. Am. Chem. Soc. **125**, 11466–11467 (2003).
- [235] A. M. Derfus, W. C. W. Chan, and S. N. Bhatia. *Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots*. Nano Lett. **4**, 11–18 (2004).
- [236] P. Reiss, G. Quemarda, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon, and A. Pron. *Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity*. Mat. Chem. and Phys. **84**, 10–13 (2004).
- [237] P. Reiss, G. Quemarda, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon, and A. Pron. *Synthesis and characterization of nanocrystals in the Zn–Se–O system*. J. Cryst. Growth **275**, e2395–e2402 (2005).
- [238] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, and J. R. Heath. *Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals*. J. Phys. Chem. **100**, 7212 (1996).