



HAL
open science

Opto-électronique de boîtes et puits quantiques colloïdaux - Application au photo-transport

Adrien Robin

► **To cite this version:**

Adrien Robin. Opto-électronique de boîtes et puits quantiques colloïdaux - Application au photo-transport. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066490 . tel-01512629

HAL Id: tel-01512629

<https://theses.hal.science/tel-01512629v1>

Submitted on 24 Apr 2017

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique

École doctorale : « Physique et Chimie des Matériaux »

réalisée

Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux

présentée par

Adrien ROBIN

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Opto-électronique de boîtes et puits quantiques colloïdaux -
Application au photo-transport**

soutenue le 4 novembre 2016

devant le jury composé de :

M.	Bernhard URBASZEK	Rapporteur
M.	Vincent DERYCKE	Rapporteur
M.	Stéphane BERCIAUD	Examinateur
M.	Philippe BOIS	Examinateur
Mme.	Nadine WITKOWSKI	Examinatrice
M.	Emmanuel LHUILLIER	Invité
M.	Benoit DUBERTRET	Directeur de thèse

« *Expliquer un fait c'est l'unir à un autre.* »
Jorge-Luis Borges, *Fictions*

Table des matières

Table des matières	iii
Notations & abréviations	vii
Remerciements	ix
Introduction	1
I Contexte & état de l'art	5
I.1 Semi-conducteurs à basse dimension & confinement quantique	6
I.1.1 Confinement quantique & propriétés optiques fondamentales . . .	6
I.1.2 Réalisations	7
I.2 Nanocristaux colloïdaux	9
I.2.1 Synthèse & propriétés optiques	9
I.2.2 Applications envisageables	15
I.3 Transport dans des films de nanocristaux	16
I.3.1 Le problème du transport dans les réseaux de nanocristaux . . .	16
I.3.2 Photodétection	22
II Transport dans les réseaux 2D colloïdaux	25
II.1 Photoconduction	26
II.1.1 Introduction	26
II.1.2 Influence de la chimie de surface	30
II.1.3 Dynamique	35
II.1.4 Estimation du photogain	36
II.1.5 Stratégies possibles d'amélioration du photogain	36
II.2 Phototransistor	36
II.2.1 Quels sont les porteurs impliqués en photodétection ?	36
II.2.2 Passivation des pièges & Ajustement des performances en photodétection	38
II.3 S'affranchir du transport par sauts tunnel : nanotranchées	41
II.3.1 Évaporation sous angle : une technologie robuste	41
II.3.2 Photodétection	43
II.4 Conclusion & Enjeux futurs	45

III Hybrides graphène - nanoplaquettes	47
III.1 Contexte	48
III.1.1 Découpler la photogénération du transport	48
III.1.2 Graphène : un semi-métal relativiste	49
III.1.3 Hybrides graphène-nanocristaux : état de l'art	54
III.1.4 Le problème du couplage : énergie de liaison excitonique	57
III.1.5 Hybrides graphène - nanoplaquettes de CdSe : un système modèle	58
III.2 Réalisation de l'hybride : définition des canaux de graphène	59
III.2.1 Enjeu : un couplage efficace, donc un procédé de fabrication des canaux de graphène propre	59
III.2.2 Comment diminuer les résidus de résine à la surface du graphène?	61
III.3 Mise en évidence d'un transfert de charge	68
III.3.1 Stratégie expérimentale	68
III.3.2 Propriétés de transport du graphène	70
III.3.3 Graphène fonctionnalisé par des nanoplaquettes : phototransistor	72
III.4 Contrôle du transfert de charge	80
III.4.1 Taux de transfert de charge & Théorie de Marcus	80
III.4.2 Diminuer l'énergie de liaison excitonique au moyen d'hétéro- structures	82
III.4.3 Mises en évidence du contrôle du transfert de charge	84
III.5 Performances & bruit	86
III.5.1 Figures de mérites primaires	86
III.5.2 Ubiquité du bruit en $1/f$ dans les films de nanocristaux et gra- phène : origine	87
III.5.3 Impact de la fonctionnalisation du graphène sur le bruit	89
III.6 Conclusion & Enjeux futurs	96
III.6.1 Dynamique	97
III.6.2 Infrarouge	97
IV Nanocristaux colloïdaux pour l'infrarouge	99
IV.1 Photodétection dans l'infrarouge : contexte	100
IV.1.1 Enjeux applicatifs	100
IV.1.2 Technologies actuelles	103
IV.1.3 Nanocristaux pour l'infrarouge : état de l'art	106
IV.2 Propriétés de transport	109
IV.2.1 Photoréponse & courant d'obscurité	109
IV.2.2 Dépendance en température : énergie d'activation thermique . . .	112
IV.3 Dopage : origine & contrôle	116
IV.3.1 Dopage par réduction avec l'eau	116
IV.3.2 Influence de la chimie de surface	117
IV.3.3 Mécanisme de contrôle du dopage	119
IV.4 Vers l'application en photodétection	122
IV.4.1 Choix du couple taille/chimie de surface	122
IV.4.2 Photodétecteur sur substrat PET flexible	122
IV.5 Conclusion & Enjeux futurs	125
IV.5.1 Stabilité	126

IV.5.2 Dynamique	126
Conclusion	127
A Matériel & Méthodes	131
A.1 Synthèses	132
A.1.1 Précurseurs	132
A.1.2 Nanocristaux sphériques	133
A.1.3 Nanoplaquettes	134
A.1.4 Graphène épitaxié	135
A.2 Fabrication d'électrodes	136
A.2.1 Électrodes mono- et inter-digitées métalliques sur substrat solide	136
A.2.2 Électrodes mono- et inter-digitées d'ITO sur PET	136
A.2.3 Nanotranchées	136
A.2.4 Canaux de graphène	137
A.3 Caractérisations	139
A.3.1 Absorption Infrarouge	140
A.3.2 Mesures de transport	140
A.4 Annexes	140
A.4.1 Hybrides Graphène - Nanoplaquettes	140
A.4.2 Réponse spectrale	140
Table des figures	143
Liste des tableaux	147
Bibliographie	149

Notations & abréviations

Constantes physiques & unités

Symbole	Valeur	Description
e	$\approx 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$	Charge élémentaire
c	$= 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1}$	Vitesse de la lumière
h	$\approx 6,62 \times 10^{-34} \text{ J s} \approx 4,14 \times 10^{-15} \text{ eV}$	Constante de Planck
\hbar	$\approx 1,05 \times 10^{-34} \text{ J s} \approx 6,58 \times 10^{-16} \text{ eV}$	Constante de Planck réduite $\frac{h}{2\pi}$
k_B	$\approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \approx 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
m_0	$\approx 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$	Masse de l'électron dans le vide
ϵ_0	$\approx 8,85 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$	Permittivité du vide
Jones	$\text{cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$	Délectivité spécifique

Notations

Symbole	Description
T	Température
E_F	Énergie de Fermi
V_{DS}	Tension <i>Drain-Source</i> aux bornes d'un échantillon (ou <i>canal</i>)
I_{DS}	Courant <i>Drain-Source</i> circulant dans un échantillon (ou <i>canal</i>)
P_{Opt}	Puissance optique en W d'un rayonnement incident
E_{Opt}	Irradiance lumineuse en W cm^{-2} $E_{Opt} = \frac{P_{Opt}}{\text{Surface optique}}$
I_{Phot}	Courant photonique $I_{Phot} = I_{DS, P_{Opt}} - I_{DS, \text{Noir}}$ sous un éclairage donné
R	Photoréponse $R = \frac{I_{Phot}}{P_{Opt}}$
λ	Longueur d'onde
σ	Nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$

Abréviations

Abréviation	Signification
NPL	nanoplaquette
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
CdS	sulfure de cadmium
CdSe	séléniure de cadmium
CdTe	tellure de cadmium
HgS	sulfure de mercure
HgSe	séléniure de mercure
HgTe	tellure de mercure
SiC	carbure de silicium
DDT	dodécane-thiol
EDT	éthane-dithiol
NMFA	N-méthylformamide
UV	ultraviolet
IR	infrarouge

Remerciements

Cher lecteur,

Je tiens d'abord à remercier mes deux rapporteurs, BERNHARD URBASZEK et VINCENT DERYCKE, qui ont très gentiment accepté de lire attentivement mon manuscrit. Naturellement, je remercie également les examinateurs STÉPHANE BERCLAUD et PHILIPPE BOIS ainsi que la présidente NADINE WITKOWSKI. J'aimerais remercier le JURY dans son ensemble pour sa lecture attentive de mes travaux, et pour la qualité des échanges que nous avons eus lors de ma soutenance. Un grand merci !

Je remercie BENOIT DUBERTRET, pour la chance que tu m'as donnée une première fois en stage de Master 2, puis en thèse grâce à Nexdot (Solarwell pour les nostalgiques). Tu m'as toujours accordé une grande confiance, tant sur le plan scientifique que sur tout le reste.

Pour les mêmes raisons, je souhaiterais remercier MAURICE GUILLOU, Président de Nexdot, ainsi que JACQUES LEWINER.

Merci aussi à RICARDO LOBO, directeur du LPEM, pour ton aide très précieuse pour débloquer des soucis administratifs et pour tes blagues !

EMMANUEL LHUILLIER, j'ai eu beaucoup de chance de t'avoir comme encadrant. C'est vrai qu'au tout début, c'était difficile. Mais je crois qu'on a bien appris à se connaître, et je peux dire que si j'ai beaucoup aimé ces trois années de thèse, c'est en grande partie grâce à toi. Tu m'as fourni une immense aide, qu'il est bien sûr impossible de détailler ici. Outre ta formidable solidité scientifique et bibliographique, tes idées avisées, je retiendrai par exemple la rédaction d'articles et de ce manuscrit, rendue si fluide grâce à tes retours rapides et complets ! CLÉMENT LIVACHE et BERTILLE MARTINEZ, je compte sur vous pour étoffer cette liste.

J'ai passé trois belles années au LPEM, et l'ambiance incroyable du labo y est pour beaucoup. C'est tellement appréciable, une telle entente entre permanents, doctorants et postdocs, chimistes, physiciens et biologistes (oui oui) ! Clairement, les débriefing du vendredi soir après-midi vont me manquer.

J'aimerais remercier tous les anciens du labo et de Nexdot qui ont façonné l'ambiance incroyable du labo, et qui nous l'ont transmise. Commençons par les anciens doctorants, merci à MICKAËL TESSIER grâce à qui tout le monde connaît la salle du microtime au labo, ARJEN DIJKSMAN (désolé, je n'ai pas réussi à faire vivre le compte Twitter du groupe...), CÉCILE BOUET, première doctorante Nexdot, GARY SITBON avec qui je partage le goût des climats et breuvages du Nord, SILVIA PEDETTI (postdoc au Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, la classe !), BOTAO JI que je n'ai jamais tenté d'affronter au baby-foot, SOPHIE BOUCCARA (wesh !) et MICHEL NASILOWSKI (profite-bien de Boston !). Merci aux postdocs et ATER, merci

EMERSON GIOVANELLI pour tes bons mots qui nous ont bien manqués, PIERNICOLA SPINICELLI, ZHENHUA SUN (too bad that we weren't able to work together on graphene...), LAURA TRAPIELLA, CÉLINE ROSTICHER (c'était super MRS à Phoenix!) et MARIANA TASSO. Merci aussi à PATRICK HEASE, ton inusable flegme s'explique sans doute par tes origines britanniques! Je remercie également les anciens de Nexdot, HADRIEN HEUCLIN, BRICE NADAL, STÉPHANIE DEVILLE-FOILLARD, CHLOÉ GRAZON, BENOIT MAHLER, MARTIN GUILLOU, LOUISE BONNEMAY, BAPTISTE ODIN, et salue l'équipe actuelle, WILFRIED SOLO OJO et MICHELE D'AMICO. Merci enfin au Directeur Général PHILIPPE GOUNINE.

À présent, je souhaiterais saluer tous les doctorants que j'ai côtoyés pendant ces trois belles années. Merci AUDE BUFFARD de m'avoir supporté en stage et pendant la première année de thèse. À l'évidence, avec ANUSUYA BANERJEE, vous avez été les plus courageuses d'entre nous. Merci FATIMA DEMBELE, tes piques, les débats que nous avons eus et même ton incorrigible franglais me manquent déjà. Thank you YE JIANG, good luck with your next registration at the university! Merci EVA IZQUIERDO, on a vraiment pu parler de tout dans ce bureau! Un salut à ALEXIS KUNTZMANN (ne te laisse pas faire) et DJAMILA KECHKECHE (ne te laisse pas faire!). Bon courage à tous les nouveaux doctorants, MANON DEBAYLE, MARION DUFOUR, ainsi que les deux nouveaux thésards en (photo-)transport, BERTILLE MARTINEZ et CLÉMENT LIVACHE (ça a été un grand plaisir de travailler ensemble pendant ton stage)! Je voudrais aussi saluer les doctorants, postdocs et ATER de l'étage des *physiciens* (je ne m'y ferai jamais), MATHILDE SCHOENAUER-SEBAG, DAVID SANTOS-COTTIN, WILLEM RISCHAU et RÉMI FEDERICCI.

Merci au professeur, NICOLAS LEQUEUX pour les coups de mains divers et variés, et pour m'avoir proposé d'enseigner pour les TPs à l'ESPCI, merci à THOMAS PONS pour tes conseils et ton humour, toujours à point nommé. Merci aussi à SANDRINE ITHURRIA-LHUILLIER pour l'aide que tu m'as fournie en synthèse et toutes les petites astuces qui vont avec, sans oublier tes solides avis culinaires (je dois t'avouer que je ne sais toujours pas comment couper certaines géométries exotiques de fromages). Merci à ALEXANDRA FRAGOLA, VINCENT LORIETTE et LIONEL AIGOUY pour le matériel d'optique que vous m'avez si gentiment prêté. Merci ARMEL DESCAMPS-MANDINE pour ton aide en cryogénie et au MEB (désolé), merci LUDOVIC OLANIER pour les coups de mains à l'atelier! Un grand merci également à XIANGZHEN XU pour le TEM, c'est si précieux d'avoir quelqu'un comme toi.

J'aimerais remercier HERVÉ AUBIN pour tout un tas de choses. D'abord, merci pour le programme LabView de mesures en transport, à la fois aisé d'utilisation, souple et pratique. En plus, il est possible de rajouter n'importe quel instrument de contrôle ou de mesure! Si un jour, tu t'ennuies de la science, tu pourrais te lancer dans la commercialisation de ce logiciel. Merci aussi pour l'aide en instrumentation et toutes les discussions!

Pour terminer cette série au LPEM, j'aimerais remercier FRANCIS CASSAGNE, inlassable collecteur d'adresses IP, ainsi que JOSIANE RACINE, SOPHIE DEMONCHAUX et MARIE-CLAUDE THÈME pour leur aide sans faille pour ce qui relève des démarches administratives et des commandes.

Au cours de ces trois années, j'ai travaillé dans trois salles blanches différentes, j'aimerais donc remercier les personnes qui m'ont épaulé, pour tous les problèmes de

techno débloqués, merci à JOSÉ PALOMO et MICKAËL ROSTICHER pour la salle blanche de l'ENS Ulm, merci à ALI MADURI et HAKIM AREZKI du LPN (enfin, C2N je veux dire), et merci à STÉPHANE SUFFIT de la salle blanche de l'Université Paris 7.

J'aimerais adresser des remerciements tout particuliers à ABDELKARIM OUEGHI, qui m'a fait découvrir ce matériau extraordinaire qu'est le graphène. Merci enfin pour l'invitation à la conférence Nano-TN que tu as organisée à Hammamet en Tunisie. Quelle réussite! J'espère que les prochaines éditions pourront à nouveau se faire là-bas.

À présent, cette liste de remerciements touche à sa fin. J'ai une pensée pour tous mes amis que j'ai côtoyés pendant ces dernières années. LOU, cela fait plus de 20 ans que l'on se connaît, et pourtant les chemins ne nous ont pas séparés. On a même réussi à finir tous les deux en thèse! NIKI, CYRILLE, nous nous sommes tous les trois rencontrés quand nous découvriions la science, au collègue. Voilà où ça nous a menés! (CYRILLE, c'est bête, à trois jours près, tu gagnais le pari!) J'aimerais aussi remercier les amis du COGE, nous avons partagés tant de beaux moments! Merci à MARINE et THOMAS, VÉRONIQUE et JÉRÉMIE, MARIE et ÉRIC, SOPHIE et MATHIEU, CÉCILE et MAXIME, RIANA ainsi que BÉNÉDICTE. J'aimerais aussi remercier FLORENCE, *alias la Fillotte* pour tous ces moments passés tant à PC qu'au COGE. Merci enfin aux fidèles 128 de la Grande Joie du mercredi midi, on se rend compte que, finalement, toutes les thèses se ressemblent.

Merci aussi à la cagnotte parlementaire, qui a permis au TGV d'arriver jusqu'à Épinal, et même plus loin encore. Un immense merci évidemment à la SNCF pour la qualité du service, les trains modernes avec prises de courant décoratives, sans oublier le site *voyages-sncf.com*, sans doute la plate-forme la plus fiable qu'il est possible de concevoir. J'ai une pensée personnelle pour tous ces contrôleurs, dont la principale mission est de contenir l'enthousiasme débordant des voyageurs vantant la flexibilité et la fiabilité du service.

J'aimerais remercier mes PARENTS, naturellement, sans vous, sans votre aide et vos intuitions, je ne serais pas arrivé jusque-là. Je souhaite aussi bon courage et bonne chance à ma sœur ALINE pour ta thèse qui commence juste quand celle-ci s'achève. Profites-en bien! Merci aussi à mon oncle ANDRÉ, ton aide à été très précieuse à quelques jours de la soutenance.

Je ne pourrais enfin pas terminer sans remercier ma chère SUZANNE. Merci d'avoir toujours été présente à mes côtés, d'avoir rendu ces trois années si faciles, malgré les deux ans de séparation géographique! Merci pour ta patience et d'avoir supporté tous ces allers-retours en train. Ça y est, l'effort a payé, à nous deux la vie dans l'Est!

Introduction

En 1951, 80 ans à peine après la découverte de la photoconductivité dans le sélénium[1], Albert Rose propose une compréhension synthétique et générale de la photoconductivité, c'est-à-dire de l'association de l'effet photoélectrique au transport de charges[2]. Ce faisant, il met en évidence la richesse de ce phénomène, en passant d'une description où l'électron excité est simplement collecté à l'électrode, à une compréhension des rôles respectifs des électrons et des trous, et comment les différents types de pièges peuvent augmenter ou diminuer la magnitude et le temps de photoréponse. Ces travaux ont servi de socle pour la conception à façon de photodétecteurs à base de semi-conducteurs massifs, essentiellement à partir de matériaux de la colonne IV tels que le silicium ou le germanium, ou encore de cristaux II-VI comme CdSe ou ZnO.

Au milieu des années 1970, Leo Esaki conçoit la première hétérostructure quantique à base de semi-conducteurs. Un champ immense de possibilités s'ouvre alors. Il devient en effet possible de régler les propriétés optiques et de transport d'un dispositif par confinement quantique, en réglant la taille d'une ou plusieurs dimensions confinées. Il est également possible de séparer spatialement les électrons des trous, tout comme on peut construire des barrières tunnels pour un type de porteurs, ou les deux, ou encore construire des super-réseaux à l'échelle mésoscopique. Il s'ensuit ainsi deux décennies où la réalisation de dispositifs hétérostructurés est essentiellement limitée par les possibilités de croissance par épitaxie. Enfin, au début des années 90, Chris Murray réalise la première synthèse chimique par voie colloïdale de nanocristaux semi-conducteurs[3], permettant d'obtenir des nanocristaux identiques en suspension. Si les premières applications se sont concentrées sur les propriétés de fluorescence, il s'est construit en l'espace de vingt ans une grande communauté de chercheurs travaillant sur le transport dans des réseaux de tels nanocristaux. Mon travail s'inscrit ainsi dans cette thématique, au sein d'un groupe spécialisé dans la synthèse des nanocristaux et leurs nombreuses applications, de la conversion spectrale aux dispositifs électroniques, en passant par la biochimie.

L'objectif des travaux d'A. Rose était de comprendre la photoconductivité afin d'améliorer les performances des tubes de caméra pour la télévision. On pourrait avoir l'impression qu'aujourd'hui, tout a déjà été fait dans le domaine du visible. Mais c'est oublier que les capteurs grand public actuels sont limités à moins de 60 dB de dynamique (10 bits/pixel), alors que l'œil est sensible sur plus de 80 dB. Par ailleurs, l'intégration des photodétecteurs dans de nouvelles applications est limitée par le substrat de silicium, opaque et indéformable. Quant à la détection UV ou dans l'infrarouge thermique, elles ne sont pas accessibles aux usages civils. Pourtant, la détection efficace

de flammes pour la prévention d'incendies nécessite à la fois un capteur infrarouge et un détecteur d'UV. Ou encore, la disponibilité de caméras thermiques à bas coût est une condition à l'essor de l'automobile automatique. Face à ces attentes, la start-up Nexdot qui a financé mes travaux souhaite développer des technologies de rupture à base de nanocristaux colloïdaux, en s'appuyant sur son important savoir-faire en matière de synthèse de nanomatériaux. L'objectif affiché est par exemple de réaliser des photodétecteurs à bas coût et sur substrats flexibles, dans le visible ou dans l'infrarouge.

À la lumière de ce contexte, on peut comprendre la motivation générale de mon travail. Partant de nanocristaux développés par Nexdot, tels que les nanoplaquettes de CdSe ou les nanocristaux dopés de HgSe, je me suis efforcé d'en comprendre les propriétés de transport, et plus spécifiquement de photodétection. Mon travail a ensuite consisté à proposer et tester des solutions afin de surmonter les verrous scientifiques mis en évidence. Au cours de ma thèse, j'ai également collaboré avec Abdelkarim Ouerghi, au C2N (Marcoussis/Palaiseau) pour la réalisation d'hybrides graphène - nanocristaux.

Organisation du manuscrit

J'ai divisé ce manuscrit en quatre grandes parties, que je présente ci-après.

Le PREMIER CHAPITRE est consacré à la présentation des systèmes que j'utilise par la suite, ainsi que les notions associées. J'introduis d'abord les propriétés des semi-conducteurs à basse dimension, et comment il est possible réaliser un tel confinement quantique. Je détaille ensuite la classe de matériaux qui nous intéresse ici, à savoir les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux. Dans l'optique d'une application en optoélectronique, je conclus sur les propriétés fondamentales du transport dans des réseaux de tels objets.

Dans le DEUXIÈME CHAPITRE, j'étudie le transport dans des films de nanoplaquettes colloïdales de CdSe. Après avoir caractérisé les propriétés de transport et de photodétection de tels systèmes, j'explore deux stratégies visant à surmonter les limitations mises en évidence. La première consiste à passer les pièges des porteurs photogénérés au moyen d'un phototransistor électrolytique. Dans un deuxième temps, j'utiliserai des électrodes séparées par quelques dizaines de nanomètres, formant ainsi une nanotranchée, afin de contacter directement chaque nanoplaquette.

Le TROISIÈME CHAPITRE est consacré à une stratégie tout 2D hybridant des nanoplaquettes pour leurs propriétés optiques avec du graphène pour ses propriétés de transport. Après un bref état de l'art sur cette stratégie visant à contourner les faibles mobilités inhérentes aux films de nanocristaux, je détaille la fabrication de tels hybrides, en proposant des solutions pour surmonter les difficultés rencontrées. Je montre alors que cette voie permet aux électrons photogénérés par les nanocristaux d'être collectés dans le graphène et d'en moduler sa densité de porteurs. Puisque le transfert de charge entre ces deux éléments est limité par l'énergie de liaison excitonique du semi-conducteur bidimensionnel, j'exploite ensuite la possibilité de faire croître des hétérostructures à l'échelle du nanocristal pour réduire l'amplitude de cette interaction coulombienne. Pour finir, je quantifie l'impact sur le bruit électrique de la fonctionnalisation du graphène par des nanocristaux.

Dans le QUATRIÈME CHAPITRE, je m'intéresse aux nanocristaux de HgSe, naturellement dopés n, en envisageant leur utilisation pour la photodétection dans l'infrarouge moyen (3–12 μm). J'établis d'abord l'état de l'art de la photodétection dans l'infrarouge, en particulier concernant l'utilisation de nanocristaux, voie qui commence tout juste à être explorée. Je mets ensuite en évidence que les performances en photodétection de films de nanocristaux de HgSe sont dominées par le fort courant d'obscurité résultant du dopage. J'expose alors un mécanisme expliquant l'origine du dopage et la possibilité de le contrôler au moyen de la chimie de surface. Enfin, nous tirons parti de la compréhension acquise pour concevoir un photodétecteur dans le proche infrarouge sur un substrat flexible.

Chapitre I

Contexte & état de l'art

I.1	Semi-conducteurs à basse dimension & confinement quantique	6
I.2	Nanocristaux colloïdaux	9
I.3	Transport dans des films de nanocristaux	16

I.1 Semi-conducteurs à basse dimension & confinement quantique

Mon travail repose sur une grande classe de matériaux, les nanocristaux colloïdaux semi-conducteurs. L'originalité de ce système réside dans le fait que les propriétés optiques de telles suspensions sont contrôlées par la taille des nanocristaux. Dans ce chapitre, je présenterai les propriétés fondamentales de ces objets, et en expliquerai la synthèse. J'exposerai alors les principales applications envisageables, pour me concentrer ensuite sur les propriétés optoélectroniques. Je terminerai enfin en présentant les principaux enjeux du transport dans des réseaux (films) de nanocristaux, point de départ de mes travaux.

I.1.1 Confinement quantique & propriétés optiques fondamentales

On parle de confinement quantique lorsque une dimension d'un cristal au moins est inférieure à une taille caractéristique a_0 , le *rayon de Bohr*. Si l'on illumine un semi-conducteur par un rayonnement d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite, il se crée des *excitons*, autrement dit des paires électron-trou liées par une interaction coulombienne. La taille de cet exciton est alors ce que l'on appelle le rayon de Bohr. Autrement dit, il définit la distance moyenne entre l'électron et le trou photogénérés. L'expression analytique de a_0 est donnée par le modèle de Bohr, sous réserve que la taille du cristal soit grande devant le paramètre de maille :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{m_0m^*e^2}$$

Cette quantité s'exprime en fonction de la constante diélectrique relative du matériau ϵ_r et de la masse réduite $m^* = \frac{1}{\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}}$, m_e et m_h étant respectivement la masse réduite de l'électron et celle du trou. Par exemple, dans le cas du séléniure de cadmium CdSe, le rayon de Bohr vaut $a_0 = 5,6 \text{ nm}$ [4].

À présent, si une dimension du cristal est réduite sous le rayon de Bohr, les excitons sont confinés. Le système est alors équivalent à un puits quantique (confinement dans une dimension), ou un fil quantique (confinement dans deux dimensions), ou bien un point quantique (ou *quantum dot*, confinement dans les trois dimensions). La figure I.1 présente schématiquement un diagramme énergétique d'un puits quantique d'épaisseur a , et les conséquences sur la structure de bande d'un semi-conducteur. Tout se passe comme si les vecteurs d'onde d'amplitude inférieure à $\frac{\pi}{a}$ étaient interdits, restreignant alors la structure de bande aux valeurs $|\vec{k}| > \frac{\pi}{a}$. La conséquence principale de ce confinement est que la bande d'énergie interdite E_G voit sa valeur augmenter. Ainsi, le confinement quantique a une influence directe sur les propriétés optiques du matériau : plus celui-ci est confiné, plus l'énergie de bord de bande est élevée. C'est l'intérêt majeur des semi-conducteurs à basse dimension.

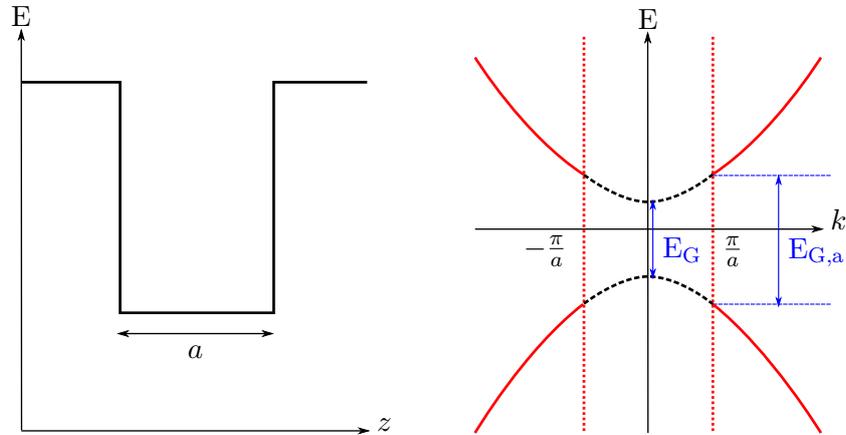


FIGURE I.1 – Représentation du confinement quantique (gauche) sur la structure électronique (droite) d’un semi-conducteur pour un puits de taille a .

I.1.2 Réalisations

Actuellement, il existe deux grandes voies d’obtention de nanocristaux : par épitaxie sur un substrat soigneusement choisi, ou par synthèse inorganique dans un solvant.

a Puits, fils et boîtes quantiques épitaxiés

La première réalisation de confinement quantique a été effectuée par Esaki au milieu des années 1970, dans le cadre de ses travaux pionniers sur l’effet tunnel[5]. Cette stratégie consiste à faire croître une couche de semi-conducteur intercalée dans un matériau d’énergie de bande interdite plus grande (hétérostructure de type-II, voir figure I.2). La croissance doit s’effectuer de manière épitaxiée, c’est-à-dire en respectant la continuité du réseau cristallin entre les matériaux. Ceux-ci doivent donc avoir un paramètre de maille le plus proche possible. De cette façon, l’épaisseur des couches déposées sont contrôlées à la monocouche atomique près.

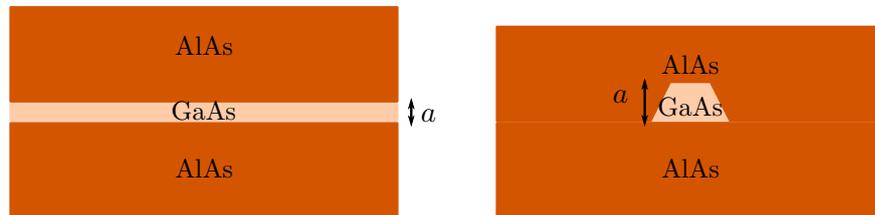


FIGURE I.2 – Coupe schématique d’un puits quantique (gauche) et d’une boîte quantique (droite) de GaAs intercalés entre deux couches de AlAs.

Les premiers puits quantiques ont été formés à partir d’une couche de GaAs intercalée entre deux barrières faites de couches de AlAs (voir partie gauche de la figure I.2)[6]. Puis, avec l’amélioration des techniques d’épitaxie par jet moléculaire et

de dépôt chimique en phase vapeur, l'alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ est utilisé pour former la barrière[7]. L'utilisation d'un alliage binaire permet de choisir le paramètre de maille, tout en ajustant l'énergie de bande interdite entre celle de l'arsénure de gallium GaAs et de l'arsénure d'aluminium AlAs.

Plus généralement, la réalisation de structures confinées par épitaxie est largement dominée par les matériaux III-V, avec aussi le phosphure d'aluminium GaP, le phosphure d'indium InP ou les composés à base d'antimoine Sb[7].

b Nanocristaux colloïdaux

La première réalisation de nanocristaux fluorescents à été effectuée par Ekimov en 1981, en faisant croître des cristallites de sulfure de cadmium CdS et chlorure de cuivre CuCl dans une matrice de verre soumise à un gradient de température[8]. Ainsi, les cristallites possèdent une taille dépendant de leur position dans la matrice de verre, et fluorescent à une énergie d'autant plus grande que leur taille est petite, suivant les prédictions effectuées par Efros & Efros et Brus quelques années plus tôt[9][10].

Ces travaux dans des matrices solides ont été les précurseurs des synthèses de nanocristaux sous forme de suspension colloïdale par voie chimique. La première synthèse donnant des nanocristaux de taille contrôlée a été effectuée par Murray, Norris et Bawendi en 1993 sur des semi-conducteurs II-VI de CdX (X=S,Se,Te)[3].

Ces matériaux, aussi appelés *quantum dots*, ont pour beaucoup la propriété de fluorescer. Ainsi, on est en mesure de contrôler la longueur d'onde d'émission de fluorescence en ajustant simplement la taille des nanocristaux, comme le montre la photographie de la figure I.3a. La taille est quant à elle largement déterminée par la température et la durée de réaction.



FIGURE I.3 – (a) Suspensions colloïdales de nanocristaux de CdSe de différentes tailles illuminées par une lampe à ultraviolets (© Nexdot) ; (b) schéma d'un nanocristal colloïdal de CdSe entouré de ses ligands assurant la stabilité colloïdale.

Le caractère colloïdal de tels matériaux leur confère un certain nombre d'avantages et de défauts par rapport aux structures épitaxiées. Contrairement à ces dernières, les nanocristaux colloïdaux peuvent être synthétisés en grande quantité, à moindre coût, et à partir d'une vaste classe de matériaux différents. En revanche, leur surface est recouverte de ligands organiques longs afin d'assurer la stabilité colloïdale (schéma I.3b). Nous verrons dans la suite de ce chapitre quelles peuvent en être les conséquences.

I.2 Nanocristaux colloïdaux

Dans cette section, je vais brièvement décrire la voie de synthèse générale pour obtenir des nanocristaux colloïdaux. Après avoir donné un aperçu des types d'objets que l'on peut obtenir, j'exposerai les applications principales de ces semi-conducteurs.

I.2.1 Synthèse & propriétés optiques

a Matériaux colloïdaux inorganiques

Le schéma général de la synthèse colloïdale est présenté à la figure I.4a[11]. La synthèse a lieu sous atmosphère inerte (argon) à haute température dans un solvant apolaire, par exemple entre 200 °C et 300 °C pour les nanocristaux de CdSe. Les précurseurs sont généralement sous forme de poudre métallique (sélénium par exemple) ou de sels (acétate ou myristate de cadmium, ou de mercure). Ils sont injectés soit au début de la synthèse (méthode *one-pot*), soit l'un après l'autre, ou bien en injection continue au cours de la synthèse. Des surfactants sont également ajoutés afin d'assurer la stabilité colloïdale, et éventuellement contrôler la morphologie des nanocristaux. Le mélange de précurseurs est alors dégazé pour éliminer l'eau, le dioxygène, ainsi que les gaz résultants d'une éventuelle conversion de précurseurs.

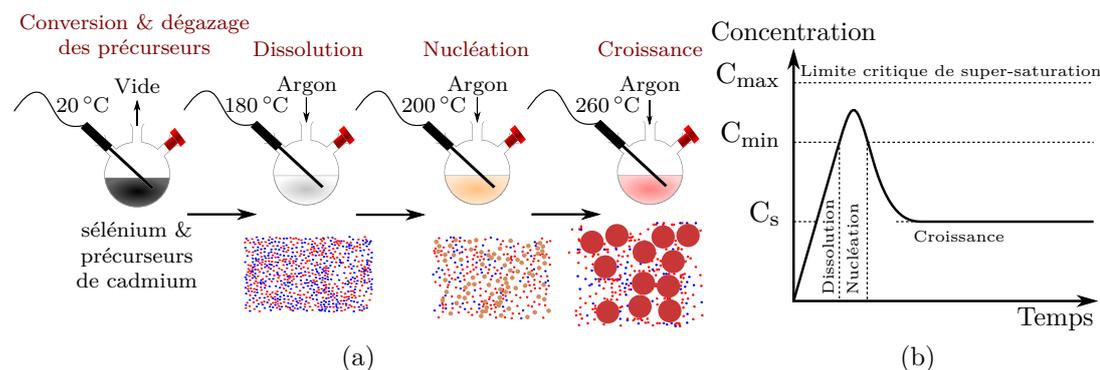


FIGURE I.4 – (a) Mécanisme de la synthèse de nanocristaux colloïdaux (ici de CdSe par une méthode *One-Pot*) selon (b) le schéma de La Mer. Les précurseurs sont mélangés avec le solvant et dégazés. Une rampe de température est lancée sous atmosphère d'argon. On observe alors les trois phases de dissolution des précurseurs, de nucléation et de croissance des nanocristaux.

La réaction proprement dite est alors initiée par une rampe en température contrôlée. Le mécanisme de croissance cristalline peut être décrit par le schéma de La Mer[12]. Les précurseurs se dissolvent, augmentant la concentration C en atomes. Ceux-ci nucléent à partir d'une concentration C_{\min} . Les atomes étant consommés par la cristallisation, la concentration passe par un maximum puis diminue. Lorsque $C < C_{\min}$, les précurseurs réagissent avec les nucléi : c'est l'étape de croissance. La concentration C est alors limitée par la concentration de saturation C_s . Lors de cette phase, la température est maintenue constante afin de contrôler la vitesse de croissance des nanocristaux. La taille de ceux-ci est alors fonction du temps de réaction et de la température.

Lorsque l'on souhaite arrêter la synthèse, le mélange est refroidi et une solution de ligands organiques longs comme l'acide oléique ou le dodécane-thiol (DDT) est injectée. Ceux-ci permettent d'assurer la stabilité colloïdale et de stopper la croissance. Les nanocristaux obtenus sont alors lavés en les précipitant par centrifugation à l'aide d'un non-solvant comme l'éthanol, puis en les redispersant à nouveau dans un solvant apolaire tel que l'hexane ou le toluène. Cette étape de lavage est en général répétée plusieurs fois.

La spectroscopie d'absorbance et de fluorescence permettent de caractériser les propriétés optiques d'une suspension colloïdale de nanocristaux. La première est une mesure fiable et rapide permettant de reconnaître un matériau connu, on observant le nombre, l'énergie et l'intensité relative des pics excitoniques associés aux différentes transitions électroniques. Cette technique permet donc de contrôler la synthèse, et de vérifier que les populations secondaires ont bien été éliminées après lavage. La largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence permet quant à elle d'estimer la monodispersité de la synthèse.

La figure I.5 présente les spectres d'absorbance et de fluorescence d'une suspension de nanocristaux de CdSe. En absorbance, on observe trois pics excitoniques bien marqués, dont le premier donne la longueur d'onde correspondant à l'énergie de bande interdite, soit 527 nm. Par rapport à cette valeur en absorbance, le pic de fluorescence est décalé vers le rouge de 13 nm. Ce décalage de *Stokes* provient du couplage de la recombinaison radiative avec les phonons acoustiques[13].

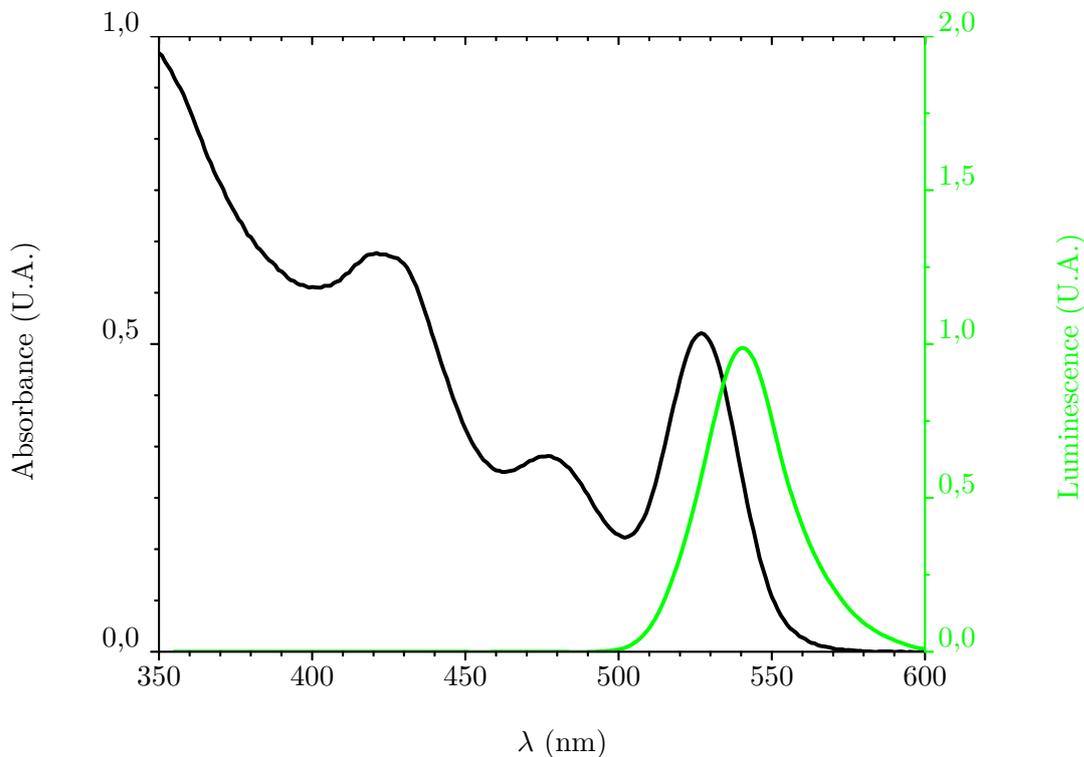


FIGURE I.5 – Spectres d'absorbance (noir) et de fluorescence (vert) d'une suspension de nanocristaux de CdSe.

Afin de mesurer la taille, de quantifier la polydispersité et de déterminer la morphologie des cristaux, on utilise la microscopie par transmission électronique (MET). Elle permet également de s'assurer de la mono-cristallinité en travaillant en haute résolution (METHR). Enfin, la diffraction par rayon X sur film permet de confirmer la structure cristallographique du matériau, et dans une moindre mesure de donner une valeur moyenne de leur taille.

b Une vaste bibliothèque de matériaux, de formes et de tailles

Vingt ans après la première synthèse de nanocristaux de CdX (X=S,Se,Te) en 1993[3], nous avons à disposition une vaste bibliothèque de matériaux différents par leur composition, taille, forme et éventuelle hétérostructuration[14][15].

Si les matériaux de type II-VI (ZnX, CdX, HgX) occupent une grande partie des publications, les nanocristaux à base de plomb ont également connu un développement important motivé par l'application en photovoltaïque. Leur faible énergie de bande interdite, similaire à celle du silicium, en fait des matériaux attractifs pour l'électronique. Citons également les cristaux à base III-V comme InP (pour l'émission dans le visible) et CuInX₂ (dans le proche infrarouge). Ces matériaux sont moins toxiques que les II-VI, puisqu'ils ne contiennent pas de métaux lourds. Ce sont donc de bons candidats pour de l'imagerie *in-vivo*. Enfin, ils respectent la directive ROHS de l'Union Européenne bannissant les métaux lourds des produits grand public.

La figure I.6 donne des exemples de différents matériaux, morphologies et nanostructures. Par exemple, avec un seul matériau tel que le PbS, on peut produire des nanocubes (figure I.6b) et des nanofeuillets (figure I.6c). Dans le cas des nanofils, tout en maintenant leur diamètre et donc le confinement quantique constant, la longueur peut être ajustée (figures I.6g et I.6h). Il est également possible de faire croître des hétérostructures à l'échelle du nanocrystal, tels les cœur/coque, afin de faire de l'ingénierie de structure électronique (figure I.6e). Enfin, il est possible de fonctionnaliser des nanocristaux, par exemple des nanoplaquettes de CdSe, par d'autres nanocristaux plus petits tels que des billes d'or (figure I.6f). A l'inverse, il est également possible de faire croître des nanocristaux de CdSe non plus directement en suspension, mais sur des feuilletts micrométriques d'oxyde de graphène réduit (figure I.6i).

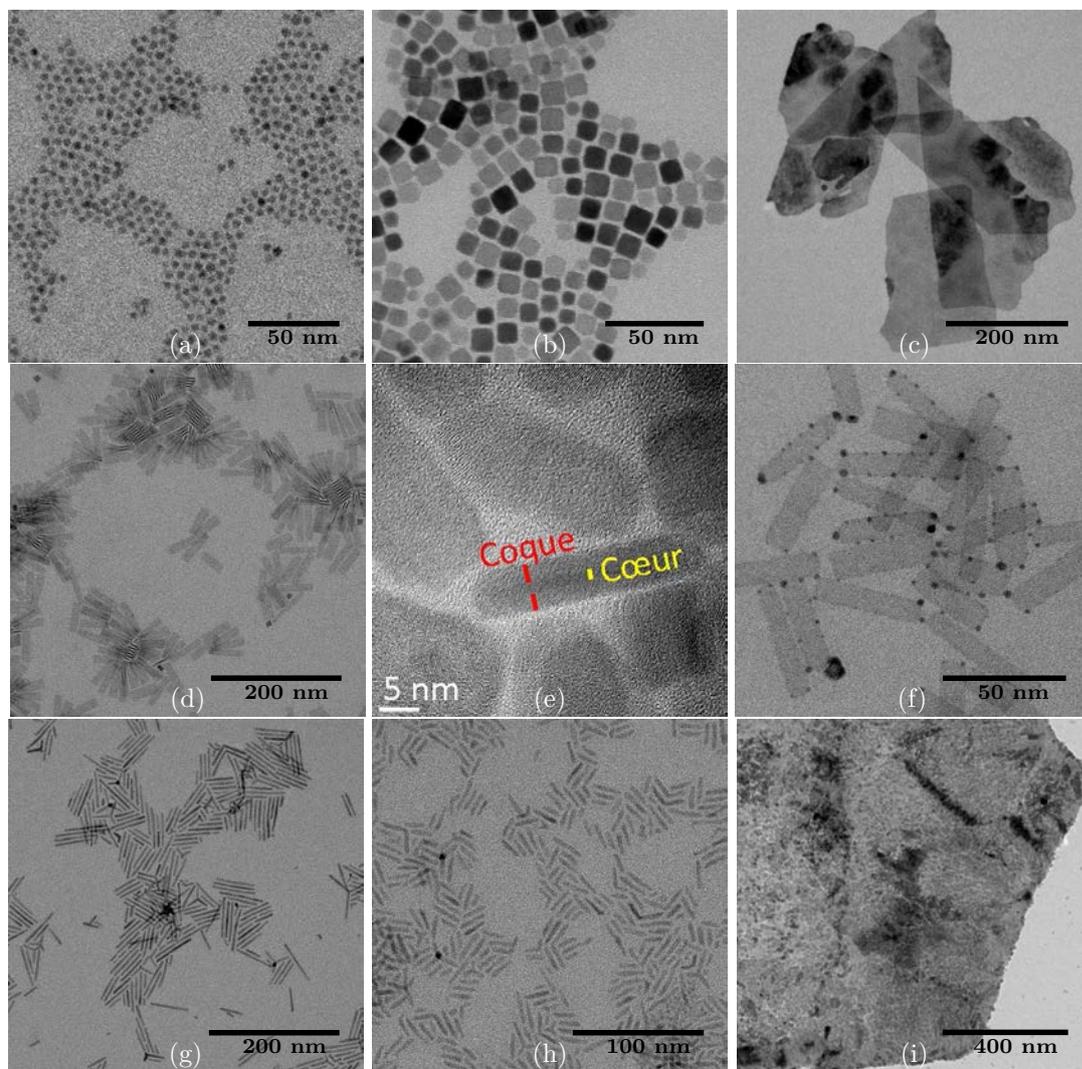


FIGURE I.6 – Images par Microscopie à Transmission Électronique (MET ou *TEM*) de (a) nanocristaux sphériques de HgSe, (b) nanocubes de PbS, (c) nanofeuilles de PbS, (d) nanoplaquettes de CdSe, (e) nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS, (f) nanoplaquettes de CdSe fonctionnalisées par des nanocristaux d'or, (g) nanofils de CdS longs et (h) courts, (i) feuillet d'oxyde de graphène réduit (*RGO*) fonctionnalisés par des nanocristaux sphériques de CdSe.

c Une géométrie à part : les nanoplaquettes

Parmi cette bibliothèque de matériaux, les nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium, dont le laboratoire s'est fait une spécialité, est une catégorie à part. Les nanoplaquettes de CdX (X=Se,S,Te) sont des cristaux bidimensionnels confinés selon une dimension : il s'agit d'une réalisation colloïdale d'un puits quantique. Elles possèdent une structure cubique de type blende, ce qui est paradoxal compte-tenu de leur caractère anisotrope (figure I.7a). Elles possèdent une extension latérale de quelques dizaines de nanomètres, typiquement $10\text{ nm} \times 40\text{ nm}$ (figure I.7c), et sont composées de quatre à sept plans atomiques[16]. Pour les nanoplaquettes de CdSe, cela correspond alors à des énergies discrètes de bande interdite de 3,17 eV, 2,69 eV, 2,42 eV et 2,25 eV, soit 390 nm, 460 nm, 510 nm et 550 nm.

Le caractère discret des énergies de bande interdite, dont les valeurs sont parfaitement reproductibles d'une synthèse à l'autre au nanomètre près, prouve que l'épaisseur de ces objets est parfaitement contrôlée. C'est un avantage majeur par rapport à toutes les autres géométries de nanocristaux existantes, où la ou les tailles associées au confinement quantique varient d'une particule à l'autre, et de synthèse à synthèse. Ainsi, les nanoplaquettes possèdent des propriétés optiques bien mieux contrôlées par rapport aux nanocristaux sphériques. Sur le spectre de photoluminescence de la figure I.7b, la largeur à mi-hauteur est de moins de 9 nm, soit plus de trois fois moins que celle de nanocristaux de CdSe de même énergie de bande interdite. Une telle largeur à mi-hauteur correspond à un élargissement de $40\text{ meV} < 2k_{\text{B}}T$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'élargissement inhomogène des propriétés optiques de la suspension. Autrement dit, les propriétés optiques d'une nanoplaquette unique sont identiques à celles d'un ensemble d'objets[17]. C'est une preuve supplémentaire que les nanoplaquettes de CdX (X=Se,S,Te) en suspension colloïdale possèdent toutes la même taille contrôlée à l'atome près, et qu'elles sont atomiquement planes[18].

En matière d'absorption (figure I.7b), on observe les transitions excitoniques trous lourds - électron (HH-e) et trous légers - électrons (LH-e), respectivement à 512 nm et 480 nm. Ces résonances excitoniques sont plus fortes que dans le cas de nanocristaux sphériques (voir figure I.5)[16]. Il en résulte une première transition électronique abrupte, avec une absorbance divisée par dix en passant de 512 nm à 520 nm, soit 8 nm par décade. Cette dernière propriété est particulièrement intéressante pour des dispositifs à longueur d'onde de coupure λ_c bien contrôlée.

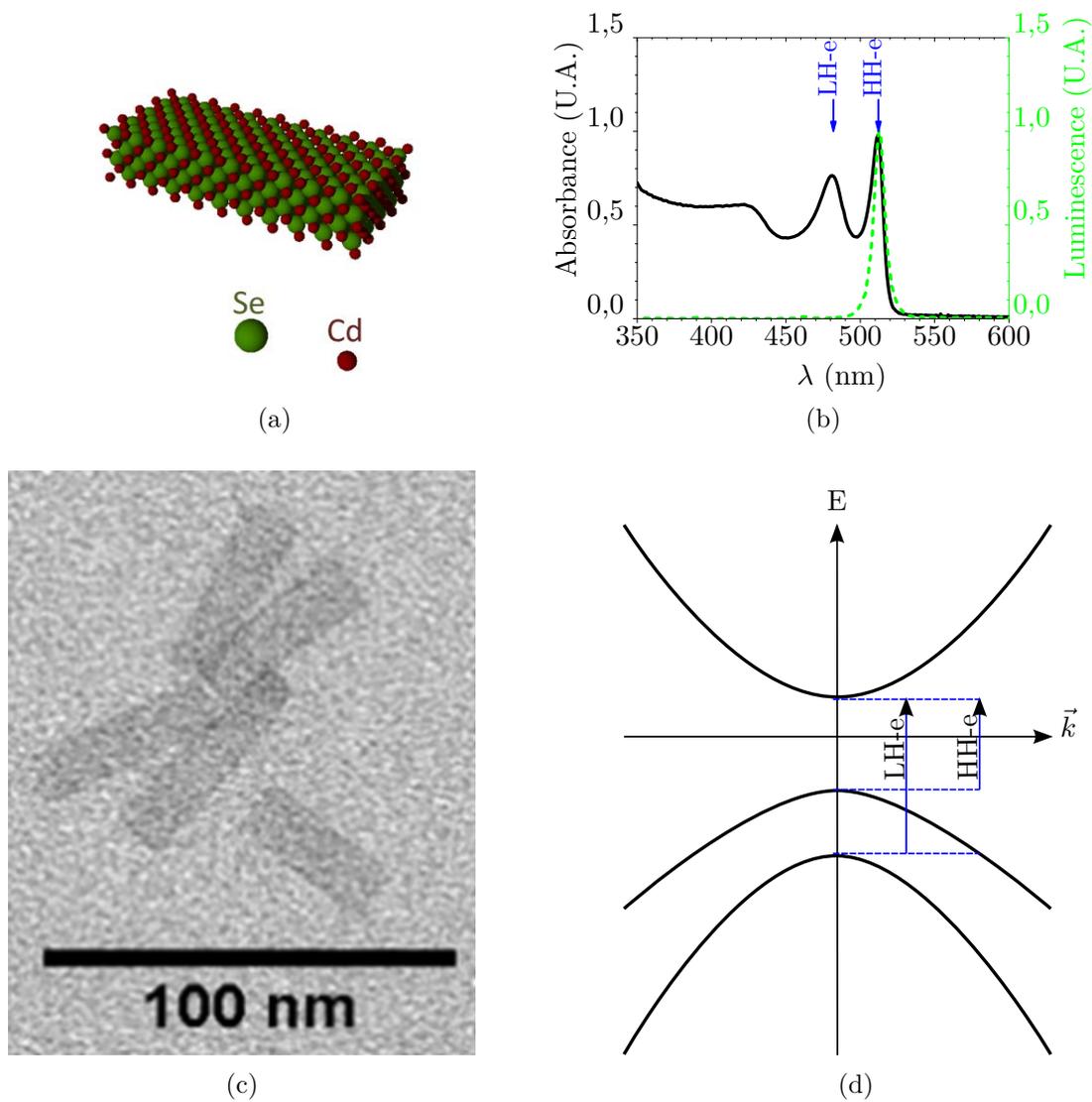


FIGURE I.7 – (a) structure cristalline, (c) image de microscopie électronique en transmission (MET), (b) spectres d'absorbance et de photoluminescence ; (d) structure électronique simplifiée de nanoplaquettes colloïdales de CdSe à 510 nm.

I.2.2 Applications envisageables

a Photoconversion spectralement contrôlée : écran, marqueurs

L'application la plus immédiate des nanocristaux colloïdaux est la photoconversion spectralement contrôlée. En plus de la réalisation de lasers par pompage optique[19][20], l'utilisation des nanocristaux pour produire la lumière blanche des écrans LCD permet d'augmenter le pourcentage de couverture de l'espace colorimétrique de l'œil humain[21]. De 20% à 30% au moyen de l'éclairage classique par DEL, il passe en effet à 40%[22][23]. En d'autres termes, la finesse spectrale de l'émission des nanocristaux permet de produire des couleurs plus pures, et donc de reproduire plus de couleurs. Les premières télévisions à *quantum dots* sont apparues au CES de Las Vegas en 2013, et sont à l'heure actuelle disponibles sur le marché grand public.

L'autre application tirant parti de la fluorescence des nanocristaux colloïdaux est l'imagerie bio-médicale[24]. En effet, ces matériaux inorganiques sont plus robustes que leurs pendants organiques. Leur surface peut aussi être fonctionnalisée pour une cible biologique particulière. Par ailleurs, du fait de leur longueur d'onde d'émission ajustable, on peut synthétiser des matériaux émettant dans la fenêtre proche infrarouge, où les tissus biologiques sont transparents (650 à 1350 nm)[25]. En outre, du fait de la finesse spectrale de l'émission, on peut également envisager de multiplexer l'imagerie, afin d'observer plusieurs cibles en même temps[26]. Enfin, en utilisant des nanocristaux hétérostructurés à la fois fluorescents et magnétiques, on peut effectuer de l'imagerie multimodale, en couplant par exemple l'IRM avec de l'imagerie optique[27].

b Photodétection

Les nanocristaux possèdent deux principales qualités pour une application en opto-électronique[15][14]. D'abord, leur finesse spectrale permet de réaliser des photodétecteurs avec une longueur d'onde de coupure bien définie, et réglable de façon précise par confinement quantique. Il est ainsi possible de couvrir l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet.

Ensuite, tout comme pour les semi-conducteurs organiques, les nanocristaux se présentent sous forme de solution, et peuvent donc être déposés sous forme de film sur un grand nombre de substrats différents, y compris les substrats flexibles. Il n'y a donc pas à satisfaire un accord de paramètre de maille entre le substrat et le film de semi-conducteur. C'est un avantage majeur, puisque cela permet de fabriquer des dispositifs à moindre coût, d'autant plus que les nanocristaux colloïdaux peuvent être synthétisés en grande quantité. La figure I.8 présente les principaux procédés de dépôt de film. Enfin, les nanocristaux se distinguent des matériaux organiques par leur plus grande stabilité.

Outre l'utilisation en photodétection, les nanocristaux colloïdaux sont également utilisés pour la photo-conversion d'énergie, que ce soit par photocatalyse ou en photovoltaïque[14].

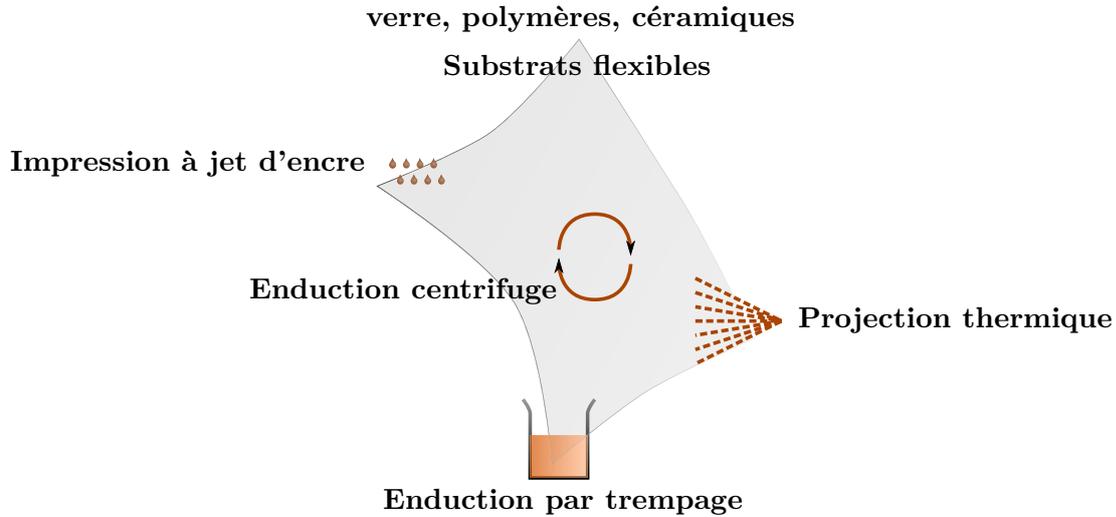


FIGURE I.8 – Diagramme schématisant les quatre principales techniques de dépôt de film de nanocristaux sur un substrat (au centre).

I.3 Transport dans des films de nanocristaux

La principale difficulté pour l'utilisation des nanocristaux en optoélectronique réside dans la difficulté à obtenir de bonnes propriétés de transport tout en maintenant les propriétés optiques originales de ces matériaux.

I.3.1 Le problème du transport dans les réseaux de nanocristaux

a Un transport par sauts tunnel successifs

Après synthèse, les nanocristaux sont recouverts de ligands longs (environ 2 nm) afin de stabiliser la suspension colloïdale. Par conséquent, le transport dans des films de nanocristaux se fait par sauts de particule à particule, au travers des barrières tunnel que constituent les ligands[28][29] (voir figure I.9a et I.9c). Ainsi, sans traitement particulier, les films obtenus sont isolants[30]. Puisque les nanocristaux sont spatialement désordonnés au sein du film, le transport est également de type percolatif[31]. Ce transport est donc sensible à la polydispersité et aux pièges présents dans les nanocristaux, typiquement à leur surface (I.9c). Enfin, le procédé de dépôt du film influe de manière importante sur le transport, puisque d'éventuelles fissures mésoscopiques rallongent le chemin percolatif (figure I.9b).

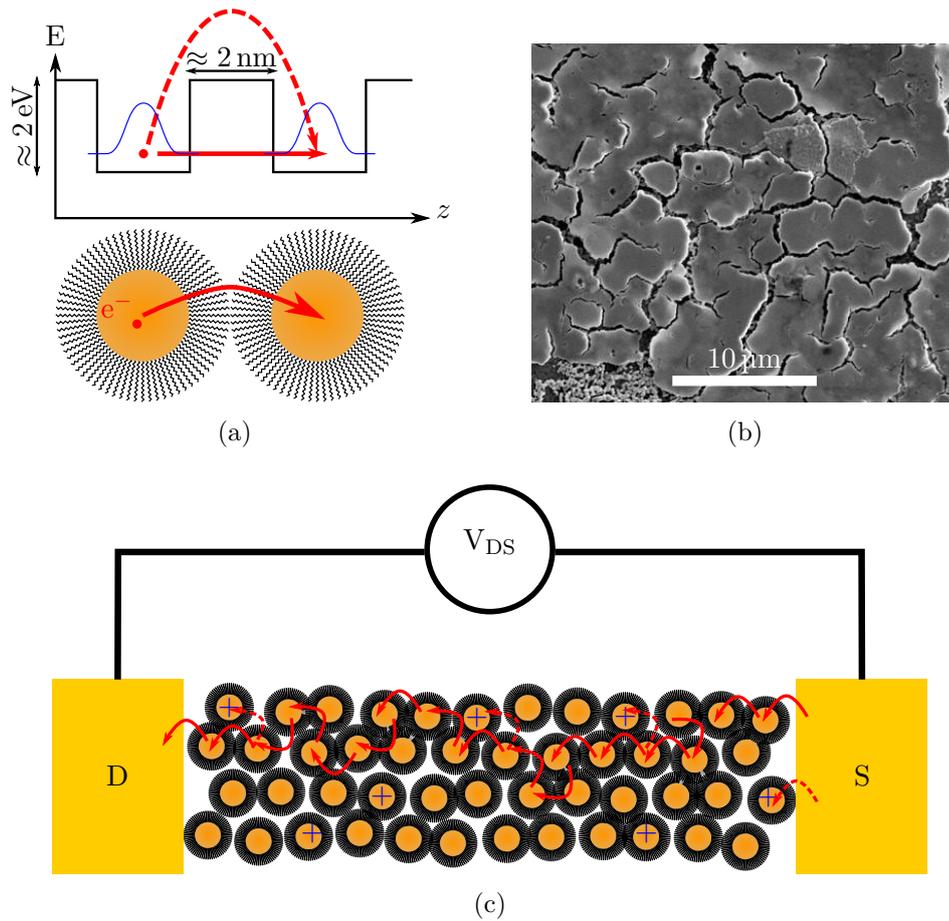


FIGURE I.9 – (a) Schéma représentant le faible couplage entre les fonctions d'onde (en bleu) de nanocristaux voisins dû à la barrière tunnel du ligand. Le transport d'électrons peut se faire alors par saut tunnel (flèche en trait plein), et/ou par saut thermiquement activé (flèche en pointillés); (b) image MEB de fissures dans un film de nanocristaux; (c) mécanisme de transport percolatif et par sauts successifs de particule à particule, sensible aux pièges de surface.

b Transistor à effet de champ : la sonde de choix pour les réseaux de nanocristaux

L'étude du transport dans les films de nanocristaux nécessite un outil permettant de quantifier le couplage électronique, qui ne peut être simplement mesuré par la conductivité. À la place, il est nécessaire de mesurer la mobilité μ des porteurs. Celle-ci représente la constante de proportionnalité entre la vitesse des électrons v_d et un champ électrique E appliqué et s'exprime en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (équation (I.3.1)).

$$v_d = \mu E \quad (\text{I.3.1})$$

La mobilité peut se mesurer par deux techniques classiques : soit au moyen de l'effet Hall, soit au moyen d'un transistor à effet de champ[14]. La première méthode est difficile pour l'étude de matériaux présentant de faibles mobilités[32], comme c'est le cas ici. C'est pourquoi le transistor à effet de champ est devenu la sonde de choix pour comprendre les propriétés de transport de réseaux de nanocristaux colloïdaux.

Un transistor à effet de champ (ou *Field Effect Transistor*, soit FET) est un dispositif permettant d'injecter des trous ou des électrons dans un canal semi-conducteur. La quantité et le type des porteurs injectés est contrôlée par l'amplitude et le signe d'une tension appliquée entre le canal et une électrode de grille. Ce dispositif permet donc de moduler la position du niveau de Fermi d'un semi-conducteur, et d'en sonder l'impact sur la conductance du canal (voire figure I.10). La courbe présentant la conductance en fonction de la tension de grille est appelée *courbe de transfert*.

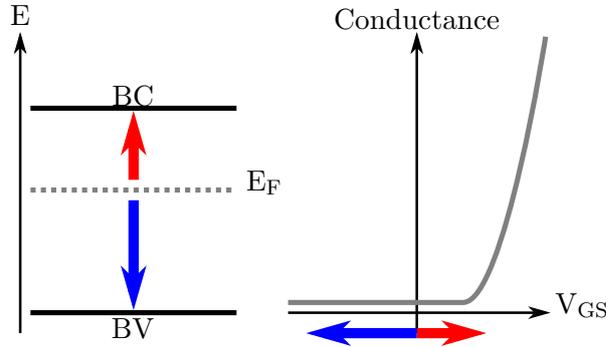


FIGURE I.10 – Principe de fonctionnement d'un transistor. La tension de grille V_{GS} permet de déplacer le niveau de Fermi du semi-conducteur. Une tension appliquée positive rapproche ce niveau de la bande de conduction en injectant des électrons (flèche rouge), tandis qu'une tension négative rapproche le niveau de Fermi de la bande de valence en injectant des trous (flèche bleue). Le schéma de droite présente la courbe de transfert d'un semi-conducteur de type n .

Ainsi, si le système est conducteur lorsque la tension de grille augmente positivement, cela signifie que les électrons sont les porteurs majoritaires : le semi-conducteur est de type n , comme c'est le cas présenté sur le schéma I.10. De manière similaire, si la conductivité augmente lorsque la tension de grille diminue, alors les trous sont majoritaires et le semi-conducteur est de type p . Enfin, si le système conduit à la fois les électrons et les trous, il est dit *ambipolaire*.

Une manière classique de réaliser un transistor à effet de champ est de séparer un film de semi-conducteur d'une grille métallique par un diélectrique de constante diélectrique relative ϵ_r (figure I.11). En ce sens, il s'agit d'une capacité dont l'une des armatures métalliques a été remplacée par un semi-conducteur. La capacité surfacique d'un tel dispositif s'exprime donc par $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d}$, d étant l'épaisseur du diélectrique.

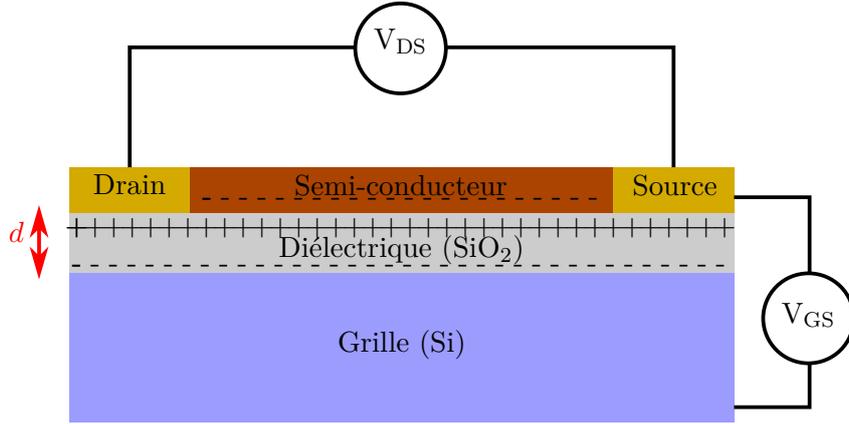


FIGURE I.11 – Transistor à effet de champ composé d'une couche diélectrique telle que le dioxyde de silicium SiO_2 . La distance d représente la distance définissant la capacité surfacique $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d}$ du matériau de constante diélectrique relative ϵ_r .

Finalement, la mobilité μ s'obtient au moyen de la transconductance $g = \frac{dI_{DS}}{dV_{GS}}$ par la relation

$$\mu = g \frac{1}{C V_{DS}} \frac{L}{W}$$

où L et W sont respectivement la longueur et la largeur du canal.

c Transistor électrolytique : un chargement en volume et de forte densité

Un film de nanocristaux de 10 nm possède une densité en particules supérieure à $n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Typiquement, un transistor à effet de champ face arrière est composé d'un diélectrique de SiO_2 épais de $d = 400 \text{ nm}$, possédant donc une capacité surfacique $C = 8 \text{ nF cm}^{-2}$. Pour injecter un électron par nanocristal, il faudrait donc appliquer un champ électrique $E = \frac{n e}{C}$ de $2 \times 10^7 \text{ V cm}^{-1}$. Ce champ est supérieur à la rigidité diélectrique du SiO_2 , soit 10^7 V cm^{-1} . Nous sommes ainsi limités à la fois par la tension de claquage et par la capacité surfacique du diélectrique. Celle-ci peut être augmentée d'un facteur cinq au plus en choisissant de meilleurs diélectriques tels que Al_2O_3 ou HfO_2 . On peut également choisir des matériaux possédant une rigidité diélectrique plus élevée tels que le nitrure de silicium Si_3N_4 .

Néanmoins, même au moyen de ces améliorations, l'autre limitation de la géométrie capacitive planaire réside dans le fait que l'injection des charges dans le semi-conducteur n'a lieu qu'au voisinage du diélectrique, sur une longueur dite *de Debye* d'une dizaine de nanomètres. Les transistors à effet de champ face arrière sont donc difficiles à appliquer aux films de nanocristaux, où il est peu aisé de former des films fins proches de la monocouche ($t \approx 5\text{--}10 \text{ nm}$).

Par comparaison, les transistors électrolytiques sont plus adaptés pour sonder les propriétés électroniques d'un film de nanocristaux. Historiquement, ces dispositifs sont dérivés de l'électrochimie, où un canal semi-conducteur plongé dans un électrolyte joue le rôle d'électrode de travail[33]. Ainsi, la différence de potentiel appliquée entre le canal et la grille (ou contre-électrode) permet d'injecter ou de retirer des électrons. En effet, il se forme une double couche électrolytique à l'interface entre le nanocristal et l'électrolyte, comme représenté sur la partie droite de la figure I.12. Cela consiste en une couche d'ions au voisinage de la surface, dont la charge est compensée dans le nanocristal. D'un point de vue capacitif, il s'agit d'une capacité caractérisée par une distance de séparation de charge d de quelques angströms[33]. La capacité surfacique résultante est donc bien plus grande que dans le cas d'un diélectrique solide, de l'ordre de quelques $\mu\text{F cm}^{-2}$ [34]. En plus de pouvoir injecter des densités de porteurs supérieures à 10^{19} cm^{-3} à $V_{\text{GS}} < 3 \text{ V}$ [35], les transistors électrolytiques permettent un chargement dans tout le volume du film, si celui-ci est suffisamment poreux[33]. C'est donc un deuxième avantage majeur comparé aux transistors solides où le chargement s'effectue à l'interface entre le diélectrique et le semi-conducteur.

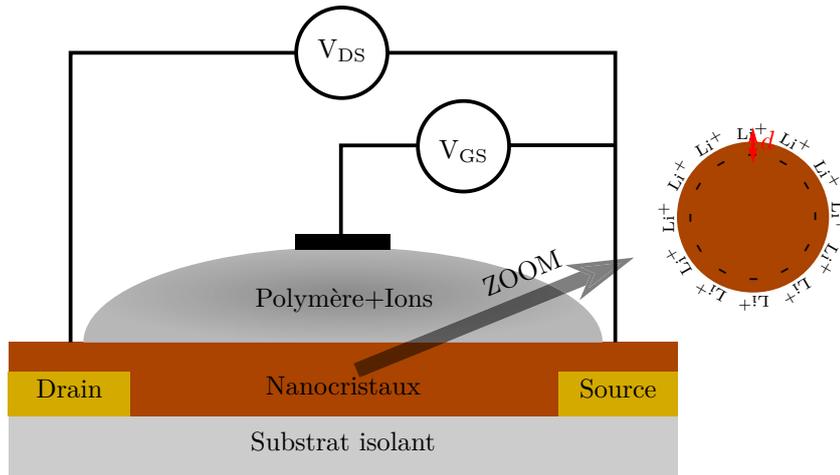


FIGURE I.12 – Schéma d'un transistor électrolytique ion-gel. La distance d représente la distance définissant la capacité surfacique $C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d}$, ϵ_r étant la constante diélectrique relative du milieu au voisinage de la surface du nanocristal.

En revanche, les transistors électrolytiques souffrent de la difficulté de mise en œuvre des mesures électrochimiques. Celles-ci sont sensibles aux impuretés contenues dans la solution, à l'air, et nécessitent de plonger le canal semi-conducteur dans un solvant. Enfin, les courants de fuites au travers de l'électrolyte sont élevés et peuvent amoindrir l'efficacité du chargement si le semi-conducteur est trop résistif[33].

Les transistors ion-gel permettent de surmonter ces difficultés. Cela consiste à remplacer le solvant par un gel, tel que le polyéthylène glycol (PEG). On obtient alors un dispositif solide tel que représenté sur la figure I.12. Le caractère solide de l'électrolyte empêche les réactions électrochimiques parasites d'avoir lieu : la mesure peut s'effectuer à l'air, et est moins sensible aux impuretés. Pour la même raison, les courants de fuite sont réduits sous le micro-ampère pour des tensions de grille n'excédant pas 4 V.

En revanche, il s'agit d'un système lent, avec un temps caractéristique de chargement à un échelon de tension de 1 s à 10 s. Ce temps est un effet dépendant de la viscosité de l'électrolyte, élevée dans le cas du PEG 6k ($M = 6000 \text{ g mol}^{-1}$) que j'utilise. Si l'on ne peut faire de l'électronique à haute fréquence au moyen d'une telle stratégie, celle-ci est parfaitement adaptée à l'étude de nanocristaux semi-conducteurs.[36].

Dans mes travaux, j'emploierai systématiquement un transistor électrolytique ion-gel comme transistor à effet de champ, avec du perchlorate de lithium LiClO_4 comme source d'ions. Le détail de la fabrication de l'électrolyte est donné en annexe A.1.1.d.

d Solutions envisageables

Du fait d'un transport par sauts tunnel multiples, la mobilité des films de nanocristaux recouverts des ligands longs originels est limitée à environ $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [37]. Un certain nombre de stratégies ont été explorées afin d'augmenter la mobilité des réseaux de nanocristaux[14]. Un premier jalon a été dépassé en 2005 en jouant avec le couplage entre nanocristaux et la passivation des pièges. Ce faisant, une mobilité comparable à celle du silicium amorphe a été obtenue, soit $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [38]. Dix ans plus tard, la mobilité du silicium polycristalin est dépassée, avec des mobilités excédant les $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [39]. À présent, l'ultime étape consiste à dépasser la mobilité du silicium poly-cristallin, de $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

d.1 Couplage Puisque le transport est limité par des sauts tunnel au travers de la barrière que constitue le ligand, un moyen de réduire la transparence tunnel de plusieurs ordres de grandeur consiste à réduire sa longueur, et donc d'utiliser des ligands plus courts, (figure I.13)[40][41]. Cette stratégie est exploitée au maximum en utilisant des ligands moléculaires, sans chaîne carbonnée, comme les ions sulfure S^{2-} , thiocyanate SCN^- ou encore hydroxide OH^- [42][43]. En plus d'être mono-atomiques, ces ligands réduisent la hauteur de la barrière tunnel (dernière étape du schéma I.13). En utilisant des ligands moléculaires de même composition que le nanocristal, tel que $[\text{Cd}_2\text{Se}_3]^{2-}$ pour des nanocristaux de CdSe, il est possible d'atteindre une mobilité record de $400 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [39].

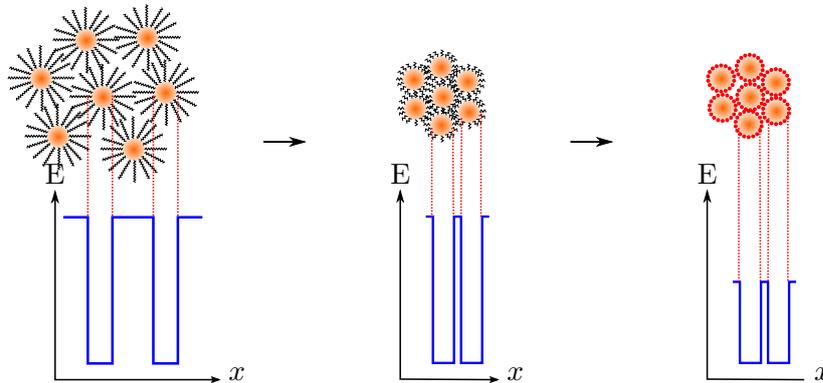


FIGURE I.13 – Schéma présentant la réduction de la longueur de la barrière tunnel par la réduction de la taille des ligands, et de la hauteur de la barrière avec la nature chimique du ligand.

Un autre moyen d'augmenter le couplage inter-particules consiste à recuire le film de nanocristaux, couramment à des températures entre 100 °C et 300 °C[14]. Si cette méthode permet de désorber des ligands du film et de réduire la distance inter-particules, elle est également associée à une perte du confinement quantique, et donc une modification des propriétés optiques. Ainsi, le recuit peut conduire jusqu'à la formation du matériau massif[44].

d.2 Polydispersité L'amélioration des procédés de synthèse a permis de réduire la polydispersité en taille des nanocristaux[45]. Cette dispersion en taille se traduit en effet par une dispersion en énergies de bande interdite. Ainsi, les plus gros nanocristaux, d'énergie de bande interdite plus petite, se comportent comme des pièges pour les plus petits[46]. Cet effet est d'autant plus important que l'énergie de bande interdite ou le confinement quantique est grand.

d.3 Passivation des pièges Beaucoup d'efforts ont été consacrés à réduire les pièges au sein des nanocristaux, par exemple en passivant la surface [31][47]. On peut également utiliser une structure cœur/coque présentant un alignement des niveaux électroniques de type-II. Ce faisant, les porteurs sont confinés dans le cœur du nanocristal, ce qui diminue l'influence des pièges de surface[48].

Pendant, dans le cas particulier du transport en photoconduction, certains types de pièges sont au contraire responsables d'un mécanisme de gain[2]. Il peut être alors judicieux d'introduire ces pièges de manière contrôlée[49][50]. Il s'agit néanmoins d'une science complexe, qui doit être réinventée pour chaque matériau.

d.4 Hybrides avec du graphène Enfin, une manière originale de surmonter le verrou du transport dans les réseaux de nanocristaux consiste à confier le transport à un autre matériau non-métallique de forte mobilité. Les nanocristaux ne servent alors qu'à photogénérer des charges, qui sont ensuite transférées au matériau conducteur. Cette stratégie a pris un essor considérable avec la découverte du graphène, semi-métal dont la mobilité excède $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [51][52].

I.3.2 Photodétection

a Contexte

Un photodétecteur est un dispositif convertissant un flux de photons en courant. Il est caractérisé par sa photoréponse R en A W^{-1} , qui caractérise le rapport entre le courant photonique $I_{\text{Phot}} = I_{\text{Eclairé}} - I_{\text{Noir}}$ et la puissance optique P_{Opt} reçue.

En régime photoconducteur, on peut écrire le photocourant I_{Phot} en fonction de la puissance optique P_{Opt} , du rendement d'absorption η , de l'énergie du rayonnement $h\nu$ et du rapport entre le temps de vie τ des porteurs photogénérés sur le temps de transit τ_t :

$$I_{\text{Phot}} = \eta \frac{P_{\text{Opt}} e \tau}{h\nu \tau_t} \quad (\text{I.3.2})$$

En définissant le gain de photoconduction $G = \frac{\tau}{\tau_t}$, on peut ré-écrire l'équation (I.3.2) afin de faire apparaître la photoréponse R :

$$R = \eta \frac{e}{h\nu} \frac{\tau}{\tau_t} = \eta \frac{e}{h\nu} G \quad (\text{I.3.3})$$

Ainsi, la magnitude de la réponse R est directement dictée par le gain de photoconduction G .

Sachant que l'on peut écrire le temps de transit $\tau_t = \frac{L}{\mu E} = \frac{L^2}{\mu V_{DS}}$, où μ est la mobilité des porteurs majoritaires, L est la distance entre les électrodes et E le champ électrique dérivant de la différence de potentiel V_{DS} , le gain s'écrit

$$G = \mu \tau \frac{V_{DS}}{L^2} \quad (\text{I.3.4})$$

L'équation (I.3.4) montre alors que les performances en photodétection dépendent majoritairement du produit $\mu\tau$. Améliorer les performances en photodétection d'un film de nanocristaux revient donc améliorer le transport, comme nous venons de le présenter à la section I.3.1.

Ainsi, au fur et à mesure que les mobilités des films de nanocristaux colloïdaux ont augmenté, la photoréponse est passée de 10^{-14} A/W[53] à 10^{-3} A/W[54] en améliorant le couplage inter-particules et donc la mobilité μ , puis à 10^3 A/W[55] en jouant sur le temps de vie τ des porteurs minoritaires[49]. Cela correspond à des gains de photoconduction supérieurs à 1000.

b Enjeu : quel matériau pour quelle application ?

En matière de publications, les photodétecteurs à base de réseaux de nanocristaux sont très largement dominés par les matériaux II-VI, du fait de la maturité de leur synthèse[14]. Le choix du matériau est très largement dicté par la longueur d'onde de coupure souhaitée. Pour la photodétection dans l'ultraviolet, ZnO est le matériau majoritairement utilisé. Dans le visible, CdX et ZnX ($X=S, Se, Te$) sont largement utilisés du fait de leur robustesse. Dans le proche infrarouge, les matériaux IV-VI à base de plomb PbX ainsi que CuInX₂ ($X=S, Se, Te$) permettent par exemple d'augmenter le rendement de cellules solaires. Les nanocristaux II-VI à base de mercure HgX ($X=S, Se, Te$) couvrent du moyen au lointain infrarouge.

Dans la suite de cette thèse, j'utiliserai plus particulièrement les deux matériaux décrits ci-après.

b.1 Nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium : un système 2D Ces nanocristaux possèdent des propriétés optiques inégalées en matière de finesse spectrale et de reproductibilité. Néanmoins, leurs propriétés de transport et de photodétection n'ont pas encore été étudiées. On peut alors se demander s'il y a un effet de dimensionnalité : ces objets sont-ils similaires aux nanocristaux sphériques en matière de transport ?

Plus généralement, les deux tiers de ma thèse s'inscrivent dans le domaine de l'optoélectronique des matériaux tout 2D[56][57]. Aussi, j'emploierai également les nanoplaquettes en tant que système modèle pour étudier les hétérostructures bidimensionnelles.

Dans la suite de ce travail, j'utiliserai des nanoplaquettes de CdSe émettant à 510 nm, appelées *Nanoplaquettes CdSe 510*. Le cas échéant, j'utiliserai aussi des nanoplaquettes hétérostructurées cœur/coque CdSe/CdS et cœur-couronne CdSe-CdTe.

b.2 Matériau dopés pour l'infrarouge lointain : HgX Pour accéder à l'infrarouge moyen (de 3 à 12 μm), on peut utiliser des matériaux semi-métalliques confinés, de manière à ce qu'ils aient une énergie de bande interdite de quelques centaines de meV, comme c'est le cas pour HgTe[58][59].

Afin d'accéder à l'infrarouge lointain (au-delà de 12 μm), cette stratégie de confinement n'est jusqu'à présent pas adaptée. En revanche, d'autres nanocristaux colloïdaux II-VI à base de mercure comme HgS[60] et HgSe[61] présentent la particularité d'être naturellement dopés. Ils présentent alors une transition intrabande à une énergie accordable entre 100 et 200 meV. Au chapitre IV, j'utiliserai des nanocristaux de HgSe pour la photodétection dans l'infrarouge moyen. Tout comme pour les nanoplaquettes, leurs propriétés de transport sont encore peu étudiées. Leur compréhension est un des enjeux de ce chapitre.

Chapitre II

Transport dans les réseaux 2D colloïdaux

II.1 Photoconduction	26
II.2 Phototransistor	36
II.3 S'affranchir du transport par sauts tunnel : nanotranchées	41
II.4 Conclusion & Enjeux futurs	45

Articles

- *Electrolyte-Gated Colloidal Nanoplatelets-Based Phototransistor and Its Use for Bicolor Detection*, Nano Letters **14**, 2715–2719 (2014)[62].
- *Nanoplatelets Bridging a Nanotrench : A New Architecture for Photodetectors with Increased Sensitivity*, Nano Letters **15**, 1736–1742 (2015)[63].

Acte de communication

- *2D Colloidal Nanoplatelets based Optoelectronics*, MRS Advances, **First View**, 1-6 (2016)[64].

Communication

- *Transport & Phototransport of Two-Dimensional Colloidal Nanoplatelets Array*, MRS Spring 2016, Phoenix, AZ, États-Unis.

Poster

- *All 2D metal chalcogenides photodetector*, 30 years of Colloidal Quantum Dots, 2014, Paris, France.

L'objectif de ce chapitre est de construire des photodétecteurs à base de films de nanoplaquettes colloïdales. Ces dernières associent la simplicité de synthèse et de mise-en-forme des suspensions colloïdales à des propriétés optiques bien contrôlées, jusqu'alors propres aux matériaux 2D épitaxiés[65]. Depuis la première synthèse de nanorubans de CdSe en 2006[66] et de nanoplaquettes de CdSe en 2008[18], puis de CdS et CdTe en 2011[16], la compréhension et la maîtrise des propriétés spectroscopiques de ces objets est devenue mature[17]. Par exemple, il est possible de faire croître des hétérostructures cœur/coque ou cœur/couronne en empilant ou en encapsulant des nanoplaquettes de différents matériaux. Ce faisant, il est possible d'accomplir des hétérostructures de type-I inversé[67], quasi type-II[68][69] et type-II[70].

À présent, la seconde étape consiste à étudier les propriétés de transport et de photoconduction de ces objets bidimensionnels, en nous appuyant sur les tout premiers travaux publiés[71][72]. Nous détaillerons dans un premier temps la fabrication de photodétecteurs à base de films de nanoplaquettes de CdSe, et mettrons en évidence l'importance de la chimie de surface de ces matériaux. La dynamique rapide de tels photodétecteurs nous conduit ensuite à travailler sur la passivation des pièges de surface afin d'augmenter le temps de vie des porteurs et donc du photogain. Une approche alternative pour s'affranchir des limitations inhérentes au transport dans les réseaux de nanocristaux est proposée en troisième partie. Elle consiste à utiliser des dispositifs de taille nanométrique, les nanotranchées.

II.1 Photoconduction

Nous allons traiter tout d'abord de photodétecteurs à base de réseaux de nanoplaquettes colloïdales en régime purement photoconducteur. Il s'agit de déposer un film de ces objets entre deux électrodes, et de mesurer la différence de conductance dans le noir et sous éclaircissement. La simplicité de tels dispositifs nous permet de tester rapidement l'influence d'un grand nombre de paramètres, tels que les ligands de surface, l'environnement (gazeux ou non), ainsi que différentes méthodes de dépôt de film. Nous avons également accès à la dynamique temporelle du photodétecteur, ainsi qu'à la dépendance de ses performances en fonction de l'irradiance.

II.1.1 Introduction

a Choix du système : nanoplaquettes de CdSe

Les propriétés optiques remarquables des nanoplaquettes en font des candidats de choix pour des photodétecteurs à longueur d'onde de coupure bien définie, et disponibles sur substrat arbitraire. En matière de matériaux, nous avons le choix entre des nanoplaquettes de CdSe, CdTe et CdS. Notre avons choisi de construire notre travail à partir des nanoplaquettes de CdSe, du fait de leur robustesse ainsi que de la possibilité de fabriquer des hétérostructures de type-II et quasi type-II, en faisant croître une coque ou une couronne d'un autre matériau sur ou autour du cœur de CdSe[68][73][70].

Plus particulièrement, nous utiliserons des nanoplaquettes *CdSe 510*, dont la première transition excitonique est à 510 nm.

b Conception et fabrication des électrodes en salle blanche

Nous avons vu au chapitre I que le transport dans les films de nanocristaux est fortement limité par les sauts tunnel successifs que doivent effectuer les porteurs à travers les ligands pour rejoindre l'électrode opposée. Les nanoplaquettes n'échappent naturellement pas à cette contrainte. Ainsi, un film fait à partir de nanoplaquettes de CdSe possède une résistance dépassant aisément le téraohm, que l'on ne peut mesurer au moyen de notre banc de mesure. Il faut donc que la distance entre les électrodes soit la plus faible possible, et l'aire électrique (largeur \times hauteur des électrodes) la plus grande possible. Cependant, pour un photodétecteur, nous avons besoin d'une surface d'absorption suffisamment grande pour absorber le plus de photons possible. Une géométrie verticale, avec un film de nanocristaux entre deux électrodes planes, peut sembler approprié. Néanmoins, le risque de court-circuit entre les deux électrodes complique l'élaboration de tels dispositifs. Par ailleurs, cela implique que le film de nanocristaux soit en contact avec de la résine photosensible et des solvants agressifs, ce qui n'est pas souhaitable.

À la place, nous avons opté pour une géométrie plane, c'est-à-dire un canal formé d'un film de nanocristaux séparés par deux électrodes, la *source* et le *drain*. Afin de répondre aux contraintes énoncées plus haut, nous avons opté pour une géométrie d'électrodes interdigitées (figure II.1) séparées de 10 μm ou 20 μm . Nous avons fixé cette limite basse d'espacement conformément à la résolution de la photolithographie optique, de l'ordre du micron. Nous préférons la photolithographie optique à la lithographie électronique, car nous avons besoin d'électrodes en grande quantité afin de tester un vaste ensemble de paramètres sur le transport dans les films de nanoplaquettes. Par ailleurs, nous souhaitons entre autres déposer ces électrodes sur des substrats complètement isolants comme du verre ou du PET, ce qui est plus difficile à effectuer en lithographie électronique à cause des phénomènes de chargement.

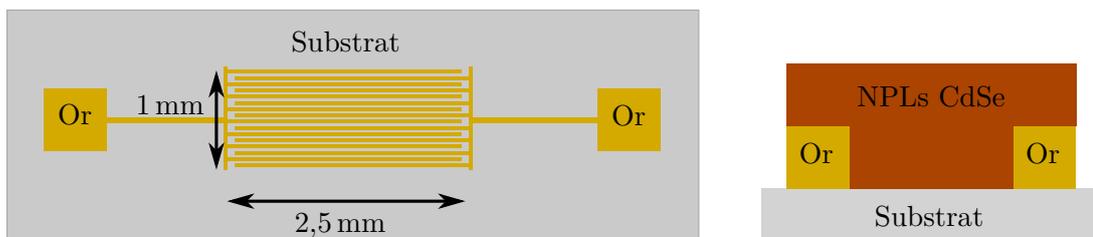


FIGURE II.1 – Schéma vu du dessus (gauche) d'électrodes interdigitées, et schéma en coupe (droite) d'un film de nanoplaquettes (NPLs) sur de telles électrodes.

Les électrodes ont été fabriquées en salle blanche, sur des *wafers* de silicium possédant une couche d'oxyde d'épaisseur typique de 300 nm. Après un nettoyage dans un bain d'acétone et aux ultrasons, les substrats sont nettoyés au plasma d'oxygène. Une couche de résine photosensible (AZ 5214E) est ensuite déposée sur chacun d'eux au moyen d'une tournette (ou *spin-coater*). Après avoir précuré la résine afin d'en évaporer le solvant, le motif est exposé au moyen d'UV au travers d'un masque. Le motif est ensuite inversé au moyen d'une cuisson à 125 °C et d'une exposition sans masque, puis révélé dans un bain de développement (AZ 726). Après rinçage à l'eau dé-ionisée et

nettoyage au plasma d'oxygène, une première couche d'accroche de 3 nm en chrome est déposée par évaporation thermique ou électronique, puis une seconde en or de 37 nm. Enfin, la résine est ôtée au moyen d'un *lift-off*, c'est-à-dire d'un bain d'acétone, en s'aidant éventuellement d'ultrasons. On obtient alors quelques dizaines d'électrodes telles que représentées à la figure II.1.

c Fabrication des échantillons : dépôt, échange de ligands

Nous déposons des films de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur au plus sur les électrodes fabriquées précédemment. Une fois les connections électriques vers la source et le drain effectuées, l'illumination de l'échantillon se fait par au-dessus, au moyen d'un laser à 405 nm comme représenté sur la figure II.2.

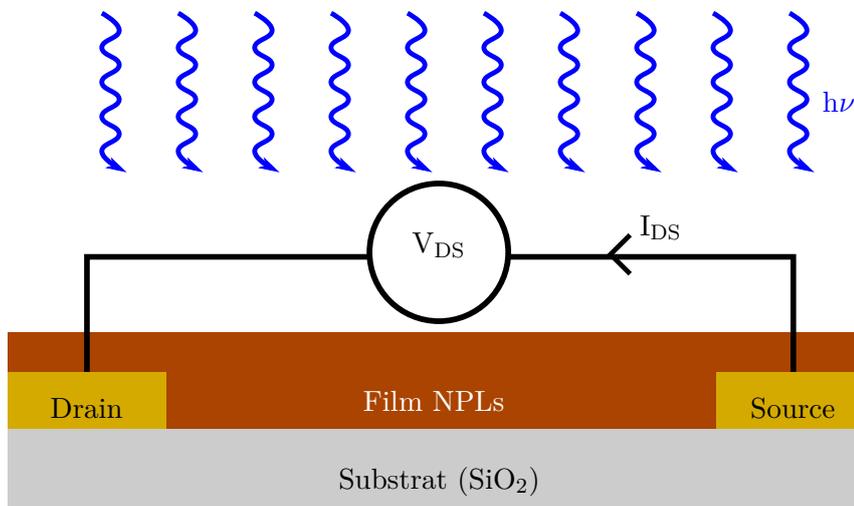


FIGURE II.2 – Schéma d'un photodétecteur à base de nanoplaquettes (NPLs).

La méthode de dépôt des films de nanoplaquettes est intimement liée à la méthode d'échange de ligands. Comme expliqué au chapitre I, cette étape est absolument nécessaire, sans quoi le transport des charges est limité par les sauts tunnel au travers des ligands acide oléique, longs de 18 carbones (soit environ 2 nm).

Il existe deux grands types d'échange de ligands :

- Sur film : cette méthode consiste à déposer un mince film de quelques dizaines de nanomètres au plus sur le substrat, puis à le plonger dans une solution d'éthanol contenant les ligands courts, typiquement à une concentration de 1% en masse ou en volume (voir figure II.3a). Le film obtenu est ensuite rincé dans de l'éthanol pur afin d'ôter le surplus de ligands. L'utilisation de l'éthanol est importante, car étant un non-solvant pour les nanocristaux, cela évite de les re-disperser. Il suffit ensuite de répéter ce cycle de dépôt-échange-rinçage plusieurs fois afin d'obtenir l'épaisseur de film souhaitée, et combler les fissures apparues lors de l'échange de ligands du fait de la contraction en volume du film. Cette méthode permet d'obtenir des films d'épaisseur bien définie et sans agrégat. Néanmoins, il est difficile de s'assurer que l'échange de ligands est complet. Un moyen pour le vérifier consiste à acquérir un spectre infrarouge

par FTIR avant et après l'échange de ligands, en mesurant la diminution de l'aire des pics associés aux liaisons alcanes C-H (à environ 3000 cm^{-1}). Par ailleurs, l'échange de ligands sur film génère des fissures au sein du film, ce qui peut être rédhibitoire en matière de transport.

- En suspension : cette méthode permet un échange de ligands plus complet que l'approche sur film. Elle repose sur un transfert de phase entre la suspension initiale contenant les nanocristaux dans un solvant apolaire, et la phase finale contenant les ligands désirés dans un solvant polaire tel que le N-méthylformamide (NMFA), comme représenté à la figure II.3b. L'inconvénient majeur de ce procédé réside dans l'utilisation de solvants polaires, donc à haut point d'ébullition. Il est ainsi nécessaire de chauffer le substrat à au moins $100\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'évaporer le solvant et former un film. Enfin, le solvant polaire utilisé tel que le N-méthylformamide (NMFA) a un contact non-mouillant avec les substrat de silice. Les films obtenus n'ont donc pas une épaisseur homogène après séchage.

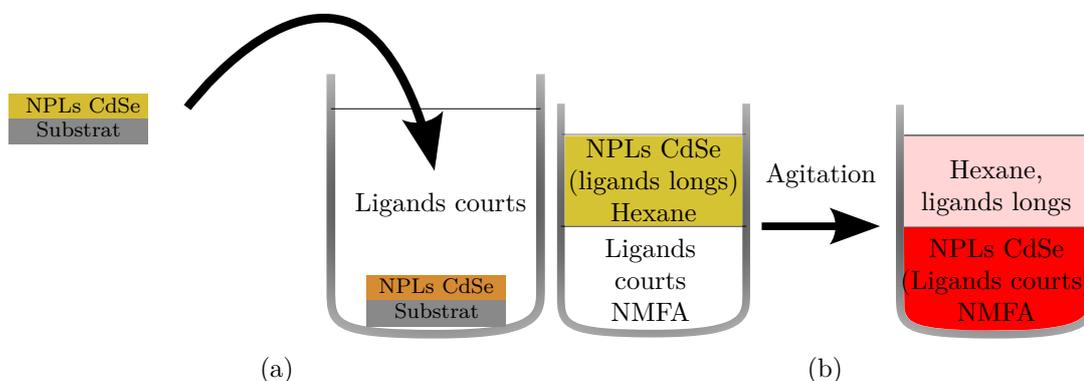


FIGURE II.3 – Schéma du principe de l'échange de ligands (a) sur film et (b) en suspension par transfert de phase.

Le tableau II.1 résume les avantages et défauts de chacune des deux méthodes. Dans la suite de nos travaux, nous explorerons l'une et l'autre méthode d'échange de ligands. Dans les deux cas, l'échange de ligands s'accompagne d'un changement de couleur du film ou de la suspension du film de nanocristaux. Dans le cas des nanoplaquettes CdSe 510 nm, la couleur passe du jaune au rouge.

Échange de ligands :	sur film	en suspension
Efficacité	-	+
Contrôle de l'épaisseur	+	-
Absence de fissures	-	+
Dépôt sans chauffage	+	-

Table II.1 – Avantages et défauts comparés des méthodes d'échange de ligands sur film et en suspension.

II.1.2 Influence de la chimie de surface

L'objectif du travail exposé dans cette partie est de travailler sur la chimie de surface des nanoplaquettes afin de maximiser la photoréponse.

a Échange de ligands sur film

La figure II.4a présente l'évolution des propriétés optiques d'un film de nanoplaquettes CdSe 510 nm au cours de plusieurs échanges de ligands sur film successifs. On observe que l'échange de ligands s'accompagne d'un léger décalage vers le rouge de l'énergie de bande interdite, ainsi que d'un élargissement de la résonance des pics excitoniques. En effet, l'amélioration du couplage inter-particules par la diminution de la longueur de la barrière tunnel se traduit aussi par une perte du confinement quantique. Autrement dit, les fonctions d'onde des porteurs ne sont plus strictement confinées dans la nanoplaquette, mais s'étendent légèrement au-delà. Ce phénomène est aussi à l'œuvre lorsque l'on effectue un recuit à 100–200 °C, là encore pour améliorer le couplage entre nanocristaux et pour désorber les éventuels ligands organiques volatils (figure II.4a). Enfin, nous pouvons quantifier l'échange de ligands au moyen de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Sur la figure II.4b, nous vérifions que l'échange de ligands par une chaîne plus courte s'accompagne d'une réduction de l'intensité des pics C-H. L'aire de ceux-ci est divisée par 4, alors que le nombre de liaisons C-H est divisé par 8 en passant de l'acide oléique à l'éthylène diamine. Ceci peut s'expliquer par un échange de ligands incomplet, ou encore par une densité surfacique plus élevée des ligands courts.

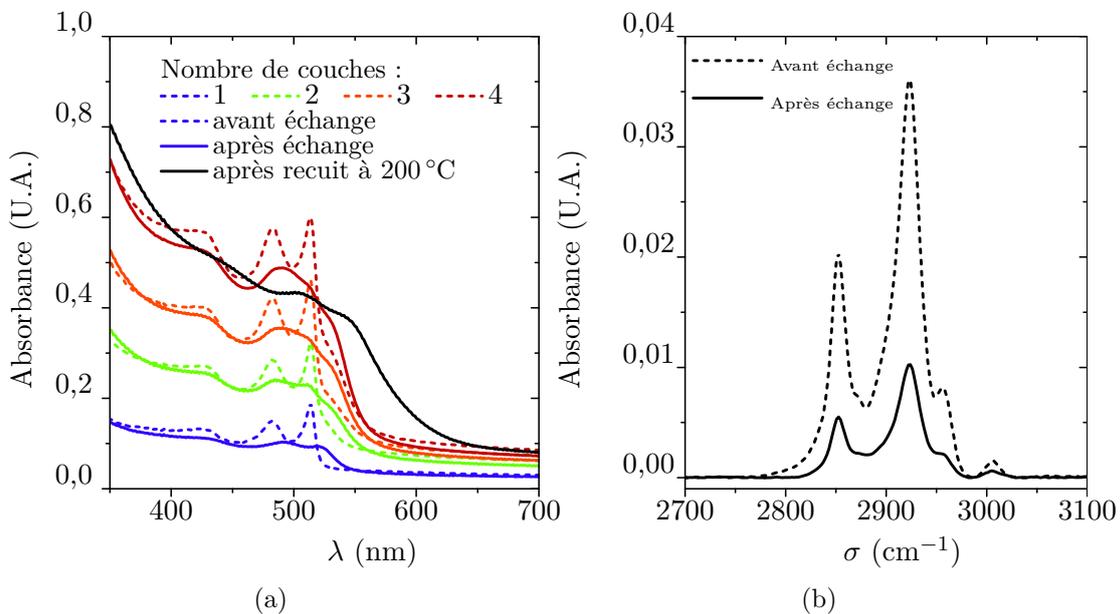


FIGURE II.4 – Suivi par (a) absorption UV-visible et (b) spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) d'un procédé de dépôt d'un film de nanoplaquettes CdSe 510 par échanges de ligands éthylènediamine successifs sur film. À l'issue du dernier dépôt, un recuit à 200 °C est effectué.

Dans le noir, quelle que soit l'épaisseur du film, l'environnement de mesure ou le type de ligand utilisé, les films obtenus sont extrêmement résistifs, avec des résistances de l'ordre du téraohm (II.5, courbe noire). Sous éclairage à 405 nm à 5 W cm^{-2} , on observe une forte modulation de la résistance (II.5, courbes bleues). Si l'on effectue la mesure sous vide (II.5, courbe bleue en pointillé), à irradiancance égale, la modulation gagne un ordre de grandeur. Dans ce cas, la caractéristique courant-tension est parfaitement linéaire, symétrique et sans hystérésis. C'est pourquoi, dans la suite de nos travaux, les mesures électriques sont effectuées au moins sous vide primaire $P < 1 \text{ mbar}$.

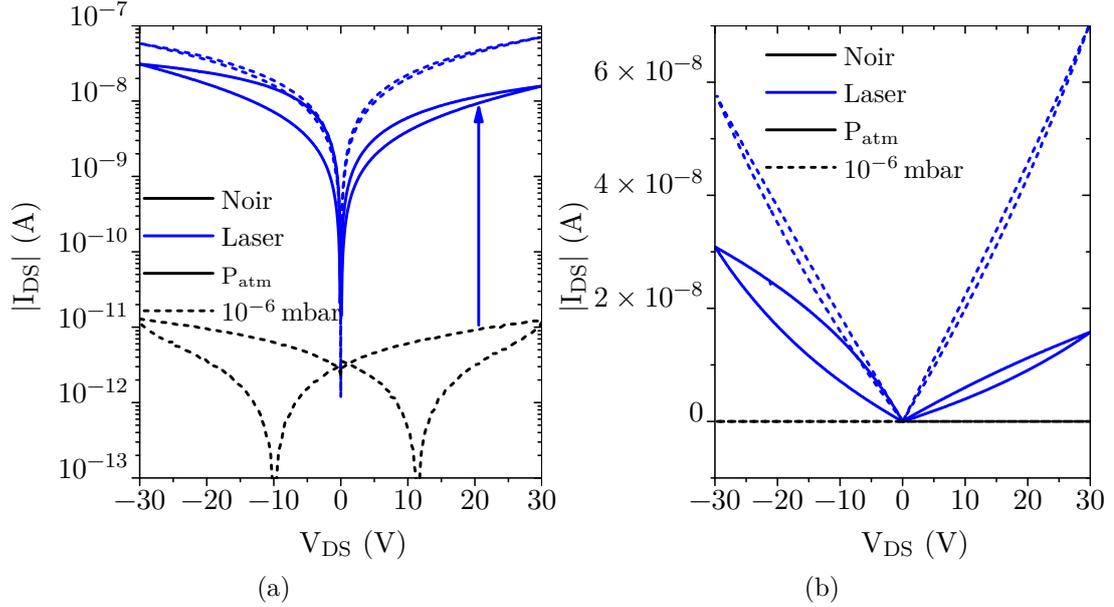


FIGURE II.5 – Caractéristiques courant-tension dans le noir et sous éclairage à 405 nm et 5 W cm^{-2} , à l'air et sous vide secondaire à 10^{-6} mbar d'un film de nanoplaquettes CdSe 510 échangées sur film par ligands éthylènediamine. (a) échelle logarithmique; (b) échelle linéaire.

L'échange des ligands acide oléique vers une chaîne plus courte permet d'augmenter le photocourant de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi, sur la figure II.6, nous observons que l'échange de ligands par de l'acide acétique permet d'augmenter le photocourant de trois ordres de grandeur. La photoréponse $R = \frac{I_{\text{phot}}}{P_{\text{Opt}}}$ atteint alors 2 mA W^{-1} à $V_{DS} = 20 \text{ V}$. Ce comportement est donc cohérent avec une réduction de la largeur de la barrière tunnel associée au ligand (voir également figure I.13).

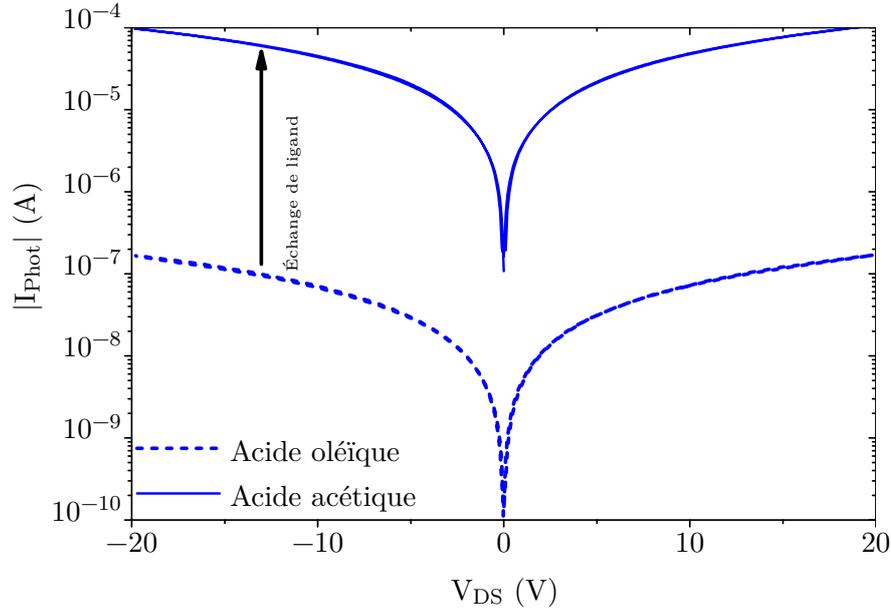


FIGURE II.6 – Photocourant $I_{\text{Phot}} = I_{\text{DS}, 5 \text{ W cm}^{-2}} - I_{\text{DS, Noir}}$ en fonction de la tension I_{DS} sous éclairment à 405 nm, sous vide secondaire à 10^{-6} mbar d’un film de nanoplaquettes CdSe 510 avec les ligands acide oléique originels (traits pointillés) ou échangés sur film par ligands acide acétique (traits pleins).

b Échange de ligands en suspension

De manière similaire à ce qui précède, nous avons exploré la fabrication de films de nanoplaquettes échangées en ligands en suspension. Nous avons utilisé des ligands monoatomiques tels que S^{2-} (à partir d’hydrogénosulfure de sodium NaHS) afin d’avoir un couplage entre nanocristaux le plus fort possible. Le film est formé sous atmosphère d’argon et à 100°C en déposant successivement deux gouttes d’une suspension échangée avec de tels ligands, puis en effectuant un recuit à 200°C pendant 5 min après chaque dépôt.

On retrouve un courant d’obscurité de l’ordre du téraohm, ainsi qu’une photoréponse de 10^{-4} A W^{-1} similaires à ce que l’on obtient pour des dispositifs échangés en ligands sur film (figure II.7). En revanche, la photoréponse n’est plus sensible à l’air, bien que cette fois-ci le courant d’obscurité augmente en présence d’air. Par ailleurs, le procédé d’échange de ligands sur film est une méthode plus reproductible d’un échantillon à l’autre.

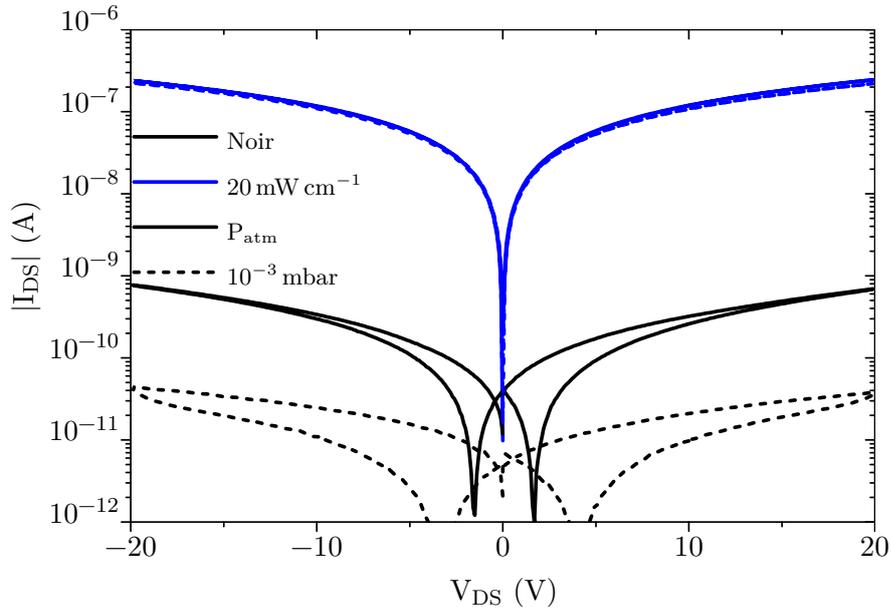


FIGURE II.7 – Caractéristiques courant-tension dans le noir et sous éclairage à 405 nm d'un film de nanoplaquettes de CdSe 510 échangées en suspension par des ligands NaHS.

c Des dispositifs plus robustes : structure cœur/coque CdSe/CdS

Nous avons vu que l'échange de ligands en suspension permet d'obtenir des films denses de nanoplaquettes, sans craquelures. Or, cette méthode d'échange de ligands est un cas particulier de croissance de nanocristaux couche par couche par voie colloïdale (ou *c-ALD*, pour *colloidal Atomic Layer Deposition*)[68]. Elle permet de faire croître autour d'un nanocristal appelé *cœur* une coque du même matériau, ou d'un autre dont le paramètre de maille est proche. Dans le cas des nanoplaquettes, il est donc possible de construire une hétérostructure cœur/coque, où à la fois le cœur et la coque possèdent une épaisseur contrôlée à l'atome près. Par exemple, il est possible de construire une hétérostructure de type quasi type-II en faisant croître une coque de CdS autour d'une nanoplaquette de CdSe 510 nm (figure II.8a). Pour ce type d'hétérostructure, le trou est confiné dans le cœur, tandis que l'électron est délocalisé sur tout le cristal. Ainsi, les trous sont beaucoup moins sensibles aux pièges de surface [69], tandis que l'électron a une probabilité moindre de se recombiner avec le trou.

Nous avons fait croître une coque de CdS de 3,5 monocouches sur des nanoplaquettes de CdSe 510 nm. La surface des objets obtenus se termine par des ions sulfure (voir annexe A.1.3.b pour plus de détails). Un spectre d'absorbance de la suspension obtenue est présenté à la figure II.8b. Par rapport aux nanoplaquettes cœur, l'énergie de bande interdite est décalée vers le rouge à 620 nm, du fait de l'épaisseur plus grande de ces objets et donc d'un confinement quantique moins fort. Les résonances excitoniques des transitions trous lourds - électron et trous légers - électron sont conservées, bien qu'amoinnées du fait de l'hétérostructure.

Nous avons fabriqué des photodétecteurs à partir d'une suspension colloïdale de ces objets dans la NMFA de la même façon que précédemment. Quant au courant d'obscur-

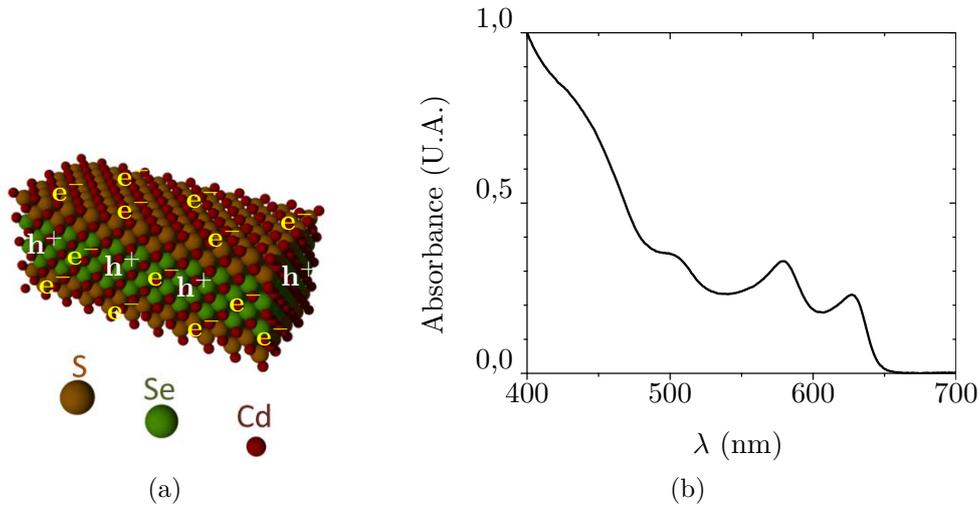


FIGURE II.8 – (a) Nanoplaquette cœur/coque CdSe/CdS, les trous sont localisés dans le cœur tandis que les électrons sont délocalisés sur toute la structure ; (b) spectre d'absorbance d'une suspension de telles nanoplaquettes avec 3,5 monocouches de CdS.

rité, au photocourant ou la sensibilité à l'air, les films de nanoplaquettes cœur/coque se comportent comme les films de nanoplaquettes cœur échangées par des sulfures. En revanche, si l'on trace le photocourant en fonction de la puissance optique pour ces deux matériaux (figure II.9), les films de nanoplaquettes de CdSe possèdent une dépendance à la puissance 0,8 (courbe grise), tandis que cette dépendance est de 1,0 pour les plaquettes CdSe/CdS (courbe noire).

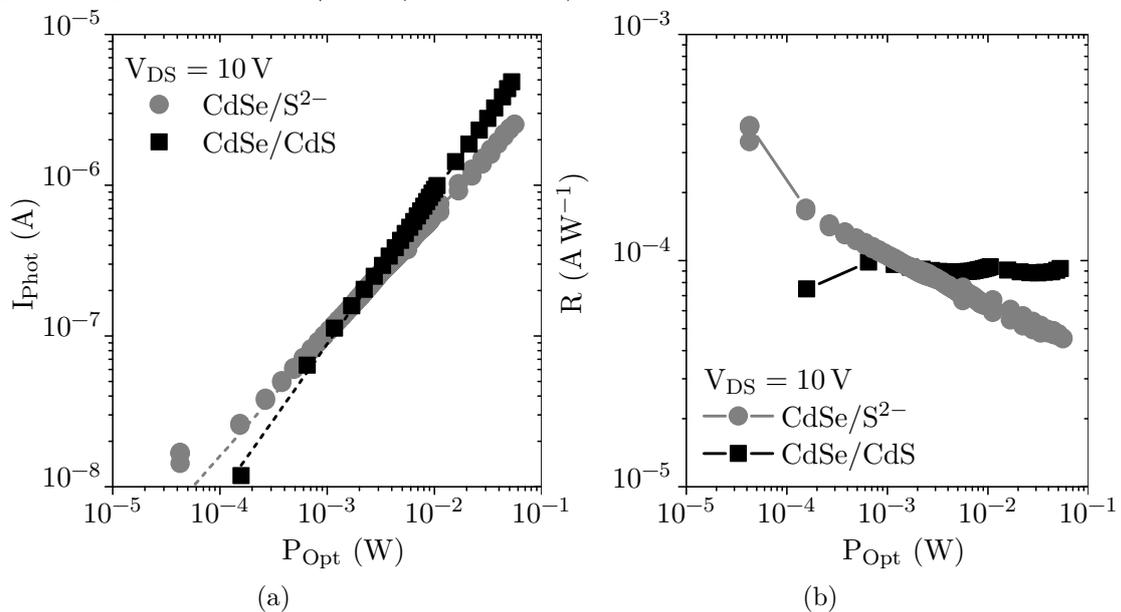


FIGURE II.9 – (a) Photocourant et (b) photoréponse en fonction de la puissance optique pour des films de nanoplaquettes cœur de CdSe échangées en suspension par NaHS (clair) et de nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS 3,5 (foncé). Les courbes en pointillés dans la figure (a) correspondent à des ajustements selon des lois de puissance.

D'un point de vue applicatif, cela a une conséquence fondamentale : la photoréponse $R = \frac{I_{\text{Phot}}}{P_{\text{Opt}}}$ est indépendante de la puissance optique pour les films de nanoplaquettes cœur/coque. Une telle dépendance linéaire du photocourant en fonction de la puissance optique est rarement rencontrée pour des photodétecteurs à base de nanocristaux. Elle est en général proche de 0,5[74], ce qui constitue un obstacle à l'intégration des photodétecteurs dans un dispositif électronique.

II.1.3 Dynamique

Pour les raisons que nous venons d'évoquer, nous utiliserons donc exclusivement des nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS à 620 nm dans la suite de ce travail.

Après la photoréponse, la dynamique temporelle d'un photodétecteur est une autre grandeur déterminante en matière de performances. Nous avons tenté de mesurer la fréquence de coupure de notre système en mesurant la photoréponse d'un laser modulé en fréquence. La mesure s'effectue au moyen d'un amplificateur de courant fournissant également la tension de polarisation (*Femto DLPCA-200*), et qui limite la bande-passante du système à 500 kHz. La figure II.10 présente le diagramme de Bode d'un film de nanoplaquettes soumis à un éclairage modulé entre 1 Hz et 100 kHz. Nous constatons que la photoréponse est identique à celle mesurée en éclairage continu, et nous n'observons pas de fréquence de coupure dans le domaine fréquentiel accessible par le banc de mesure. Cela signifie donc qu'un tel photodétecteur a un temps de réponse inférieur à la microseconde, bien plus rapide que les valeurs habituelles pour des films de nanocristaux (50 ms pour des nanocristaux de PbS par exemple[55]).

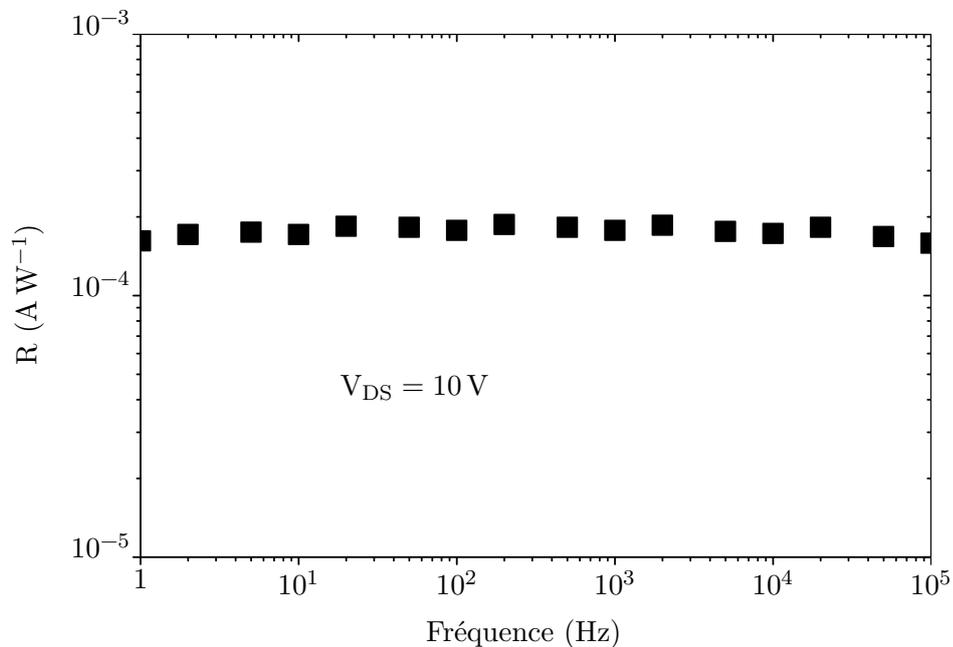


FIGURE II.10 – Photoréponse en fonction de la fréquence de modulation du laser pour un film de nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS 3,5.

II.1.4 Estimation du photogain

Nous avons vu au chapitre I que la photoréponse R est proportionnelle au gain $G = \frac{\tau}{\tau_t}$, où τ est le temps de vie des porteurs photogénérés et τ_t leur temps de transit (voir équation (I.3.3)).

Le temps de réponse du photodétecteur donne une estimation haute du temps de vie τ des porteurs photogénérés, qui ne peut lui être supérieur[2]. Nous savons donc que $\tau \leq 1 \mu\text{s}$. Nous pouvons également estimer le temps de transit $\tau_t = \frac{L^2}{\mu V_{DS}}$ en fonction de la longueur $L = 20 \mu\text{m}$ du canal et de la mobilité $\mu < 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [72]. Pour une tension $V_{DS} = 10 \text{ V}$, nous obtenons $\tau_t > 4 \times 10^{-7} \text{ s}$. Dans le cas de notre système, cela signifie que le gain est inférieur ou égal à l'unité : les porteurs photogénérés se recombinent avant d'atteindre l'électrode.

Nous pouvons également obtenir une valeur minimale du gain en appliquant l'équation (I.3.3) du chapitre I, à savoir $R = \eta \frac{e}{h\nu} G$. Sachant que le rendement d'absorption $\eta \leq 1$, on trouve $G \geq 3 \times 10^{-4}$.

II.1.5 Stratégies possibles d'amélioration du photogain

Ainsi, nous avons estimé l'intervalle dans lequel le gain est compris : $10^{-3} \leq G \leq 1$. Puisque la bande-passante de notre système est supérieure ou égale à 500 kHz, le produit gain \times bande-passante est quant à lui supérieur à 150. Cette valeur est similaire à ce que l'on peut trouver dans la littérature[49][75]. Dans ces cas, la valeur du gain rapportée est largement supérieure à l'unité, mais au prix de temps de réponse plus lents.

Ainsi, les photodétecteurs à base de film de nanoplaquettes de CdSe sont rapides, mais au moyen d'un gain inférieur à l'unité. Si l'on souhaite l'augmenter, nous pouvons agir sur les deux paramètres définissant le gain. Soit on augmente le temps de vie des porteurs photogénérés, par exemple en passivant les pièges, soit on diminue le temps de transit en réduisant la distance entre les électrodes. Nous nous proposons d'explorer ces deux stratégies possibles dans les deux sections suivantes.

II.2 Phototransistor

Dans cette section, nous nous proposons d'augmenter le temps de vie des porteurs photogénérés en passivant leurs pièges au moyen d'un phototransistor.

II.2.1 Quels sont les porteurs impliqués en photodétection ?

La première question à laquelle il nous faut répondre est de savoir si les nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS sont de type n ou de type p . Pour ce faire, nous avons construit un transistor électrolytique à base d'un film de ces nanoplaquettes.

a Type n ou type p ?

Les transistors sont fabriqués en boîte à gants en utilisant du PEG : LiClO_4 comme électrolyte. Ce dernier est amolli à 100° , puis une goutte est déposée sur une électrode recouverte d'un film de nanoplaquettes[36]. L'électrolyte gélifie en se thermalisant à

l'air libre, puis une grille de MET en cuivre est posé au-dessus (voir figure I.12 de la section I.3.1.c).

La courbe de transfert d'un tel film est présentée à la figure II.11. À partir de $V_{GS} \approx 0,5$ V, on observe une forte augmentation de la conductance, celle-ci étant augmentée de plus de six ordres de grandeur en à peine 1,5 V. Le système étant conducteur lorsque l'on injecte des électrons, il est donc de type n .

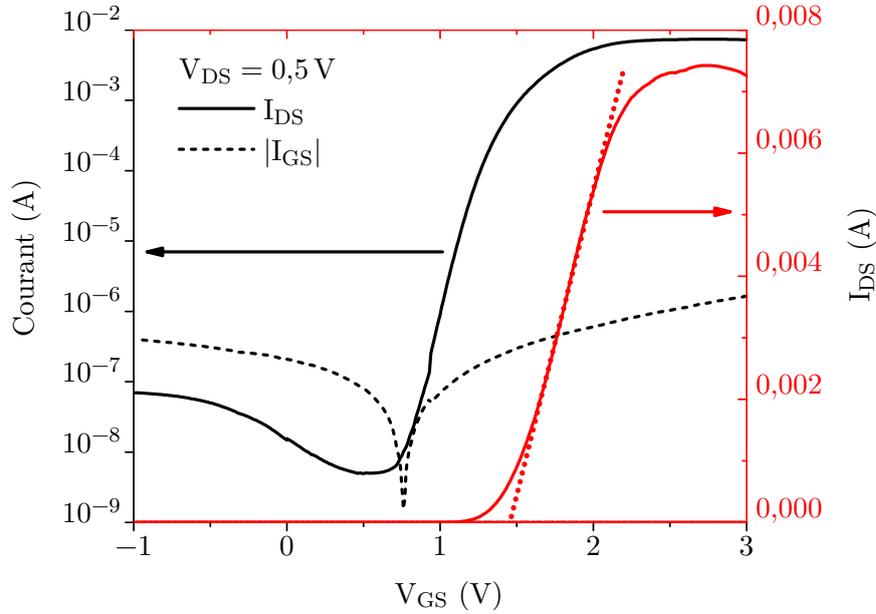


FIGURE II.11 – Courbe de transfert d'un transistor électrolytique pour un film de nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS 3,5. Noir : échelle logarithmique, rouge : échelle linéaire. La ligne en pointillés rouges met en évidence une tension de seuil de 1,5 V. La courbe en pointillés noirs correspond au courant de fuites I_{GS} , qui domine le courant du canal I_{DS} lorsque celui-ci est isolant, soit pour une tension de grille inférieure à 1 V.

b Les pièges : à l'origine de la dynamique rapide en photodétection ?

À présent, nous savons que les électrons photogénérés sont majoritairement responsables du photocourant. Ainsi, lorsqu'un photon est absorbé et génère une paire électron-trou, le trou est vraisemblablement piégé dans le cœur de CdSe (voir figure II.8a), tandis que l'électron circule de nanoplaquette à nanoplaquette jusqu'à l'électrode positive. Ces trous piégés sont donc responsables du photogain par conservation de la charge[2]. En d'autres termes, si le gain $G = \frac{\tau}{\tau_t} > 1$, cela signifie que l'électron photogénéré circule plus d'une fois dans le canal. En revanche, l'électron peut aussi se recombiner avec des pièges, notamment avec les trous photogénérés. Dans notre cas, le temps de vie τ des électrons est inférieur sinon égal au temps de transit τ_t . Cela signifie que les électrons photogénérés se recombinent très rapidement avec des pièges de type trou. Ainsi, une manière d'augmenter le gain en augmentant τ est de passer les pièges à électrons, notamment les pièges superficiels proches du niveau électronique $1s$ [2].

II.2.2 Passivation des pièges & Ajustement des performances en photodétection

Dans cette partie, nous allons montrer comment il est possible d'utiliser un transistor électrolytique afin de passiver les pièges à électrons d'un film de nanoplaquettes CdSe/CdS, pour augmenter la photoréponse de plusieurs ordres de grandeur.

a Phototransistor électrolytique : un outil pour passiver les pièges

Jusqu'à présent, nous nous sommes servi du transistor électrolytique comme sonde des propriétés de transport de films de nanoplaquettes. Or, par essence, cet outil nous permet d'injecter des porteurs. On peut alors imaginer qu'en injectant suffisamment d'électrons, on soit capable de passiver les pièges à électrons en remplissant les états situés sous le niveau de conduction.

b Réalisation expérimentale

La réalisation d'un tel phototransistor implique l'illumination du canal au travers du substrat afin qu'elle ne soit pas masquée par le gel électrolytique (figure II.12). Pour ce faire, des électrodes sur un substrat de verre ont été préparées par photolithographie de la même manière que précédemment, à ceci près qu'une couche de résine d'accroche *TI Prime 100* a été utilisée avant l'étape d'enduction de la résine photosensible. Cette étape permet d'augmenter significativement le taux de succès de la photolithographie après *lift-off*.

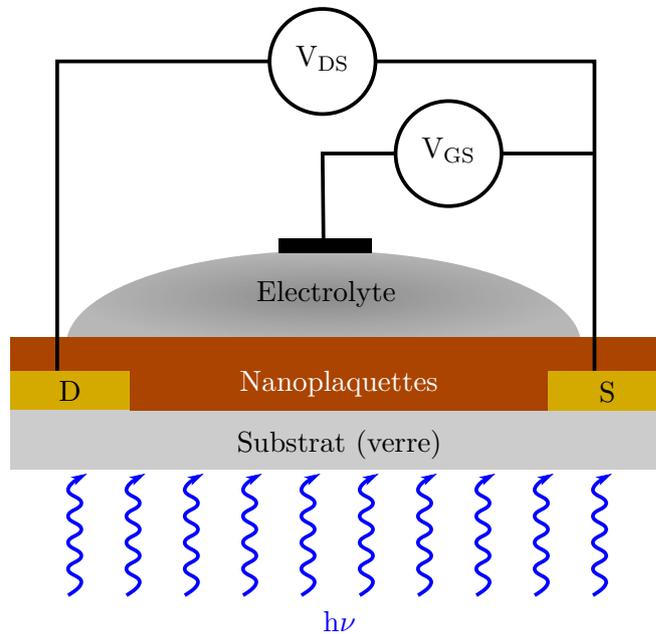


FIGURE II.12 – Schéma d'un phototransistor électrolytique à base d'un film de nanoplaquettes. Celles-ci sont déposées sur un substrat de verre afin d'assurer un éclairage face arrière.

c Mise en évidence de l'augmentation du temps de vie des porteurs photogénérés

Nous avons mesuré la photoréponse d'un phototransistor tel que présenté à la figure II.12 en fonction de la tension de grille qui lui est appliqué. La courbe obtenue est présentée à la figure II.13a. On s'aperçoit que plus la tension de grille est élevée, plus la photoréponse est importante. Ainsi, à une tension de 1 V, la photoréponse est augmentée de plus de trois ordres de grandeur pour atteindre 10^{-2} A W^{-1} .

Nous souhaitons à présent prouver que cette augmentation d'un facteur 1000 du gain est bien due à la passivation des pièges à électrons et à l'augmentation résultante de leur temps vie. Pour ce faire, nous avons fait l'acquisition de diagrammes de Bode à différentes tensions de grille, de la même manière que pour un film de nanoplaquettes (section III.1.3) en modulant l'illumination du laser à différentes fréquences. Les résultats sont présentés à la figure II.13b.

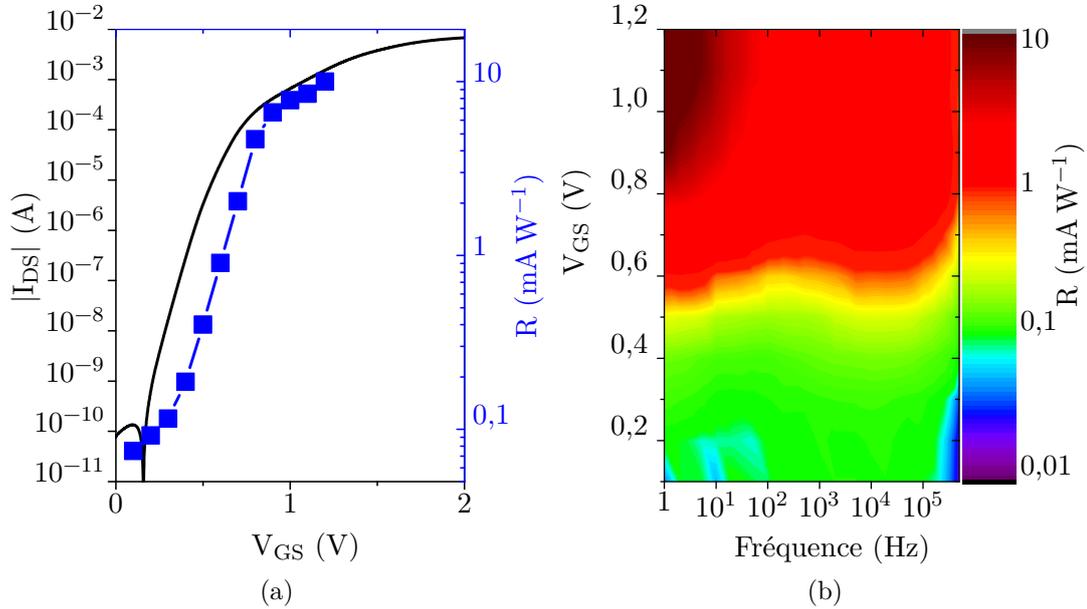


FIGURE II.13 – (a) Courbe de transfert dans l'obscurité et photoréponse et (b) photoréponse en fonction de la tension de grille et de la fréquence de modulation d'un laser à 405 nm à 2 W cm^{-2} d'un phototransistor électrolytique d'un film de nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS 3,5 à $V_{DS} = 1 \text{ V}$.

En régime isolant, c'est-à-dire pour des tensions de grille inférieures à $0,5 \text{ V}$, la photoréponse ne dépend pas de la fréquence de modulation, les électrons sont rapidement piégés dans des états dans la bande interdite (figure II.14 gauche). En revanche, à partir de $V_{GS} = 0,8 \text{ V}$, la photoréponse augmente pour des fréquences inférieures à 1 kHz . Cette dynamique au moins trois ordres de grandeur plus lente qu'en régime de photoconduction pure traduit bien une augmentation du temps de vie τ des électrons photogénérés. En conséquence, le gain $G = \frac{\tau}{\tau_t}$ est lui aussi augmenté d'un facteur 1000, conformément à ce que nous avons mesuré. Cela signifie qu'entre $0,5 \text{ V}$ et $0,8 \text{ V}$, les pièges ont été comblés, le niveau de Fermi est donc passé au-dessus de ceux-ci (figure II.14 milieu). Il s'agit du régime idéal pour opérer un phototransistor, avec une

photoréponse sensiblement augmentée tout en maintenant un courant d'obscurité raisonnable. Au-delà de 1 V, la photoréponse stagne : en effet, puisque le niveau de Fermi se rapproche du niveau de conduction voire la dépasse, de moins en moins d'états y sont accessibles pour générer une paire électron-trou sous illumination (figure II.14 droite). L'absorption du flux lumineux est donc réduite.

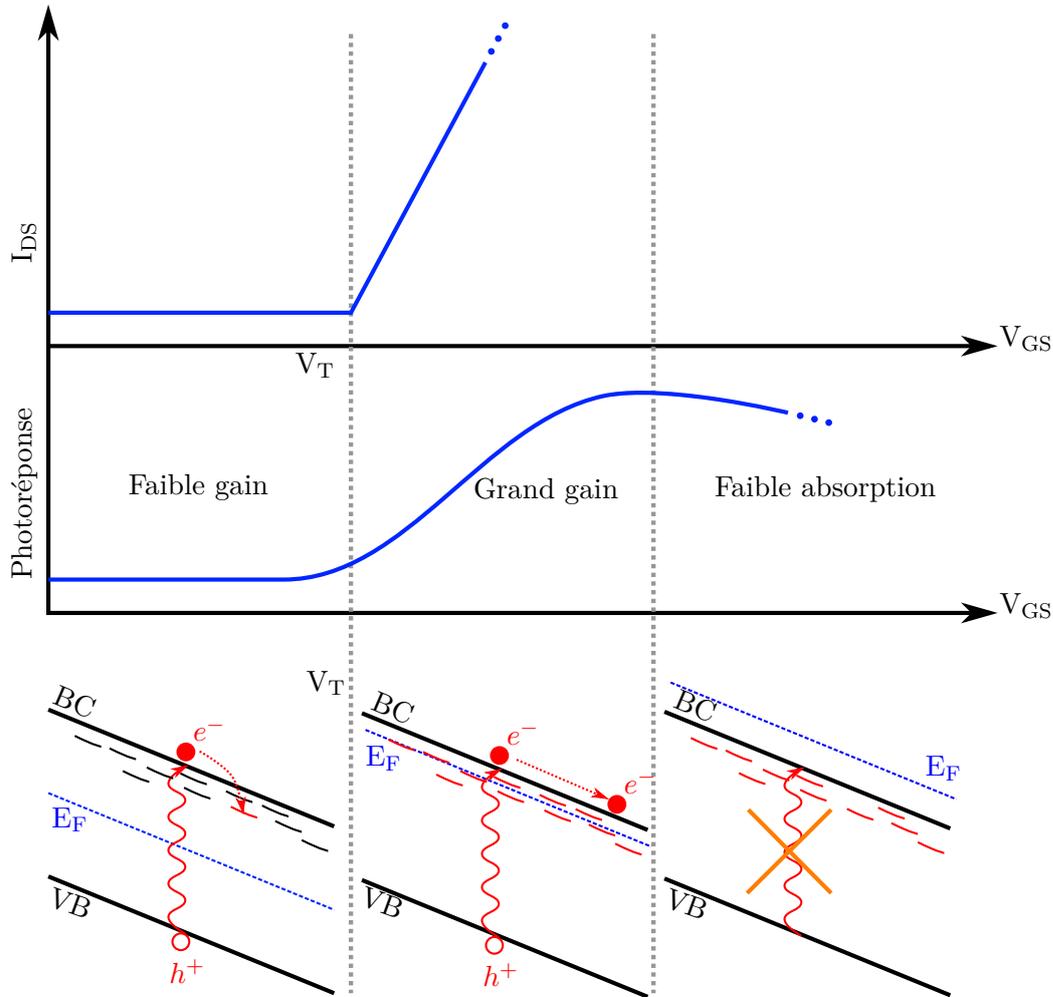


FIGURE II.14 – Mécanisme d'un phototransistor. Sans tension de grille, les électrons photogénérés sont immédiatement piégés dans des états dans la bande interdite (gauche). Si l'on applique une tension de grille positive supérieure à la tension de seuil, ces états de pièges se peuplent, et la durée de vie des électrons photogénérés augmente (centre). En revanche, lorsque le niveau de Fermi croise le niveau de conduction, il n'y a plus d'état accessible pour former une paire électron-trou sous éclaircissement.

Ainsi, nous avons augmenté de plus de trois ordres de grandeur le gain d'un photodétecteur à base de nanoplaquettes cœur/coque en réduisant la bande-passante à 1 kHz, ce qui est largement suffisant pour la majorité des applications. Cette réduction de la bande-passante traduit l'augmentation du temps de vie des électrons photogénérés par passivation des pièges au moyen d'un transistor électrolytique.

II.3 S'affranchir du transport par sauts tunnel : nanotranchées

Dans cette dernière partie, nous allons explorer une stratégie complémentaire pour améliorer le gain $G = \frac{\tau}{\tau_t}$ d'un photodétecteur à base de nanoplaquettes, en jouant cette fois-ci sur le temps de transit τ_t . Nous montrerons comment il est possible de le réduire de plusieurs ordres de grandeur en utilisant des électrodes séparées de quelques dizaines de nanomètres.

II.3.1 Évaporation sous angle : une technologie robuste

Pour remplir cette condition, les électrodes doivent être séparées au plus de 100 nm. En effet, si l'on forme une nanotranchée large d'une distance inférieure à l'extension latérale des nanoplaquettes, alors ces dernières peuvent ponter les deux électrodes ainsi formées, comme représenté à la figure II.15.

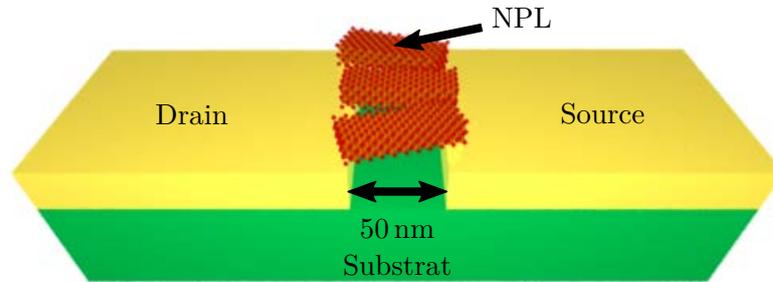


FIGURE II.15 – Schéma du principe de nanoplaquettes sur une nanotranchée.

Il est naturellement impossible de réaliser de telles géométries par photolithographie classique, dont la résolution est limitée à environ 1 μm par la diffraction de la lumière. La lithographie électronique permet d'y parvenir, mais la fenêtre d'écriture du faisceau limite la largeur de la nanotranchée à quelques micromètres, ce qui représente une faible surface d'absorption. Par ailleurs, nous souhaitons être en mesure de tester une grande quantité d'échantillons, contrainte difficile à remplir par la lithographie électronique, où les motifs sont tracés ligne par ligne.

Jean-François Dayen à l'IPCMS (Strasbourg) a récemment montré qu'en scindant le dépôt des électrodes de source de celui de drain en deux étapes, on peut réaliser par photolithographie des tranchées séparées par quelques dizaines de nanomètres[76]. Le principe repose sur l'ombrage de la zone de dépôt par la première demi-électrode, si le substrat est incliné d'un angle α par rapport aux vapeurs métalliques (figure II.16, une méthode de dépôt métallique par évaporation est indispensable afin d'obtenir un flux directionnel). Dans ce cas, on peut écrire la distance entre les deux électrodes en fonction de la hauteur h des premières électrodes et de l'épaisseur t du second dépôt :

$$d = h \tan \alpha - t \sin \alpha \quad (\text{II.3.1})$$

Avec un angle α de 63° , une hauteur h de 60 nm et une épaisseur t de 55 nm, on obtient $d = 70$ nm.

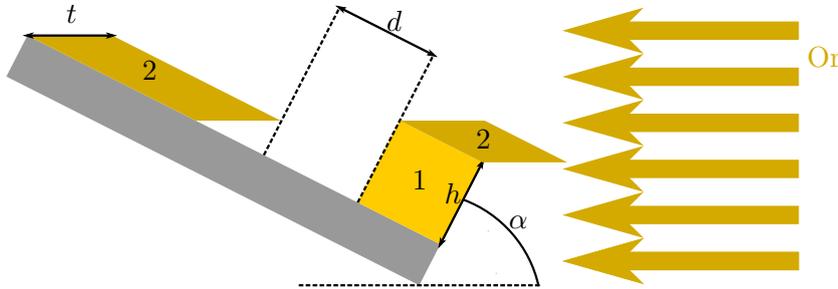


FIGURE II.16 – Schéma d'une évaporation sous angle α pour le dépôt de la seconde demi-électrode, celle définie à la première étape faisant ombrage.

Nous avons réalisé de telles nanotranchées, larges de $30 \mu\text{m}$, avec les valeurs de paramètres données ci-dessus. Le détail du procédé est expliqué en annexe, nous précisons seulement ici que le nettoyage des substrats et des premières électrodes obtenues sont déterminants dans le taux de succès. La figure II.17a montre l'aspect général des électrodes. On remarquera en particulier que le procédé d'évaporation sous angle est auto-aligné. En effet, la première demi-électrode présente des irrégularités de tracé, cependant, le procédé d'ombrage géométrique permet d'en suivre le contour non-rectiligne. La figure II.17b présente la même nanotranchée à plus fort grossissement, qui nous permet d'estimer la largeur inter-électrodes à 80 ± 5 nm, en bon accord avec le calcul donné par l'équation (II.3.1).

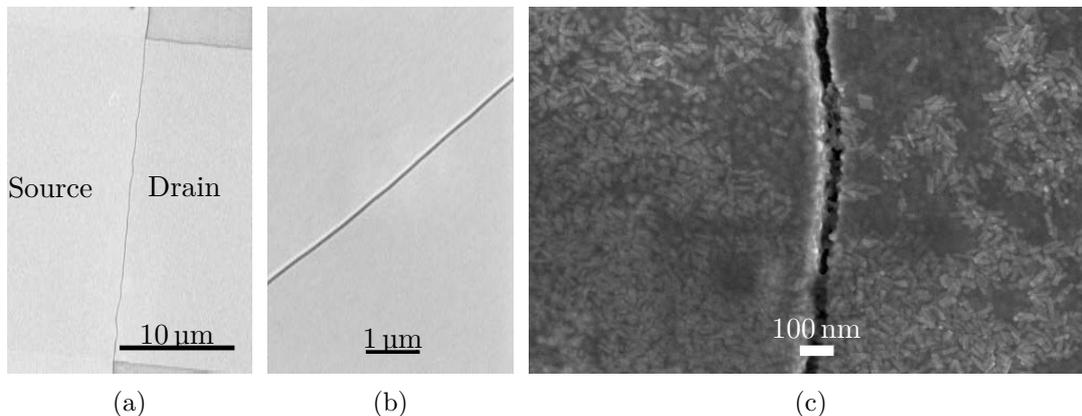


FIGURE II.17 – Images de microscopie électronique à balayage (MEB) (a) et (b) d'une nanotranchée en or à deux grossissements différents et (c) d'une nanotranchée fonctionnalisée par des nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS 3,5.

De la même manière que pour les électrodes micrométriques, nous avons déposé un film de nanoplaquettes CdSe/CdS cœur/coque 3,5. La figure II.17c présente une image d'un dispositif typique. Nous observons que des nanoplaquettes pontent effectivement les deux électrodes.

II.3.2 Photodétection

a Mesures

Nous avons illuminé les dispositifs par un laser à 405 nm à différentes irradiances, et nous avons mesuré les caractéristiques courant-tension correspondantes. Les résultats sont présentés à la figure II.18. Les caractéristiques obtenues sont rectificatives, autrement dit, le courant dépend de la tension appliquée de manière sur-linéaire, traduisant un contact avec l’électrode de type Schottky.

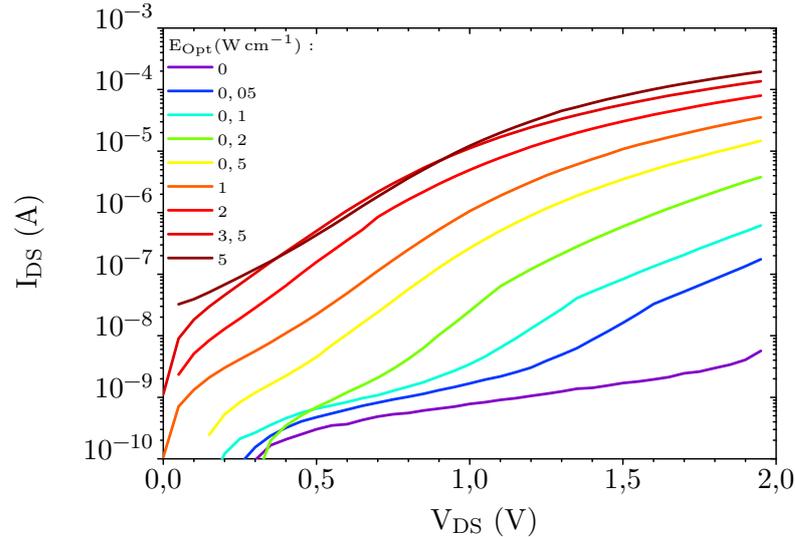


FIGURE II.18 – Caractéristiques courant-tension d’une nanotranchée recouverte par des nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS 3,5 à différentes irradiances d’un laser à 405 nm.

Ce comportement est différent par rapport à la réponse linéaire obtenue avec le même matériau mais sur électrodes micrométriques. En effet, dans ce dernier cas, le transport est limité par les sauts tunnel inter-particules successifs, et non plus par les résistances de contact. L’observation des caractéristiques courant-tension non linéaires sur nanotranchées est donc un indice fort quant au fait que l’on se soit affranchi du transport par sauts tunnel.

Enfin, on observe une forte modulation du courant sous éclaircissement, malgré la faible puissance optique absorbée. Ainsi, une puissance de 1 nW suffit à augmenter la conductance d’un ordre de grandeur. Si l’on compare la photoréponse d’un film de nanoplaquettes sur des électrodes micrométriques et sur nanotranchée (figure II.19), on constate que la photoréponse est multipliée par sept ordres de grandeur avec l’usage d’une nanotranchée, à tension d’opération et éclaircissement constants. Cette augmentation ne peut s’expliquer par l’évolution du rapport géométrique $\frac{W}{L}$ de la largeur du canal divisée par sa longueur, qui reste approximativement constant.

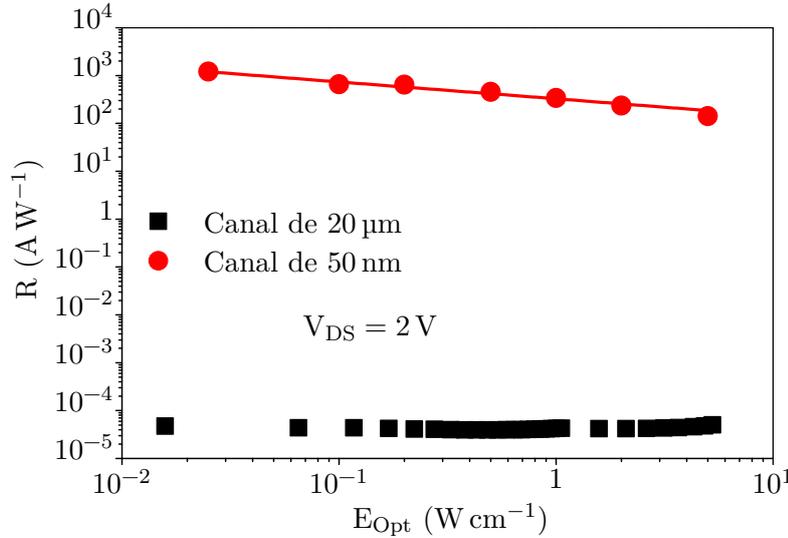


FIGURE II.19 – Comparaison entre la photoréponse d’un film de nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS 3,5 sur des électrodes séparées de 20 μm (noir) et une nanotranchée de 50 nm de long (rouge). La ligne rouge correspond à un ajustement en loi de puissance donnant une puissance $-0,5 \pm 0,1$.

b Pourquoi cela marche si bien

Les performances sont 10^7 fois meilleures que ce qu’elles seraient si le temps de transit était simplement proportionnel à la distance inter-électrode. Dans notre cas, certaines nanoplaquettes pontent directement les deux électrodes, s’affranchissant ainsi du transport par sauts tunnel successifs. Cela revient à dire que les meilleures performances qu’attendu sont vraisemblablement dues à une meilleure mobilité des électrons lorsque le transport s’effectue de nanoplaquette à l’électrode, et non de nanocristal à nanocristal (voir également figure II.15).

En plus de cette explication, on peut également remarquer que si certaines nanoplaquettes pontantes comportent des défauts, elles ne participeront pas au transport, car elles sont court-circuitées par les nanoplaquettes sans défaut. En effet, sur la figure II.20, nous avons mesuré la dépendance du photocourant en fonction de la fréquence de modulation du laser. On s’aperçoit que contrairement à la réponse fréquentielle sur électrodes micrométriques, nous avons ici une réponse plus lente, avec une fréquence de coupure de l’ordre de 3 kHz. Cette dynamique traduit un temps de vie des porteur photogénérés plus longs, signifiant par là que les nanoplaquettes prenant part au transport possèdent moins de pièges à électrons.

Enfin, dans le cas particulier des nanoplaquettes, l’interaction coulombienne entre l’électron et le trou d’un exciton est au moins dix fois plus élevée que pour les nanocristaux sphériques, avec des valeurs d’énergie de liaison excitonique de l’ordre de 250 meV [77][78]. Alors que les électrodes micrométriques ne permettent pas d’appliquer une différence de potentiel par nanoplaquette supérieure à quelques dizaines de millivolts, les nanotranchées permettent de fournir un champ électrique suffisant pour permettre de surmonter l’énergie de liaison excitonique.

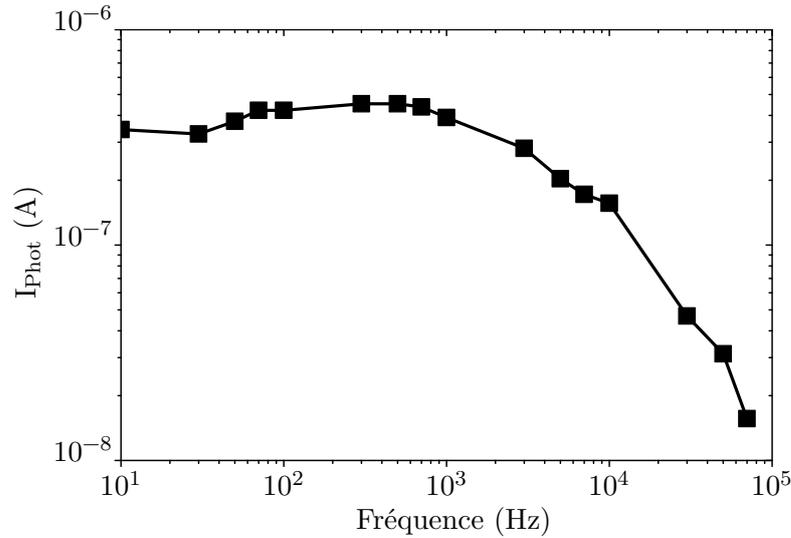


FIGURE II.20 – Photocourant en fonction de la fréquence de modulation d’un laser à 405 nm d’un film de nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS 3,5 sur une nanotranchée.

II.4 Conclusion & Enjeux futurs

Dans ce chapitre, nous avons montré que les films de nanoplaquettes de CdSe/CdS, semi-conducteur de type n , peuvent être opérés en photodétection avec un temps de réponse inférieur à la microseconde et une photoréponse de l’ordre de 10^{-4} A W^{-1} . Afin d’augmenter le gain de photoconduction $G = \frac{\tau}{\tau_t}$, nous avons dans un premier temps augmenté le temps de vie des électrons, en passant les pièges au moyen d’un phototransistor[62]. Dans un second temps, nous avons montré que l’utilisation de nanotranchées pontant des nanoplaquettes en parallèle permet d’atteindre une photoréponse supérieure à 1000 A W^{-1} , grâce à la diminution du temps de transit, au court-circuitage des nanoplaquettes présentant des défauts et à l’application d’un champ électrique suffisant pour dissocier les paires électron-trou[63].

Avec l’utilisation de nanotranchées, nous avons mis en évidence la présence d’une barrière Schottky à l’interface entre l’électrode d’or et les nanoplaquettes. Ainsi, le transport est dorénavant limité par le contact avec les électrodes. Une des pistes envisageables pour améliorer les performances serait ainsi de travailler sur l’injection des porteurs, en choisissant des métaux à plus petit travail de sortie, tel l’aluminium ou le titane.

Nous nous attendons à ce que ces travaux soient également profitables à d’autres nanocristaux colloïdaux 2D, notamment dans le proche infrarouge avec les nanoplaquettes de HgX ($X = \text{Se, Te}$)[79] ou les nanofeuilles de PbS[80][81].

Chapitre III

Hétérostructures tout 2D : hybrides graphène – nanoplaquettes

III.1 Contexte	48
III.2 Réalisation de l'hybride : définition des canaux de graphène	59
III.3 Mise en évidence d'un transfert de charge	68
III.4 Contrôle du transfert de charge	80
III.5 Performances & bruit	86
III.6 Conclusion & Enjeux futurs	96

Article

- *Engineering the Charge Transfer in all 2D Graphene-Nanoplatelets Heterostructure Photodetectors*, Scientific Reports **6**, 24909 (2016)[82].

Acte de communication

- *2D Colloidal Nanoplatelets based Optoelectronics*, MRS Advances, **First View**, 1-6 (2016)[64].

Communications

- *Engineering the charge transfer from colloidal 2D nanoplatelets into graphene*, Nano-TN 2015, Hammamet, Tunisie.
- *Engineering the Charge Transfer in Two-Dimensional Heterostructures for Photodetector Application*, MRS Spring 2016, Phoenix, AZ, États-Unis.

Poster

- *Engineering the charge transfer in all 2D graphene-nanoplatelets heterostructure photodetectors*, JED 2015, Paris, France.

III.1 Contexte

Nous avons proposé au chapitre précédent des stratégies permettant de minimiser l'impact du transport par sauts tunnel dans les réseaux de nanoplaquettes. À présent, nous souhaitons essayer une voie alternative, en court-circuitant complètement le transport dans les films de nanocristaux. Il s'agit de coupler les nanocristaux avec un matériau faisant office de couche de transport : avec un tel hybride, il serait donc possible d'associer le meilleur des deux, à savoir les propriétés optiques bien définies des nanoplaquettes aux propriétés de transport du second matériau.

Cette stratégie a été rendue possible par la découverte du graphène en 2004 par Novoselov & Geim[83]. Ce matériau en deux dimensions présente de remarquables propriétés de transport, tout en étant extrêmement sensible à son environnement. L'isolation du graphène a donné une forte impulsion à la redécouverte d'autres matériaux bidimensionnels, c'est-à-dire des nanocristaux définis par un plan moléculaire. Nous pouvons citer les dichalcogénures de métaux de transition (*Transition Metal Dichalcogenide* ou TMDC comme MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , MoTe_2)[84][85][86], le nitrure de bore hexagonal (h-BN)[87] ou encore le phosphore noir[88].

Ces matériaux ont pour particularité d'être constitués de couches cristallines empilées par des forces de van der Waals, et sont donc relativement aisés à obtenir sous forme de monocouches ou de couches d'épaisseur bien contrôlée. Leur caractère plan en fait d'excellents candidats pour construire des hétérostructures verticales, en démultipliant les combinaisons possibles[89]. En effet, contrairement aux hétérostructures épitaxiées, il n'est plus nécessaire de satisfaire l'accord du paramètre de maille entre les différents matériaux[90]. Des travaux ont montré que l'on peut concevoir des transistors, inverseurs et générateurs de signaux intégrés verticalement. Ce faisant, on peut dépasser la limite de densité d'intégration relative aux technologies conventionnelles de fabrication sur silicium[91]. Enfin, cela permet de réduire la longueur des canaux des transistors ou des diodes, permettant de concevoir des dispositifs plus rapides du fait de la distance de transit réduite des porteurs[92]. En matière d'optoélectronique, cela a ouvert la voie à de nombreux dispositifs non conventionnels reposant sur un ou plusieurs matériaux bidimensionnels pour la photogénération de porteurs, associés à d'autres couches soigneusement choisies pour le transport[56].

L'objectif de ce chapitre est triple. Dans le but de s'affranchir du transport dans les films de nanoplaquettes, nous les hybridons avec un canal de graphène dédié au transport. Nous souhaitons également exploiter cet hybride comme système modèle afin d'étudier la qualité du couplage entre un semi-conducteur bidimensionnel et le graphène. Pour ce faire, nous tirons parti de la possibilité de faire croître des hétérostructures à l'échelle de la nanoplaquette (cœur/coque et cœur-couronne). Dans un dernier temps, nous caractérisons l'effet de la fonctionnalisation du canal de graphène par des nanoplaquettes sur le bruit. Ce dernier est une quantité majeure à estimer en vue de qualifier un dispositif pour une application.

III.1.1 Découpler la photogénération du transport

Notre objectif est de photogénérer des charges au sein des nanoplaquettes, puis de les transférer à un canal de graphène comme couche de transport. Ce matériau est

en effet un bon candidat, car il possède à la fois une mobilité élevée (entre 10^3 et $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ selon le procédé de croissance et le couplage avec le substrat[93]) et une faible densité de porteurs (10^{12} cm^{-2} [93]). Cela nous assure qu'une faible variation de porteurs est mesurable électriquement. Ainsi, plus la densité initiale de porteurs est faible et plus la mobilité est élevée, plus le *rappor signal sur bruit* est grand.

III.1.2 Graphène : un semi-métal relativiste

Nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent les méthodes d'obtention du graphène, ses propriétés fondamentales et comment celles-ci peuvent être sondées.

a Croissance et propriétés structurales

Le graphène peut être compris comme une monocouche de graphite : en effet, ce dernier est constitué d'un empilement de couches de graphène. Ainsi, d'un point de vue structural, le graphène est une monocouche d'atomes de carbone agencés en structure triangulaire à deux atomes A et B par maille, structure dite en *nid d'abeille*, comme figuré sur la figure III.1a. La première zone de Brillouin est également hexagonale, et présente deux types de coins non-équivalents K et K' (figure III.1b).

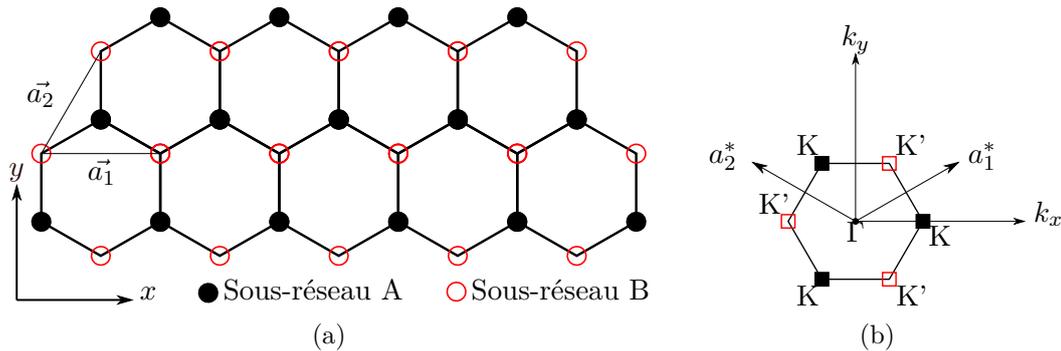


FIGURE III.1 – (a) : Structure cristalline d'un feuillet de graphène mettant en évidence les deux sous-réseaux A et B ainsi que les vecteurs de base; (b) : première zone de Brillouin correspondante.

Il existe aujourd'hui cinq méthodes couramment utilisées pour obtenir du graphène[94][95] :

a.1 Exfoliation Il s'agit de la méthode historique utilisée par Geim & Novoselov[83] consistant à décoller des monofeuillets de graphène d'un substrat de graphite au moyen de ruban adhésif. On peut alors re-déposer ces feuillets sur des électrodes pour des mesures de transport. Cette méthode a l'avantage de produire des feuillets de graphène d'excellente qualité, avec notamment des mobilités excédant $10\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante. En revanche, la surface du graphène ainsi obtenu est limitée à quelques micromètres-carrés, ce qui limite sérieusement les applications industrielles. Cette méthode est néanmoins applicable à bon nombre de cristaux lamellaires comme les TMDC[96].

a.2 Épitaxie Cette méthode désigne la croissance de feuillets de graphène sur un substrat de carbure de silicium (SiC) en le chauffant à très haute température ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) et à très basse pression (de l'ordre de 10^{-6} mbar)[97]. Sous ces conditions, le silicium se sublime de part et d'autre du dernier plan de carbone, qui se réorganise pour former du graphène faiblement couplé au substrat. Selon la face de croissance, il est possible de faire croître rapidement plusieurs couches de graphène (face *C*), ou bien au contraire d'assurer une croissance lente pour contrôler le nombre de couches de graphène (face *Si*). Cette méthode permet de faire croître du graphène sur toute la surface du substrat, qui peut être de taille décimétrique. C'est ainsi un avantage certain pour envisager une application industrielle. Ce procédé bénéficie également de tous les avantages inhérents au substrat isolant et transparent : le graphène ainsi produit peut-être utilisé tel quel, sans nécessité de le transférer à un nouveau substrat, ce qui simplifie les étapes technologiques. En revanche, l'obstacle principal de ce procédé réside dans le coût des *wafers* de SiC, et surtout de son polissage, atteignant environ 2000€ par *wafers* de 5 cm de diamètre. Un autre inconvénient parfois soulevé réside dans le couplage avec le substrat de SiC, résultant en un dopage de type *n*. Des techniques de découplage ont été développées par intercalation d'hydrogènes entre la couche de graphène et la dernière couche de silicium[98].

a.3 CVD Tout comme la méthode par épitaxie, le dépôt par CVD (*Chemical Vapor Deposition*, dépôt chimique en phase vapeur) permet de former une couche de graphène de taille décimétrique, mais sur un substrat beaucoup plus abordable tel que le cuivre[99] ou le nickel[100]. Dans le cas d'un substrat de cuivre, la réaction est auto-limitante et s'arrête une fois qu'une monocouche de graphène est formée. Cependant, le graphène obtenu ne peut-être utilisé tel quel. Puisqu'il repose sur un substrat conducteur, il doit en effet être transféré sur un autre substrat au moyen d'une technique de transfert par tampon de PMMA et dissolution chimique du substrat métallique.

a.4 Sonication Cette technique physico-chimique consiste à plonger des copeaux de graphite dans un solvant polaire telle que le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et soumis à sonication[101][102]. L'inconvénient majeur de ce procédé réside dans la faible quantité de graphène que l'on peut produire. On peut l'augmenter par l'ajout de surfactant, mais cela complique alors le nettoyage des mono-feuillets de graphène obtenus.

a.5 RGO La réduction d'oxyde de graphite est une variante du procédé de sonication consistant à préalablement oxyder le graphite de manière à découpler les feuillets de graphène, qui peuvent ensuite être séparés beaucoup plus facilement. Une étape de réduction à l'hydrazine permet de récupérer des mono-feuillets de graphène[103]. La réduction n'est cependant pas complète, on obtient donc un graphène altéré et partiellement oxydé, d'où le nom d'oxyde de graphène réduit (*Reduced Graphene Oxide*).

Cette liste n'est bien entendu pas exhaustive, mais nous nous sommes limité aux techniques répandues et actuellement bien maîtrisées[95][94].

b Structure de bande

Les propriétés de transport exceptionnelles du graphène résultent directement de la structure en nid d'abeille et du fait que le carbone possède quatre électrons dans ses orbitales 2s et 2p (groupe 14). En effet, de cette structure de symétrie C3 découle une hybridation sp^2 des atomes de carbone. Sur les quatre électrons 2s et 2p, trois participent aux liaisons σ formées avec les trois atomes de carbone voisins, tandis qu'un électron va occuper l'orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan du graphène. Sur l'ensemble du cristal, ces électrons dans les orbitales $2p_z$ interagissent pour former des liaisons π responsables des propriétés électriques du graphène.

La structure de bande du graphène peut être calculée au moyen du modèle des liaisons fortes (*Tight-Binding Hamiltonian*) appliqué aux deux électrons π de chaque maille[104]. Du fait de la symétrie C3 au voisinage de chaque atome et à la présence de deux électrons par maille, la relation de dispersion est linéaire au voisinage des points K et K' (voire figure III.2). C'est une différence majeure par rapport aux semi-conducteurs et semi-métaux ordinaires où la dispersion est parabolique. Autrement dit, l'énergie E dépend linéairement du vecteur d'onde \vec{k} , comme pour les photons (figure III.2). Cette structure de bande particulière est appelée *cône de Dirac*.

Or, la masse effective m^* des porteurs (électrons dans la bande de conduction et trous dans la bande de valence) s'écrit $\frac{1}{m^*} \propto \frac{d^2E}{dk^2}$. Dans le cas du graphène, cela signifie donc que les porteurs ont une masse nulle : ils sont relativistes[105][106]. Expérimentalement, cela se traduit par le fait que les trous et les électrons ont les mêmes propriétés de transport et possèdent une vitesse de Fermi $v_F \approx 10^6 \text{ m s}^{-1} \approx 0,003c$. Cette propriété extraordinaire a une conséquence immédiate : le graphène est un matériau ambipolaire, où les électrons et les trous possèdent une mobilité identique pouvant atteindre $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à température ambiante. Ces valeurs sont dix à cent fois supérieures à celle du silicium[93][83]

Par ailleurs, le fait que les deux électrons par maille soient identiques conduit à une seconde conséquence importante : l'énergie de bande-interdite est nulle[104], autrement dit, le graphène est un semi-métal (figure III.2).

c Conséquences en transport : mobilités, point de Dirac

Du fait de l'absence de bande interdite, il n'y a pas de régime de déplétion de porteurs entre les régimes de type n et de type p : en conséquence, la courbe de transfert en régime transistor présente un minimum, appelé *point de Dirac* V_D , correspondant au point où le niveau de Fermi est au milieu de la structure de bande (schéma de gauche sur la figure III.3a).

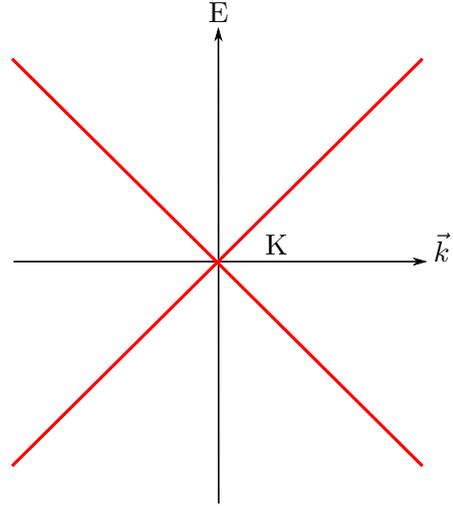


FIGURE III.2 – Structure de bande du graphène au voisinage du point K.

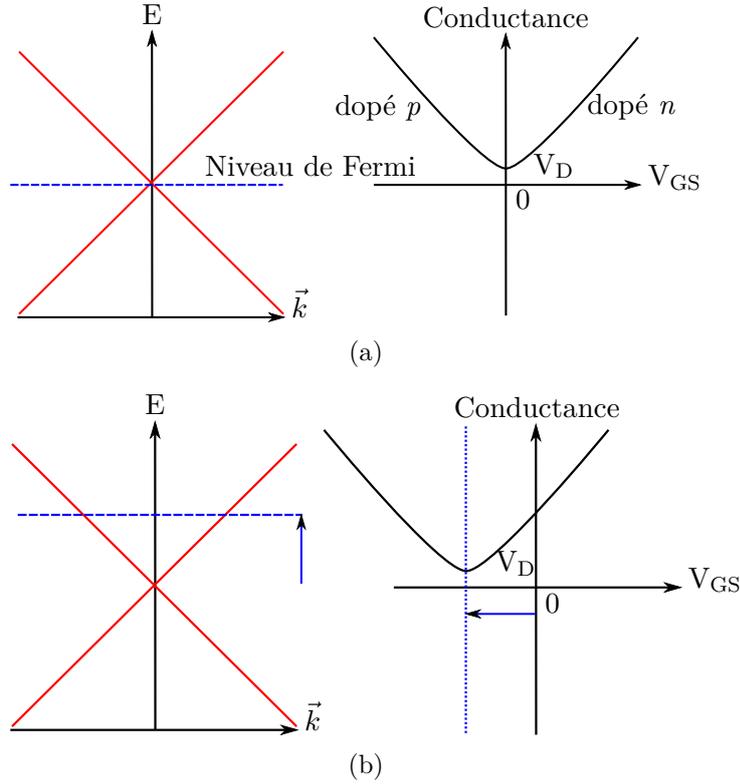


FIGURE III.3 – Structure de bande et courbe transistor à effet de champ d’un canal (a) non dopé et (b) dopé n . Le dopage est mis en évidence par le décalage du minimum de conduction ou point de Dirac V_D .

Au point de Dirac, on s’attend à ce que la conductance s’annule complètement, or, elle atteint un minimum fini. C’est une manifestation de la présence de porteurs résiduels n_0 . Cela résulte de deux facteurs[107] : d’une part, un certain nombre de porteurs sont générés à température ambiante, de l’ordre de 10^{11} cm^{-2} . D’autre part, un certain nombre de charges sont générées du fait de l’interaction avec le substrat. Dans le cas du SiO_2 , cette quantité est de l’ordre de 10^{12} cm^{-2} . On peut donc écrire de manière semi-empirique la résistance R d’un canal de graphène en régime transistor en fonction de la résistance de contact R_{Contact} , de la longueur du canal L , de sa largeur W , de la mobilité μ , de la quantité résiduelle de porteurs n_0 et de la quantité de porteurs n injectés par la tension de grille V_{GS} (équation (III.1.1)[108]).

$$R = R_{\text{Contact}} + \frac{\frac{L}{W}}{\sqrt{n_0^2 + n(V_{\text{GS}})^2} e \mu} \quad (\text{III.1.1})$$

La conductance finie au point de Dirac ainsi que l’extension finie du cône de Dirac sont les plus grands handicaps du graphène pour l’application en électronique. De ce fait, la modulation en conductance est limitée à deux ordres de grandeur[93]. Cet obstacle majeur a motivé une grande part des travaux relatifs au graphène, comme par exemple utiliser du graphène suspendu pour supprimer le couplage avec le substrat[109], ou bien des tentatives pour ouvrir une bande d’énergie interdite au moyen de

déformations mécaniques[110][111], de multicouches de graphène[112], en gravant un super-réseau[113][114] ou bien en confinant le graphène sous forme de nanorubans[115].

La présence d'un minimum de conduction bien défini dans la courbe de transfert fait du transistor un outil puissant pour sonder le dopage du graphène. À titre d'exemple, la structure de bande et la courbe de transfert d'un canal de graphène dopé en électrons sont représentés sur la figure III.3b. La hausse du niveau de Fermi s'accompagne d'un déplacement du point de Dirac vers les tensions négatives. De manière générale, on peut utiliser la tension au point de Dirac pour remonter à la densité et au type de porteurs dans le canal. Ainsi, on peut ré-écrire l'équation (III.1.1) en prenant en compte le fait que le graphène peut être dopé n_i (III.1.2).

$$R = R_{\text{Contact}} + \frac{\frac{L}{W}}{\sqrt{n_0^2 + (n_i + n(V_{\text{GS}}))^2} e \mu} \quad (\text{III.1.2})$$

Connaissant la capacité du diélectrique C, on peut déterminer le dopage du canal de graphène n_i en mesurant le tension au point de Dirac V_D :

$$V_D = \frac{n_i e}{C} \quad (\text{III.1.3})$$

Dans la suite de nos travaux sur les hybrides graphène - nanoplaquettes colloïdales, nous utiliserons le canal en géométrie transistor afin de mesurer la quantité de charges injectées par les nanoplaquettes. Avec cet outil, il nous sera possible de mesurer la densité de porteurs d'un canal de graphène jusqu'à 10^{14} cm^{-2} [83].

d Un matériau 2D : sensibilité surfacique

Étant une monocouche atomique, on peut considérer le graphène comme une simple surface dépourvue de volume. Cela fait de lui un matériau de choix pour interagir avec d'autres systèmes. D'un point de vue électrique, nous avons vu dans la partie précédente qu'au point de Dirac, le graphène possède environ 10^{12} cm^{-2} porteurs. Or, la densité surfacique d'atomes de carbone est de $3,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Dès lors, même partiellement recouvert d'un matériau lui transférant des charges, les propriétés électriques d'un canal de graphène sont sensibles à de faibles variations de sa densité de porteurs induites par l'environnement. Cette propriété a par exemple été mise à profit afin de détecter des molécules individuelles de gaz[116], de protéines ou de pH[117].

La suite logique de ces travaux a été d'utiliser un canal de graphène non plus directement pour sonder une variation d'un paramètre environnemental, mais interfacé avec un matériau effectuant la conversion de ce paramètre en charges électriques, lesquelles sont ensuite transférées au canal de graphène. Cette stratégie d'hybridation a permis de décupler les possibilités du graphène en tant que capteur, notamment avec des phénomènes physiques auxquels il est peu sensible. C'est le cas des rayonnements électromagnétiques, puisque les paires électron-trou photogénérées dans le graphène se recombinent en des échelles de temps sub-picoseconde, ajouté au fait que seul 2% de la lumière est absorbée[118][119]. C'est en 2009-2010 qu'ont été publiés les premiers travaux couplant un canal de graphène avec un semi-conducteur afin de profiter des propriétés optoélectroniques de ce dernier (photodétecteurs flexibles[120], photoconversion d'énergie[121]). Les nanocristaux colloïdaux ont été rapidement utilisés dans le

cadre de cette stratégie[122]. C'est en effet un système de choix par la faculté d'adaptation des propriétés optoélectroniques, associée à des procédés de dépôt simplifiés par rapport aux semi-conducteurs massifs.

III.1.3 Hybrides graphène-nanocristaux : état de l'art

La stratégie d'hybridation de graphène avec des nanocristaux colloïdaux pour une application en photodétection se décline en deux grandes méthodes :

- **Nanocristaux sur canal de graphène** : cette méthode est majoritaire, avec plus de la moitié des publications parues entre 2009 et 2016. Cela consiste à fonctionnaliser un canal de graphène avec des nanocristaux discrets[123][124], ou sous forme d'un film[125] (figure III.4a). Le transport n'a lieu que dans la couche de graphène, puisque même dans le cas d'un film continu de nanocristaux, la mobilité de celui-ci est bien plus faible que celui du graphène. On peut également construire aisément un transistor à effet de champ, permettant ainsi de sonder les propriétés de dopage du canal de graphène[52][126].
- **Film de feuillets de graphène fonctionnalisés par des nanocristaux** : cela consiste à fonctionnaliser des feuillets de graphène en suspension par des nanocristaux. Celle-ci s'effectue soit en synthétisant les nanocristaux directement à la surface du graphène (voir aussi figure I.6i)[127][128], soit par mélange colloïdal au moyen de ligands aromatiques soigneusement choisis[129][120]. Il suffit enfin de déposer un film de la suspension de feuillets de graphènes hybridés au moyen des procédés usuels (figure III.4b).

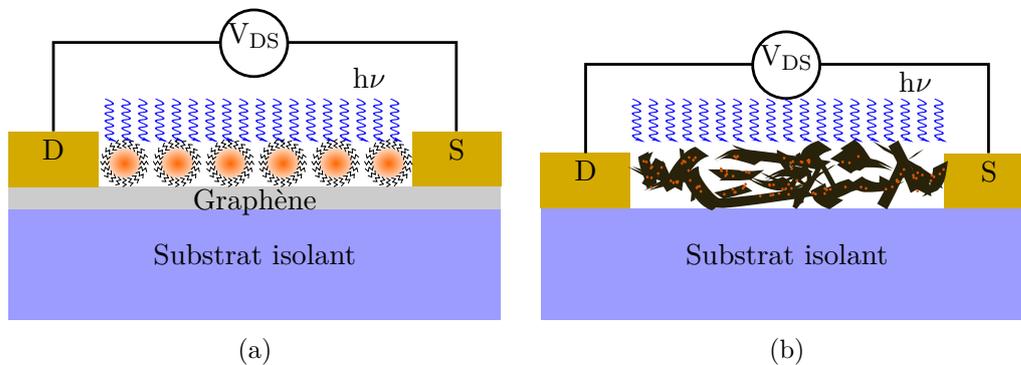


FIGURE III.4 – Différentes géométries de photodétecteurs hybrides graphène - nanocristaux colloïdaux : (a) nanocristaux discrets ou en film sur canal de graphène; (b) film de feuillets de graphène fonctionnalisés par des nanocristaux.

Depuis 2010, le nombre de travaux publiés à propos de photodétecteurs hybrides graphène - nanocristaux colloïdaux progresse régulièrement : il est passé de deux publications en 2009 à plus de trente en 2015 (figure III.5). En 2012, G. Konstantatos a publié des performances particulièrement élevées au moyen d'un phototransistor de graphène fonctionnalisé par des nanocristaux de PbS[52]. La photoréponse atteint les 10^7 A W^{-1} , et la détectivité spécifique 10^{13} Jones. Cette publication a été une étape critique, puisqu'elle a montré que la stratégie d'hybridation permet d'atteindre des performances comparables à celles des matériaux épitaxiés tels que InGaAs ou GaSb.

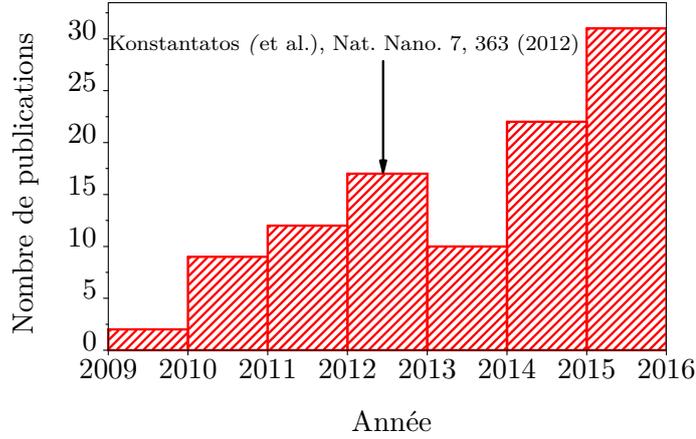


FIGURE III.5 – Évolution du nombre de publications à propos de photodétecteurs hybrides graphène-nanocristaux.

Nous avons compilé les performances atteintes en matière de photoréponse $R = \frac{I_{\text{Phot}}}{P_{\text{Opt}}}$ pour la même période que précédemment. Nous avons retenus tous les systèmes hybrides graphène - nanocristaux colloïdaux sans distinction de matériau. Cette analyse se voulant exhaustive, nous avons retenu toutes les publications faisant explicitement mention d'une photoréponse, ou bien permettant de la calculer indirectement. Pour chaque publication, nous avons retenu la plus forte valeur rapportée. Pour la trentaine d'articles retenue, le graphe représentant la photoréponse en fonction de la puissance optique est présenté figure III.6. De manière générale, il apparaît que la photoréponse dépend de la puissance optique en $\frac{1}{P_{\text{Opt}}}$. Autrement dit, le photocourant I_{Phot} ne dépend que sous-linéairement de la puissance optique.

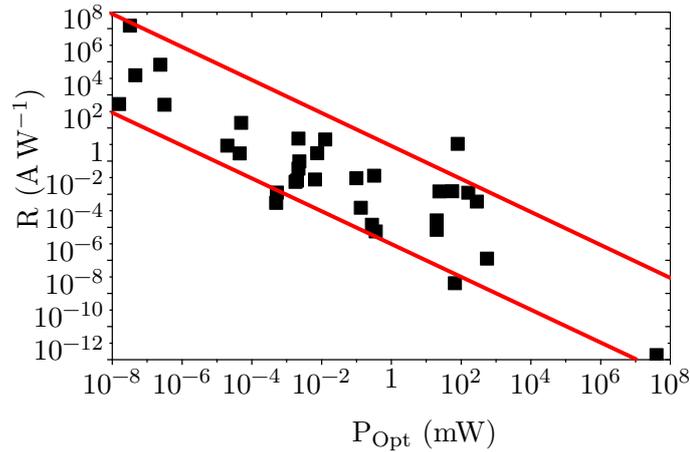


FIGURE III.6 – Analyse bibliographique de la photoréponse R en fonction de la puissance optique P_{Opt} . Les lignes rouges symbolisent une tendance en $\frac{1}{P_{\text{Opt}}}$.

Une autre manière de caractériser cette dépendance est d'estimer la densité Δn de porteurs photogénés effectivement transférés au canal de graphène. À partir de l'équation (III.1.2), en négligeant les porteurs résiduels n_0 , en l'absence de tension de

grille ($n(V_{GS} = 0) = 0$), on trouve

$$\Delta n = \frac{W}{L} \frac{I_{\text{Phot}}}{V_{\text{DSE}} \mu} \quad (\text{III.1.4})$$

Cette quantité a été calculée pour les six publications mentionnant les quantités nécessaires au calcul. Les résultats sont présentés à la figure III.7.

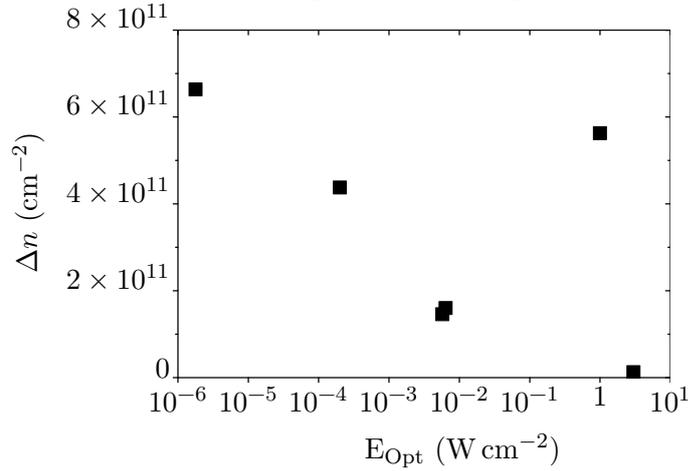


FIGURE III.7 – Analyse bibliographique du nombre de porteurs Δn injectés dans du graphène en fonction de l'irradiance $E_{\text{Opt}} = \frac{P_{\text{Opt}}}{S_{\text{Opt}}}$ où S_{Opt} est la surface du canal.

On s'aperçoit que malgré les six ordres de grandeur en irradiance balayés par les six travaux, le nombre de porteurs transférés au canal de graphène reste compris entre 10^{10} cm^{-2} et 10^{12} cm^{-2} . Cela conforte le fait que le nombre de porteurs transférés et donc le photocourant ne dépendent que faiblement de la puissance optique. Par ailleurs, trois des études sus-mentionnées mettent en évidence une dépendance sous-linéaire du nombre de porteurs transférés en fonction de la puissance optique[52][126][130].

De manière plus générale, on peut ré-écrire l'équation (III.1.4) de façon à faire apparaître $\mu \times \Delta n$, soit la variation de la conductivité normalisée par la charge e :

$$\mu \Delta n = \frac{W}{L} \frac{I_{\text{Phot}}}{V_{\text{DSE}}}$$

La figure III.8 présente cette quantité en distinguant les dispositifs à base de RGO. On s'aperçoit que ces derniers sont beaucoup moins performants que ceux à base de graphène CVD, épitaxié ou exfolié. On peut expliquer ceci par la mobilité beaucoup plus faible des films de feuillets de RGO, celle-ci s'échelonnant entre $0,1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ selon la longueur du canal, le type de porteur impliqué et la qualité de la synthèse[131][132]. Cette différence de mobilité d'un facteur dix à dix-mille se retrouve ainsi directement dans le produit $\mu \Delta n$.

Or, dans l'optique de concevoir des photodétecteurs à base de nanocristaux couplés avec du graphène, il est nécessaire de travailler avec du graphène présentant une mobilité supérieure à celle du film de nanocristaux. C'est pourquoi nous n'utiliserons pas de RGO, dont la mobilité est comparable à celle des films de nanocristaux échangés avec des ligands courts.

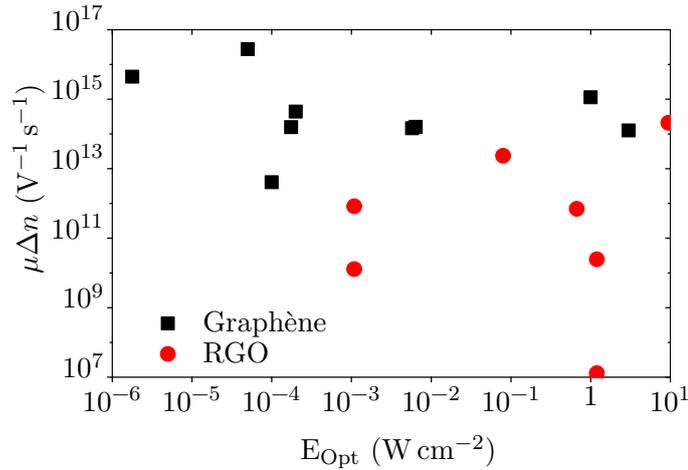


FIGURE III.8 – Analyse bibliographique du produit mobilité \times le nombre de porteurs injectés dans le canal de graphène en fonction de l’irradiance E_{Opt} . Les points en rouge correspondent à des dispositifs à base de RGO, les points en noir à tous les autres.

III.1.4 Le problème du couplage : énergie de liaison excitonique

Nous souhaitons comprendre le paramètre limitant le transfert de charge. Lors de la photoexcitation du semi-conducteur, une paire électron-trou liée par une interaction coulombienne est créée, ou *exciton*. Cette interaction est caractérisée par l’énergie de liaison excitonique E_{Exc} , qui représente l’énergie à fournir pour dissocier la paire électron-trou (figure III.9). Cette paire électron-trou peut être transférée au graphène par transfert d’énergie par résonance de type Förster (FRET, *Förster resonance energy transfer*)[133][134]. Mais une fois transférés, les excitons se recombinent à des échelles de temps sub-picoseconde[118][119], et ne peuvent donc générer un courant. Pour ce faire, il est donc nécessaire de ne transférer au graphène qu’un seul type de porteur, soit l’électron, soit le trou. Cela suppose donc que le niveau de Fermi du graphène doit être résonnant ou bien avec la bande de conduction, ou bien avec la bande de valence du semi-conducteur. En outre, il est nécessaire de séparer la paire électron-trou.

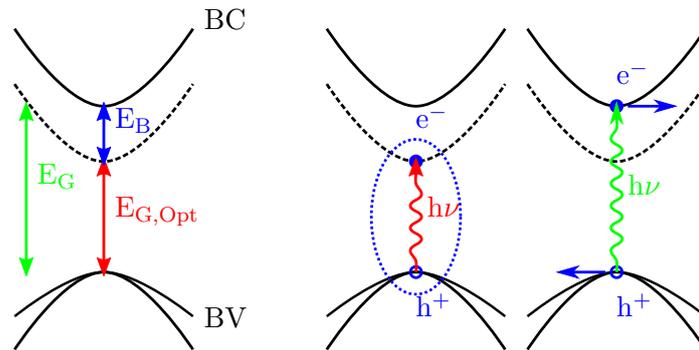


FIGURE III.9 – Structures de bande d’un semi-conducteur mettant en évidence à gauche la bande interdite optique $E_{G,Opt}$ séparée de la bande interdite électronique E_G par l’énergie de liaison excitonique E_B ; au milieu une paire électron-trou liée ($h\nu < E_G$); à droite un électron et un trou libres ($h\nu > E_G$).

Or, les matériaux semi-conducteurs 2D tels que les nanoplaquettes ou bien les TMDC présentent des énergies de liaison excitonique exacerbées par rapport à celles des nanocristaux sphériques, inférieures à < 100 meV[135]. Cela résulte d'une constante diélectrique statique plus grande. Par exemple, pour des nanoplaquettes de CdSe, avec $\epsilon_r = 10$ [78], $E_{Exc} = 250$ meV[77]. De manière similaire, pour les TMDC, cette énergie s'échelonne de 100 meV à 2 eV[136][137][138]. Ces énergies étant bien supérieures à kT , en l'absence de champ électrique, les paires électrons-trous générées dans les nanocristaux 2D ne peuvent se séparer spontanément. Ce problème est aussi rencontré pour les semi-conducteurs organiques, qui présentent des énergies de liaisons excitoniques similaires [139][140]. Ainsi, une *force motrice* est nécessaire pour séparer la paire électron-trou[141]. Par exemple, dans le cas d'un transfert d'électrons, cette force motrice correspond à la différence d'énergie entre l'électron lié au trou dans le nanocristal et le niveau de Fermi du graphène (figure III.10, à gauche et au milieu). Cependant, plus le niveau de Fermi du graphène se rapproche du milieu de la bande interdite du semi-conducteur, plus le transfert de l'électron et du trou devient équiprobable (figure III.10 droite). Le caractère asymétrique du transfert de charge est alors perdu, et la densité de porteurs du graphène n'est plus modulée.

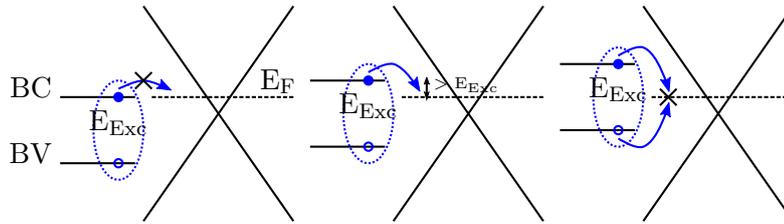


FIGURE III.10 – Alignement des niveaux électroniques entre un nanocristal et du graphène dans le cas où le niveau de Fermi est aligné avec le niveau de conduction (gauche) ; où la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le niveau de conduction est supérieure à E_{Exc} (milieu) ; où le niveau de Fermi est au milieu de la bande interdite conduisant à un transfert de charge non sélectif (droite).

Ainsi, on s'aperçoit qu'il est difficile d'effectuer un transfert de charge asymétrique et efficace entre un semi-conducteur à grande énergie de liaison excitonique et un canal de graphène. Dans la suite de nos travaux, nous nous efforcerons de mettre en place des stratégies visant à réduire l'énergie de liaison excitonique des nanoplaquettes.

III.1.5 Hybrides graphène - nanoplaquettes de CdSe : un système modèle

Les nanoplaquettes de CdSe sont un matériau bidimensionnel représentant un complément intéressant au graphène, du fait de leur longueur d'onde de coupure λ_c bien définie. Puisque ces objets possèdent de fortes énergies de liaison excitonique, nous les utilisons comme système modèle pour étudier le transfert de charge entre un semi-conducteur bidimensionnel et un canal de graphène. Pour ce faire, nous mettons à profit la possibilité de faire croître des hétérostructures de type cœur/coque et cœur-couronne à l'échelle de la nanoplaquette. Ainsi, nous espérons construire une boîte à outils transposable à d'autres hétérostructures bidimensionnelles, notamment celles à base de TMDC tels que MoS₂, MoSe₂ ou encore WS₂.

III.2 Réalisation de l'hybride : définition des canaux de graphène

Nous avons utilisé du graphène mono-couche épitaxié sur la face Si d'un substrat de 4H-SiC, dont la croissance a été effectuée par Abdelkarim Ouerghi (C2N). Le procédé de croissance est donné à titre informatif dans l'annexe A.1.4. Le caractère isolant du substrat nous permet de définir les canaux par photolithographie sans passer par une étape de transfert.

III.2.1 Enjeu : un couplage efficace, donc un procédé de fabrication des canaux de graphène propre

La définition des canaux de graphène consiste à déposer des électrodes de part et d'autre des canaux, puis à éliminer le graphène autour du canal. En pratique, il est nécessaire d'effectuer trois étapes de lithographie (figure III.11). Nous avons choisi d'utiliser les techniques habituelles de photolithographie :

- La première étape consiste à déposer les électrodes de part et d'autres du canal, *sans graver le graphène sous le métal* afin d'assurer un bon contact électrique.
- La deuxième étape permet de définir les plots métalliques où seront pris les contacts vers le banc de mesures, elle est donc composée d'une étape de gravure du graphène suivie d'une étape de dépôt de métal.
- La troisième étape consiste à graver le graphène pour définir les canaux.

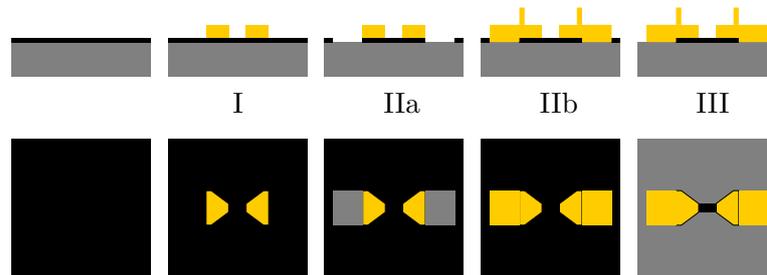


FIGURE III.11 – Schéma de la définition par lithographie optique de canaux de graphène (haut : coupe, bas : vue du dessus). Initialement : graphène (noir) sur substrat de SiC (gris) ; I : dépôt des électrodes (jaune) ; IIa : gravure du graphène sous les plots de contact ; IIb : dépôt des plots de contact ; III : gravure du graphène autour du canal.

La raison pour laquelle la deuxième étape doit être séparée de la précédente tient au fait que les plots métalliques doivent être en contact directement avec le substrat de SiC pour assurer une adhésion convenable. En effet, pour la mesure, le substrat est collé sur un support en céramique (CLCC, *Ceramic Leadless Chip Carrier*), lui-même pourvu de broches de contact (figure III.12). La liaison entre ces broches de contact et les canaux de graphène s'effectue en microsoudant un mince fil d'aluminium. Or, le procédé de microsoudage repose sur l'envoi d'ultrasons pour faire fondre le fil métallique au point de contact. Le graphène étant faiblement couplé avec le substrat, la faible adhésion mécanique qui en résulte ne résisterait pas au microsoudage, provoquant une délamination du graphène. C'est aussi pour cette raison que les plots de contacts ont

une épaisseur d'environ 100 nm, épaisseur suffisante pour dissiper l'énergie du microsoudage. Enfin, la couche d'attache des électrodes, en contact avec le graphène, se doit d'être la plus fine possible et faite d'un métal ayant un contact mouillant avec le graphène. Pour cela, nous avons utilisé du titane ou du palladium.

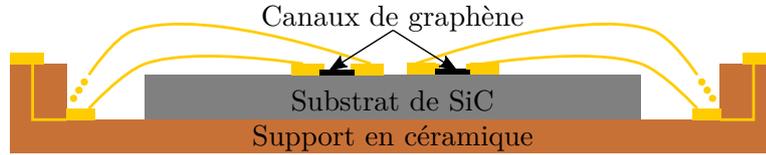


FIGURE III.12 – Schéma d'une puce de SiC avec canaux de graphène sur un CLCC. La connexion électrique est accomplie par des fils d'aluminium microsoudés.

Des canaux de graphène ont été fabriqués en suivant un procédé habituel de photolithographie. Les deux premières étapes sont effectuées avec de la résine négative *AZ nLof 2070*, tandis que la dernière utilise de la résine positive *AZ 5214E*. La résine *AZ nLof 2070* a été choisie car elle permet d'obtenir des films épais (environ 5 μm). Cela permet un *lift-off* rapide de moins d'une heure. Il n'est en effet pas possible d'utiliser un bain à ultrasons pour assister le *lift-off*, sous peine de délaminer le graphène.

Si l'on mesure la caractéristique courant-tension des canaux obtenus sous différentes irradiances d'un laser vert à $\lambda = 532 \text{ nm}$ (figure III.13), on mesure une photoréponse conséquente, avec une modulation qui peut atteindre 100%.

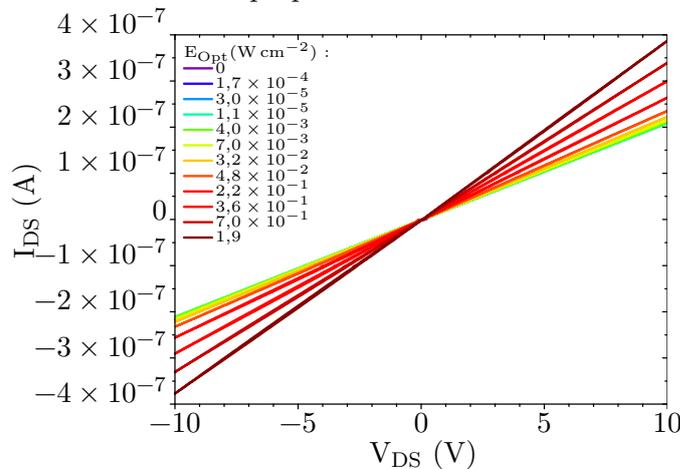


FIGURE III.13 – Photoréponse d'un canal de graphène sur SiC sous un Laser à 532 nm.

Si l'on observe optiquement les canaux de graphène, on s'aperçoit de la présence de résidus de résine (figure III.14a). Or, la résine *AZ 5214E* est rouge, et absorbe dans le vert. Nous soupçonnons donc les résidus de résine d'offrir en tant que photogénérateurs de charges, qui sont ensuite transférées au canal de graphène et modulant sa conductance. Une mesure AFM permet de vérifier qu'il s'agit bien de résidus de résine, puisque leur répartition correspond à la forme du masque de la dernière étape de photolithographie protégeant les canaux et une partie des électrodes (III.14b). Les images AFM permettent d'affirmer que les résidus forment un film continu d'environ 6 nm, avec quelques plis de l'ordre de 10 nm (III.14c & III.14d).

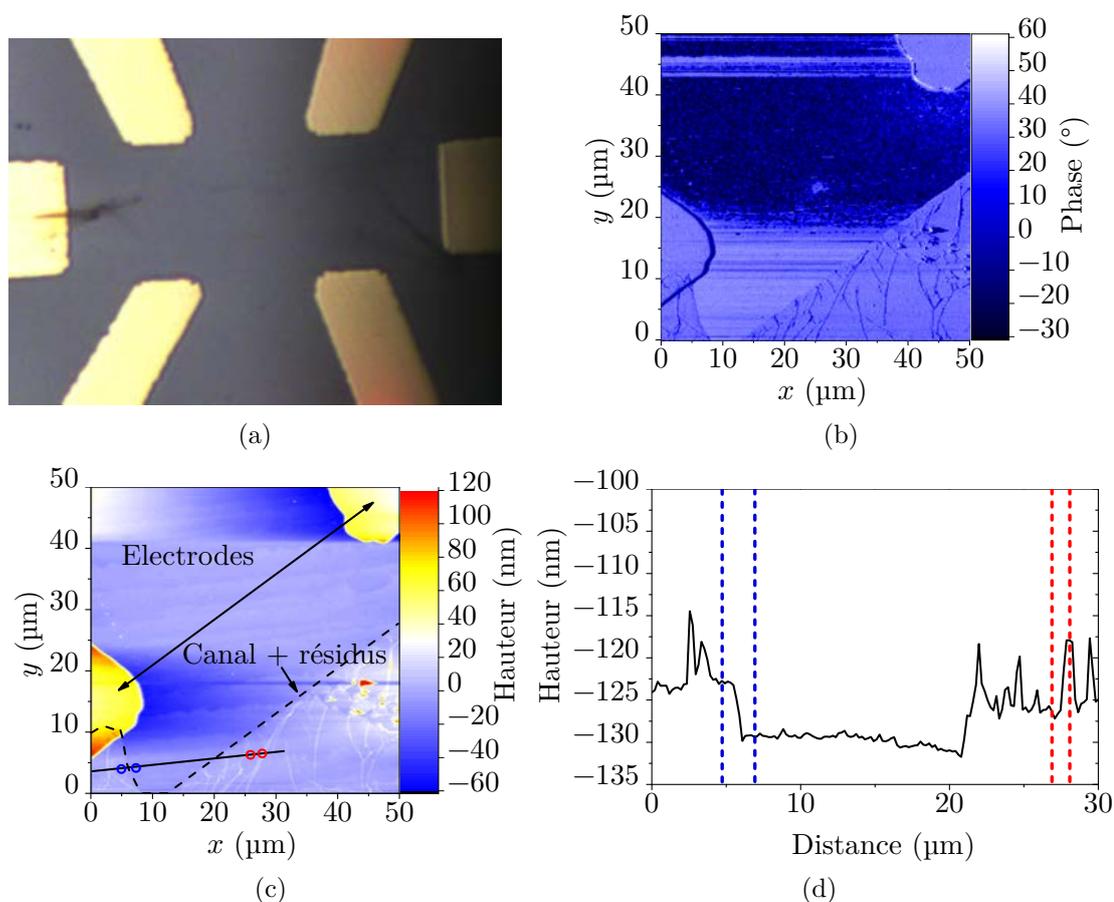


FIGURE III.14 – Images révélant les résidus de résine (a) au microscope optique et à l'AFM (b) en phase et (c) en amplitude. Une coupe de cette dernière image est effectuée selon la ligne noire (d) révélant un film de résidu de 6–7 nm associé à des plis de 10–14 nm. Les repères en pointillés de couleurs correspondent aux marques circulaires de la figure (c).

La présence de ces résidus est néfaste pour deux raisons. D'abord, leur photoréponse ne peut être distinguée de celle des nanocristaux. Enfin, un film continu de résine empêche les nanocristaux d'être en contact avec le graphène. Il s'agit là de la première difficulté majeure que nous avons eu à surmonter dans ce travail.

III.2.2 Comment diminuer les résidus de résine à la surface du graphène ?

Nous avons d'abord tenté d'éliminer les résidus de résine une fois les canaux définis. Nous avons ensuite travaillé directement sur le procédé de photolithographie.

a Nettoyage *post-process*

Nous avons tenté les traitements suivants afin d'ôter les résidus de résine :

- 45 min dans de l'acétone à 50 °C ;
- Insolation sans masque (*Flood*) pendant 25 s dans l'espoir d'*inverser* les résidus de résine AZ 5214E et donc de les rendre solubles, puis lavage dans l'acétone ;

- 2 h dans du chloroforme ;
- 2 h dans un solvant adapté à la résine *AZ 5214E*, l'*AZ 100 Remover* à 70 °C.

À l'issue de chacun de ces traitements, les canaux de graphène ont été observés optiquement. Aucune réduction des résidus de résine n'a été mise en évidence. Les explications possibles sont :

- Concernant l'usage de solvants à haute pression de vapeur saturante tels que l'acétone, pourtant couramment utilisés dans les procédés *lift-off*, les spécifications des résines précisent que des résidus de celles-ci peuvent se ré-adsorber sur le substrat. Il est alors recommandé d'utiliser du NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) ou DMSO (Diméthylsulfoxyde) pour effectuer le *lift-off*.
- Effectuer un *flush* puis nettoyer les échantillons n'a aucun effet. On peut proposer deux explications à cela : soit les résidus de résine sont essentiellement ceux de la *AZ nLof 2070*, non inversible ; ou bien la température de pré-cuisson de *AZ 5214E* est trop élevée, réticulant en partie la résine non exposée. En effet, les spécifications de cette résine conseillent une pré-cuisson à 110 °C, tandis que le procédé qui m'a été donné pour la salle blanche du C2N indiquent une seule et même température de pré-cuisson et de cuisson à 128 °C.

Après avoir essayé d'ôter la résine par voie chimique, nous tentons des méthodes physiques, consistant à brûler les résidus de résine[142]. La difficulté de ces méthodes réside dans la discrimination entre le graphène et les résidus : en effet, s'il est facile de brûler des résidus organiques, il en est de même du graphène, lui aussi carboné. C'est pourquoi nous souhaitons suivre en temps réel l'état des canaux au cours du traitement. Une manière de procéder consiste à utiliser l'effet Joule en faisant circuler un fort courant, tout en mesurant la conductance du canal[143][144].

Cinq canaux de graphène sont branchés en parallèle et placés sous vide secondaire (environ 10^{-6} mbar). Tout en mesurant le courant circulant dans l'ensemble des canaux, une tension de 10 mV à 20 V leur est progressivement appliquée (figure III.15b). Nous comparons ensuite la photoréponse de ces canaux avant et après traitement (figures III.15a et III.15c).

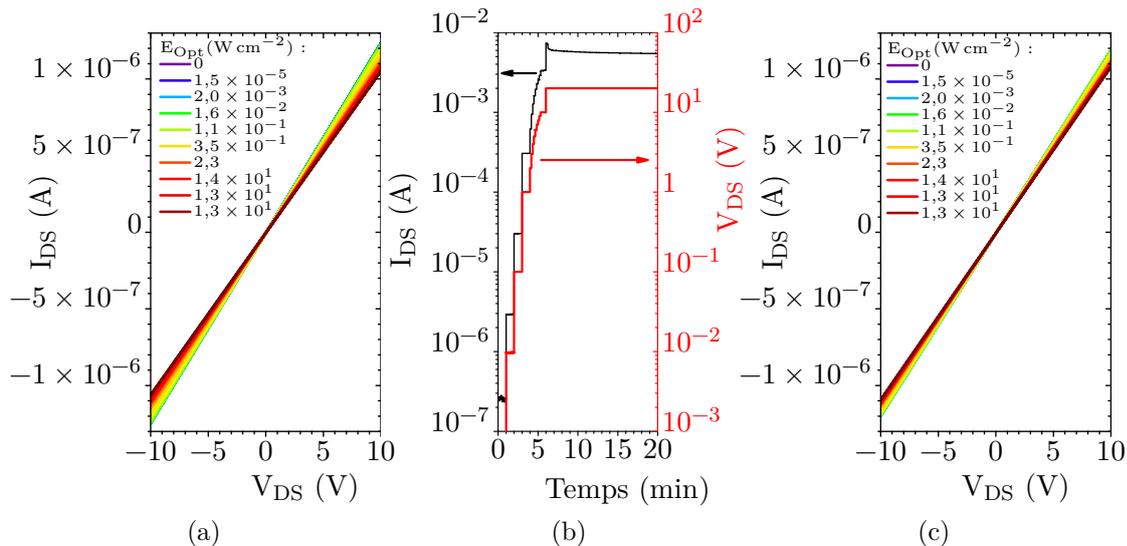


FIGURE III.15 – Photoréponse (a) avant et (c) après recuit en courant (b).

L'amplitude du photocourant n'est pas diminuée après avoir fait circuler un fort courant dans les échantillons. Pour comprendre cela, nous avons calculé en annexe A.2.4.e la puissance électrique à fournir pour atteindre les 300 °C nécessaires à l'élimination des résidus. Ainsi, il faudrait dissiper une puissance de l'ordre de 1 W. Or, le banc de mesures dont nous disposons nous permet mesurer un courant tout en fournissant une tension inférieure à 20 V. Avec des canaux de graphène ayant une résistance de 10 kΩ, on ne peut atteindre que 40 mW.

Puisque nous devons renoncer au recuit par courant, nous essayons un recuit classique. Celui-ci se fait habituellement sous atmosphère réductrice d'argon avec 10% de dihydrogène, à 300–400 °C pendant 2 h [142][145]. Nous ne possédons pas de four à recuit, aussi nous déposons simplement les substrats sur une plaque chauffante à 300 °C en boîte à gants (atmosphère d'argon non oxydante avec moins de 0,1 ppm de dioxygène et d'eau). Au bout de deux heures, les échantillons sont ôtés. Nous vérifions que leur conductivité n'a pas changé. Au microscope optique, nous constatons une nette diminution de l'épaisseur des résidus, ce que nous confirmons en AFM (figure III.16). Nous nous apercevons que le film de résidus passe de 6 nm à moins de 1 nm, tandis que les plis voient leur hauteur diminuer de moitié à 6 nm.

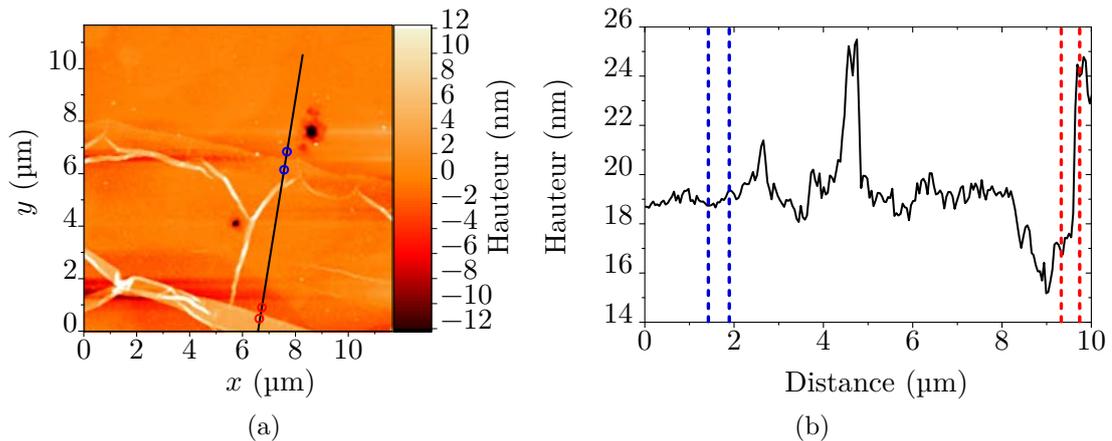


FIGURE III.16 – (a) Images AFM du même canal que la figure III.14 après recuit et (b) coupe selon la ligne noire révélant la diminution du film continu de résidus. Les repères en pointillés de couleurs correspondent aux marques circulaires de la figure (a).

Nous avons donc trouvé une méthode pour réduire drastiquement la quantité de résidus *post-process*. Nous allons à présent explorer différentes stratégies visant à rendre le procédé en lui-même plus propre.

b Diminuer l'agressivité de la photolithographie

Dans ce qui précède, nous avons mis en évidence en certain nombre de points qui peuvent être améliorés dans le procédé de photolithographie :

- Le solvant du *lift-off* n'est pas adapté. Nous utilisons à présent du *Remover PG* à base de NMP, à 60 °C pendant 30 min à 60 min.
- Après chaque *lift-off*, les échantillons sont placés dans un nouveau bain de *Remover PG* à température ambiante pour toute une nuit.

— Enfin, la température de pré-cuisson de la résine *AZ 5214E* est abaissée à 110 °C.

Nous avons donc appliqué ces modifications sur de nouveaux échantillons. S'il y a toujours de la photoréponse, elle est dorénavant limitée à une modulation de l'ordre de 10% (figure III.15a, alors que la modulation avec l'ancien procédé était de 100% (figure III.13). Si les plis de résine font toujours 14 nm, en revanche, le film de résidu est dorénavant sub-nanométrique (III.17c). Sur une image AFM à petite échelle, nous observons que le film de résidus n'est plus continu, mais présente un aspect mousseux (figure III.17b). Les cellules ont un diamètre d'environ 20 nm, avec des parois de 10 nm de large et de 7 nm de hauteur (III.17d).

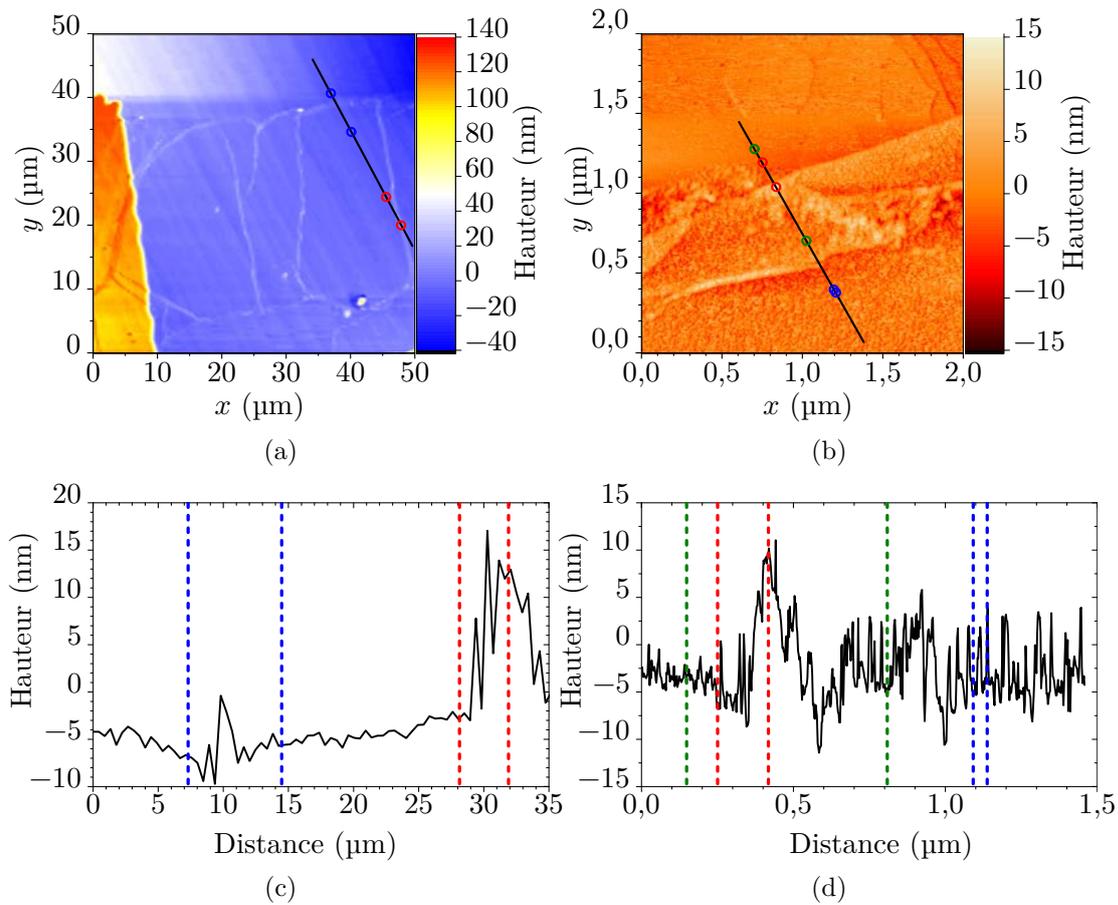


FIGURE III.17 – Images AFM de canaux de graphène définis par une méthode de photolithographie *douce* à (a) grande et (b) petite échelle; (c) et (d) : coupes correspondantes selon les lignes noires. Les repères en pointillés de couleurs correspondent aux marques circulaires des figures (a) & (b).

Nous soupçonnons que les résidus sont en grande partie dus à de la résine réticulée, non-soluble dans les solvants. Pour faire face à cette difficulté, une stratégie possible consiste à utiliser une couche de résine sacrificielle non réticulable sous la couche de résine photosensible[146]. De cette manière, puisque la résine sacrificielle est en principe bien plus soluble que les résines photoréticulables, on s'attend à moins de résidus. La figure III.18 présente le fonctionnement d'une telle résine sacrificielle de type *LOR 3A*.

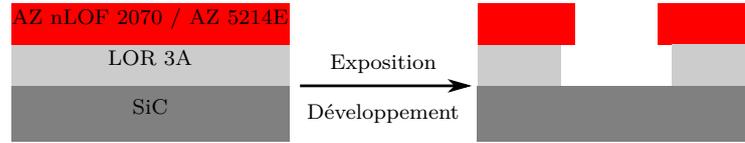


FIGURE III.18 – Principe de mise en œuvre d’une couche de résine sacrificielle (*LOR 3A*) sous la couche de résine photosensible.

Nous avons mis en œuvre cette stratégie, tout en utilisant le procédé de photolithographie douce et en recuisant les échantillons. Sur des images AFM (figure III.19), on n’aperçoit pas de différences importantes par rapport au procédé sans résine sacrificielle, si ce n’est que les plis sont légèrement moins épais (8–10 nm). Le film de résidus est toujours sub-nanométrique (III.19c), et à plus petite échelle (figure III.19b), on retrouve l’aspect mousseux des résidus (hauteur des parois de 3–4 nm, légèrement plus faible qu’avec le procédé sans couche sacrificielle).

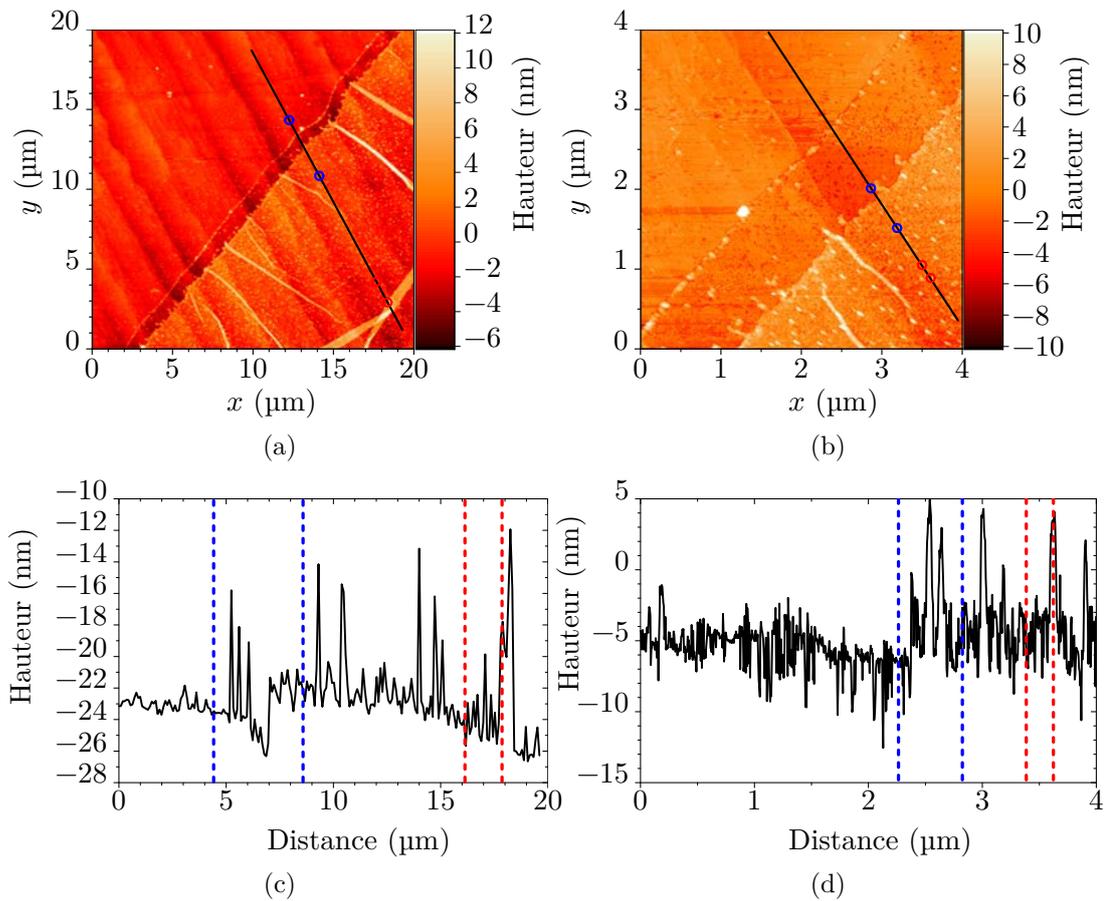


FIGURE III.19 – Images AFM de canaux de graphène définis avec une couche sacrificielle à (a) grande et (b) petite échelle; (c) et (c) : coupes correspondantes selon les lignes noires. Les repères en pointillés de couleurs correspondent aux marques circulaires des figures (a) & (b).

Si, d'un point de vue topographique, les améliorations induites par l'ajout d'une couche sacrificielle sont restreintes, d'un point de vue électrique, le gain est considérable. La figure III.20 présente la photoréponse des canaux ainsi fabriqués : nous observons que la photoréponse est nulle. Nous avons donc atteint nos objectifs : obtenir une photoréponse nulle d'un canal de graphène, et une surface suffisamment accessible pour y déposer des nanocristaux. Cette dernière condition est rendue possible par l'aspect mousseux des résidus de résine.

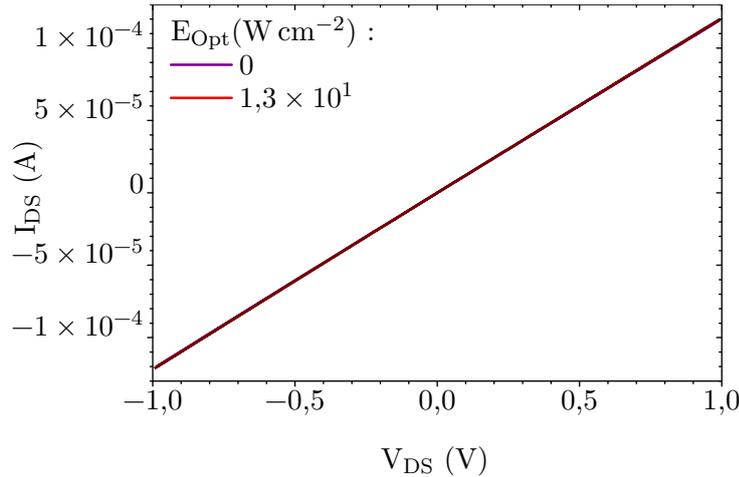


FIGURE III.20 – Photoréponse avec un Laser à 532 nm d'un canal de graphène sur SiC définis au moyen d'une couche sacrificielle de résine.

Enfin, nous souhaiterions répondre à une dernière question, qui est de savoir si les résidus de résine sont majoritairement dus à la résine *AZ nLof 2070* ou bien à la résine *AZ 5214E*. Pour cela, nous avons définis des canaux de graphène avec la même méthode de photolithographie améliorée, mais sans couche sacrificielle ni recuit, tout en utilisant la résine négative *AZ nLof 2070* pour toutes les étapes. En pratique, pour la troisième étape de lithographie, nous avons utilisé un masque en négatif par rapport aux motifs habituels (voir annexe A.2.4). Au microscope optique, les canaux optiques ne présentent aucun résidu de taille micrométrique. Cela est confirmé par des images AFM (figure III.21a). À plus petite échelle, nous observons néanmoins des résidus épars, sous forme de plots de 4–5 nm de hauteur, larges d'environ 100 nm (figures III.21b et III.21c). Ainsi, nous avons donc la preuve que les résidus de résine sont essentiellement dus à la résine *AZ 5214E*. D'un point de vue électrique, ces canaux possèdent des résistances trois fois plus faibles comparées à celles obtenues pour le procédé utilisant la résine *AZ 5214E*.

Nous avons vu qu'en choisissant convenablement le solvant de *lift-off*, en réduisant la température de pré-cuisson de la résine *AZ 5214E* tout en ajoutant une couche de résine sacrificielle *LOR 3A* sous la couche photosensible, il est possible de réduire de manière conséquente les résidus de résine et la photoréponse qui leur est associée. Les résidus proviennent essentiellement de la résine *AZ 5214E*, il est de surcroît également possible de réduire leur quantité par recuit à 300 °C sous argon après les trois étapes de photolithographie.

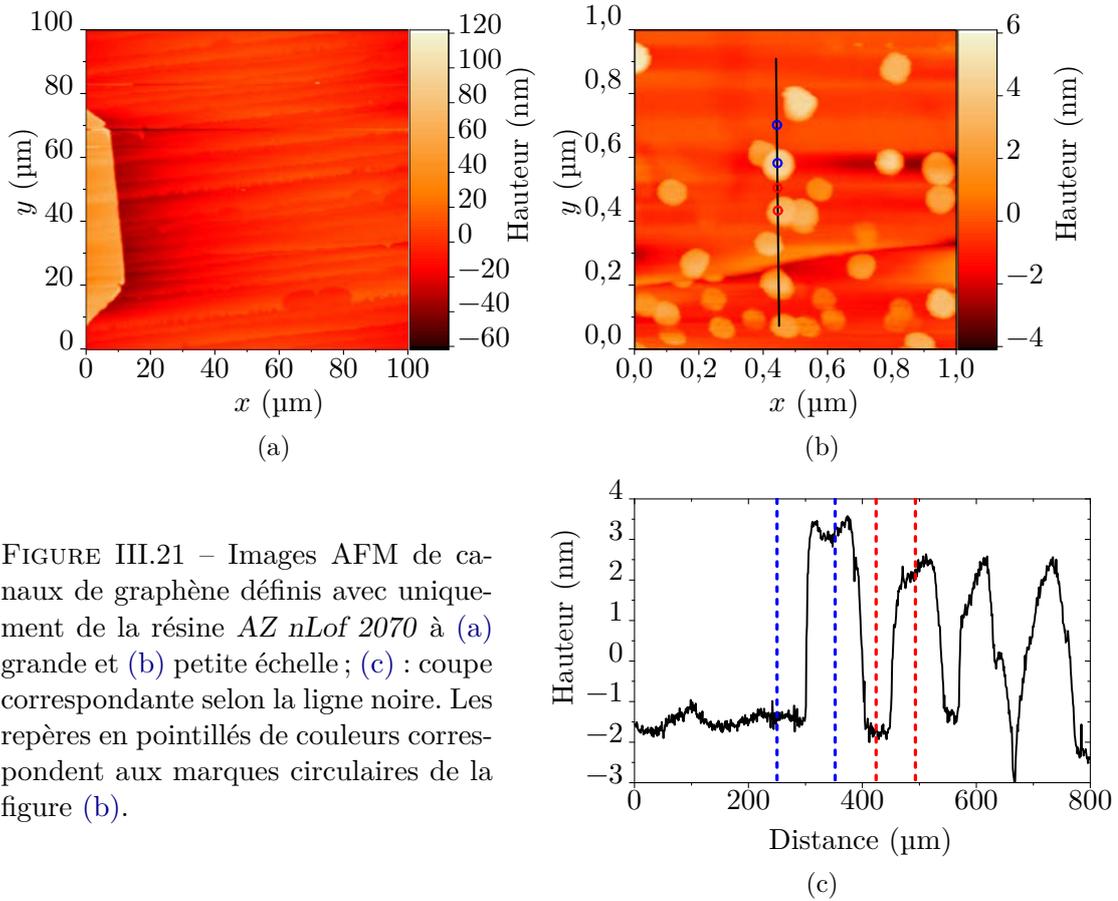


FIGURE III.21 – Images AFM de canaux de graphène définis avec uniquement de la résine *AZ nLof 2070* à (a) grande et (b) petite échelle ; (c) : coupe correspondante selon la ligne noire. Les repères en pointillés de couleurs correspondent aux marques circulaires de la figure (b).

Nous avons acquis des spectres micro-Raman de tels canaux de graphène (figure III.22). Hormis l'importante contribution du substrat, on observe les pics *G* et *2D* bien définis. Leur position nous permet d'affirmer que la canal est composé d'une monocouche de graphène avec quelques îlots de deux ou trois couches[147]. Enfin, l'intensité du pic *D* associé aux défauts est faible, ce qui montre que nous sommes en présence d'un graphène de bonne qualité.

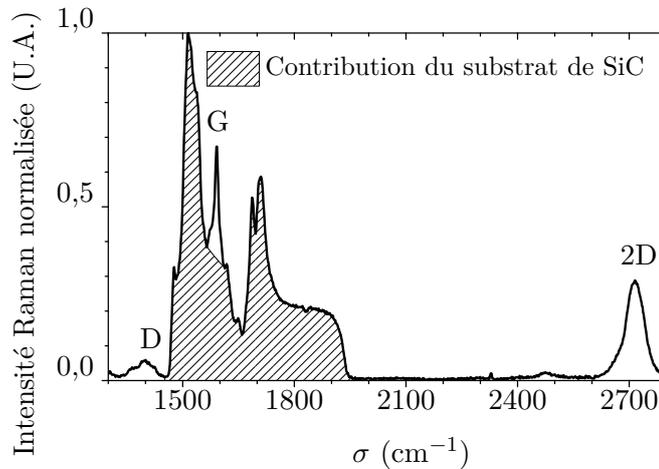


FIGURE III.22 – Spectre micro-Raman d'un canal de graphène.

III.3 Mise en évidence d'un transfert de charge

L'objectif de cette section est de présenter la fabrication de l'hybride graphène-nanoplaquettes et de comprendre le couplage entre ces deux systèmes.

III.3.1 Stratégie expérimentale

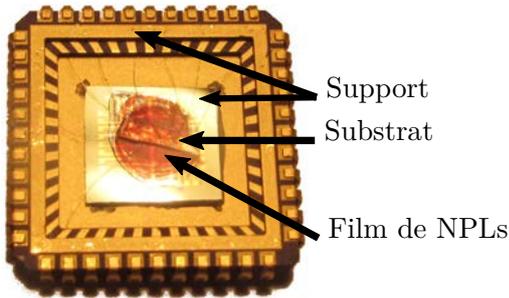


FIGURE III.23 – Photographie d'un dispositif hybride graphène - film de nanoplaquettes présentant plusieurs canaux.

Nous avons choisi une méthode simple et robuste pour fabriquer l'hybride. Le substrat comportant quelques canaux de graphène est collé sur un CLCC, puis les électrodes de chaque canal sont microsoudées vers les plots de connexion correspondants du support. Le tout est placé sous atmosphère inerte et chauffé 10 min à 100 °C pour ôter les éventuels adsorbats des canaux de graphène. Une goutte concentrée d'une suspension de nanoplaquettes CdSe 510 nm échangées en ligands sulfures est ensuite déposée. On laisse sécher et recuire le tout 10 min. On obtient

alors un dispositif tel que celui de la figure III.23.

Le film de nanoplaquettes obtenu couvre tout le substrat, et donc les différents canaux de graphène (voir images MEB III.24a&III.24b). Afin de pouvoir négliger l'influence de l'épaisseur des films dans toute la suite de la discussion, nous avons choisi de former des films épais de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur (figure III.24c & III.24d). Cela nous assure que les éventuels effets de courbure des niveaux électroniques au voisinage de l'interface avec le graphène ne sont pas couplés à des effets de bords, qui peuvent apparaître dans le cas de films trop fins. Autrement dit, nous nous assurons que les films sont bien plus épais que la longueur d'une éventuelle zone de charge d'espace. Nous avons vérifié *a posteriori* que l'épaisseur des films n'a pas d'influence sur les propriétés de l'hybride, pourvu que l'épaisseur soit supérieure à 100 nm (figure A.3 de l'annexe A.4.2.a).

Afin de mesurer le niveau de dopage des canaux de graphène, nous avons opté pour un transistor électrolytique, préparé comme au chapitre II.2.1.a. Cela évite d'avoir à effectuer une étape de transfert du graphène sur un diélectrique, et permet de surcroît d'atteindre des densités de porteurs de 10^{14} cm^{-2} [148]. Nous profitons du substrat transparent pour effectuer une illumination face arrière au travers du substrat de SiC. Enfin, nous avons choisi d'utiliser une grille latérale en or. Un schéma d'un tel échantillon est présenté à la figure III.25.

Le banc de mesure est présenté à la figure III.26. Le CLCC contenant les échantillons est fixé à un support, lui-même fixé à une platine d'une loupe binoculaire. Le laser est placé sur le port caméra de la loupe, et une caméra sur un des oculaires. Une DEL émettant dans le proche infrarouge permet d'illuminer la scène afin de pouvoir centrer le faisceau laser sur un canal, sans générer de charges au sein des nanoplaquettes.

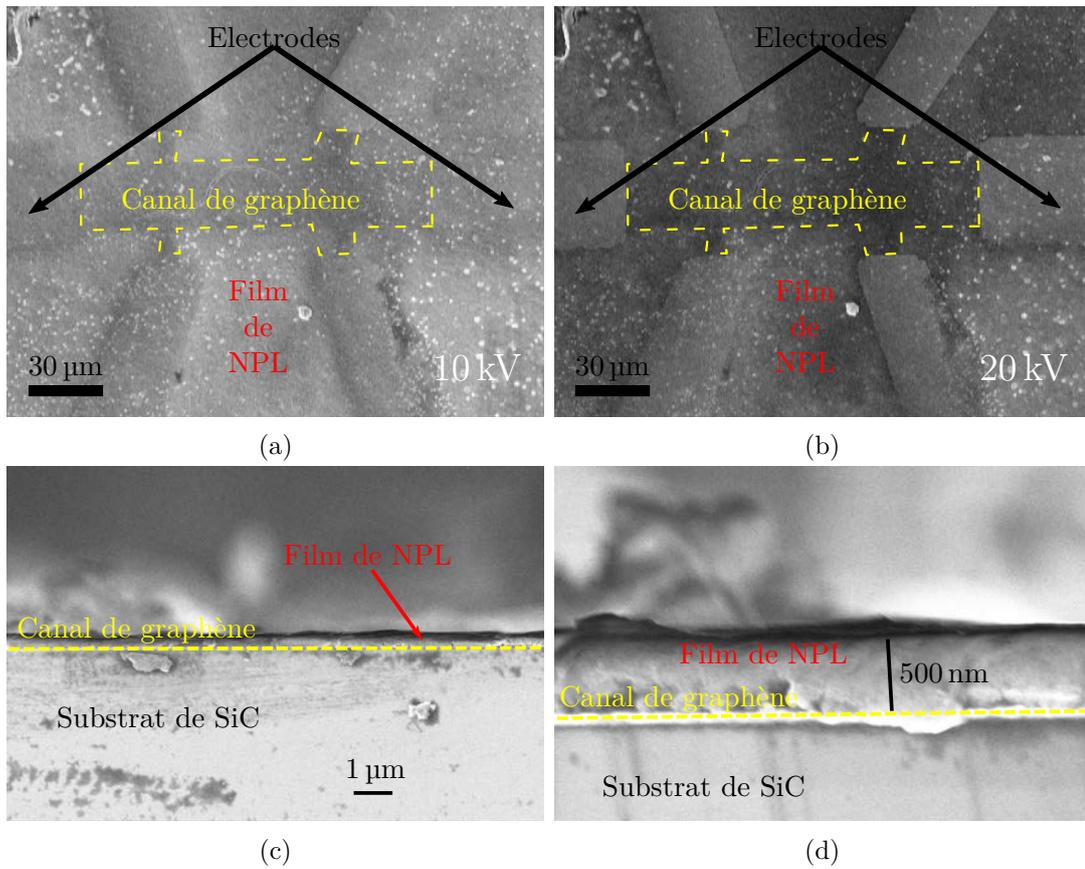


FIGURE III.24 – Images MEB d'un film de nanoplaquettes sur un canal de graphène vu de dessus à (a) 10 kV, le canal et les électrodes métalliques sont visibles à travers le film de NPL, (b) 20 kV, seuls les contacts métalliques sont visibles à travers le film et (c) & (d) vus en coupe à deux grossissements différents.

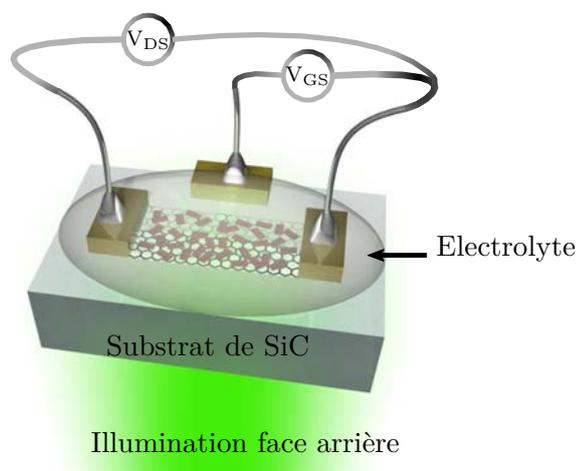


FIGURE III.25 – Schéma d'un transistor électrolytique pour un canal de graphène fonctionnalisé par des nanoplaquettes.

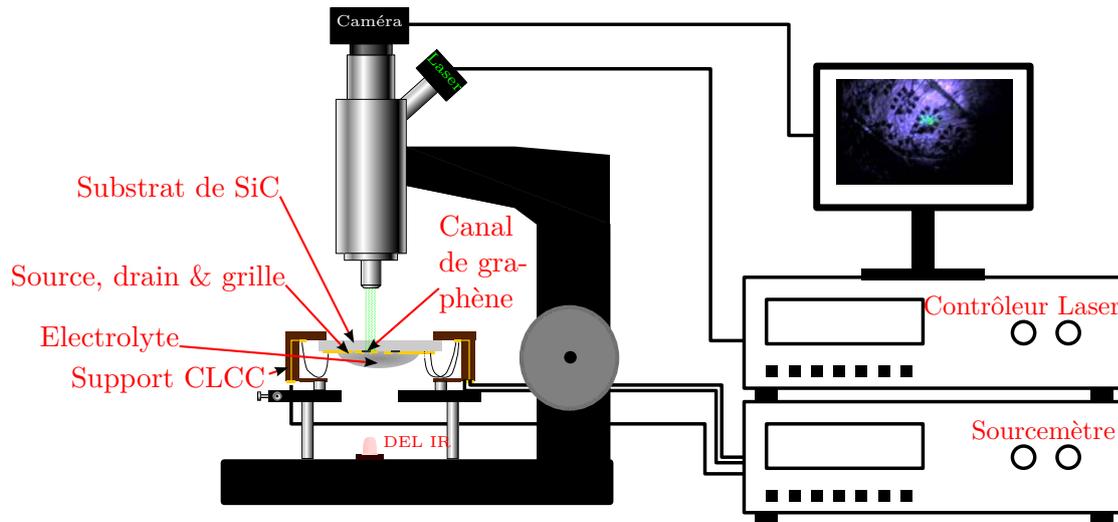


FIGURE III.26 – Schéma du banc de mesures

III.3.2 Propriétés de transport du graphène

Avant d'étudier le comportement de l'hybride graphène - nanoplaquettes, il nous faut caractériser le comportement d'un canal de graphène nu. Pour cela, nous avons fabriqué des transistors électrolytiques sans déposer de film de nanoplaquettes.

a Mise au point de la mesure

Lors de la mesure des courbes de transfert en transistor, nous avons été confronté à une deuxième difficulté. En effet, la vitesse de balayage est un paramètre critique dans le succès de la mesure. Si l'on balaye lentement, à une vitesse de 1 mV s^{-1} comme on le fait pour un film de nanocristaux, les courants drain-source et de fuite sont dominés par des instabilités (figure III.27a), avec un minimum de conduction (ou point de Dirac) élargi et mal défini. Cela se produit quelle que soit la valeur de la tension drain-source ou l'excursion en tension de grille balayée.

Puisque l'on n'a plus besoin de charger en volume, mais seulement de former une double couche électrostatique au voisinage du graphène, nous pouvons effectuer des balayages rapides. La figure III.27b montre qu'avec un pas de 10 mV toutes les 125 ms , nous obtenons une mesure fiable et reproductible. Par ailleurs, en réduisant l'excursion en tension de grille à $\pm 1 \text{ V}$, les fuites deviennent négligeables. Également, l'hystérésis de la tension au point de Dirac entre le balayage vers les tensions positives et négatives devient inférieur à $0,3 \text{ V}$. Enfin, un balayage partant de 1 V vers -1 V après avoir laissé la grille flotter permet d'obtenir une mesure stable dès le premier demi-cycle, sans avoir à effectuer plusieurs cycles pour stabiliser la mesure(III.27c).

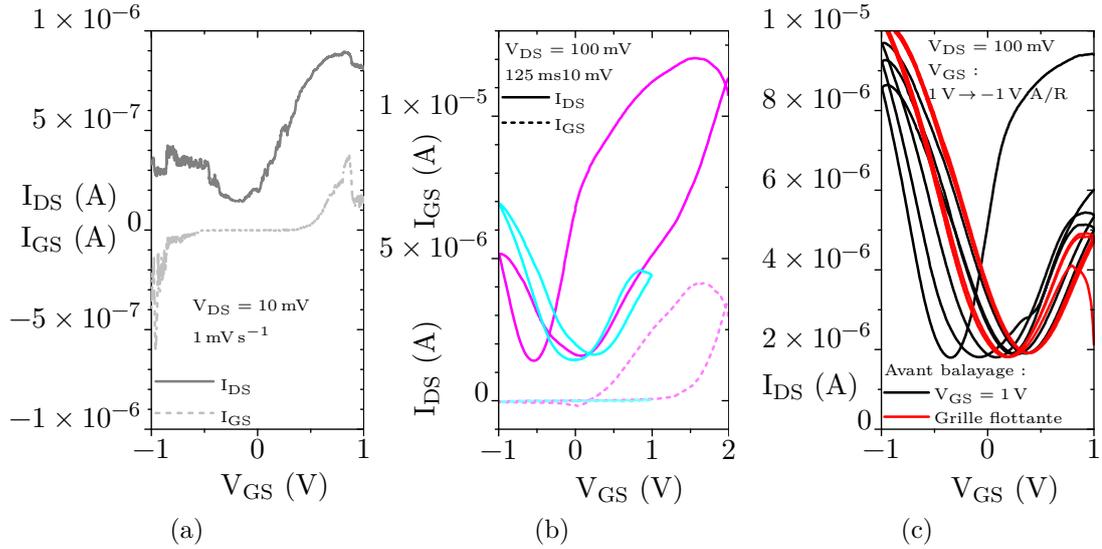


FIGURE III.27 – Courbes transistor électrolytique d’un canal de graphène nu (a) balayage lent (1 mV s $^{-1}$); (b) balayage rapide (80 mV s $^{-1}$), effet de l’excursion en tension de grille; (c) effet de l’histoire du canal.

b Graphène nu : où se situe le point de Dirac ?

Nous avons fait des mesures sur un substrat comprenant plusieurs canaux de graphène nu, en géométrie transistor électrolytique. Pour chacun des canaux, nous avons acquis des courbes de transfert, dans l’obscurité puis à différentes irradiances de 10^{-5} – 10 W cm $^{-2}$ avec un laser à 532 nm (figure III.28a). Quelles que soient les conditions d’éclairement, on obtient la même courbe de transfert, conformément à l’absence de photoréponse attendue. En particulier, le point de Dirac ne bouge pas, et se trouve entre $-0,3$ V et -1 V selon l’échantillon testé. Ceci traduit un dopage de type n dû aux interactions avec le substrat (figure III.28b)[98].

Connaissant la tension au point de Dirac V_D , nous pouvons calculer la densité de porteurs dans le graphène n si l’on connaît la capacité surfacique C de l’électrolyte[149] :

$$V_D = -E'_F + \frac{ne}{C}$$

Par rapport à la même équation appliquée aux transistors diélectriques (III.1.3), nous avons pris en compte la capacité quantique au travers de $-E'_F = \frac{-\text{sign}(n)\hbar\nu_F\sqrt{\pi|n|}}{e}$, où $\nu_F = 10^6$ m s $^{-1}$ est la vitesse de Fermi et E'_F est la différence en eV entre le niveau de Fermi du graphène par rapport à sa valeur non dopé (elle-même étant de $-4,5$ eV par rapport à l’énergie du vide[150]).

En effet, dans le cas des transistors électrolytiques, la capacité surfacique est gigantesque comparée aux transistors diélectriques, de l’ordre du $\mu\text{F cm}^{-2}$ (dans notre cas, avec du PEG : LiClO $_4$, la capacité est de $C \approx 2$ $\mu\text{F cm}^{-2}$ [149][34]). De ce fait, pour des densité de porteurs inférieures à 5×10^{13} cm $^{-2}$, soit des tensions au point de Dirac inférieures à 4 V, la capacité quantique contribue au moins pour 10% à la tension totale.

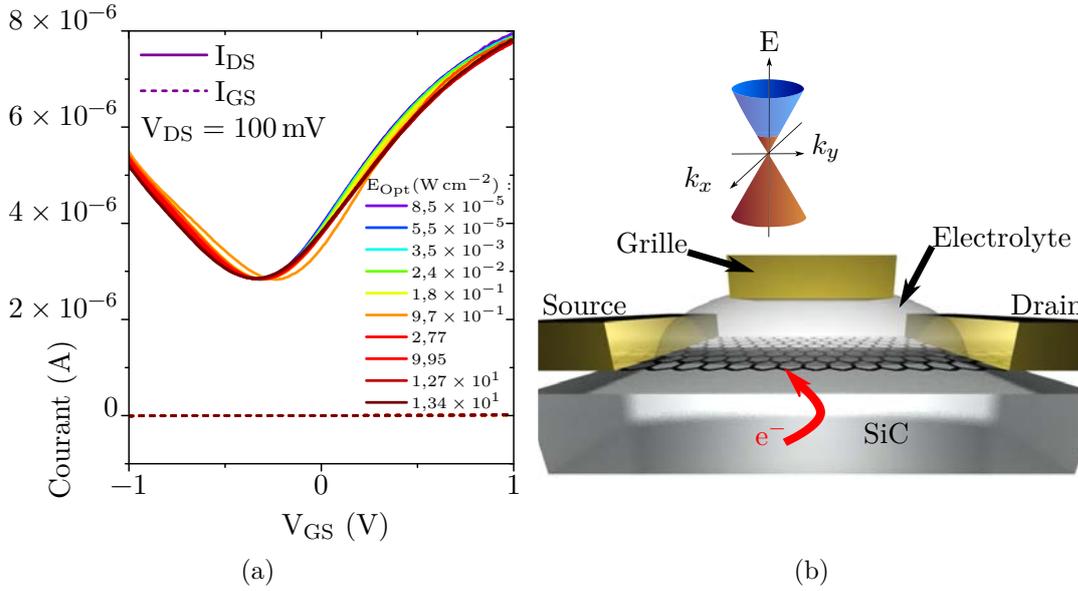


FIGURE III.28 – (a) Courbes de transfert électrolytique d'un canal de graphène nu sous différentes intensités d'illumination à 532 nm ; (b) schéma éclaté du dispositif et mécanisme du dopage du graphène induit par le substrat.

En écrivant que $n = \text{sign}(V_D) \frac{E_F'^2}{\pi \hbar^2 \nu_F^2 e^2}$, on obtient les deux relations :

$$V_D = \frac{-\text{sign}(n) \hbar \nu_F \sqrt{\pi |n|}}{e} + \frac{ne}{C} \quad (\text{III.3.1})$$

$$V_D = -E_F' + \text{sign}(V_D) \frac{E_F'^2}{\pi \hbar^2 \nu_F^2 C e} \quad (\text{III.3.2})$$

Dans le cas du canal de graphène nu, avec $V_D = -0,3$ à -1 V, cela correspond à un niveau de Fermi entre $-4,3$ à $-4,1$ eV par rapport à l'énergie du vide, soit une densité d'électrons de 2 à $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

III.3.3 Graphène fonctionnalisé par des nanoplaquettes : phototransistor

À présent, nous construisons un hybride graphène - nanoplaquettes en géométrie transistor électrolytique tel que décrit à la section III.3.1.

a Mise au point de la mesure

Si l'on fabrique un tel dispositif, et que des balayages en tension de grilles sont effectués immédiatement après fabrication, aucune modulation n'est mesurée (figure III.29a). En effet, il faut attendre entre une demi-journée et deux jours avant qu'un minimum de conduction apparaisse subitement (figure III.29b). À partir de ce moment, la tension au point de Dirac est stable, tandis que la résistance au point de Dirac augmente significativement pour se stabiliser au bout de quelques heures. En revanche, la transconductance, donc l'amplitude de la modulation augmente graduellement au cours du temps, selon une durée caractéristique qui est de l'ordre de quelques jours.

Ainsi, plus on attend après fabrication du transistor, plus grande est la modulation et meilleure est la stabilité. Nous expliquons ce comportement par le temps que mettent les ions Li^+ et ClO_4^- à diffuser au travers du film de nanocristaux jusqu'au canal de graphène. En pratique, nous attendons donc au moins deux jours après la fabrication des phototransistors avant de faire des mesures quantitatives.

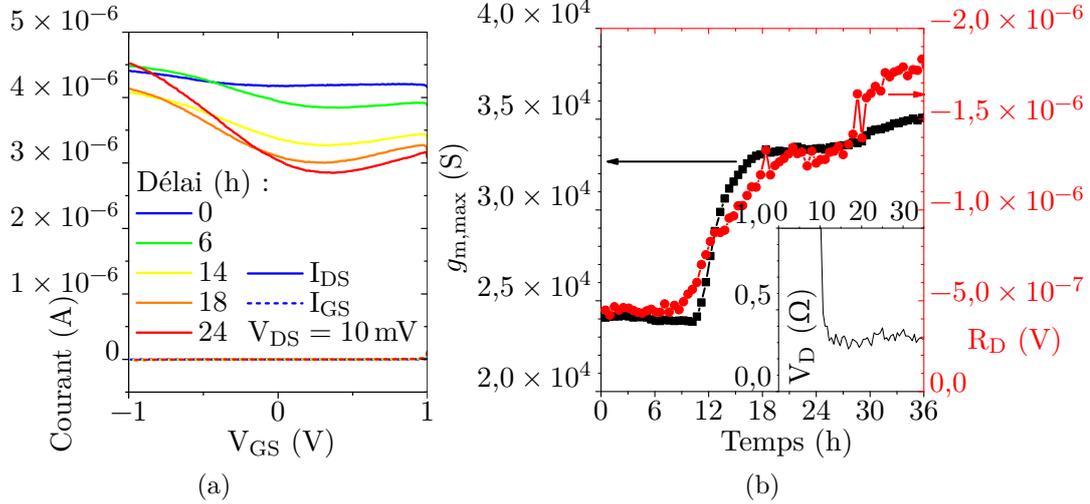


FIGURE III.29 – (a) Courbes transistor électrolytique d'un canal de graphène fonctionnalisé par un film de nanoplaquettes au cours du temps; (b) suivi temporel de la tension au point de Dirac V_D , de la transconductance maximale $g_{m,max}$ et de la résistance au point de Dirac R_D au cours du temps.

b Mise en évidence d'un transfert de charge sélectif

Comme présenté à la figure III.30a, la fonctionnalisation du canal de graphène par un film de nanoplaquettes s'accompagne d'un décalage du point de Dirac vers les tensions positives, entre 0 V et 0,7 V en moyenne. Cela signifie que le graphène a cédé des électrons aux nanoplaquettes (figure III.30b). Si l'on applique les formules III.3.2 et III.3.1, on s'aperçoit que le niveau de Fermi du graphène passe typiquement de $-4,1 \text{ eV}$ pour s'établir à $-4,5 \text{ eV}$ par rapport à l'énergie du vide. Cela correspond à un transfert d'électrons considérable de $8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

À présent, nous mesurons les courbes de transfert sous différentes irradiances, présentées à la figure III.31a. On observe que plus l'on augmente l'intensité lumineuse, plus le point de Dirac se déplace vers les tensions négatives : cela signifie que sous éclairage, les nanoplaquettes transfèrent des électrons photogénérés au graphène, tandis que les trous restent dans les nanocristaux. Ce déplacement du point de Dirac est réversible si nous éteignons la source lumineuse. Cette mesure met ainsi directement en évidence un transfert de charge sélectif des nanoplaquettes au graphène. Nous tenons à préciser que ce transfert de charge est concomitant à un transfert d'énergie (transfert d'excitons), mais que ce dernier ne génère pas de photocourant ni de variation de densité de porteurs[134]. Ces deux phénomènes ne peuvent donc pas être confondus.

Cela est une indication quant au fait que le niveau électronique $1s_e$ des nanoplaquettes est en quasi-résonance avec le niveau de Fermi du graphène (figure III.30b),

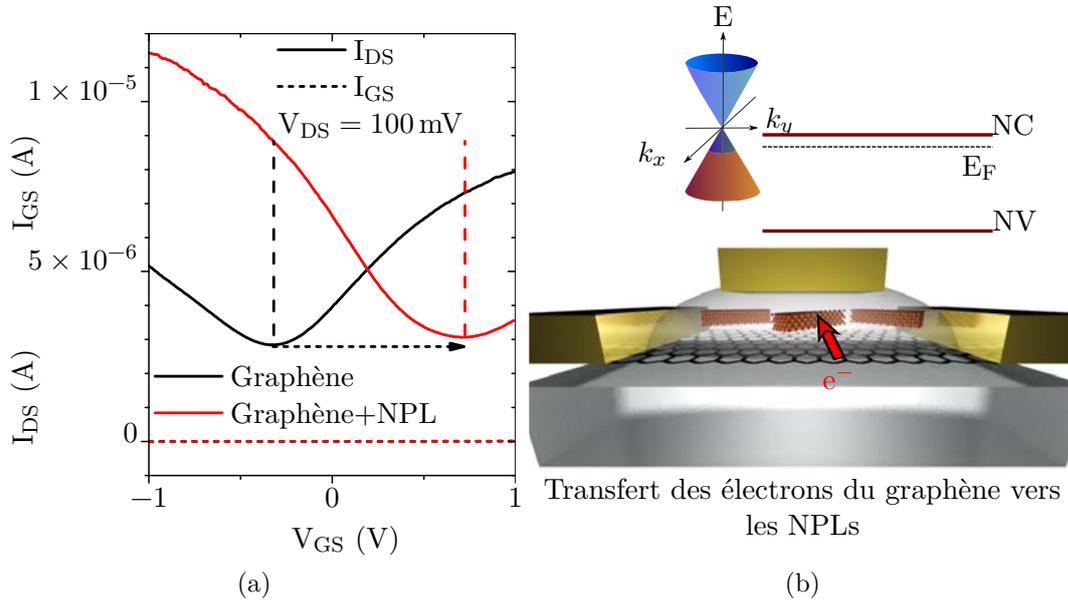


FIGURE III.30 – (a) Courbes transistor électrolytique d'un canal de graphène nu et fonctionnalisé par un film de nanoplaquettes CdSe 510 de type cœur ; (b) schéma éclaté du dispositif et mécanisme du transfert de charge du canal de graphène vers les nanoplaquettes.

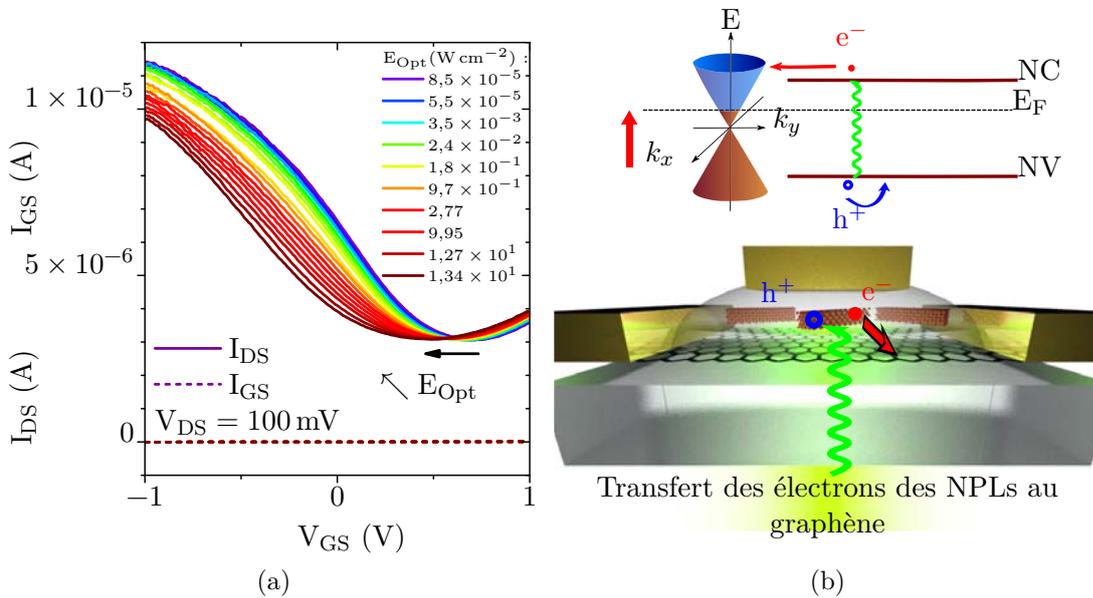


FIGURE III.31 – (a) Courbes transistor électrolytique d'un canal de graphène fonctionnalisé par un film de nanoplaquettes CdSe 510 de type cœur sous sous différentes intensités d'illumination à 532 nm ; (b) schéma éclaté du dispositif et mécanisme du transfert d'électrons des nanoplaquettes au graphène.

permettant ainsi un transfert des électrons pendant que les trous demeurent piégés dans les nanocristaux. Nous nous proposons de confirmer cela au moyen d'une estimation de la position des niveaux électroniques des nanoplaquettes.

Puisque nous travaillons sur des objets 2D, nous utilisons l'approximation parabolique des relations de dispersions de CdSe massif pour les niveaux de conduction (E_{BC}) et de valence (E_{BV}), en fonction des masses réduites de l'électron m_e^* et du trou lourd m_{hh}^* ainsi que de l'affinité électronique χ et de la position du niveau de valence Φ :

$$\begin{aligned} E_{BC}(\vec{k}) &= \chi + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_e^*} \\ E_{BV}(\vec{k}) &= \Phi - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_{hh}^*} \end{aligned} \quad (\text{III.3.3})$$

L'énergie de bande interdite E_G est alors la différence d'énergie entre la bande de conduction et de valence, $E_G = \chi - \Phi$. Si l'on confine le matériau selon une épaisseur a pour former une nanoplaquette possédant une énergie de bande interdite $E_{G,NPL}$, alors la structure électronique décrite par les équations (III.3.3) n'est accessible que pour des vecteurs d'ondes de module supérieur à $k_m = \frac{\pi}{a}$ (voir aussi figure I.1 au chapitre I). Ce dernier vérifie la relation suivante :

$$E_{G,NPL} = \chi_{NPL} - \Phi_{NPL} = E_{BC}(k_m) - E_{BV}(k_m) = E_G + \frac{\hbar^2 k_m^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_{hh}^*} \right)$$

Après élimination de $\frac{\hbar^2 k_m^2}{2}$, on en déduit une estimation de l'énergie des niveaux des électrons et des trous lourds pour les nanoplaquettes considérées :

$$\begin{aligned} \chi_{NPL} &= \chi + \frac{m_{hh}^*}{m_{hh}^* + m_e^*} (E_{G,NPL} - E_G) \\ \Phi_{NPL} &= \Phi - \frac{m_e^*}{m_{hh}^* + m_e^*} (E_{G,NPL} - E_G) \end{aligned} \quad (\text{III.3.4})$$

Les références [4][151] fournissent les paramètres que nous venons d'utiliser pour CdSe massif, nous les rassemblons dans le tableau III.1.

Ainsi, le niveau électronique $1s_e$ des nanoplaquettes CdSe 510 se situe approximativement à $-4,4$ eV par rapport à l'énergie du vide, soit $0,1$ eV au-dessus du niveau de Fermi du graphène. Cela est donc cohérent avec l'observation d'un transfert sélectif des électrons photogénérés des nanoplaquettes vers le graphène. Bien entendu, le calcul des positions des niveaux électroniques au moyen d'une approximation parabolique est loin d'être exact. Elle nous permet cependant de comprendre la sélectivité du transfert de charge.

Paramètre	CdSe Massif	CdSe NPL/S ²⁻ 540 nm
E _G (eV)	1,7	2,3
m _e [*]	0,1	
m _{hh} [*]	0,9	
χ (eV)	-5,0	-4,4
Φ (eV)	-6,6	-6,7

Table III.1 – Paramètres de la structure de bandes de CdSe massif obtenus par les références [4][151], permettant de calculer les paramètres de la structure électronique de nanoplaquettes de CdSe 510 échangées par des ligands sulfure (énergie de bande interdite à 540 nm). Les énergies sont données par rapport à l'énergie du vide.

c Détermination du nombre de charges transférées

Au moyen de la relation (III.3.1), nous pouvons déterminer le nombre d'électrons Δn transférés au canal de graphène en calculant la différence de densité de porteurs résultante, soit $\Delta n = n_{\text{Gr+NPL,illum.}} - n_{\text{Gr+NPL,noir}}$. Quelle que soit la tension au point de Dirac dans le noir, et quel que soit le sens du balayage en tension de grille, nous trouvons une densité d'électrons transférés à peu près constante de $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ sous une irradiance de 10 W cm^{-2} . Selon les canaux, le niveau de Fermi du graphène se situe alors entre $-4,3 \text{ eV}$ et $-4,7 \text{ eV}$ par rapport à l'énergie du vide.

Comparons à présent cette quantité de porteurs transférés à ce qu'il en serait dans un film des mêmes nanoplaquettes dans les mêmes conditions d'éclairement. Au chapitre II, nous avons vu que pour un film d'épaisseur $t = 200 \text{ nm}$, la variation de conductivité est de l'ordre de $\Delta\sigma = 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. Sachant que la mobilité électronique dans un tel film est de l'ordre de $\mu \approx 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [62], nous pouvons calculer la densité de porteurs photogénérés Δn :

$$\Delta n = \frac{\Delta\sigma}{e\mu} \times t$$

Dans les mêmes conditions d'éclairement, une densité d'électrons de 10^9 cm^{-2} est ainsi générée dans un film de nanoplaquettes, à comparer au 10^{12} cm^{-2} pour le système hybride. Le facteur mille de différence met en évidence un mécanisme de gain au sein de l'hétérostructure graphène - nanoplaquettes, appelé mécanisme de photo-grille ou *photogating*.

d Mécanisme du *photogating*

Ce mécanisme est une conséquence du transfert de charge sélectif entre les nanoplaquettes et le graphène. En effet, après transfert de l'électron photogénéré, le trou reste piégé dans le nanocristal pendant une durée τ . De la même manière que des charges de signe opposé s'accumulent de part et d'autre de l'interface entre un diélectrique et un semi-conducteur soumis à une tension de grille, l'accumulation des trous

dans les nanoplaquettes entraîne l'accumulation d'électrons dans le canal de graphène (figure III.32a). Si l'on raisonne par analogie, le film de nanoplaquettes joue le rôle du diélectrique, tandis que l'ensemble *graphène - nanoplaquettes - photons* joue le rôle de tension de grille. En d'autres termes, il s'agit d'un effet de grille réglé par un flux de photons, d'où le terme de *photogating*. Ainsi, si l'on note τ_t le temps de transit des porteurs dans le canal, la neutralité électrique exige qu'un électron transféré au graphène circule $G = \frac{\tau}{\tau_t}$ fois avant que le trou piégé ne se recombine. On comprend donc l'intérêt de la grande mobilité du graphène, afin que le temps de transit soit le plus court possible pour maximiser le gain. La quantité G représente le gain du *photogating*, de la même manière que la gain de photoconduction dans le cas d'un film semi-conducteur (voir également équation (I.3.4)). Ainsi, nous pouvons appréhender l'hybride graphène - nanocristaux comme un système modèle de la photoconduction, où les processus de photogénération, transfert de charge et piégeage des porteurs minoritaires sont clairement identifiés.

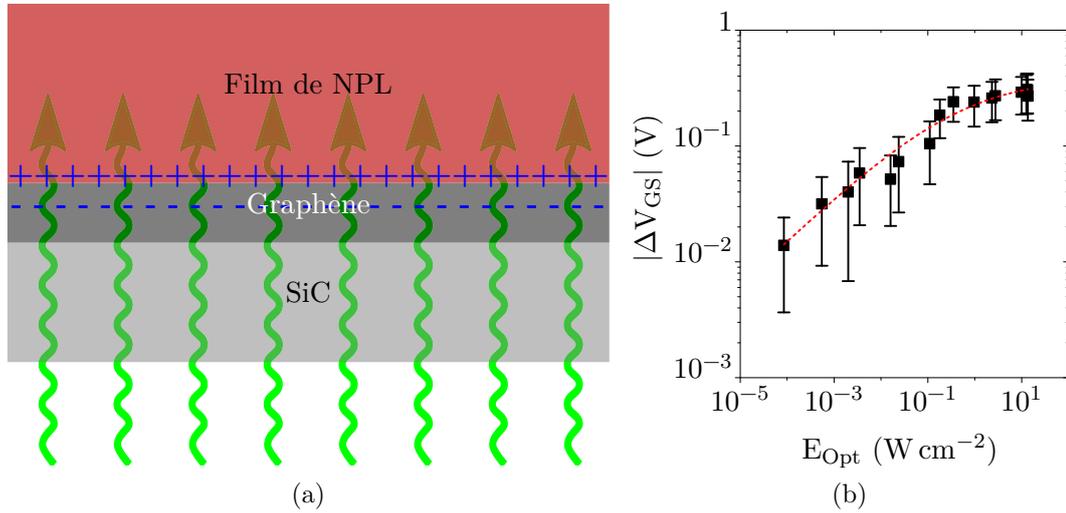


FIGURE III.32 – III.32a Principe du photo-grille d'un canal de graphène par un film de nanoplaquettes sous illumination , III.32b déplacement du point de Dirac en fonction de l'irradiance ainsi qu'un ajustement par une loi $\Delta V_{GS} \propto \frac{1}{1 + \left(\frac{E_{Opt}}{I_{\infty}}\right)^{\alpha}}$ donnant un exposant $\alpha = 0,35$.

Nous allons à présent expliciter la quantité de porteurs injectés dans le graphène Δn , ou, ce qui revient au même, la quantité de trous piégés dans les nanoplaquettes, en fonction des paramètres du système. Pour ce faire, exprimons la variation de la densité d'excitons n_{exc} dans le film de nanoplaquettes rapporté à sa surface en fonction de l'opacité O du film de nanoplaquettes, de l'irradiance E_{Opt} , de l'énergie du rayonnement $h\nu$, du taux de transfert de charge k_T et du taux de recombinaisons (radiatives et non-radiatives) au sein des nanocristaux k_{rec} :

$$\frac{dn_{exc}}{dt} = O \frac{E_{Opt}}{h\nu} - n_{exc}k_T - n_{exc}k_{rec}$$

En régime stationnaire, on obtient alors

$$n_{\text{exc}} = O \frac{E_{\text{Opt}}}{h\nu} \frac{1}{k_{\text{T}} + k_{\text{rec}}} \quad (\text{III.3.5})$$

De même, écrivons la variation de la densité de trous Δn piégés au seins du film de nanocristaux en fonction de leur temps de vie τ :

$$\frac{d\Delta n}{dt} = n_{\text{exc}} k_{\text{T}} - \frac{\Delta n}{\tau}$$

En régime stationnaire, et en combinant avec l'équation (III.3.5), nous obtenons l'équation (III.3.6) :

$$\Delta n = O \frac{E_{\text{Opt}}}{h\nu} \frac{k_{\text{T}}}{k_{\text{T}} + k_{\text{rec}}} \tau \quad (\text{III.3.6})$$

Faisons quelques remarques sur l'équation précédente :

- $\frac{k_{\text{T}}}{k_{\text{T}} + k_{\text{rec}}}$ est nécessairement inférieure à 1. Si $k_{\text{rec}} > k_{\text{T}}$, on a donc intérêt à ce que k_{T} soit le plus grand possible.
- Avec $O < 1$, on a nécessairement $\tau > \Delta n \frac{h\nu}{E_{\text{Opt}}}$. Puisque $\Delta n = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ lorsque $E_{\text{Opt}} = 10 \text{ W cm}^{-2}$ à 532 nm, on obtient $\tau > 4 \times 10^{-8} \text{ s}$.
- On peut estimer le gain $G = \frac{\tau}{\tau_0} = \tau \mu \frac{V_{\text{DS}}}{L^2}$, $L = 150 \mu\text{m}$ étant la longueur du canal. Avec $V_{\text{DS}} = 100 \text{ mV}$ et $\mu \approx 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, nous trouvons que $G > 0,1$.
- La figure III.32b montre que le déplacement du point de Dirac en fonction de l'irradiance est largement sous-linéaire, et suit approximativement une loi de puissance d'exposant 0,3 avant de saturer au-delà de $0,1 \text{ W cm}^{-2}$. Ce comportement est partagé avec la plupart des photodétecteurs hybrides graphène - semi-conducteur [126][152] (voir également l'étude bibliographique de la section III.1.3 avec les figures III.6 et III.7). Cela signifie donc que la quantité de porteurs Δn dépend elle aussi de l'irradiance de manière sous-linéaire, contrairement à ce que laisse entendre l'équation (III.3.6). En réalité, le taux de recombinaisons k_{rec} est vraisemblablement lui-aussi dépendant de l'irradiance E_{Opt} , du fait de l'effet Auger dont l'efficacité augmente avec la charge des nanocristaux Δn (et donc de E_{Opt}). Ce mécanisme est schématisé à la figure III.33.

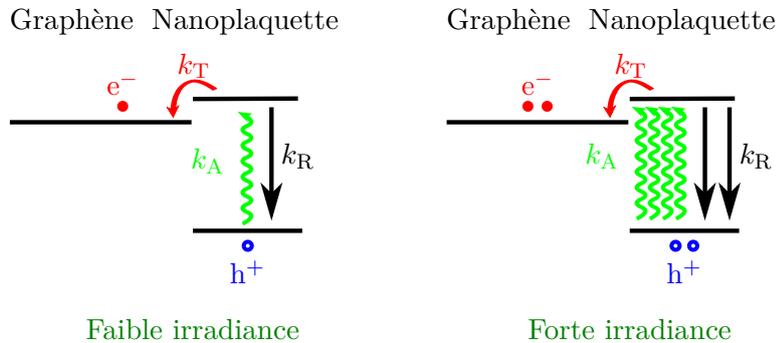


FIGURE III.33 – Mécanisme représentant la dépendance du taux de recombinaison k_{rec} au taux de photogénération k_{A} . Il s'ensuit que le nombre de charges photogénérées Δn dépend sous-linéairement de l'irradiance.

Nous avons mis en évidence qu'un mécanisme de *photogating* est à l'œuvre dans un photodétecteur hybride graphène - nanoplaquettes. Nous avons vu en détail les différentes étapes conduisant à cet effet. À présent, nous allons nous intéresser au mécanisme responsable de l'annihilation du *photogating*, à savoir la recombinaison des trous dans le film de nanoplaquettes.

e Influence du milieu sur les temps de réponse

Pour ce faire, nous avons suivi le déclin temporel de la photoréponse d'un canal de graphène fonctionnalisé par les mêmes nanoplaquettes (mais sans électrolyte) sous différents environnements (figure III.34).

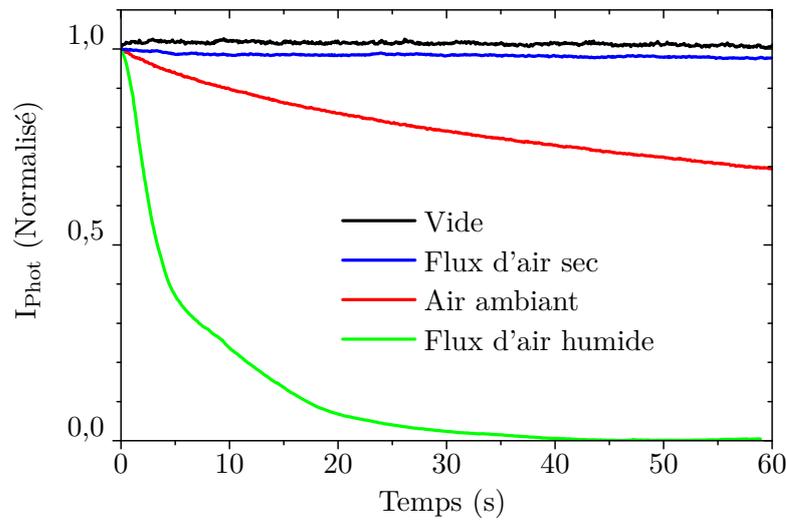


FIGURE III.34 – Décroissance normalisée de la photoréponse d'un canal de graphène fonctionnalisé par un film de nanoplaquettes (sans électrolyte) après extinction du laser sous vide secondaire (noir), sous flux d'air sec (bleu) et à l'air ambiant (rouge). La courbe verte représente l'extinction de la photoréponse lors de l'allumage d'un flux d'air humide, sans éteindre le laser.

Sous vide ou sous flux continu d'air sec, nous ne constatons pas de déclin du photocourant : ce dernier est donc dit *permanent*, telle une mémoire. À l'air, en revanche, le photocourant décline lentement, à l'échelle de quelques minutes. Ainsi, si la présence d'air semble nécessaire à l'annihilation du *photogating*, donc à la recombinaison des trous, cela ne semble pas être le fait du dioxygène ou de l'azote. Nous avons alors tenté la même expérience sous flux d'air humide, en faisant barboter le flux d'air sec dans de l'eau. Ce faisant, nous n'observons pas de photoréponse : il semblerait donc que ce soit l'eau qui est responsable de la recombinaison des trous. Afin de bien mettre cet effet en évidence, sur la figure III.34, nous avons rajouté le déclin de la photoréponse lorsque le flux d'air humide était activé, sans éteindre le laser. Nous constatons que la photoréponse est annulée en quelques secondes. Conformément à ces observations, nous proposons un mécanisme complet schématisé sur la figure III.35 : d'abord, une paire électron-trou est photogénérée au sein des nanoplaquettes, puis, l'électron est transféré au graphène tandis que le trou reste piégé dans les nanocristaux. Enfin, le

trou est dé-piégé par une molécule d'eau au bout d'un temps caractéristique τ . Le mécanisme que nous proposons est d'ailleurs cohérent avec des mesures spectroscopiques en fonction de l'environnement sur des systèmes similaires[153][154][31].

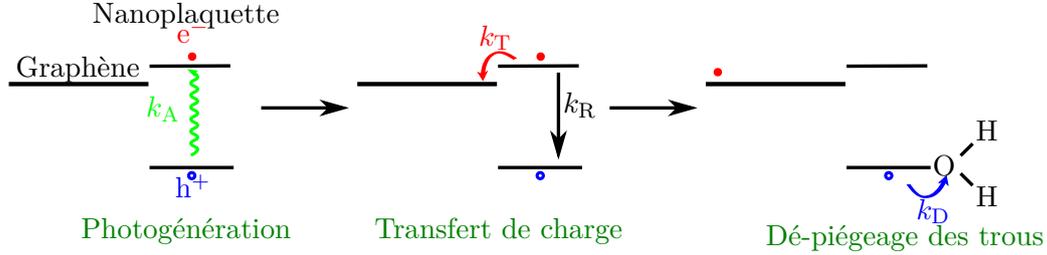


FIGURE III.35 – Mécanisme du transfert d'électron k_T d'une nanoplaquette au graphène après photogénération k_A et du dé-piégeage du trou par l'eau k_D .

III.4 Contrôle du transfert de charge : hétérostructures à l'échelle du nanocristal

À la lumière de l'équation (III.3.6), le taux de transfert k_T apparaît également comme un paramètre déterminant pour le contrôle de la magnitude du *photogating*. Dans un premier temps, nous en établirons une expression analytique au moyen de la théorie du transfert de charges de Marcus. Dans un second temps, après avoir mis en évidence l'importance de réduire l'énergie de liaison excitonique, nous utiliserons des hétérostructures à l'échelle de la nanoplaquette afin de surmonter ce verrou.

III.4.1 Taux de transfert de charge & Théorie de Marcus

La théorie de Marcus fournit un cadre simple mais qualitativement juste afin de quantifier le transfert de charge entre un donneur et un accepteur[155]. Cette théorie est adaptée à des transferts de charges non-adiabatiques, c'est-à-dire si l'énergie de couplage H entre l'état initial et l'état final est faible devant l'énergie de réorganisation λ de l'environnement et du système (figure III.36). La théorie de Marcus a déjà été appliquée dans le cas de transfert de charges impliquant des nanocristaux[156], essentiellement avec des oxydes ou des molécules organiques[141].

Appliqué à notre système, le taux de transfert d'électrons (ou de trous) s'exprime en fonction de l'élément de matrice H du couplage Hamiltonien entre un électron dans le niveau $1s_e$ (ou un trou dans le niveau $1s_{hh}$) et le niveau de Fermi du graphène, de l'énergie de réorganisation λ et de l'énergie d'activation E_a :

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H^2}{\sqrt{4\pi k_B T}} e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{III.4.1})$$

L'énergie d'activation E_a s'exprime à son tour par :

$$E_a = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda}$$

Enfin, l'enthalpie libre s'écrit $\Delta G^0 = E_{\text{Exc}} - \Delta E$ où E_{Exc} est l'énergie de liaison excitonique et $\Delta E = \chi_{\text{NPL}} - E_{\text{F}}$ est la différence d'énergie entre l'affinité électronique de la nanoplaquette et le niveau de Fermi E_{F} du graphène dans le cas d'un transfert d'électrons. Dans le cas d'un transfert de trous, $\Delta E = +(E_{\text{F}} - \Phi_{\text{NPL}})$ est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi E_{F} du graphène et le niveau $1s_{\text{hh}}$ des nanoplaquettes[156]. Ainsi, un transfert de charge efficace requiert une différence de potentiel ΔE ou *force motrice* suffisante pour surmonter à la fois l'interaction coulombienne E_{Exc} (voire figures III.9 et III.10) ainsi que l'énergie λ à fournir au système et à l'environnement pour qu'il se réorganise. Autrement dit, afin d'avoir une énergie d'activation nulle, il faut $\Delta E = \lambda + E_{\text{Exc}}$.

Dans le cas qui nous intéresse, nous ré-écrivons l'équation (III.4.1) pour un transfert d'électrons :

$$k_{\text{T}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{H^2}{\sqrt{4\pi k_{\text{B}}T}} e^{-\frac{(\lambda + E_{\text{Exc}} - (\chi_{\text{NPL}} - E_{\text{F}}))^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}}$$

Ainsi, il nous faut remplir deux conditions. Pour qu'il y ait un photocourant, il faut que ΔE soit le plus faible possible afin de garantir la sélectivité du transfert de charge. D'autre part, il faut satisfaire l'égalité $\Delta E = \lambda + E_{\text{Exc}}$ afin d'avoir une énergie d'activation E_{a} la plus faible possible. Nous comprenons alors l'intérêt d'avoir des énergies de liaison excitonique E_{Exc} et de réorganisation λ les plus faibles possibles. Cette dernière quantité peut être séparée en un terme lié à la nanoplaquette, λ_{NPL} , et un terme lié au graphène, $\lambda_{\text{Graphène}}$, de telle sorte que $\lambda = \lambda_{\text{NPL}} + \lambda_{\text{Graphène}}$.

Cette approche est l'équivalent du découpage entre sphère interne et sphère externe dans le cas d'un transfert de charge entre deux espèces en solution[155]. Comme il a été montré que λ dépend peu de la taille des nanocristaux et des ligands, nous considérons que $\lambda_{\text{NPL}} = 0,10 \pm 0,05$ eV[46]. Pour ce qui est du graphène, l'énergie de réorganisation décroît rapidement en fonction du nombre d'atomes de carbone pour des nano-rubans de graphène et des systèmes π -conjugués similaires au graphène[157][158][159]. En conséquence, la contribution du graphène à l'énergie de réorganisation λ est largement inférieure à 0,1 eV et peut être négligée.

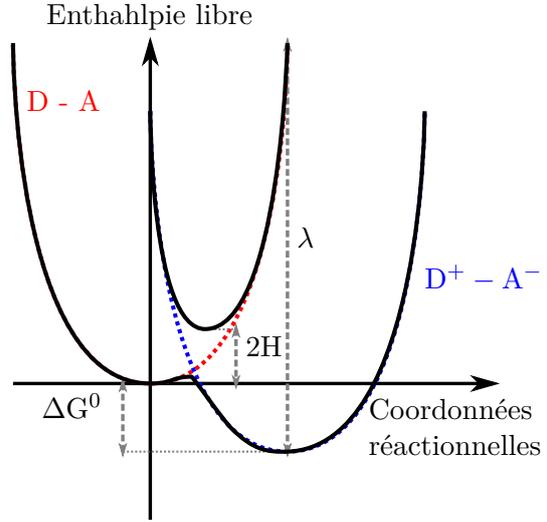


FIGURE III.36 – Diagramme énergétique illustrant la théorie de Marcus entre un donneur de charges D et un accepteur A. L'état initial du système (D-A) est représenté en rouge, et l'état après transfert (D⁺A⁻) en bleu. La différence d'énergie entre les minima d'énergie libre entre l'état initial et l'état final définit l'enthalpie libre ΔG_0 de la réaction, λ correspond à la différence d'énergie entre l'énergie de l'état initial lorsque ses coordonnées réactionnelles sont celles du minimum énergétique de l'état final, et ladite énergie minimale de l'état final. H^2 correspond au couplage électronique entre l'état initial et final du couple donneur-accepteur.

Les nanoplaquettes de CdSe ont un énergie de liaison excitonique de 250 meV[77]. Pour annuler l'énergie d'activation, il faut alors fournir une force motrice $\Delta E = 0,35$ eV. Puisque l'on ne peut ajuster λ , l'enjeu consiste à réduire l'énergie de liaison excitonique, tout en assurant un alignement favorable des niveaux électroniques.

III.4.2 Diminuer l'énergie de liaison excitonique au moyen d'hétérostructures

Nous nous proposons de réduire l'énergie de liaison excitonique en délocalisant les électrons et les trous au sein d'un même édifice par ingénierie de la structure électronique[160]. Pour ce faire, nous utilisons des hétérostructures à l'échelle du nanocrystal qui préservent le caractère bidimensionnel des nanoplaquettes.

Nous utilisons deux types de nanoplaquettes hétérostructurées : les cœur/coque[68] et cœur-couronne[70]. La croissance par voie chimique de ces hétérostructures à partir d'une suspension de cœurs se fait de manière épitaxiale. Le premier type consiste à faire croître une coque de CdS autour d'une plaquette de CdSe (figure III.37a). Ce sont des hétérostructures de type quasi type-II, où les trous sont confinés dans le cœur du matériau tandis que les électrons sont délocalisés sur toute la structure (figure III.37a gauche). Ce sont exactement les mêmes objets que ceux utilisés au chapitre II. Ainsi, puisque un type de porteur est délocalisé par rapport à l'autre, nous nous attendons à une énergie de liaison excitonique réduite. Le second type d'hétérostructure consiste à entourer une nanoplaquette de CdSe par une couronne de CdTe dans le même plan, tout en conservant la même épaisseur (figure III.37b). Dans ce cas, nous obtenons un alignement des niveaux électroniques de type-II, où les électrons sont confinés dans le cœur de CdSe et les trous dans la couronne de CdTe[161] (figure III.37c).

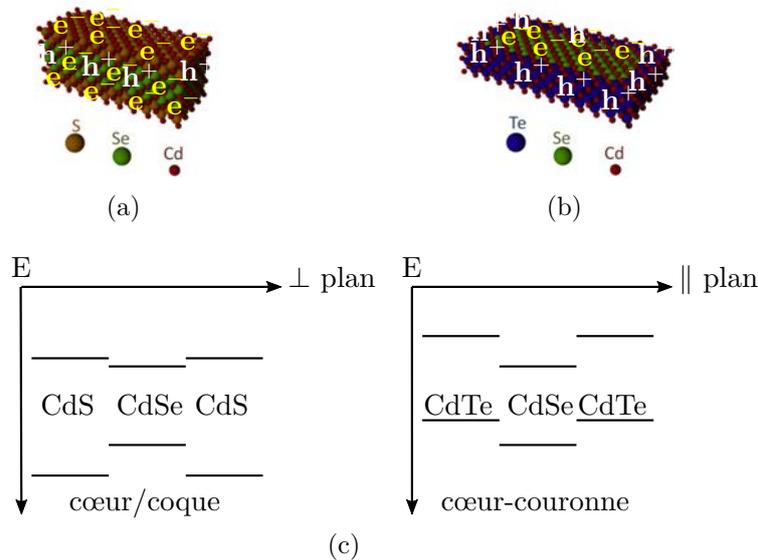


FIGURE III.37 – (a) nanoplaquette cœur-coque CdSe/CdS, les trous sont localisés dans le cœur tandis que les électrons sont délocalisés sur toute la structure; (b) nanoplaquette cœur-couronne, les électrons sont confinés dans le cœur tandis que les trous le sont dans la couronne; (c) structure électronique des deux hétérostructures.

Les spectres d'absorbance de ces objets sont présentés à la figure III.38.

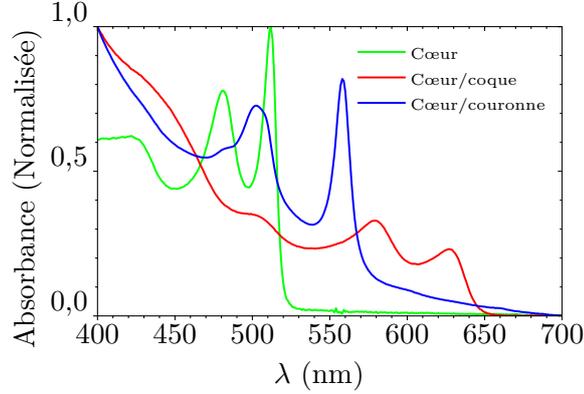


FIGURE III.38 – Spectres d'absorbance de trois types de nanoplaquettes : cœur de CdSe (vert), cœur/coque CdSe/CdS 3,5 (rouge) ; cœur-couronne CdSe-CdTe (bleu).

On peut déterminer l'énergie de liaison excitonique en mesurant le temps de vie radiatif τ_r . Ce dernier s'exprime en fonction de l'indice de réfraction du milieu n et la force d'oscillateur f par [162][163] :

$$\tau_r = \frac{2\pi\epsilon_0 m_0 c^3 \hbar^2}{n e^2 E_{\text{Exc}}^2 f} \quad (\text{III.4.2})$$

La force d'oscillateur s'exprime grâce au paramètre de Kane E_P et du recouvrement $S = |\iint \Psi_e(r) \Psi_h(r) d^3r|$ des fonctions d'onde des électrons Ψ_e et des trous Ψ_h

$$f = \frac{E_P}{E_{\text{Exc}}} S^2 \quad (\text{III.4.3})$$

En combinant les équations (III.4.2) et (III.4.3), nous obtenons

$$E_{\text{Exc}} = \frac{2\pi\epsilon_0 m_0 c^3 \hbar^2}{n e^2 E_P S^2 \tau_r}$$

Si l'on néglige la variation du paramètre de Kane lorsque l'on fait croître une coque de CdS, on peut alors écrire le rapport des énergies de liaison excitonique entre l'hétérostructure cœur/coque et la coque seule :

$$\frac{E_{\text{Exc,cœur/coque}}}{E_{\text{Exc,cœur}}} = \frac{(\tau_r S^2)_{\text{cœur/coque}}}{(\tau_r S^2)_{\text{cœur}}}$$

La mesure du temps de vie radiatif, impliquant la mesure du temps de décroissance de fluorescence et du rendement quantique des objets considérés, et l'estimation du recouvrement S au moyen de la théorie $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ ont été menés par Emmanuel Lhuillier dans le cadre de l'article publié sur ce chapitre [82]. On trouve alors qu'en faisant croître une coque de CdS autour d'une nanoplaquette de CdSe, l'énergie de liaison excitonique est réduite d'un facteur 2, passant de $E_{\text{Exc,cœur}} = 250$ meV à $E_{\text{Exc,cœur/coque}} = 110$ meV.

À présent, nous souhaitons vérifier si l'utilisation d'hétérostructures à l'échelle de la nanoplaquette a une incidence notable sur la qualité du transfert de charge.

III.4.3 Mises en évidence du contrôle du transfert de charge

Les courbes de transfert de canaux de graphène fonctionnalisés par les nanoplaquettes hétérostructurées cœur/coque et cœur/couronne sont présentées respectivement sur les figures III.39a et III.39b. La figure III.39c compare les déplacements du point de Dirac en fonction de l'irradiance de tous les systèmes étudiés dans ce chapitre.

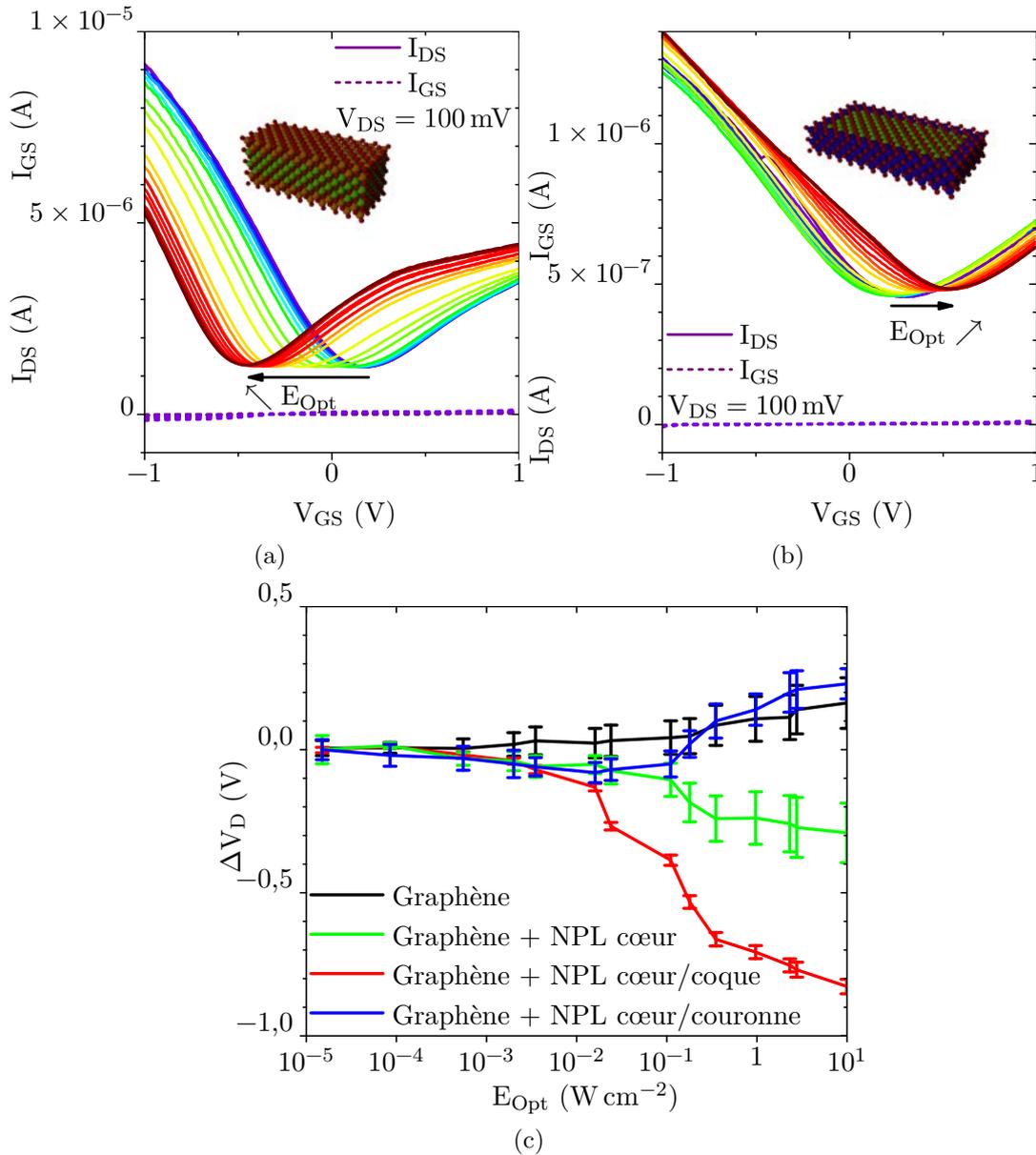


FIGURE III.39 – Courbes de transfert sous différentes irradiances à 532 nm d'un canal de graphène fonctionnalisé par un film de nanoplaquettes (a) cœur/coque CdSe/CdS ; (b) cœur/couronnes CdSe-CdTe ; (c) déplacement du point de Dirac en fonction de l'irradiance pour un canal de graphène nu (noir), fonctionnalisé avec des nanoplaquettes cœur (vert), cœur/coque (rouge) et cœur-couronne (bleu). Chaque point est moyenné sur trois à six échantillons, les barres d'erreurs représentant l'écart quadratique moyen.

a Graphène fonctionnalisé par des nanoplaquettes cœur/coque

Dans le cas du graphène fonctionnalisé par des nanoplaquettes cœur/coque, nous mesurons un déplacement du point de Dirac trois fois plus important que dans le cas des nanoplaquettes cœur (figures III.39a et III.39c). En utilisant l'équation (III.3.1), cela correspond à une densité d'électrons injectés de $6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Sous la même irradiance de 10 W cm^{-2} , il y a donc trois fois plus d'électrons transférés que pour les nanoplaquettes de type cœur. C'est donc un premier indice d'un meilleur transfert de charge dû à la réduction de l'énergie de liaison excitonique.

La variation du taux de transfert de charge par rapport aux nanoplaquettes cœur est donnée par la quantité $\frac{k_{T,\text{CdSe/CdS}}}{k_{T,\text{CdSe}}}$:

$$\frac{k_{T,\text{CdSe/CdS}}}{k_{T,\text{CdSe}}} \propto \exp\left(-\frac{(E_{a,\text{CdSe/CdS}} - E_{a,\text{CdSe}})}{k_B T}\right) \quad (\text{III.4.4})$$

Pour estimer ce rapport, nous avons besoin de déterminer la différence d'énergie ΔE entre l'affinité électronique des nanoplaquettes $\chi_{\text{NPL,CdSe/CdS}}$ et le niveau de Fermi E_F du graphène. Au moyen de l'équation (III.3.2), nous trouvons que dans l'obscurité, le niveau de Fermi du canal de graphène fonctionnalisé par les nanoplaquettes cœur/coque se situe à $-4,7 \text{ eV}$ par rapport à l'énergie du vide. Cela correspond à un léger dopage de type p . Du fait du caractère quasi type-II de l'alignement des niveaux électroniques (voire figure III.37c), nous assimilerons l'affinité électronique de l'hétérostructure à celle d'une nanoplaquette cœur avec la même énergie de bande interdite (à $2,0 \text{ eV}$ dans le cas des cœur/coque CdSe/CdS). Cela est d'autant plus justifié que l'affinité électronique du CdS massif est de $\chi_{\text{CdS}} = 4,79 \text{ eV}$, proche de celle du CdSe massif $\chi_{\text{CdS}} = 4,95 \text{ eV}$ [4], et que le rapport des masses réduites $\frac{m_h^*}{m_h^* + m_e^*}$ est approximativement constant à $0,8$. Finalement, en appliquant l'équation (III.3.4), nous évaluons l'affinité électronique de l'hétérostructure cœur/coque à $-4,6 \text{ eV}$ par rapport à l'énergie du vide.

Nous remarquons alors que la force motrice vaut $\Delta E = 0,1 \text{ eV}$, aussi bien pour les nanoplaquettes de type cœur que pour les nanoplaquettes de type cœur/coque. Cela indique donc un ancrage du niveau de Fermi du graphène par rapport aux niveaux d'énergie des nanoplaquettes. En appliquant l'équation (III.4.4), nous trouvons alors que le taux de transfert de charge a été potentiellement augmenté d'un facteur 150, à rapprocher du facteur 3 dans la mesure expérimentale du nombre d'électrons transférés. La différence constatée peut s'expliquer d'abord par l'erreur sur la détermination de l'énergie d'activation et le fait que nous avons négligé la variation de l'élément de matrice H^2 . En outre, le même mécanisme à l'origine de la dépendance sous-linéaire de Δn en fonction de l'irradiance est à l'œuvre (voir équation (III.3.6) et figure III.33). En effet, de la même manière que l'augmentation du nombre d'excitons photogénérés s'accompagne d'une augmentation du taux de recombinaisons k_{rec} , l'augmentation du taux de transfert de charge k_T s'accompagne d'une hausse de la charge des nanocristaux, et par suite de l'effet Auger. Autrement dit, l'augmentation de k_{rec} ou de E_{Opt} est partiellement compensée par celle de k_{rec} . En cela, l'équation (III.3.6) est statique, et ne permet donc pas de prévoir quantitativement l'évolution du nombre de porteurs transférés Δn en fonction d'un des paramètres.

b Graphène fonctionnalisé par des nanoplaquettes cœur/couronne

À faible irradiance, les nanoplaquettes cœur-coque injectent des électrons dans le canal de graphène, de la même façon que les objets de type cœur (figures III.39a et III.39c). En revanche, au-delà d'une irradiance de quelques dizaines de mW cm^{-2} , le sens du déplacement du point de Dirac s'inverse. Cela signifie donc que des trous sont injectés dans le canal de graphène, conformément au fait que la couronne de CdTe, de type p , présente un alignement de niveau $1s_{\text{hh}}$ favorable pour l'injection des trous dans le graphène (figure III.37c).

Ainsi, nous avons montré qu'au moyen d'hétérostructures à l'échelle du nanocrystal, il est possible de contrôler à la fois la magnitude et le sens du transfert de charge. Dans la section suivante, nous caractériserons les performances en photodétection du système le plus performant en matière de transfert de charges, à savoir l'hybride graphène - nanoplaquettes cœur/coque.

III.5 Performances des hétérostructures : la question du bruit en $1/f$

À présent que nous sommes parvenu à réduire l'énergie de liaison excitonique, nous nous proposons de caractériser les performances d'un tel photodétecteur hybride. En particulier, nous étudions de façon approfondie le bruit de notre système. Il s'agit en effet d'une étape incontournable pour connaître les performances finales d'un dispositif, bien que très largement négligée dans la littérature. C'est encore plus vrai pour les dispositifs à base de graphène : à notre connaissance, seuls deux articles ont étudié l'influence de l'environnement ou d'un adsorbat sur le bruit [164][165]. Il y a donc une question importante à laquelle il faut répondre : la fonctionnalisation d'un canal de graphène par un matériau susceptible de lui transférer des charges modifie-t-elle son niveau de bruit ?

III.5.1 Figures de mérites primaires

Nous avons conçu des hybrides graphène - nanoplaquettes cœur/coque de la même manière qu'à la section III.3.1, sans déposer d'électrolyte. Nous avons mesuré les caractéristiques courant-tension du dispositif obtenu sous différentes irradiances, tel que présenté à la figure III.40a. Sous 10 W cm^{-2} , la modulation du courant atteint 100%, et provient de la modulation de densité de charges du graphène.

Nous avons également calculé et représenté à la figure III.40b la photoréponse $R = \frac{I_{\text{Phot}}}{P_{\text{Opt}}} = \frac{I_{\text{DS}}(P_{\text{Opt}}) - I_{\text{DS,noir}}}{P_{\text{Opt}}}$. Conformément aux remarques bibliographiques (III.1.3) et à la discussion précédente quant à la faible dépendance du nombre de charges transférées selon l'irradiance, la dépendance de la photoréponse est en $\frac{1}{P_{\text{Opt}}}$. Cela signifie donc que la photoréponse n'est pas un facteur de mérite global (c'est-à-dire indépendant de la puissance optique), puisque l'on peut la rendre aussi grande que l'on veut en réduisant l'irradiance. Il est donc nécessaire de prendre en compte le niveau de bruit, qui limite le rapport signal sur bruit et donc la plus petite puissance optique détectable.

Remarque : Nous avons également vérifié que le photodétecteur hybride possède la réponse spectrale des nanoplaquettes en mesurant la variation de conductance sous différentes longueurs d'onde d'illumination (voir figure A.2 de l'annexe A.4.2).

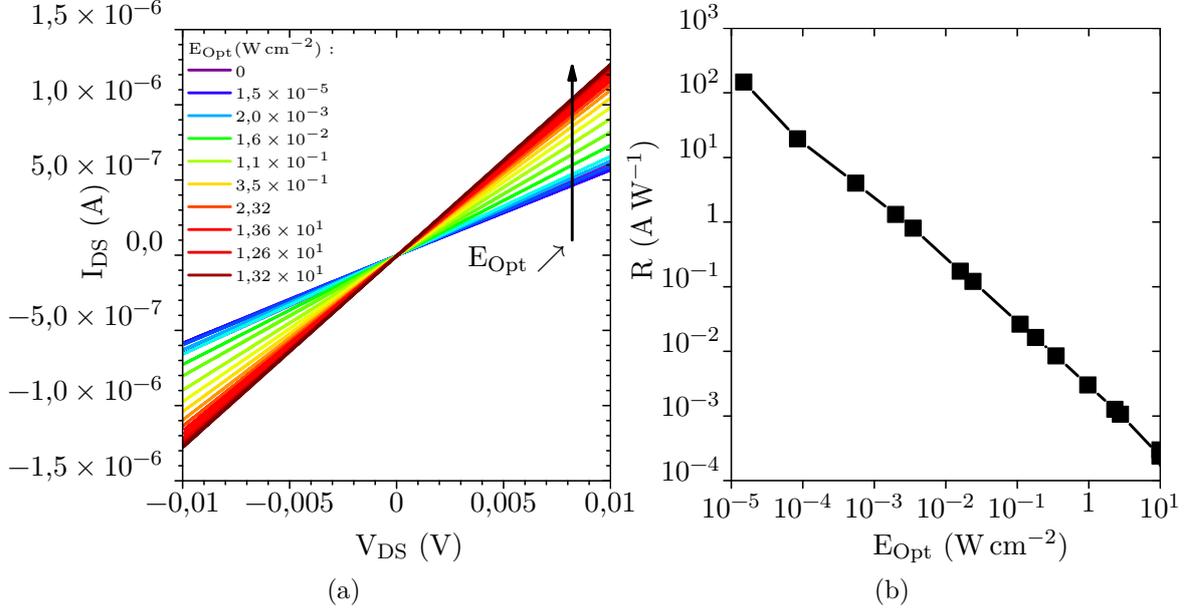


FIGURE III.40 – (a) Caractéristiques courant-tension sous différentes irradiances et (b) photoréponse en fonction de l'irradiance d'un canal de graphène fonctionnalisé par des nanoplaquettes cœur/coque.

III.5.2 Ubiquité du bruit en $1/f$ dans les films de nanocristaux et graphène : origine

Si l'on souhaite évaluer les performances intrinsèques d'un photodétecteur, c'est-à-dire en éliminant l'influence de la tension d'opération, de la surface du détecteur ou bien de la bande-passante du système d'acquisition, la photoréponse ne suffit pas.

Pour répondre à ces contraintes, la détectivité spécifique D^* a été construite comme une figure de mérite normalisée permettant de quantifier le plus petit signal mesurable.

Elle est définie comme $D^* = \frac{\sqrt{A\Delta f}}{NEP}$, en fonction de l'aire A du détecteur, de la bande-passante Δf du système et de la puissance équivalente de bruit (ou *Noise Equivalent Power*). Cette dernière quantité est la puissance optique minimale telle que le rapport signal sur bruit vaut un pour une bande-passante de 1 Hz. Autrement dit, elle s'exprime comme $NEP = \frac{S_I \sqrt{\Delta f}}{R}$ (en W Hz^{1/2}), R étant la photoréponse et $S_I = \frac{FFT(I_{noir})}{\sqrt{\Delta f}}$ la densité spectrale de bruit en courant, soit la transformée de Fourier du courant d'obscurité divisée par la racine carrée de la bande-passante du système. La détectivité spécifique s'exprime alors en cm Hz^{1/2} W⁻¹ ou Jones. Finalement, on peut écrire la détectivité spécifique comme :

$$D^* = \frac{\sqrt{AR}}{S_I} \quad (III.5.1)$$

L'équation (III.5.1) n'est bien entendu valable que si la réponse est mesurée dans les mêmes conditions de bande-passante que la densité spectrale de bruit, et si elle ne dépend pas de la puissance optique. Enfin, si la densité spectrale de bruit dépend de la fréquence, alors la mesure de la photoréponse doit être effectuée à la même fréquence que S_I .

La détectivité spécifique est par construction une figure de mérite intrinsèque du photodétecteur, dépendant peu de paramètres géométriques. Par ailleurs, cette quantité est une mesure de la plus petite puissance optique mesurable, indépendamment de la bande-passante. Enfin, elle est indépendante de la tension d'opération si le bruit du système et le signal évoluent selon les mêmes proportions.

Pour calculer la détectivité spécifique, il est nécessaire de mesurer la densité spectrale de bruit. Il serait alors tentant de la calculer en prenant uniquement en compte le bruit thermique dû à la résistance R , (ou bruit de *Johnson-Nyquist*) et le bruit de grenaille (ou bruit de *Schottky*) dû au passage d'un courant I :

$$S_I^2 = \frac{4k_B T}{R} + 2e |I|$$

ou de manière équivalente, en tension V :

$$S_V^2 = 4k_B T R + 2e R V$$

Ces bruits sont qualifiés de *blancs* car leur densité spectrale ne dépend pas de la fréquence.

Remarque : La plupart du temps, nous utiliserons la densité spectrale de bruit du signal en puissance, c'est-à-dire selon le carré du courant I^2 ou de la tension V^2 . En effet, les sources de bruit s'additionnent en puissance, et non en amplitude.

La grande majorité des publications donnant une indications sur la détectivité spécifique du détecteur utilisent cette estimation du bruit. Or, pour les semi-conducteurs ou le graphène, aux bruits thermique et de grenaille s'ajoute un bruit en $1/f$ dit de scintillation, rose, en excès ou encore *Flicker noise* en anglais. Ce type de bruit tire son nom du fait que sa densité spectrale de bruit (en puissance) dépend de la fréquence en $1/f$. De fait, ce bruit est omniprésent à basse-fréquence, c'est-à-dire pour des fréquences allant de quelques hertz au gigahertz selon les systèmes. En plus d'être largement supérieur au bruit thermique dans bien des scénarios, ce bruit n'a pas d'origine physique unique. Afin d'estimer correctement D^* , il est donc nécessaire d'en effectuer une mesure. Or, celle-ci est délicate, et ne peut se résumer à une simple transformée de Fourier d'un signal temporel acquis avec un source-mètre habituel.

Même s'il ne peut se prédire, on peut comprendre le bruit en $1/f$ selon deux cas limites, et non exclusifs. Le plus ancien modèle, dit de McWhorter, considère que le bruit en $1/f$ est dû à une fluctuation de densité de porteurs mobiles, par génération-recombinaison[166]. L'autre modèle, dit de Hooge, considère le bruit comme une fluctuation de mobilité des porteurs, par exemple lors du passage de joints de grain, du saut tunnel à un autre nanocrystal, ou lorsque la concentration en défauts varie[167].

Dans le cas du graphène, l'origine du bruit a longtemps fait débat[168]. Il est cependant très vite apparu que du fait de son caractère semi-métallique, considérer

le bruit comme étant dû à des fluctuations de densité ou de mobilité sont en fait les deux faces d'un même problème. En effet, dans le cas très particulier du graphène, possédant relativement peu de porteurs, donc étant sensible à leur fluctuation, mais de très grande mobilité, toute fluctuation de charge dans le graphène se traduit par une fluctuation de pièges, et par conséquent de mobilité[169][170]. Ainsi, par commodité, nous utiliserons le formalisme de Hooge, qui fournit une relation semi-empirique pour décrire la densité spectrale de bruit normalisée par la quantité mesurée, soit $\frac{S_I^2}{I^2}$:

$$\frac{S_I^2}{I^2} = \frac{S_V^2}{V^2} = \frac{\alpha}{fN} \quad (\text{III.5.2})$$

L'équation (III.5.2) s'exprime en fonction de la fréquence f , de la quantité de porteurs mobiles dans le système N et d'un paramètre ajustable α , dite constante de Hooge. Ainsi, pour comparer des systèmes obéissant à la loi de Hooge, il est nécessaire de comparer le paramètre α . Grâce à cette quantité, nous souhaitons apporter une réponse à la question posée en introduction de cette section, en comparant le paramètre α avant et après fonctionnalisation d'un canal de graphène.

III.5.3 Impact de la fonctionnalisation du graphène sur le bruit

a Mise en œuvre expérimentale

Pour notre système, que nous travaillions en courant ou en tension, la mesure du bruit est rendue difficile par le fort signal continu. Aussi, les amplificateurs de courant ou de tension dont nous disposons ne possèdent pas une dynamique suffisamment grande et un plafond de bruit suffisamment bas pour mesurer le bruit provenant de l'échantillon. Afin d'annuler la composante continue du signal, nous avons utilisé un pont de Wheatstone (partie gauche du schéma III.41). Chacune des quatre résistances identiques R correspond à un échantillon. Si l'on applique une tension V_I entre deux branches, la différence de potentiel V_O entre les milieux de chaque branche est nulle, tandis que ses fluctuations peuvent être facilement amplifiées. En pratique, du fait des variations de l'ordre de 1% entre échantillons, on peut réduire le courant d'obscurité d'un facteur 100. Un autre avantage de cette configuration est que les fluctuations entre les deux branches du pont correspondent directement à la moyenne du bruit des quatre échantillons, soit $S_{V_O}^2 = \sum_{i=1}^4 \frac{S_{V_i}^2}{4}$.

Cette configuration autorise alors l'utilisation d'un montage amplificateur différentiel à taux de réjection de mode commun élevé. Ainsi, le bruit en amont du pont de Wheatstone, par exemple provenant de la source, qui se distribue de manière égale en puissance dans les deux branches du pont, est annulé par l'amplificateur différentiel. Cependant, si l'on souhaite construire ce montage amplificateur différentiel au moyen d'un seul amplificateur opérationnel, nous nous heurtons au couplage entre les résistances aux entrées de l'amplificateur R_1 définissant le gain et le pont de Wheatstone. En effet, ces résistances se doivent d'être grandes devant la résistance équivalente $\frac{R}{2}$ du pont de Wheatstone afin de garantir un gain stable. Dans le cas contraire, les fluctuations des résistances R sont compensées en sortie de l'amplificateur par les fluctuations de gain qui en résulte : le bruit mesuré est alors plus faible que le bruit réel. Or, si

les résistances d'entrées sont grandes devant celle à analyser, puisque l'on amplifie une tension, le bruit résultant serait dominé par celui des résistances d'entrées R_1 .

Afin de résoudre ce dilemme, nous avons opté pour un amplificateur d'instrumentation. Il s'agit d'un amplificateur différentiel habituel, avec en amont de chacune des deux entrées un amplificateur opérationnel en montage suiveur (partie droite du schéma III.41) : ainsi, la résistance d'entrée de l'amplificateur est infinie, et nous avons découplé l'amplificateur de l'échantillon à mesurer. Nous avons choisi l'amplificateur *Analog Devices INA217* pour son faible courant d'entrée et son bas bruit.

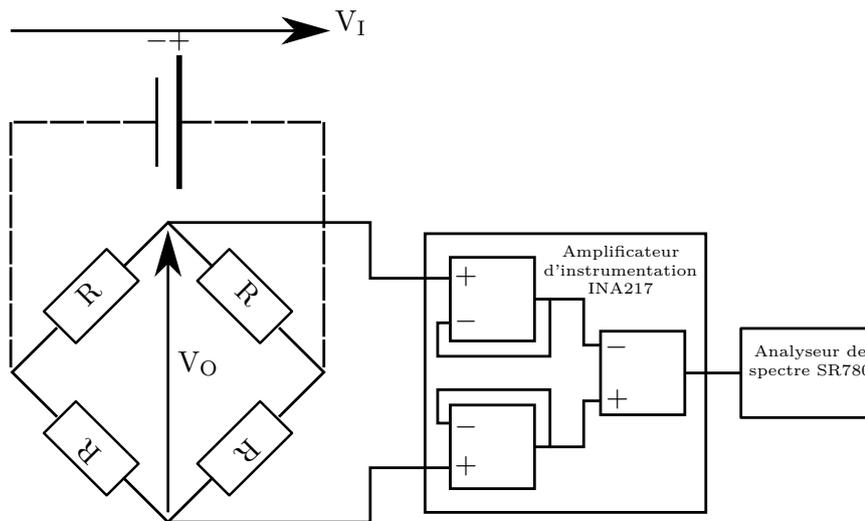


FIGURE III.41 – Schéma électrique de la mesure du bruit de quatre échantillons placé selon un pont de Wheatstone. Une tension constante est appliquée entre deux branches par une batterie, et les fluctuations entre les deux branches orthogonales sont amplifiées par un amplificateur d'instrumentation, dont la sortie est branchée à un analyseur de spectre.

Le dernier écueil principal auquel nous sommes confronté est le bruit provenant de la source de tension V_I . Ainsi, en dépit de l'utilisation conjointe d'un pont de Wheatstone et d'un amplificateur différentiel, la source-mètre que nous utilisons habituellement fait office de filtre dans le domaine spectral : pour des fréquences supérieures à 1 kHz, la densité spectrale de bruit augmente.

Pour ces raisons, nous avons décidé d'alimenter le montage par une batterie au moyen d'un pont diviseur de tension ajustable. Ce dernier a été conçu de manière à fournir cinq ordres de grandeur de tension divisée V_I à partir d'une tension V_{bat} de 1,5 V ou 9 V, tension qui peut ensuite être finement réglée. Nous avons pris soin de choisir les résistances de manière à ce que les variations de la résistance équivalente du pont de Wheatstone n'influent pas en retour sur le rapport du pont diviseur de tension.

Enfin, même en prenant toutes ces précautions, la mesure du bruit est encore largement parasitée par l'environnement. Nous avons pris les mesures suivantes pour y remédier :

- l'alimentation de l'amplificateur ne doit pas être flottante par rapport à l'alimentation du pont de Wheatstone. En pratique, cela se résout en connectant

les blindages de tous les câbles coaxiaux entre eux et aux boîtiers, ainsi qu'en référant la tension d'alimentation de l'amplificateur par rapport à la masse commune ($V = 0\text{ V}$) de telle sorte que la tension fournie soit de $\pm V_{\text{DD}} = \pm 12\text{ V}$ pour une tension totale de 24 V ;

- le montage a été symétrisé le plus possible, en particulier concernant la longueur des câbles ;
- lorsque des câbles non blindés ont été utilisés, ils ont été utilisés par paire torsadée, les deux brins de la paire appartenant à deux branches différentes du pont de Wheatstone de façon à annuler le bruit de mode commun provenant de l'environnement.

b Résultats

Nous avons donc mesuré la densité spectrale de bruit sur un pont de Wheatstone composé de quatre canaux de graphène identiques, d'abord nus, puis fonctionnalisés par un film de nanoplaquettes cœur/coque. Nous avons répété ces acquisitions à différentes tensions d'excitation du pont V_I , les résultats étant présentés à la figure III.42. Que ce soit pour le graphène nu ou fonctionnalisé, nous mesurons un bruit en $1/f$ dominant pour des fréquences au moins inférieures à 100 Hz , et dont la magnitude dépend de la tension V_I . Ces mesures justifient donc la nécessité absolue de mesurer le bruit du photodétecteur pour estimer ses performances, étant entendu que son estimation par le bruit thermique n'est pas valable.

Pour des tensions d'alimentations inférieures à 50 mV , le plafond du bruit thermique est atteint. Par exemple, pour le graphène nu, $S_{V,\text{therm}} = 13,3 \pm 0,4\text{ nV Hz}^{-1/2}$. Sachant que la résistance équivalente du pont de Wheatstone est de $7,7\text{ k}\Omega$, le bruit thermique correspondant est donc de $S_{V,\text{therm}} = 11,3\text{ nV Hz}^{-1/2}$. Ainsi, le bruit thermique mesuré correspond à celui attendu : c'est donc une preuve que nous mesurons effectivement le bruit issu des canaux de graphène, et que ce bruit n'est pas atténué ou amplifié par une mauvaise conception du circuit de mesure. Bien entendu, cette observation est toujours valable une fois que l'on a fonctionnalisé le graphène avec des nanoplaquettes.

Afin de pouvoir effectuer l'analyse du bruit dans le cadre du modèle de Hooge, nous avons ajusté chacune des courbes par la méthode des moindres carrés selon l'équation suivante, prenant en compte un bruit thermique $S_{V,\text{therm}}$ constant quelque soit la tension utilisée et le bruit en $\frac{1}{f^\gamma}$:

$$S_V^2 = S_{V,\text{therm}}^2 + \frac{\beta}{f^\gamma} \quad (\text{III.5.3})$$

La figure III.43 compare la magnitude du bruit en $1/f^\gamma$ et l'exposant en fonction de la tension d'excitation V_I entre des canaux de graphène nu et fonctionnalisé par des nanoplaquettes cœur/coque. Dans les deux cas, on est bien en présence d'un bruit en $1/f$, avec un exposant $\gamma = 1,1 \pm 0,1$. D'autre part, la magnitude β dépend bien quadratiquement de la tension d'excitation, conformément au modèle de Hooge (III.5.2). C'est également une preuve que le bruit en $1/f$ que nous mesurons provient bien des canaux de graphène.

Nous remarquons que pour des tensions d'excitation inférieures à quelques millivolts, la magnitude du bruit en $1/f$ atteint un plateau (figure III.43a). Cela signifie

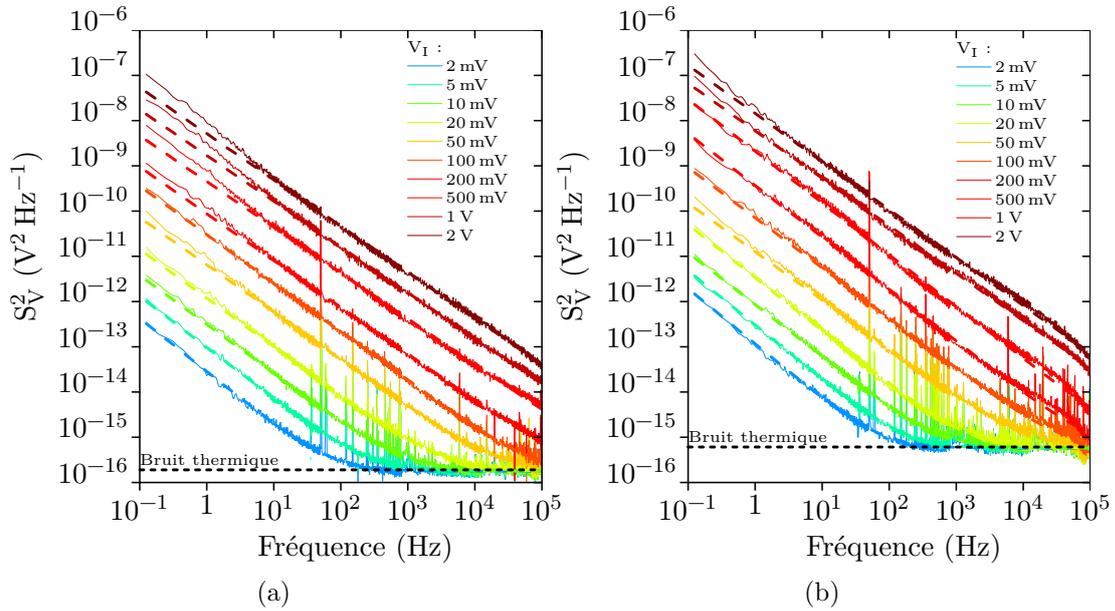


FIGURE III.42 – Densité spectrale de bruit en puissance S_V^2 à plusieurs tensions d'alimentation V_I pour un canal de graphène (a) nu et (b) fonctionnalisé par des nanoplaquettes cœur/coque. Les courbes en pointillés correspondent à des ajustements selon l'équation (III.5.3).

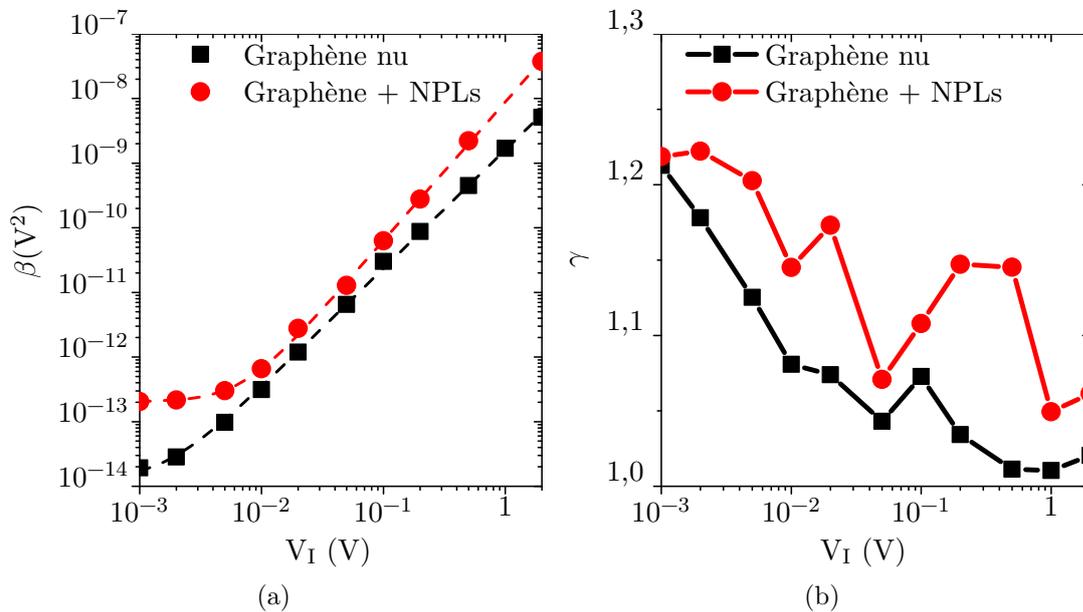


FIGURE III.43 – (a) Magnitude β et (b) exposant γ du bruit en $1/f$ en fonction de la tension d'excitation V_I pour des canaux de graphène nu (noir) et fonctionnalisé par des nanoplaquettes cœur/coque (rouge). Les traits pointillés de la figure (a) sont un ajustement selon l'équation (III.5.4).

probablement qu'en-deçà de ce seuil, le bruit en $1/f$ mesuré n'est plus celui des canaux de graphène, mais d'un ou plusieurs éléments de la chaîne de mesures. Afin de déterminer le paramètre de Hooge, nous avons ajusté la dépendance de β en fonction de V_I selon une loi de puissance :

$$\beta = \beta_0 + A_0 V_I^c \quad (\text{III.5.4})$$

L'équation (III.5.4) est une adaptation de la loi de Hooge (III.5.2) en prenant en compte le plateau β_0 de bruit en $1/f$. L'ajustement nous permet de vérifier que le bruit en $1/f$ suit bien la loi de Hooge, avec $c = 1,9 \pm 0,05$.

On obtient le paramètre de Hooge α par identification avec $A_0 = \frac{\alpha}{N}$. Dans le cas du graphène nu, nous obtenons alors $\frac{\alpha}{N} = 6,5 \pm 0,5 \times 10^{-9}$, comparable aux valeurs trouvées dans la littérature [168], tandis que pour le graphène fonctionnalisé par les nanoplaquettes, $\frac{\alpha}{N} = 20 \pm 2 \times 10^{-9}$. Ainsi, la fonctionnalisation du graphène par les nanoplaquettes s'est traduit par une hausse d'un facteur trois du bruit en $1/f$. À présent, connaissant la surface $S = 270 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ des canaux de graphène, nous pouvons calculer la valeur du paramètre α en divisant A_0 par $N = n \times S$, où n est la densité de porteurs calculée précédemment. Dans le cas du graphène nu, nous trouvons $\alpha = 4 \pm 1$, et dans le cas du graphène fonctionnalisé par les nanoplaquettes, nous obtenons une valeur similaire $\alpha \approx 5$.

Ainsi, dans le cadre du modèle de Hooge, nous expliquons l'augmentation du niveau de bruit du canal de graphène lors du dépôt des nanocristaux comme étant due à la variation induite de la densité de porteurs du graphène. Le fait que le paramètre de Hooge ne soit pas affecté par les nanoplaquettes semble ainsi indiquer qu'en matière de bruit, les plaquettes ne se comportent pas comme des défauts à la surface du graphène.

c Défectivité spécifique D^*

Au début de cette section, nous avons explicité la défectivité spécifique D^* (équation (III.5.1)) en rappelant notamment qu'elle doit être calculée pour une fréquence de mesure précise, dans le cas où la photoréponse ou la densité spectrale de bruit dépendent de la fréquence. La dernière condition est vraie puisque nous avons mis en évidence du bruit en $1/f$ dans notre système. Il nous reste alors à mesurer la dépendance en fréquence de la photoréponse R .

Afin d'avoir une estimation de D^* la plus pertinente possible, nous utilisons les mêmes échantillons que ceux ayant servi pour la mesure de bruit. Pour cela, nous conservons le pont de Wheatstone, et nous illuminons un seul des quatre canaux, comme représenté sur la figure III.44a. Ce faisant, la résistance du canal varie de ΔR et déstabilise le pont pour donner une tension de sorties $V_O = \frac{1}{4} \frac{\Delta R}{R} V_I$. Un exemple de réponse sous illumination est donné en figure III.44b. Nous remarquons que par rapport à la mesure de la variation du courant d'un simple canal de graphène (figure III.40a), la géométrie de Wheatstone permet d'augmenter la modulation du signal à irradiance égale d'un facteur 10. La limitation principale à une modulation encore plus grande résulte du déséquilibre initial du pont de Wheatstone, de l'ordre de 2% ici (figure III.44b courbe violette).

Nous utilisons à présent cette configuration pour mesurer la photoréponse du système exposé à un éclairage modulé en fréquence. De la même manière que pour la

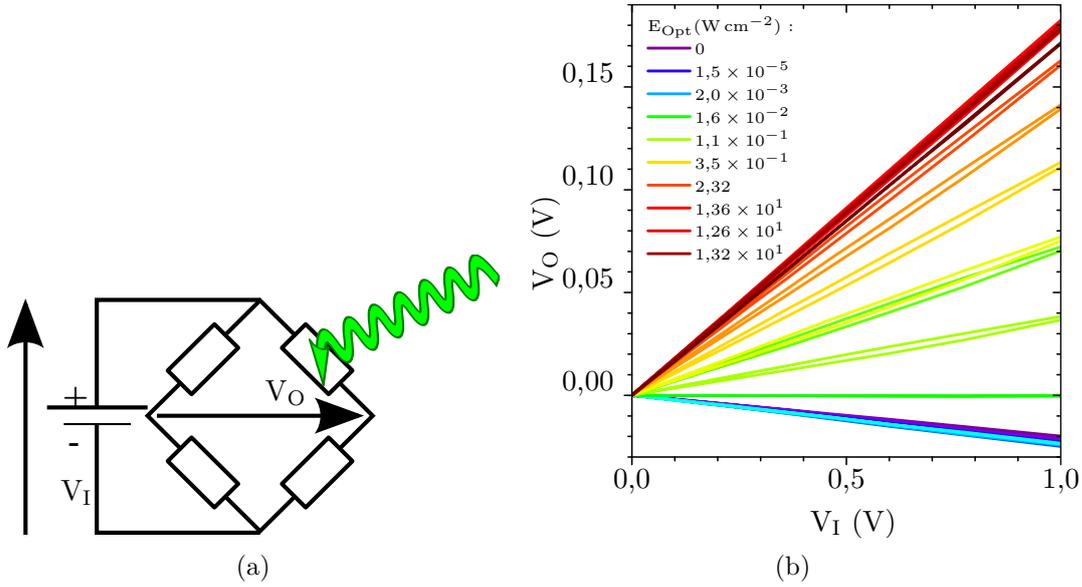


FIGURE III.44 – (a) Schéma électrique de la mesure de photoréponse d'un canal de graphène fonctionnalisé par un film de nanoplaquettes inséré dans un pont de Wheatstone; (b) photoréponse associée sous différentes irradiances à 532 nm.

mesure de bruit, la sortie V_O du pont de Wheatstone est relié aux deux entrées d'un amplificateur d'instrumentation, lui-même relié à un analyseur de spectres fournissant la transformée de Fourier du signal. La photoréponse est alors mesurée à la fréquence de modulation et de l'irradiance. Les résultats sont présentés à la figure III.45a. Nous observons que plus la fréquence de modulation est élevée, plus la photoréponse est faible. À fréquence égale, nous constatons également que le photovoltage dépend linéairement de l'irradiance, puis sature pour des irradiances supérieures à $10\ mW\ cm^{-2}$. Afin d'extraire la réponse R_V du système dans le régime linéaire, nous avons ajusté les courbes de la figure III.45a selon un modèle de type passe-bas :

$$V_O = V_\infty \frac{\left(\frac{E_{Opt}}{E_{Opt,\infty}}\right)^\delta}{1 + \frac{E_{Opt}}{E_{Opt,\infty}}} \quad (III.5.5)$$

V_∞ est le photovoltage de saturation, lorsque l'irradiance est supérieure à $E_{Opt,\infty}$. Nous vérifions que l'exposant δ ne dépend pas de la fréquence (figure III.46a), et vaut approximativement 1.

Ainsi, dans le régime linéaire, la photoréponse en tension $R_V = \frac{V_O}{P_{Opt}}$ est donnée en fonction de l'aire A du photodétecteur par :

$$R_V = \frac{V_\infty}{E_{Opt,\infty}^\delta A}$$

La photoréponse en courant R_I s'exprime alors en fonction de celle en tension R_V et de la résistance du canal R par :

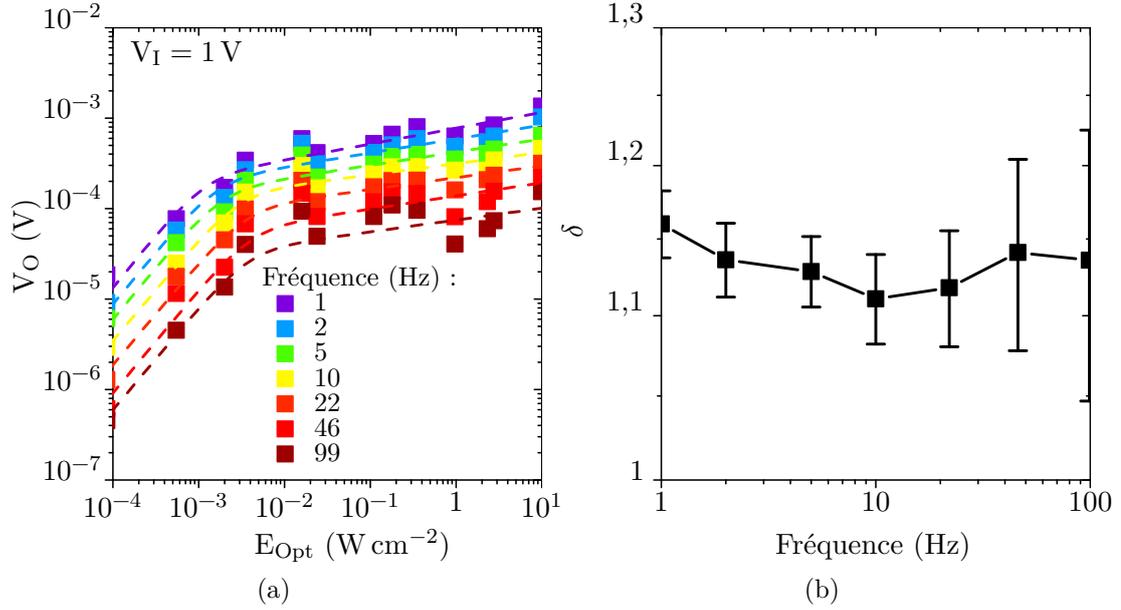


FIGURE III.45 – (a) Photoréponse d'un pont de Wheatstone composé de canaux de graphène fonctionnalisés par des nanoplaquettes cœur/coque, dont un canal est soumis à différentes irradiances modulées à différentes fréquences. Traits pointillés : ajustement selon une loi de type passe-bas ; (b) exposant associé à la dépendance du photovoltage V_O en fonction de faibles irradiances.

$$R_I = \frac{2}{R} R_V \quad (\text{III.5.6})$$

En effet, en remarquant que la tension aux bornes de chaque canal s'écrit $V_{DS} = \frac{V_I}{2}$,

$$I_{\text{Phot}} = \frac{V_I}{2} \left(\frac{1}{R + \Delta R} - \frac{1}{R} \right) = \frac{V_I}{2R} \frac{1}{1 + \frac{\Delta R}{R}} = \frac{V_I}{2R} \frac{1}{\frac{4}{V_O}}$$

Puisque $V_I \gg V_O$,

$$R_I = \frac{I_{\text{Phot}}}{E_{\text{Opt}} A} = \frac{2}{R} \frac{V_O}{E_{\text{Opt}} A}$$

En régime linéaire, c'est-à-dire pour $E_{\text{Opt}} \ll 10 \text{ mW cm}^{-2}$, en remplaçant V_O par l'équation (III.5.5) et en reconnaissant la photoréponse en tension R_V , on obtient alors la relation (III.5.6).

Sachant que l'on peut relier les densités spectrales de bruit en courant S_I et en tension S_V par $\frac{S_I^2}{I_{DS}^2} = \frac{S_V^2}{V_{DS}^2}$, soit $S_I = \frac{S_V}{R}$, on peut écrire la détectivité spécifique d'un canal de graphène :

$$D^* = \frac{R_I \sqrt{A}}{S_I} = \frac{2R_V \sqrt{A}}{S_V}$$

Nous remarquons que pour une fréquence d'opération où le bruit est en $1/f$, la détectivité spécifique ne dépend pas de la tension appliquée : en effet, V_∞ tout comme

S_V y sont proportionnels. Associé au fait que la détectivité spécifique est normalisée par la surface, cela confirme le caractère intrinsèque de cette figure de mérite. Sur la figure III.46, nous présentons la photoréponse en tension ainsi que la détectivité spécifique en fonction de la fréquence d'opération. Puisque la dépendance de la photoréponse est approximativement en $\frac{1}{\sqrt{f}}$, la détectivité spécifique n'évolue que peu en fonction de la fréquence, à une valeur autour de 10^6 Jones.

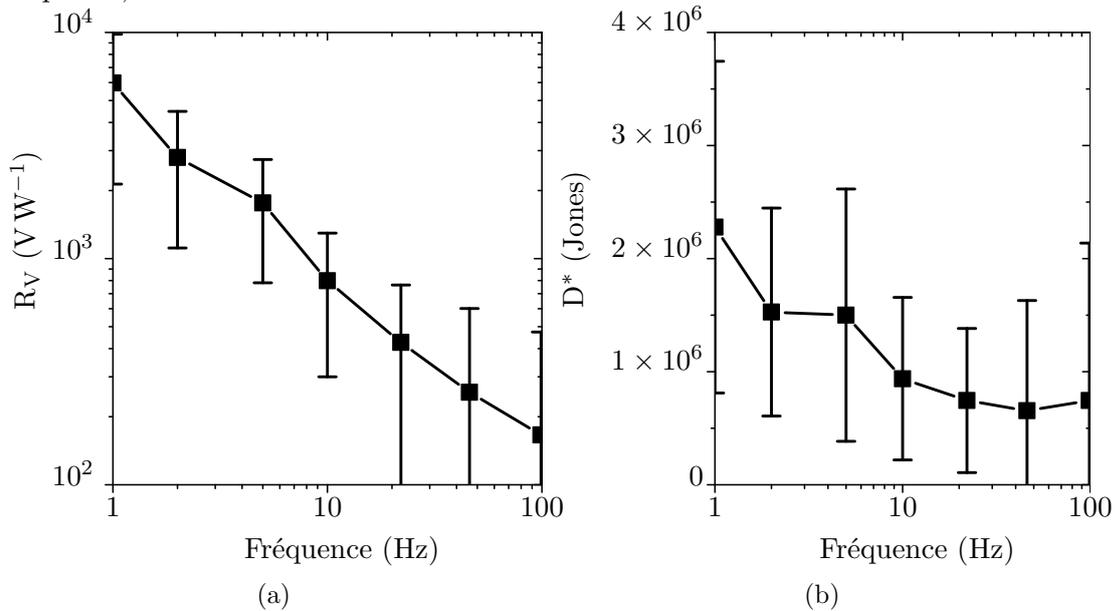


FIGURE III.46 – (a) Photoréponse en tension et (b) détectivité spécifique associée d'un canal de graphène fonctionnalisé par des nanoplaquettes cœur/coque pour une tension d'excitation $V_I = 1$ V.

La détectivité que nous obtenons est très petite devant celle revendiquée par d'autres publications traitant d'hybrides graphène - nanocrystal[52]. L'importance de cette différence peut avoir trois origines. D'abord, cela peut être dû à l'absence de mesure proprement dite du bruit. Ensuite, le bruit est parfois mesuré de manière incorrecte, par exemple en prenant la transformée de Fourier du courant d'obscurité sans s'assurer que le bruit mesuré provient réellement du canal de graphène et qu'il n'a pas été atténué par des amplificateurs ou filtres d'impédance d'entrée trop faible. Enfin, l'utilisation d'une bande-passante arbitraire dans le calcul de la détectivité spécifique à partir de la puissance équivalente de bruit peut conduire à des valeurs artificiellement hautes.

III.6 Conclusion & Enjeux futurs

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il est possible de s'affranchir du transport dans un film de nanoplaquettes de CdSe en les hybridant avec un canal de graphène. Nous avons mis en évidence que les performances d'un tel photodétecteur sont limitées par la qualité du transfert de charge sélectif entre les nanocristaux et le canal de graphène. Or, pour des nanocristaux 2D tels que les nanoplaquettes ou les TMDC, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou d'un exciton est supérieure à $k_B T$. Nous

avons alors montré qu'il est possible de réduire cette énergie de liaison excitonique au moyen d'hétérostructures à l'échelle du nanocristal. L'utilisation d'hétérostructures de type cœur/coque CdSe/CdS a permis d'augmenter l'efficacité du transfert électronique d'un facteur 3, tandis que l'utilisation de nanoplaquettes cœur/couronne CdSe-CdTe permet d'injecter des trous dans le graphène sous illumination. Enfin, nous avons estimé les performances d'un hybride graphène - nanoplaquette cœur/coque au moyen de mesures de bruit et de réponse fréquentielle. Nous avons montré d'une part que la mesure de la densité spectrale de bruit est nécessaire si l'on veut estimer convenablement la détectivité spécifique D^* . D'autre part, nous avons établi que la fonctionnalisation d'un canal de graphène par des nanoplaquettes ne change ni la nature du bruit, ni l'amplitude intrinsèque (paramètre de Hooge α constant). La variation du niveau de bruit en $1/f$ s'explique alors simplement par la variation de densité de porteurs induite par les nanocristaux.

III.6.1 Dynamique

L'hybride graphène - film de nanoplaquettes que nous avons construit présente des temps de réponse très longs, de l'ordre de quelques minutes. Compte-tenu du mécanisme de recombinaison des trous, cela peut être la conséquence du caractère épais des films. Il nous faut donc à présent vérifier cette hypothèse, en fonctionnalisant par exemple un canal de graphène par quelques couches de nanoplaquettes, et vérifier ainsi que le temps de réponse du système est diminué.

Par ailleurs, nous pouvons également utiliser la mesure du bruit pour sonder la dynamique de recombinaison des trous dans l'hybride graphène - nanoplaquettes sous illumination. En effet, nous nous attendons à une constante de temps τ comprise entre quelques millisecondes et quelques secondes. Si c'est le cas, sous éclairage, on devrait observer une déviation locale du bruit en $1/f$ sous la forme d'un renflement dit *lorentzien* [164]. La fréquence propre associée nous donnerait alors une indication du temps de vie τ de piégeage des trous (voir équation (III.3.6)).

III.6.2 Infrarouge

Grâce à ces travaux, nous avons construit une plateforme polyvalente, nous permettant d'hybrider un canal de graphène avec différents types de nanocristaux, notamment 2D. Par simplicité, nous avons travaillé jusqu'à présent dans le visible, afin de valider nos hypothèses quant au contrôle du transfert de charge. À présent, nous souhaitons utiliser ce système afin de construire des hybrides graphène - nanoplaquettes de HgX ($X = \text{Se}, \text{Te}$), pour obtenir des photodétecteurs dans le proche et moyen infrarouge.

Chapitre IV

Nanocristaux colloïdaux pour photo-détection infrarouge

IV.1 Photodétection dans l'infrarouge : contexte	100
IV.2 Propriétés de transport	109
IV.3 Dopage : origine & contrôle	116
IV.4 Vers l'application en photodétection	122
IV.5 Conclusion & Enjeux futurs	125

Article

- *Surface Control of Doping in Self-Doped Nanocrystals*, ACS Applied Materials & Interfaces **8**, 27122 (2016)[[171](#)].

IV.1 Photodétection dans l'infrarouge : contexte

La photodétection dans les spectres visible et proche infrarouge est aujourd'hui un domaine mûr, avec par exemple des capteurs pour l'imagerie numérique coûtant quelques centimes de dollar ou encore les télécommunications longues distances où l'émetteur et le photodétecteur sont séparés de centaines de kilomètres. En revanche, l'infrarouge moyen (3–50 μm) est un domaine où de grands progrès sont souhaitables, notamment quant au coût des technologies.

Récemment, les premiers nanocristaux colloïdaux présentant naturellement un dopage stable ont été synthétisés[60][172]. Ces matériaux à base de chalcogénure de mercure HgX ($X=\text{S,Se}$) présentent donc une transition intrabande de faible énergie, dont la longueur d'onde peut être réglée continûment entre 3 et 20 μm . En plus d'être de bons candidats pour la photodétection dans l'infrarouge thermique, ces objets possèdent ainsi des propriétés inédites pour des nanocristaux colloïdaux.

Nous exposerons dans une première partie les enjeux principaux de la photodétection dans l'infrarouge. Puisque ce sont de nouveaux matériaux, nous étudierons dans une deuxième partie leurs propriétés de transport et de photodétection. Ensuite, nous proposerons un mécanisme expliquant le dopage de ces objets ainsi qu'une stratégie pour en contrôler l'amplitude. Nous terminerons enfin en appliquant la méthode de contrôle du dopage pour construire un photodétecteur infrarouge sur substrat flexible.

IV.1.1 Enjeux applicatifs

La majeure partie des applications dans l'infrarouge moyen a pour objectif de faire de l'imagerie thermique d'objets distants, en mesurant le rayonnement qu'ils émettent. D'après la loi de Planck (équation (IV.1.1)), un corps noir à la température T émet un rayonnement de luminance énergétique spectrale $L_{\Omega,\lambda}^{\circ}$ s'exprimant en fonction de la longueur d'onde λ considérée et de l'indice optique n du milieu selon l'équation :

$$L_{\Omega,\lambda}^{\circ} = \frac{2hc^2n^3}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (\text{IV.1.1})$$

La figure IV.1 présente la dépendance de la luminance énergétique spectrale en fonction de la longueur d'onde pour un corps à 20 °C et un autre à 400 °C. Pour l'objet à température ambiante, le maximum d'émission est situé dans l'infrarouge moyen, autour de 10 μm . Pour des objets plus chauds, le maximum de luminance $\lambda_{\text{max}} = \frac{2,898E3}{T}$ ($\mu\text{m K}^{-1}$) se déplace vers les petites longueurs d'ondes, et la luminance totale augmente.

En plus de l'émission propre, un corps peut refléter les rayonnements d'autres objets. Ce phénomène est particulièrement prononcé pour des longueurs d'ondes inférieures à 3 μm . Au-delà, le rayonnement effectivement émis par un objet est généralement dominé par l'émission du corps noir. Ainsi, en cartographiant l'intensité du rayonnement dans l'infrarouge moyen, moyennant quelques hypothèses sur les types d'objets observés, on peut effectuer une cartographie thermique d'une scène. Cela permet par exemple d'effectuer une thermographie d'un bâtiment, ou bien encore de permettre la vision de nuit, notamment en présence d'êtres vivants ou d'objets chauds.

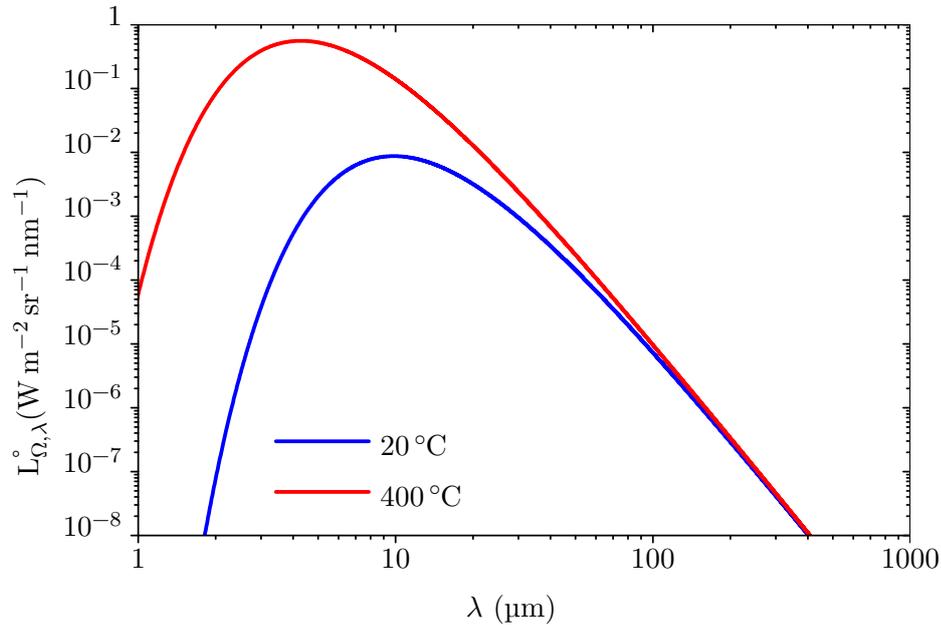


FIGURE IV.1 – Luminance énergétique spectrale d'un corps noir à 20 °C et 400 °C.

En photodétection, le spectre infrarouge est habituellement découpé en 5 zones selon l'application visée :

- Proche infrarouge (*NIR*, 0,78–1 μm) : elle est utilisée pour les télécommunications et en imagerie médicale.
- IR ondes courtes (*SWIR* ou bande I, 1–3 μm) : cette gamme est associée aux télécommunications grandes distances.
- IR ondes moyennes (*MWIR* ou bande II, 3–5 μm) : cela correspond à une fenêtre de transmission optique de l'atmosphère terrestre (voir figure IV.2), elle est également qualifiée d'*infrarouge thermique*. Utilisée majoritairement pour des applications militaires, en particulier pour le guidage des missiles au moyen de la signature thermique d'objets chauds tels que les réacteurs d'avion (voir aussi le spectre d'émissivité d'un corps noir à 400 °C à la figure IV.1, dont le maximum est à moins de 4 μm). Cette fenêtre est aussi parfois utilisée en imagerie thermique, dans le cas où le contraste prime sur la sensibilité.
- IR ondes longues (*LWIR* ou bande III, 8–12 μm) : il s'agit d'une autre fenêtre de transmission de l'atmosphère (figure IV.2). Cette fenêtre est principalement utilisée pour l'imagerie thermique à température ambiante, puisque le maximum d'émissivité d'objets à 300 K se situe à 10 μm (voir également figure IV.1).
- IR ondes très longues (*VLWIR*, 14–30 μm) : essentiellement utilisée en astronomie.

D'un point de vue applicatif, la figure de mérite permettant de comparer des dispositifs est la Température Équivalente de Bruit ou *Noise Equivalent Temperature Difference NETD*. Elle représente la différence de température minimale qu'il est possible de mesurer. Cela correspond donc à un signal ayant la même amplitude que le bruit. Actuellement, les meilleures caméras infrarouges atteignent les 10 mK, tandis qu'une sensibilité inférieure à 100 mK est nécessaire pour la plupart des applications[173].

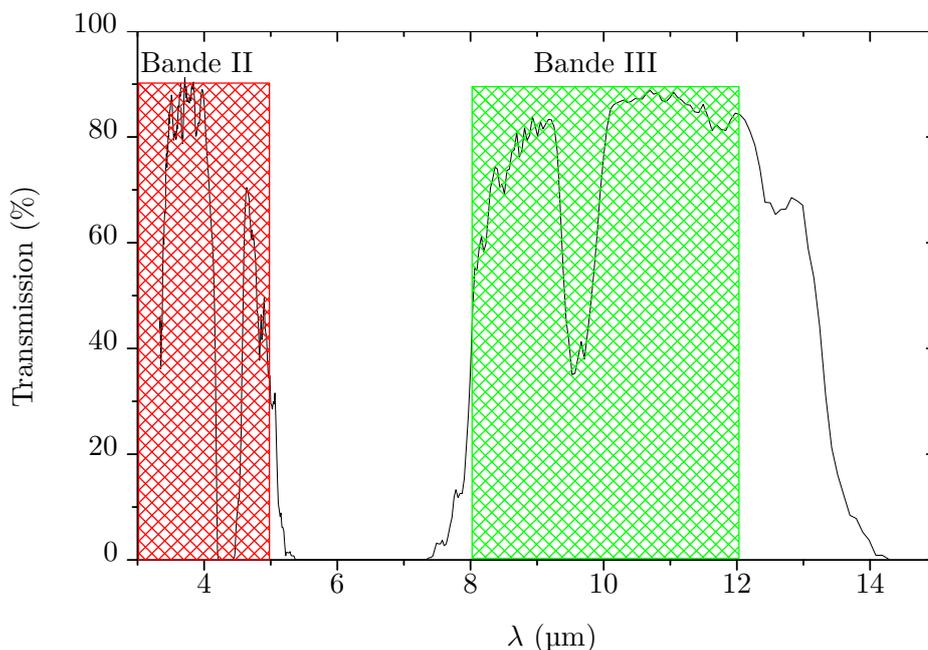


FIGURE IV.2 – Spectre de transmission de l’atmosphère terrestre dans l’infrarouge.

De manière générale, à température ambiante, les performances des photodétecteurs dans l’infrarouge moyen sont limitées par le courant d’obscurité. En effet, un photodétecteur conçu pour absorber à $10\ \mu\text{m}$ possède des niveaux d’énergies séparés d’environ $125\ \text{meV}$, soit $5k_{\text{B}}T$. C’est pour cette raison que la plupart des photodétecteurs thermiques doivent être refroidis, renchérisant à la fois la complexité de mise en œuvre et le coût de fabrication et de fonctionnement. Cette nécessité a justifié l’introduction d’une autre figure de mérite, T_{BLIP} . Il s’agit de la température à laquelle les performances du photodétecteur sont limitées par le rayonnement thermique ambiant (*BLIP*, pour *Background Limited Infrared Photodetection*).

Les fenêtres $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ et $8\text{--}12\ \mu\text{m}$ sont au cœur d’enjeux militaires et civils importants. En effet, s’il est à présent possible d’atteindre les limites fondamentales en matière de performances (essentiellement fixées par le bruit thermique dû au rayonnement ambiant), cela nécessite des technologies coûteuses, de l’ordre de $\$50\ 000$ pour une caméra. Pour la fenêtre $3\text{--}5\ \mu\text{m}$, la T_{BLIP} maximale est actuellement à $130\text{--}150\ \text{K}$, tandis que l’utilisation de l’azote liquide à $77\ \text{K}$ est nécessaire pour la fenêtre $8\text{--}12\ \mu\text{m}$. Pour une application militaire, la mise en œuvre de tels photodétecteurs est délicate, tandis que leur coût élevé exclut de fait toute application civile.

Or, la demande est très forte pour des caméras thermiques rapides et sensibles pour des usages grand public. Pour ne citer qu’un exemple, l’industrie automobile a besoin de telles caméras pour faire fonctionner le pilotage automatique de nuit des véhicules. Le coût prohibitif de dispositifs remplissant ces contraintes est ainsi un obstacle majeur à la démocratisation des véhicules automatiques.

Il y a donc un besoin important de photodétecteurs infrarouges thermiques, simples à mettre en œuvre et dont le coût ne dépasse pas quelques centaines de dollars. Le travail exposé dans ce chapitre s’inscrit dans le cadre de cette motivation.

IV.1.2 Technologies actuelles

Les détecteurs infrarouges peuvent se ranger en deux grandes classes : d'une part, les détecteurs thermiques qui détectent un flux d'énergie, et d'autre part les photodétecteurs quantiques qui détectent des photons.

a Détecteurs thermiques

Ces détecteurs sont des thermomètres qui reposent sur la mesure d'une température ou variation de température induite par l'absorption de rayonnement thermique. Il s'agit donc d'une méthode indirecte de mesure d'un flux infrarouge. La technologie la plus employée est de type bolométrique, et mesure la variation de conductance électrique en fonction de la température. On peut également utiliser un thermocouple pour sonder un gradient de température, suivre la tension de seuil d'une diode ou encore utiliser l'effet pyroélectrique[173]. Afin de gagner en sensibilité, on utilise fréquemment des matériaux possédant une transition de phase pour le paramètre à mesurer, comme par exemple l'oxyde de vanadium VO_x , opéré proche de la température de transition métal-isolant.

Intégrés dans une matrice de pixels, on parle alors de détecteurs microbolométriques. Ces dispositifs ont pour avantages majeurs d'être relativement économiques (moins de \$10 000), simples à mettre en œuvre, de fonctionner à température ambiante et d'avoir une sensibilité spectrale large sur la bande III, de 7 à 14 μm . Sur cette plage de longueur d'onde, ces détecteurs possèdent une NETD comprise entre 50 et 200 mK. En revanche, ils sont moins adaptés sur la bande II. Ils possèdent aussi un temps de réponse lent dû à des effets de rémanence thermique. Enfin, la détectivité spécifique d'un bolomètre ne peut pas dépasser la limite fondamentale de quelques 10^{10} Jones à température ambiante.

b Matériaux à faible énergie de bande interdite

Si l'on souhaite obtenir une détectivité spécifique supérieure à 10^{10} Jones, on peut utiliser des photodétecteurs faisant directement la conversion de photons en porteurs électriques. Le choix du semi-conducteur utilisé est d'abord dicté par la longueur d'onde de coupure à atteindre. Le tableau IV.1 présente les matériaux semi-conducteurs à faible énergie de bande interdite les plus utilisés pour la photodétection dans différents domaines infrarouges.

Nous remarquons que plus la longueur d'onde ciblée est grande, moins il y a de choix en matériaux (tableau IV.1). Jusqu'à 3 μm , des semi-conducteurs purs tel que le silicium, le germanium ou le sulfure de plomb peuvent être utilisés. Afin d'atteindre des énergies de bande interdite de l'ordre de 100 mV, une stratégie couramment utilisée est de fabriquer des alliages binaires, tel $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ qui permettent de régler continûment l'énergie de bande interdite entre 0 eV (HgTe étant un semi-métal) et 1,5 eV (CdTe).

De tous les matériaux, le mercatel HgCdTe est le plus utilisé dans les applications commerciales. Polyvalent, il hérite en effet de soixante ans de recherche associée à de bonnes propriétés de transport. Par exemple, pour une longueur d'onde de coupure $\lambda_c = 10 \mu\text{m}$, un tel photodétecteur possède une détectivité spécifique dépassant les 10^{12} Jones[173].

Matériau	1–3 μm (infrarouge télécom)	3–5 μm (infrarouge thermique)	8–12 μm (imagerie thermique)	14–30 μm (infrarouge lointain)
Si				
Ge				
GaSb				
InGaAs				
PbS				
InAsSb				
PbX (X=Se,Te)				
PbSnX (X=Se,Te)				
HgCdTe				

Table IV.1 – Domaine infrarouge d'utilisation de matériaux semi-conducteurs à faible énergie de bande interdite.

c Transitions inter-sous-bandes : QWIP, super-réseaux de type-II et semi-conducteurs extrinsèques

Nous avons vu que peu de semi-conducteurs possèdent une bande d'énergie interdite suffisamment faible pour absorber des rayonnements de longueur d'onde supérieure à 10 μm . Plutôt que de se reposer sur la création d'une paire électron-trou de part et d'autre de la bande d'énergie interdite, on peut également envisager des transitions entre deux niveaux électroniques. Actuellement, il existe trois manières de procéder.

c.1 QWIP Les *Quantum Well Infrared Photodetector* sont des hétérostructures formé d'un semi-conducteur confiné selon une dimension, afin de lever la dégénérescence de la bande de conduction et obtenir des niveaux électroniques discrets (voir figure IV.3). Ainsi, la différence d'énergie entre les deux premiers niveaux électroniques est directement fixée par la taille du puits. Si le premier niveau électronique est rempli par dopage, une transition vers le second niveau par absorption de photon est possible. Afin de bloquer le courant d'obscurité, mais pas le photocourant, la hauteur de la barrière est choisie de manière à ce que le premier état électronique soit piégé dans le puits, mais que le second soit résonnant avec la bande de conduction de la barrière (figure IV.3). En pratique, le puits est réalisé en arséniure de gallium GaAs, tandis que la barrière en alliage $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ou $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Par construction, les photodétecteurs QWIP ont une absorption résonnante à une longueur d'onde λ réglable sur tout le spectre moyen infrarouge, et une largeur à mi-hauteur de l'ordre de $\frac{\lambda}{10}$. Enfin, puisque la différence d'énergie est réalisée par confinement et non plus seulement au moyen du matériau, une vaste gamme de matériaux différents est accessible.

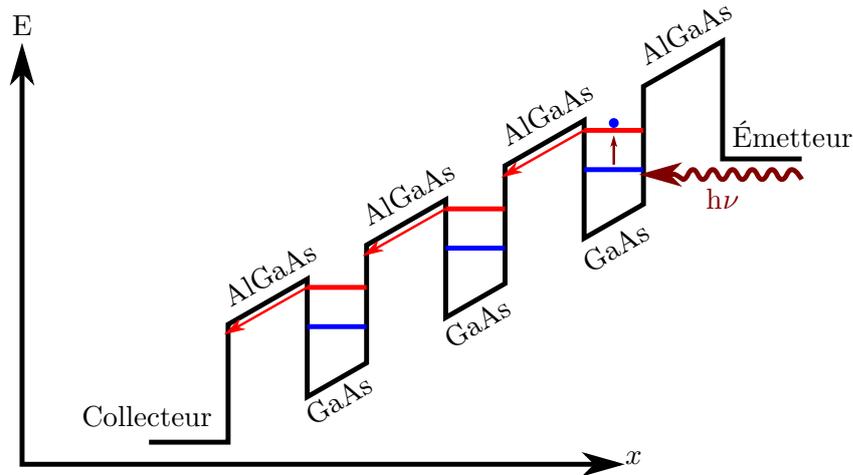


FIGURE IV.3 – Principe d'un photodétecteur *QWIP* avec un état électronique confiné (bleu) et un état électronique libre (rouge).

c.2 Super-réseaux Cette stratégie consiste à utiliser un réseau d'hétérostructures de type-II entre deux matériaux, typiquement l'antimoniure de gallium GaSb et l'arséniure d'indium InAs (figure IV.4). De cette manière, deux bandes d'énergies sont formées, dont la différence en énergie est fixée par les paramètres du super-réseau, c'est-à-dire son pas et la taille du puits.

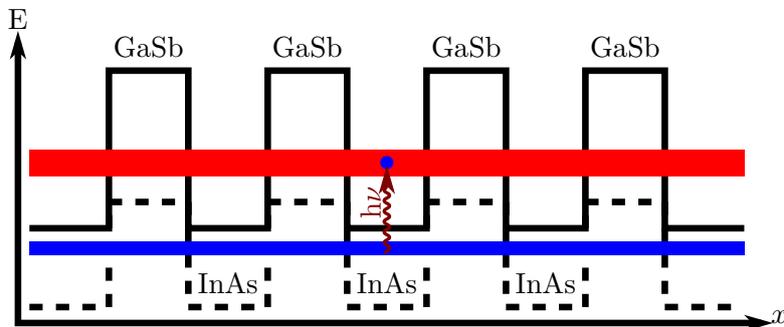


FIGURE IV.4 – Principe d'un photodétecteur à super-réseau de type-II avec une transition électronique entre deux mini-bandes (bleu et rouge).

c.3 Semi-conducteurs extrinsèques Cela consiste à doper n (ou p) un semi-conducteur tel que du silicium ou du germanium au moyen d'impuretés, afin d'induire un fort dopage dégénéré. De cette manière, le niveau de Fermi est fixé au niveau d'impureté, quelques meV sous la bande de conduction (ou au-dessus de la bande de valence). Sous éclairage, les impuretés sont ionisées, et des électrons (ou des trous) sont injectés dans la bande de conduction (ou de valence). Ce type de photodétecteur est largement employé en astronomie, puisque qu'ils sont les principaux à opérer pour des longueurs d'ondes au-delà de $20\ \mu\text{m}$, jusqu'à $300\ \mu\text{m}$ [173]. Pour le silicium, les dopants majoritairement utilisés sont le gallium Ga, l'indium In et l'arsenic As.

Pour le germanium, le dopage au gallium est majoritairement utilisé. En pratique, un détecteur à semi-conducteur extrinsèque est généralement associé à une barrière de semi-conducteur intrinsèque afin de filtrer le courant d'obscurité.

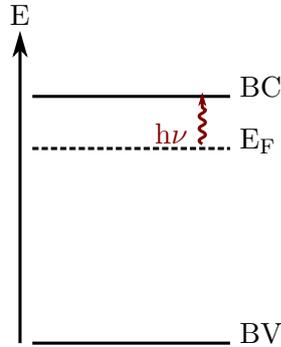


FIGURE IV.5 – Principe d'un photodétecteur à semi-conducteur extrinsèque avec transition entre le niveau d'impureté au niveau de Fermi E_F et la bande de conduction.

c.4 Bilan De toutes les technologies présentées, les plus adaptées à l'infrarouge et l'imagerie thermiques rapides (soit les fenêtres 3–5 μm et 8–12 μm) sont les photoconducteurs à base de mercatel, les *QWIP* et les super-réseaux de type-II. Les premiers possèdent les meilleures performances, mais ont un prix élevé en dépit de plusieurs décennies de recherche. En effet, la croissance de HgCdte se faisant de manière épitaxiée, il est nécessaire d'utiliser un substrat de CdZnTe, dont le prix est de l'ordre de \$10 000 pour un *wafers* de 7 cm \times 7 cm.

Les photodétecteurs de type *QWIP* ou super-réseaux peuvent être épitaxiés sur des substrats peu coûteux comme le GaAs. Néanmoins, pour des températures supérieures à 40 K, ils sont limités par un courant d'obscurité plus élevé que les photoconducteurs mercatel.

IV.1.3 Nanocristaux pour l'infrarouge : état de l'art

Puisqu'un photodétecteur à base de film de nanocristaux colloïdaux s'affranchit de la contrainte de l'accord du paramètre de maille avec le substrat, ces matériaux ont suscité un fort intérêt en photodétection infrarouge thermique. Plutôt que d'être compétitifs en matière de performances, l'avantage attendu de tels photodétecteurs est un coût inférieur aux structures épitaxiées.

a Matériaux pour le proche infrarouge

Une grande partie des travaux en transport sur des réseaux de nanocristaux reposent sur des matériaux IV-VI PbX (X=S,Se,Te)[14]. Ces derniers présentent une énergie de bande interdite comprise entre 0,4 et 1 eV, ce qui correspond au proche infrarouge et à la bande I (entre 1 et 3 μm). Ces matériaux présentent ainsi suffisamment de porteurs thermiques pour qu'ils soient conducteurs, sans pour autant que le courant d'obscurité domine le photocourant. Ces matériaux sont donc de bons candidats pour étudier le transport dans des réseaux de nanocristaux, d'où leur fréquente utilisation.

De nombreuses études ont été publiées rapportant des photoconducteurs à base de nanocristaux de PbS ou PbSe[55][40][54][174]. En particulier, un photodétecteur matriciel a été réalisé en utilisant une couche de nanocristaux de PbS recouvrant les photodiodes constituant chaque pixel[175]

b Infrarouge moyen et lointain : système HgX

Dans l'infrarouge moyen, le confinement quantique d'un semi-métal tel que les chalcogénures de mercure HgX (X=S,Se,Te) permet de faire varier continûment l'énergie de bande interdite à partir de 0 meV. Autrement dit, le degré de confinement quantique est l'équivalent de la composition x dans les alliages tels que $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ entre un semi-métal HgTe et un semi-conducteur CdTe.

Les premiers nanocristaux colloïdaux de HgTe ont été synthétisés en 1999 par le groupe de Weller[176], et le premier photodétecteur à partir d'un film de tels matériaux a été réalisé en 2003 par Kim *et al.*[177]. Les premiers nanocristaux synthétisés étaient petits (environ 3–5 nm), limitant l'énergie de bande interdite au-dessous de 1,5 μm [178][58]. Les améliorations des synthèses par Heiss et Guyot-Sionnest ont permis d'obtenir des nanocristaux de 20 nm de diamètre[179][180]. Cela correspond à des énergies de bande interdite couvrant toute la bande III, jusqu'à 12 μm (à 77 K)[59]. Actuellement, l'état de l'art en matière de performances correspond à une détection de 10^{10} Jones à 140 K. La limite de photodétection par le fond thermique (*BLIP*) est atteinte en refroidissant à 90 K, au-dessus de la température de l'azote liquide[181].

Tout comme HgTe, le sélénure de mercure HgSe est un semi-métal à l'état massif. Le sulfure de mercure β -HgS est quant à lui un semi-conducteur à petite énergie de bande interdite, de l'ordre de 0,5 eV. Ce sont donc de bons candidats pour la photodétection en infrarouge moyen par confinement quantique. Les premières synthèses et mesures de photodétection de tels nanocristaux ont été effectuées récemment, respectivement par le groupe de Guyot-Sionnest[60] et Lhuillier *et al.* au laboratoire[172]. Contrairement à HgTe, il se trouve que ces nanocristaux sont naturellement dopés n après synthèse. Cela signifie que la première transition $1s_h \rightarrow 1s_e$ est inactive, et qu'une transition intrabande $1s_e \rightarrow 1p_e$ est présente dans le spectre d'absorption (voir figure IV.6). Par exemple, pour des nanocristaux de HgSe (figure IV.7), la transition interbande $1s_h \rightarrow 1p_e$ est comprise entre 9000 et environ 4000 cm^{-1} selon la taille. La transition intra-bande possède quant à elle un maximum d'absorption inférieur à 3000 cm^{-1} (soit une longueur d'onde supérieure à 3 μm).

Tout comme l'énergie de bande interdite, l'énergie de la transition intra-bande est ajustable par la taille du nanocristal (figures IV.6b & IV.7). Cela fait de HgS et HgSe des matériaux prometteurs pour accéder à des longueurs d'onde comprises entre 3 et 20 μm .

Puisque cette transition s'effectue entre deux niveaux électroniques dont la dégénérescence est à peine levée, les énergies mises en jeu sont faibles, jusqu'à 60 meV (20 μm) pour des nanocristaux de HgSe. En cela, le mécanisme d'absorption est très proche des semi-conducteurs extrinsèques présentés au paragraphe IV.1.2.c.3, ou encore des *QWIP* (IV.1.2.c.1). Cependant, l'origine du dopage n'est pas encore bien comprise[182]. L'objectif de mon travail est donc de comprendre l'origine du dopage de ces nanocristaux, afin de proposer une stratégie pour le contrôler.

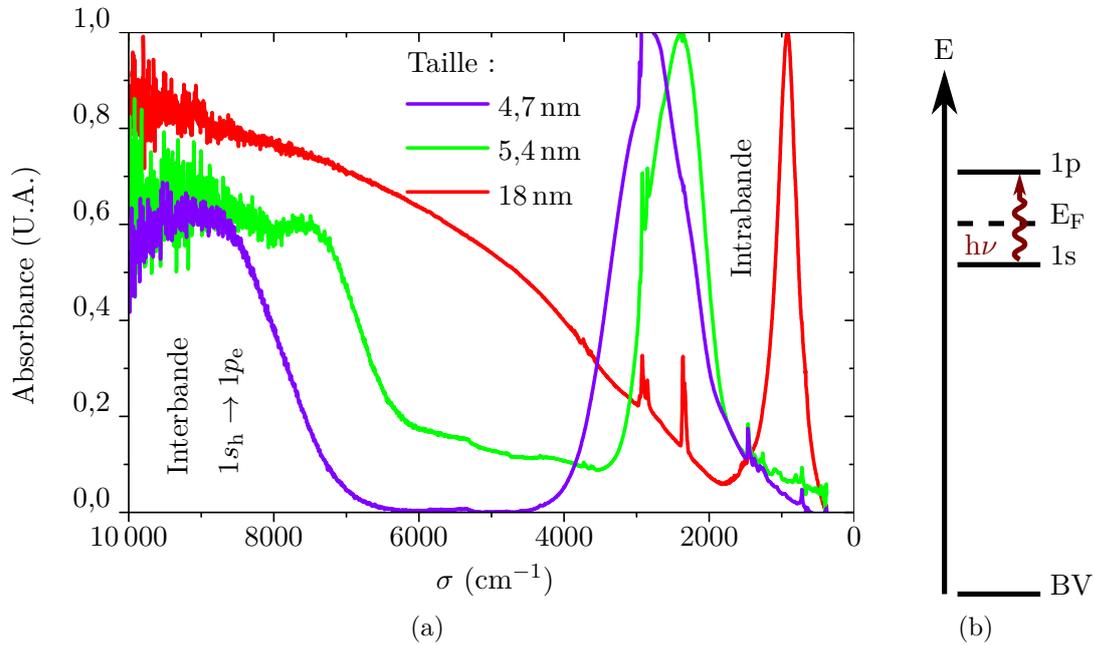


FIGURE IV.6 – (a) Spectres d'absorption de films de nanocristaux de HgSe de différentes tailles, (b) schéma d'une transition intrabande dans un nanocristal dopé n entre le niveau électronique $1s$ et $1p$.

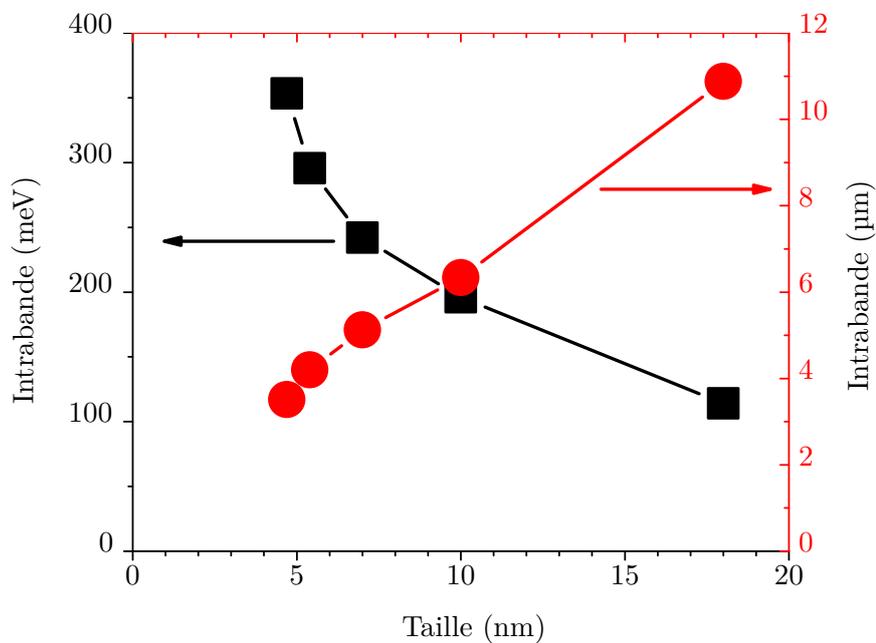


FIGURE IV.7 – Dépendance de l'énergie et de la longueur d'onde correspondante de la transition intrabande en fonction de la taille de nanocristaux de HgSe.

c Choix d'un système : HgSe

Nous avons choisi de travailler sur des nanocristaux de HgSe, puisqu'ils possèdent des transitions intrabandes de plus faible énergie que HgS. La figure IV.8 présente des images MET de trois tailles représentatives de tels objets, que nous qualifierons dans la suite respectivement de *petits*, *moyens* et *gros* nanocristaux. La figure IV.6a présente les spectres correspondants de ces matériaux sous forme de film, recouverts de leurs ligands dodécane-thiol (DDT) *post-synthèse*.

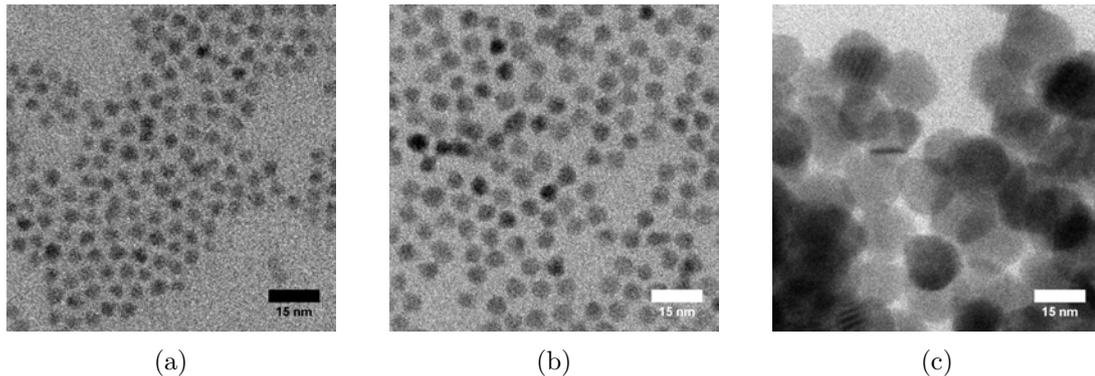


FIGURE IV.8 – Images MET de nanocristaux de HgSe de (a) 4,7 nm, (b) 5,4 nm, (c) 18 nm.

IV.2 Propriétés de transport

Nous allons détailler les propriétés de (photo-)transport au moyen d'un transistor électrolytique et d'un laser à 1,5 μm . Pour cela, nous échangeons les ligands DDT à la surface des nanocristaux par des ligands trisulfure d'arsenic As_2S_3 , qui sont à la fois courts et transparents dans l'infrarouge jusqu'à 10 μm [174][183]. L'échange de ligands a lieu en suspension en utilisant comme source de ligands une solution saturée d' As_2S_3 dans de la propylamine (voir aussi la section II.1.2.b). Les films de nanocristaux de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur sont fabriqués en déposant une goutte de 5 μl d'une suspension concentrée de nanocristaux de HgSe/ As_2S_3 . Les gouttes sont chauffées à 90 °C pendant un temps minimal afin d'évaporer le solvant NMFA, sans pour autant perdre le confinement quantique. Puisque les films obtenus sont conducteurs, nous utilisons de simples électrodes de 2 mm de large séparées de 10 ou 20 μm .

IV.2.1 Photoréponse & courant d'obscurité

Les dispositifs obtenus possèdent typiquement des résistances de quelques kilohms. En y déposant un gel électrolytique de la même façon qu'au chapitre II (section II.2.1.a), on peut sonder les propriétés de transport du matériau. La figure IV.9 présente la courbe de transfert d'un tel film. Nous obtenons un comportement de type *n* pour une modulation d'un ordre de grandeur. Un hystérésis stable est également observé. Cette mesure nous permet de confirmer que les nanocristaux de HgSe sont dopés par des électrons.

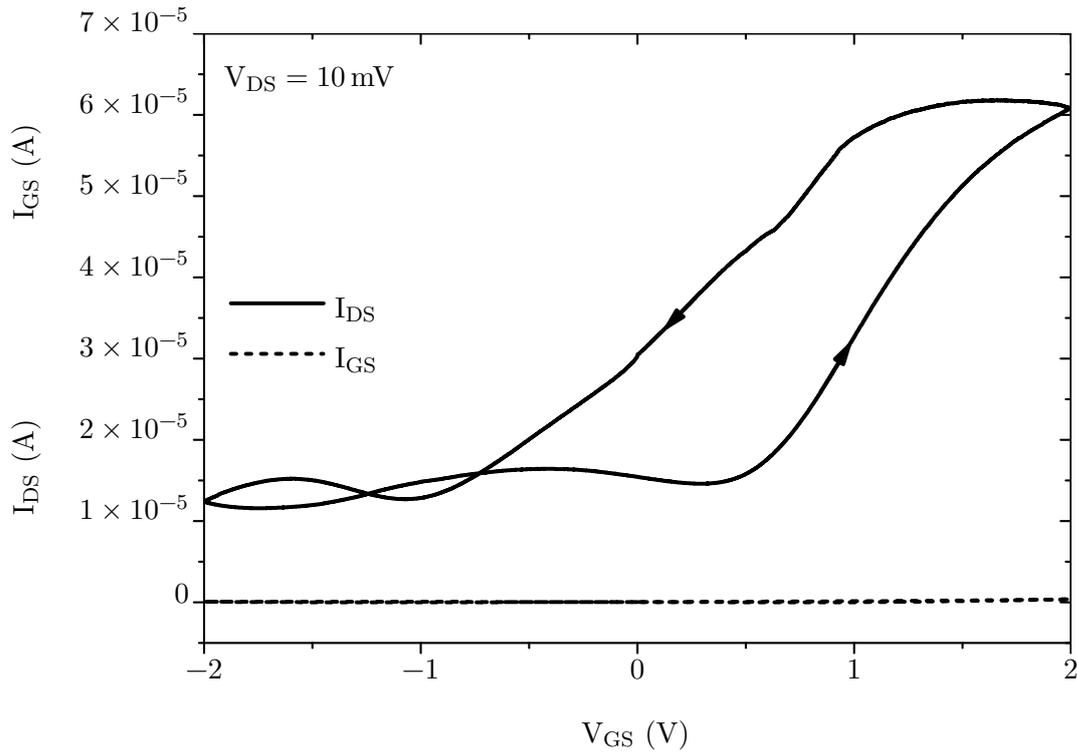


FIGURE IV.9 – Courbe de transfert d'un transistor électrolytique d'un film de nanocristaux de HgSe *moyens* échangés par des ligands As_2S_3 .

À présent, nous allons sonder les propriétés de photoconduction de ces films, sans électrolyte, à l'air et à température ambiante. La figure IV.10a présente des caractéristiques courant-tension à différentes irradiances par un laser à 1550 nm. Si la photoréponse demeure au-dessus de 1 A W^{-1} (figure IV.10c), la modulation du courant ne dépasse pas 50% à $0,5 \text{ W cm}^{-2}$. La dépendance du photocourant selon l'irradiance est sous-linéaire, et suit une loi de puissance avec un exposant $0,5 \pm 0,15$ (figure IV.10b).

Ainsi, contrairement aux films de nanoplaquettes de CdSe, intrinsèques et possédant de plus grandes énergies de bande interdite, les performances de photodétecteurs à base de nanocristaux de HgSe dopés sont limitées par le courant d'obscurité. L'enjeu principal de notre travail consiste alors à en réduire l'amplitude.

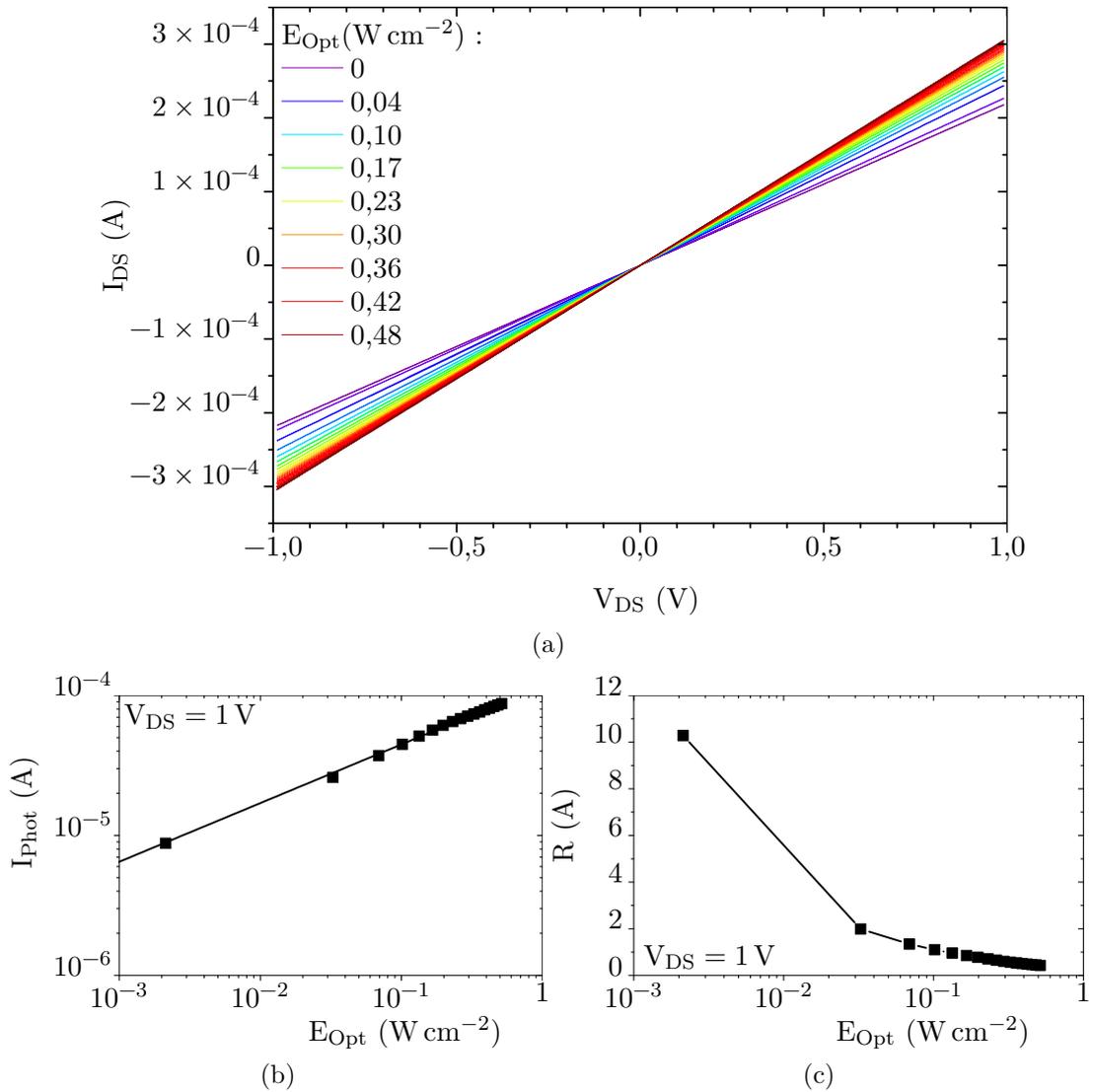


FIGURE IV.10 – (a) Caractéristiques courant-tension sous différentes irradiances d’un laser à 1550 nm, (b) courant photonique et (c) photoréponse correspondante d’un film de *petits* nanocristaux de HgSe échangés en suspension par des ligands As_2S_3 . La courbe en trait plein de la figure IV.10b correspond à un ajustement selon une loi de puissance donnant un exposant 0,4.

IV.2.2 Dépendance en température : énergie d'activation thermique

Un moyen habituel pour diminuer le courant d'obscurité est de refroidir l'échantillon. Nous avons mesuré la variation de la conductance de films de nanocristaux de HgSe/As₂S₃ en fonction de la température. La figure IV.11 montre une telle évolution pour des nanocristaux *moyens* et *gros*. Nous observons que la conductance a une dépendance Arrhénienne $G \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$ pour des températures supérieures à 100 K. Cependant, contrairement à ce que l'on peut attendre, les énergies d'activation E_a extraites sont largement inférieures à l'énergie de transition interbande (125 à 250 meV), 10 à 25 fois plus faibles. En effet, les énergies d'activation sont comprises entre 5 meV et 24 meV, selon la taille des nanocristaux. Plus ceux-ci sont petits, plus grande est l'énergie d'activation.

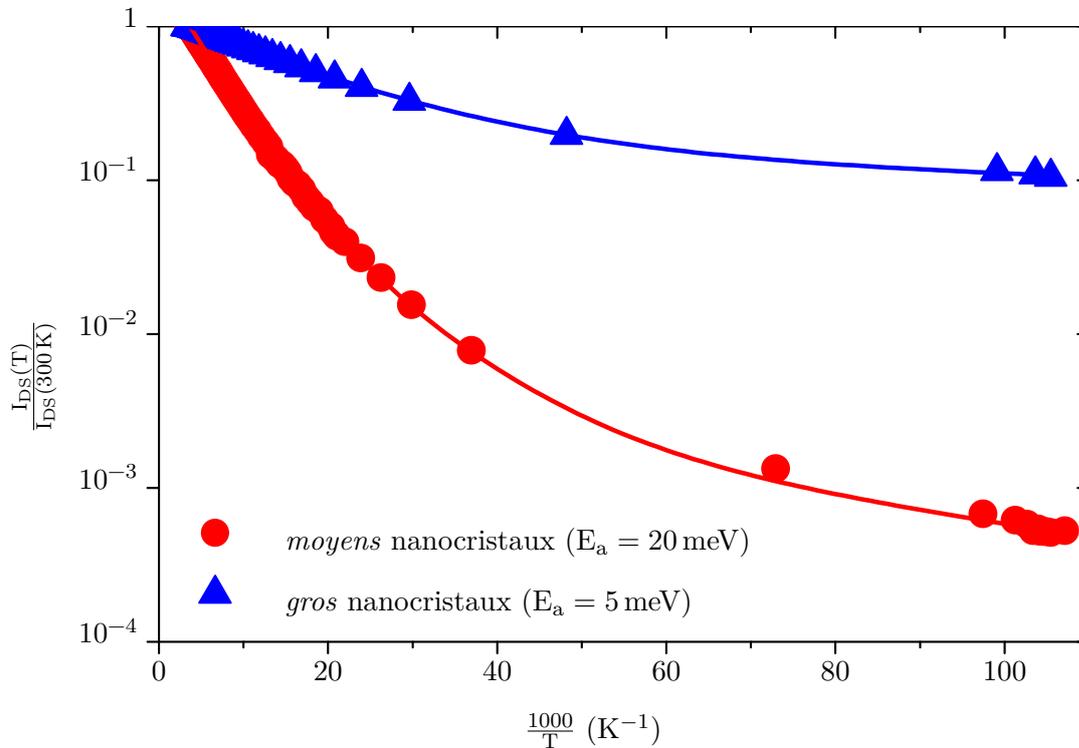


FIGURE IV.11 – Variation du courant d'obscurité en fonction de la température pour des films de nanocristaux de HgSe *moyens* (rouge) et *gros* (bleu). Les lignes sont un guide pour la lecture.

La conséquence principale de ces faibles énergies d'activation est que refroidir l'échantillon ne diminue que faiblement le courant d'obscurité. En outre, le courant photonique I_{Phot} diminue également avec la température (voir figure IV.12a et IV.12b). En conséquence, en passant de 300 K à 10 K, la modulation $\frac{I_{\text{Phot}}}{I_{\text{Noir}}}$ n'est augmentée que d'un facteur 10, tandis que la photoréponse R diminue d'un ordre de grandeur à environ 0,03 A W⁻¹ (figure IV.12c). En revanche, nous observons qu'à 10 K, le photocourant dépend linéairement de l'irradiance E_{Opt} , résultant en une photoréponse indépendante de la puissance optique.

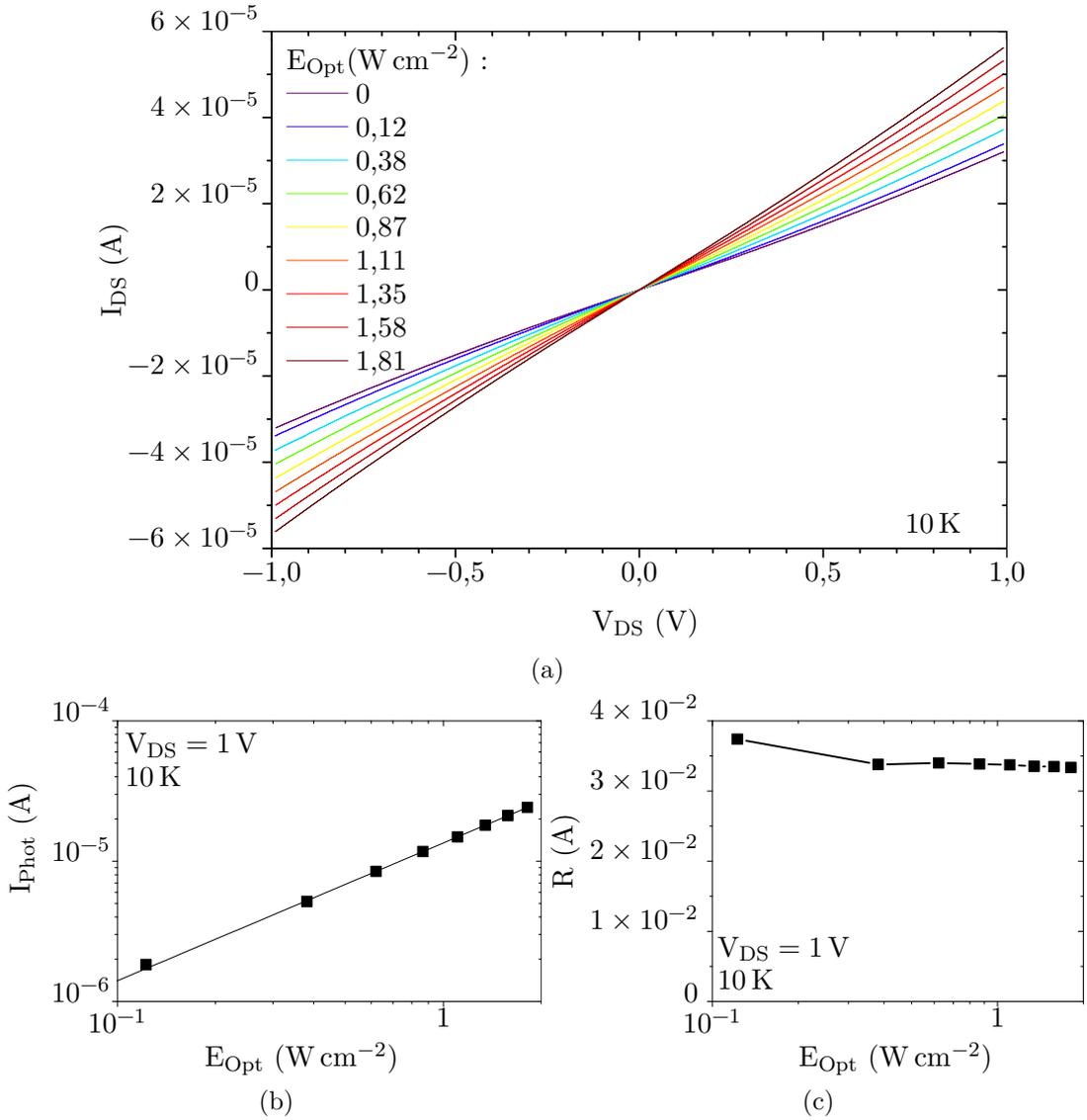


FIGURE IV.12 – (a) Caractéristiques courant-tension sous différentes irradiances d’un laser à 1550 nm, (b) courant photonique et (c) photoréponse correspondante d’un film de *petits* nanocristaux de HgSe échangés par des ligands As_2S_3 à 10 K. La courbe en trait plein de la figure IV.12b correspond à un ajustement selon une loi de puissance donnant un exposant 1,0.

Nous avons également mesuré le photocourant à différentes températures (figure IV.13a) et sous différentes irradiances. Pour des températures supérieures à 100 K, le photocourant obéit à la même dépendance Arrhénienne que le courant d’obscurité, avec une énergie d’activation identique à 24 meV. En revanche, pour des températures inférieures, contrairement au courant d’obscurité, le photocourant ne dépend plus de la température. Nous pouvons rapprocher ce comportement avec la variation de la dépendance du photocourant en fonction de l’irradiance. La dépendance suit une loi de puissance, dont l’exposant change selon la température (figure IV.13b). En effet, pour des températures supérieures à 100 K, cet exposant vaut 0,67, et converge vers 1

pour des températures plus basses.

Ces comportements ont déjà été observés pour des semi-conducteurs[184], en particulier pour des réseaux de nanocristaux[185]. Cela peut être expliqué par le rôle des pièges à électrons (pour un semi-conducteur de type n)[2][186].

En effet, en régime permanent, on peut écrire l'égalité entre le flux F de créations de paires électron-trou, la densité d'électrons libres n , la densité de trous (piégés) n_p et la probabilité C de capture d'un électron libre par un trou :

$$F = C n_p n \quad (\text{IV.2.1})$$

Par neutralité électrique, on peut écrire la densité de trous $n_p = n + n_t$ en fonction de la densité n_t de pièges *profonds* à électrons (en-dessous du niveau de Fermi). La quantité n représente également la densité de pièges *superficiels*, au-dessus du niveau de Fermi[187]. En injectant dans l'équation (IV.2.1), on obtient :

$$F = C (n + n_t) n$$

À basse température, la densité d'électrons libres est inférieure à la densité d'électrons piégés, soit $n \ll n_t$ (voir également le schéma IV.13c). Dans ce cas, la densité d'électrons libres et donc le photocourant dépendent linéairement de l'irradiance, $n = \frac{F}{C n_t}$. [187] Il s'agit d'un mécanisme de recombinaison *mono-moléculaire*, ou du premier ordre. Dans le cas contraire, à plus haute température, $n \gg n_t$. Le photocourant dépend alors de la racine carrée de l'irradiance, soit $n = \sqrt{\frac{F}{C}}$. Il s'agit alors d'un mécanisme *bi-moléculaire*, ou du second ordre[187].

Ce même mécanisme explique également l'absence de dépendance du photocourant à basse température, puisque la densité de pièges *profonds* n_t n'en dépend pas[2]. À l'inverse, à plus hautes températures, la densité de pièges à électrons n_p est dominée par les pièges superficiels (voir schéma IV.13c). Leur densité est déterminée par la température et est proportionnelle à $\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$, où l'énergie d'activation E_a correspond à la différence d'énergie entre le niveau des pièges de surface et celui du niveau de conduction (voir schéma IV.13c).

Ainsi, ce mécanisme explique la transition à la même température $T \approx 100$ K d'un régime bi-moléculaire à mono-moléculaire, associée à l'apparition d'une dépendance du photocourant selon la température. Enfin, puisque les nanocristaux sont dopés, leur niveau de Fermi est proche du niveau $1s$ et donc des pièges superficiels. C'est pourquoi l'énergie d'activation du courant d'obscurité est identique à celle du courant photonique.

Puisque le courant d'obscurité des nanocristaux de HgSe dopés est déterminé par les pièges superficiels, il est souhaitable de pouvoir contrôler la position du niveau de Fermi et donc du dopage. Par exemple, en déplaçant suffisamment les nanocristaux, c'est-à-dire en éloignant le niveau de Fermi des pièges superficiels et du niveau $1s$, on s'attend à une diminution du courant d'obscurité.

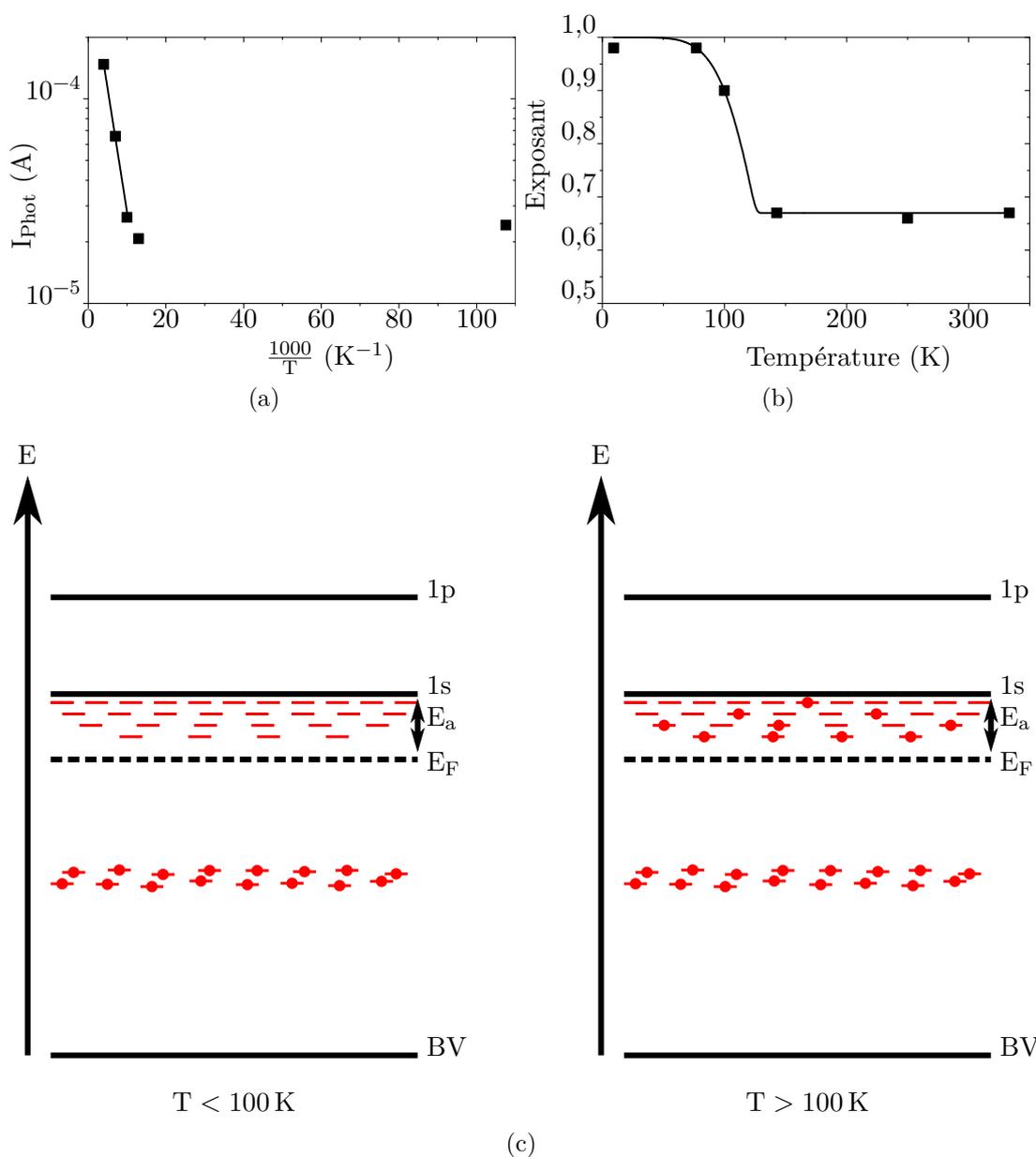


FIGURE IV.13 – Évolution en fonction de la température (a) du photocourant à 2 W cm^{-2} et (b) de l'exposant de la dépendance du photocourant selon l'irradiance d'un film de *petits* nanocristaux de HgSe échangés par des ligands As_2S_3 . (c) Remplissage des pièges superficiels et profonds selon la température. La courbe en trait plein de la figure IV.13a est un ajustement de type Arrhénius donnant une énergie d'activation $E_a = 24 \text{ mV}$.

IV.3 Dopage : origine & contrôle

IV.3.1 Dopage par réduction avec l'eau

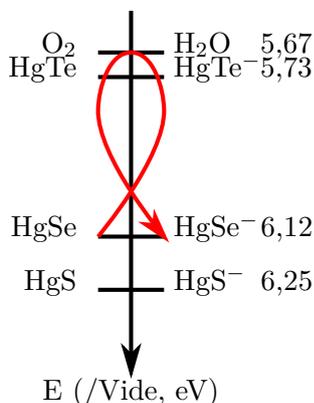


FIGURE IV.14 – Mécanisme du dopage électrochimique par l'eau pour les nanocristaux de HgSe et HgS.

Parmi les semi-conducteurs IV, III-V et II-VI, HgSe et HgS massifs présentent les travaux de sortie les plus élevés, supérieurs à 6 eV par rapport au niveau du vide[188]. Or, le couple rédox O_2/H_2O se situe à 5,67 eV ($-1,23$ V par rapport au couple H^+/H_2). Ainsi, contrairement à la plupart des nanocristaux semi-conducteurs, l'équation de réduction avec l'eau devient possible : $NC + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow NC^- + \frac{1}{4}O_2 + H^+$, où NC désigne un nanocristal (voir figure IV.14). Ce mécanisme explique à la fois pourquoi la forme chargée (dopée) de HgSe ou HgS est stable, tandis que HgTe ne l'est pas, car possédant un travail de sortie trop faible pour être réduit par l'eau.

Résultant d'une réaction électrochimique, le dopage est vraisemblablement effectué dans tout le volume du nanocristal. Cela est cohérent avec le fait que la densité de dopage de nanocristaux de HgS ne dépend pas de la taille au-delà d'un diamètre de 6 nm, avec $n \approx 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [189].

Si la réduction des nanocristaux par l'eau est bien à l'origine du dopage de ces derniers, alors ils doivent être insensibles à l'eau. Nous avons vérifié cette implication en effectuant un échange de ligands en suspension en utilisant de l'eau comme solvant polaire, à la place du N-méthylformamide (NMFA). Nous avons formé un film de tels nanocristaux, puis nous en avons mesuré le spectre d'absorption. Nous le comparons avec celui obtenu avec le même matériau échangé avec du NMFA à la figure IV.15. Nous observons que les deux spectres sont identiques, l'aire relative des transitions intrabandes et interbandes étant constante. Cela signifie que les propriétés optiques et donc de dopage sont inchangées en présence d'eau.

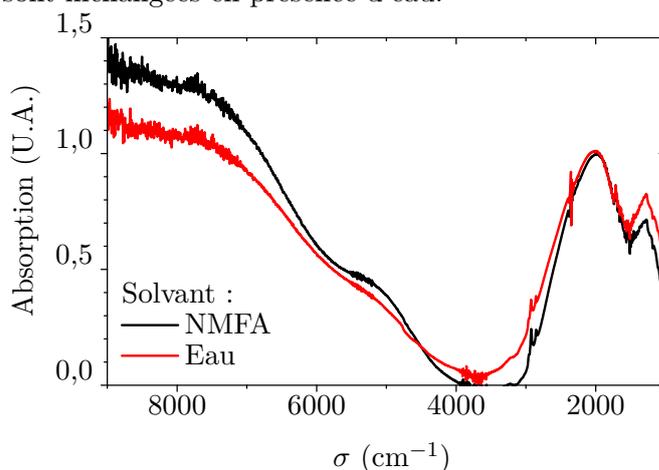


FIGURE IV.15 – Spectres d'absorption de films de nanocristaux de HgSe *means* échangés en suspension par des ligands As_2S_3 dans du NMFA ou de l'eau.

IV.3.2 Influence de la chimie de surface

Le mécanisme de dopage probable que nous avons identifié met en évidence un paramètre déterminant pour en maîtriser la magnitude. En effet, celle-ci est liée au travail de sortie du matériau, c'est-à-dire à la position du niveau de Fermi par rapport au niveau du vide.

Or, il a été montré récemment que les ligands à la surface des nanocristaux permettent de faire varier le travail de sortie jusqu'à 1 eV, par l'intermédiaire des dipôles de surface[190]. Cet effet est similaire à celui des monocouches auto-assemblées (*Self-assembled Monolayers*, SAM) sur le potentiel d'un substrat, qui a été abondamment étudié en physique des surfaces[191]. Dans la suite de ce travail, nous nous proposons d'explorer cette stratégie.

Nous avons choisi d'effectuer les échanges de ligands sur film (voir section II.1.1.c). Contrairement à l'échange de ligands en suspension, il n'est pas nécessaire de chauffer le film pour évaporer le solvant. Les films sont typiquement obtenus en déposant une dizaine de quasi-monocouches de nanocristaux au moyen d'une suspension diluée. Un échange de ligands est effectué entre chaque dépôt. Ce faisant, il est possible de contrôler précisément l'épaisseur du film obtenu, à environ 5 nm près, soit la taille d'un nanocristal.

Afin de pouvoir mesurer le spectre d'absorption des films, nous les avons déposés sur un substrat de fluorure de calcium CaF_2 , transparent pour des longueurs d'onde inférieures à 10 μm . Nous avons déposé des films de *petits*, *moyens* et *gros* nanocristaux échangés avec 5 ligands différents, à savoir le thiocyanate d'ammonium NH_4SCN , l'iodure d'ammonium NH_4I , l'éthanedithiol EDT, le sulfure de sodium Na_2S ainsi que trisulfure d'arsenic As_2S_3 . L'échange de ligands monocouche par monocouche permet d'assurer un échange de ligands le plus complet possible, vérifié par la diminution des pics associés aux transitions C-H à 3000 cm^{-1} , par l'absence de délamination du film ainsi que la disparition de son aspect gras. Le procédé d'échange de ligands est finalement validé en vérifiant que les films déposés sur des électrodes sont conducteurs.

La figure IV.16a présente les spectres d'absorption des films obtenus pour les *petits* nanocristaux. Ces spectres ont été normalisés par rapport à l'amplitude de la transition intrabande (à 2500 cm^{-1}). Après l'échange de ligands, on observe une diminution de la transition intrabande par rapport à la transition 1p. Ceci traduit une diminution du dopage des nanocristaux. C'est pourquoi on observe l'apparition de la première transition interbande 1s vers 6000 cm^{-1} , d'autant plus marquée que la transition intrabande diminue. Autrement dit, plus les nanocristaux sont déplétés, plus il y a d'états disponibles dans le niveau 1s, et plus la transition interbande associée est faible (voir schéma IV.16c).

Selon le ligand utilisé, on observe une diminution de l'amplitude de la transition intrabande d'un facteur 3 (NH_4SCN ou EDT) à 20 (Na_2S). Sur la figure IV.17, nous avons tracé le rapport α de l'aire de la transition intrabande divisée par l'aire du pic excitonique 1s, soit $\alpha = \frac{A_{\text{Intra}}}{A_{1s}}$. L'aire A_{1s} a été déterminée en soustrayant une ligne de base quadratique. Pour les *petits* nanocristaux, le rapport α est diminué jusqu'à un facteur 100 avec les ligands sulfides. En revanche, pour les nanocristaux de plus grande taille, la diminution du dopage α est plus faible, jusqu'à un facteur 50.

À partir du rapport α , nous pouvons déterminer la densité d'électron n_{1s} dans

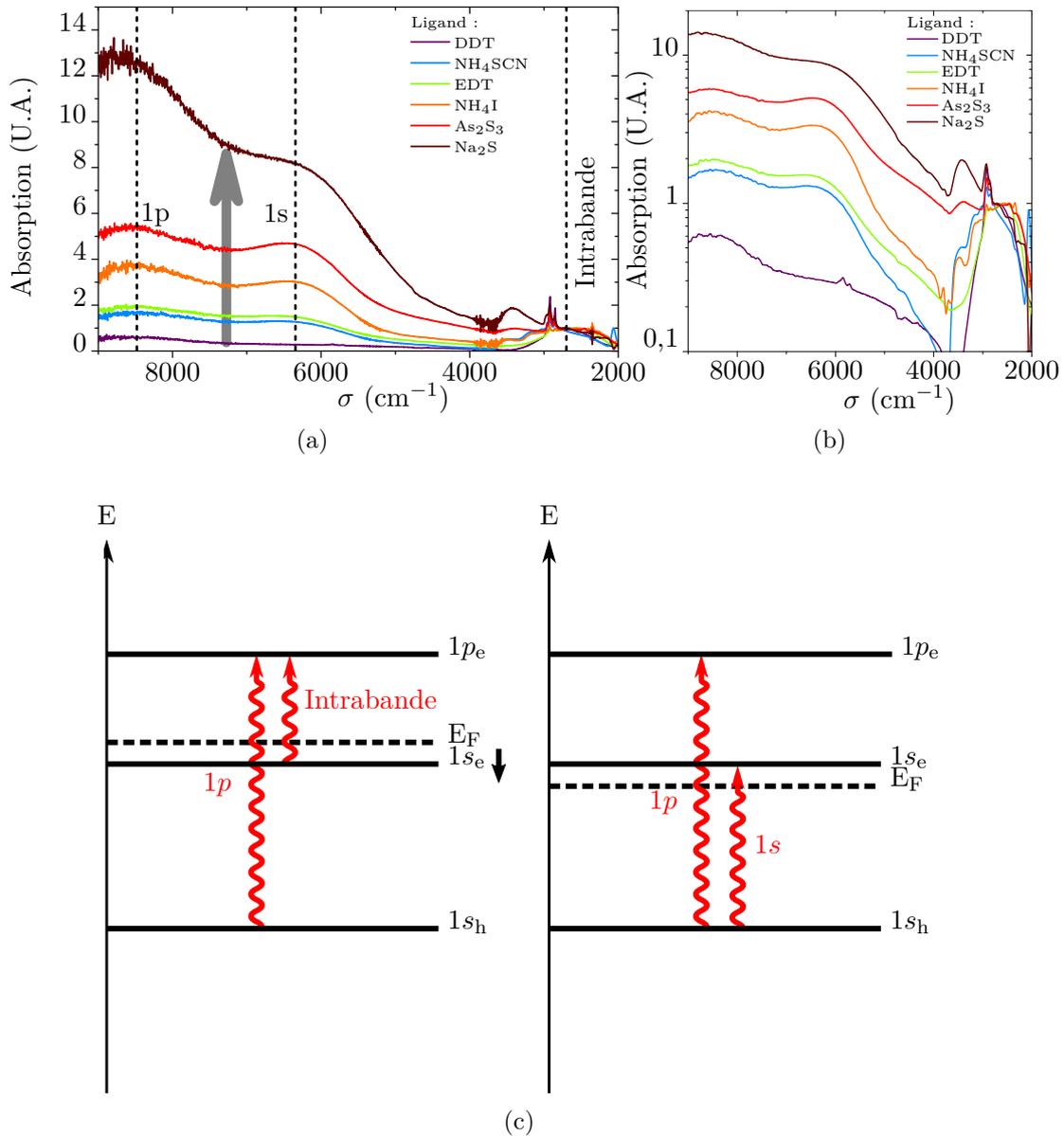


FIGURE IV.16 – (a) Spectres d'absorption de films de *petits* nanocristaux de HgSe échangés sur film avec différents ligands en échelle linéaire et (b) en échelle logarithmique, (c) structure électronique d'un nanocristal dopé (gauche) et dépleté (droite) mettant en évidence les différentes transitions électroniques dans chaque cas.

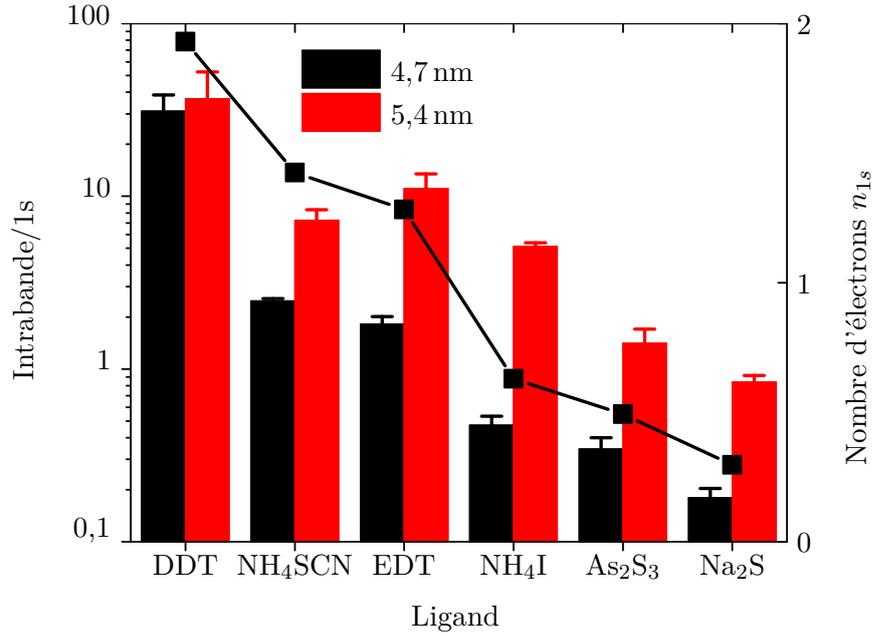


FIGURE IV.17 – Évolution du rapport entre l'aire de pic intrabande et celle du pic interbande $1s$ en fonction du ligand utilisé pour des films de *petits* (noir) et *moyens* (rouge) nanocristaux. La courbe en trait plein correspond à la population électronique associée au niveau $1s$.

l'état $1s$ (voir figure IV.17). Puisque nous utilisons des petits microcristaux, nous supposons dans la suite que l'on peut placer au plus 2 électrons au niveau $1s$. Dans ce cas, l'aire correspondant à la transition interbande $1s$ s'écrit $A_{1s} \propto 2 - n_{1s}$. Ainsi, avec les ligands DDT originels, l'absence de première transition indique qu'il y a 2 électrons par nanocristal, conformément à la dégénérescence de spin et au dopage. On peut écrire de la même manière $A_{\text{Intra}} \propto n_{1s} (6 - n_{1p})$. Pourvu que l'état $1p$ soit vide, après élimination, on aboutit à l'équation (IV.3.1).

$$n_{1s} = \frac{2}{1 + \frac{1}{\alpha}} \quad (\text{IV.3.1})$$

Ainsi, pour les *petits* nanocristaux, de 2 électrons par boîte avec les ligands DDT originels, on passe à 0,3 électron par boîte avec les ligands sulfides S^{2-} . Les ligands de surface sont donc un outil puissant pour modifier le dopage des nanocristaux de HgSe.

IV.3.3 Mécanisme de contrôle du dopage

a Courbure des niveaux d'énergie par les dipôles de surface

Nous allons à présent proposer un mécanisme expliquant la modulation du niveau de Fermi par les ligands, et pourquoi cette modulation est d'autant plus faible que le nanocristal est gros. Pour cela, nous nous proposons de transposer un mécanisme proposé pour des nanocristaux de CdSe expliquant le décalage des énergies des niveaux électroniques par rapport au niveau du vide sous l'effet de potentiels créés par des

dipôles de surface[192].

En effet, à un ligand adsorbé à la surface d'un nanocristal est associé un moment dipolaire $\vec{\mu}$. Celui-ci peut se décomposer selon une composante intrinsèque au ligand $\vec{\mu}_{\text{ligand}}$ et un dipôle d'interface $\vec{\mu}_{\text{Hg-ligand}}$. En projetant selon la normale du nanocristal, on obtient alors $\mu_{\perp} = \mu_{\text{ligand},\perp} + \mu_{\text{Hg-ligand}}$. Ce dipôle crée une différence de potentiel ΔE appliquée à la surface du nanocristal, que l'on peut écrire en fonction de la densité surfacique de dipôles N , de la constante diélectrique du ligand ϵ_{ligand} et de celle du nanocristal ϵ_{HgSe} [60] :

$$\Delta E = -N \left(\frac{\mu_{\text{ligand},\perp}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{ligand}}} + \frac{\mu_{\text{Hg-ligand}}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{HgSe}}} \right)$$

De la même façon qu'un effet de grille, le potentiel ΔE provoque une courbure des niveaux d'énergie (et du niveau du vide) au voisinage de la surface du nanocristal sur une longueur de Debye $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{HgSe}} k_B T}{e^2 N_d}} \approx 2 \text{ nm}$, où N_d est la densité électronique, comme schématisé sur la figure IV.18. Ainsi, si le dipôle μ_{\perp} pointe vers la surface du nanocristal, cela a pour effet de décaler localement les niveaux électroniques vers les hautes énergies, déplaçant le nanocristal sur une épaisseur L_D . Ainsi, plus le nanocristal est gros, moins l'influence de la zone de déplétion sur le volume est grande, et moins la déplétion est importante, conformément à ce que nous observons (figure IV.17).

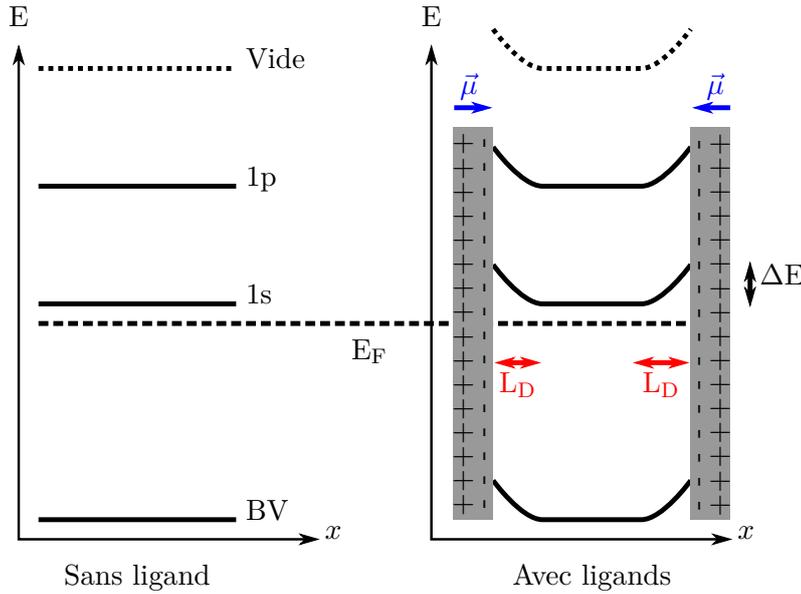


FIGURE IV.18 – Structure électronique d'un nanocristal de HgSe sans et avec ligands induisant une courbure des niveaux électroniques.

b Détermination des moments dipolaires

Dans le cadre de ce modèle, nous nous proposons de déterminer le moment dipolaire associé à chaque ligand. Par simplicité, nous écrivons $\Delta E = N \frac{\mu_{\perp}}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{ligand}}}$, en considérant le décalage moyen des niveaux d'énergies ΔE sur tout le volume du nanocristal.

Sous ces hypothèses, on peut relier la population du niveau $1s$ à ΔE . En effet, cette population peut être calculée en fonction de la distribution de Fermi-Dirac $f_{\text{FD}}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}}T}\right)}$ et la densité d'états lorentzienne $\text{DOS}(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (E - E_{1s})^2}$:

$$n_{1s}(E_{1s}, E_{\text{F}}) = 2 \int \text{DOS}(E) \times f_{\text{FD}}(E) dE$$

La largeur de la lorentzienne Γ est obtenue en effectuant un ajustement sur le pic excitonique $1s$ de la figure IV.16a. Nous obtenons alors $\Gamma \approx 800 \text{ cm}^{-1} \approx 100 \text{ meV}$. Puisque la transition $1s$ est inactive avec les ligands DDT originels, contrairement à la transition $1p$, nous pouvons raisonnablement supposer que le niveau de Fermi est au niveau électronique $1s$. Dans ce cas, nous pouvons écrire $\Delta E = E_{1s} - E_{\text{F}}$. En effectuant un changement de variable $E' = E - E_{\text{F}}$, on obtient finalement l'équation (IV.3.2).

$$n_{1s}(\Delta E) = n_{1s}(\mu_{\perp}) = 2 \int \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (E' - \Delta E)^2} \times \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E'}{k_{\text{B}}T}\right)} dE' \quad (\text{IV.3.2})$$

En utilisant $\epsilon_{\text{ligand}} = 2$ [193] et une densité d'un ligand par cation, soit $N = 3 \text{ nm}^{-2}$ [194], nous avons ainsi calculé la dépendance de la densité électronique du niveau $1s$ en fonction du moment dipolaire μ moyenné sur tout le volume du nanocristal, présentée à la figure IV.19. En rapportant sur ce graphe les valeurs de n_{1s} correspondantes pour chaque ligand, on peut retrouver le moment dipolaire associé. Pour les *petits* nanocristaux de HgSe, nous obtenons des valeurs comprises entre 0,7 et 1D, du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par simulation DFT sur la surface (111) du silicium[195].

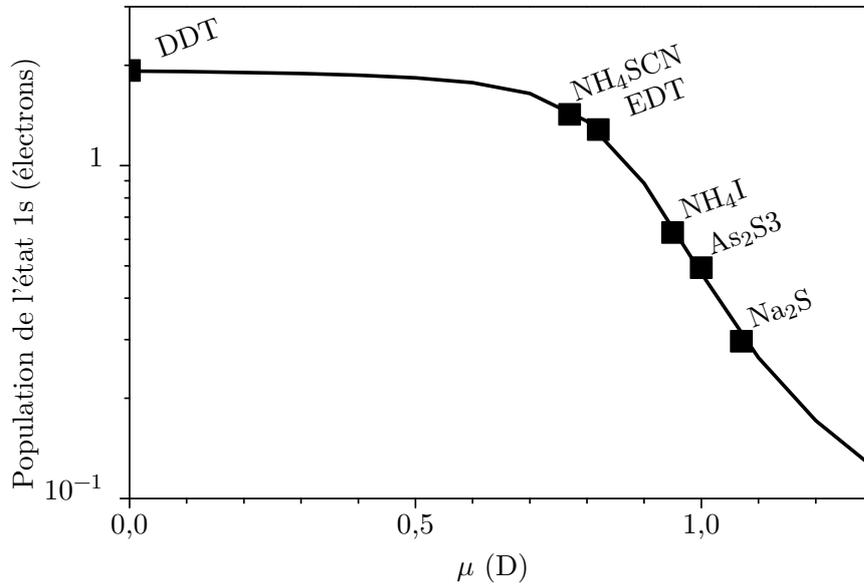


FIGURE IV.19 – Variation de la population électronique de l'état $1s$ en fonction du moment dipolaire appliqué à la surface du nanocristal. Les symboles carrés correspondent à la population électronique expérimentale pour chaque ligand permettant d'en déterminer le moment dipolaire.

IV.4 Vers l'application en photodétection

Dans la section précédente, nous avons vu comment il était possible de contrôler le dopage de nanocristaux de HgSe au moyen de la chimie de surface. Nous allons à présent mettre en œuvre cette stratégie afin de concevoir un photodétecteur opérant à $1,5\ \mu\text{m}$ sur un substrat flexible.

IV.4.1 Choix du couple taille/chimie de surface

Afin de réduire le courant d'obscurité, nous souhaitons travailler sur des nanocristaux déplétés. La chimie de surface adaptée consiste alors à effectuer un échange de ligands sulfure S^{2-} . Dans ce cas, nous utiliserons la première transition interbande afin de photogénérer les porteurs. Compte-tenu de la longueur d'onde souhaitée, nous choisissons d'utiliser les *petits* nanocristaux, dont la transition $1s_h - 1s_e$ est à $6400\ \text{cm}^{-1}$.

IV.4.2 Photodétecteur sur substrat PET flexible

Puisque l'intérêt majeur des nanocristaux colloïdaux en optoélectronique est de pouvoir les déposer sur des substrats arbitraires, nous souhaitons démontrer qu'il est possible de construire un photodétecteur à base de nanocristaux de HgSe sur un substrat flexible. Nous nous plaçons ainsi dans la continuité des travaux de Kim, qui a rapporté des transistors à base de nanocristaux de HgTe sur des substrats de polyvinylpyrrolidone (PVP) et de polyéthersulfone (PES)[196][197].

Des électrodes interdigitées d'oxyde d'indium-étain (*ITO*) sur un substrat de polytéréphtalate d'éthylène (*PET*) ont été définies par lithographie optique puis gravure chimique (procédé effectué par E. Lhuillier). Le substrat obtenu est transparent dans la plage de longueurs d'onde souhaitée (voir spectres à la figure IV.20a). Un film de nanocristaux de HgSe y est déposé en dix couches et échanges de ligands successifs. Une photographie d'un dispositif typique est présentée à la figure IV.20b. Le film a une couleur jaune-brune, mais demeure transparent.

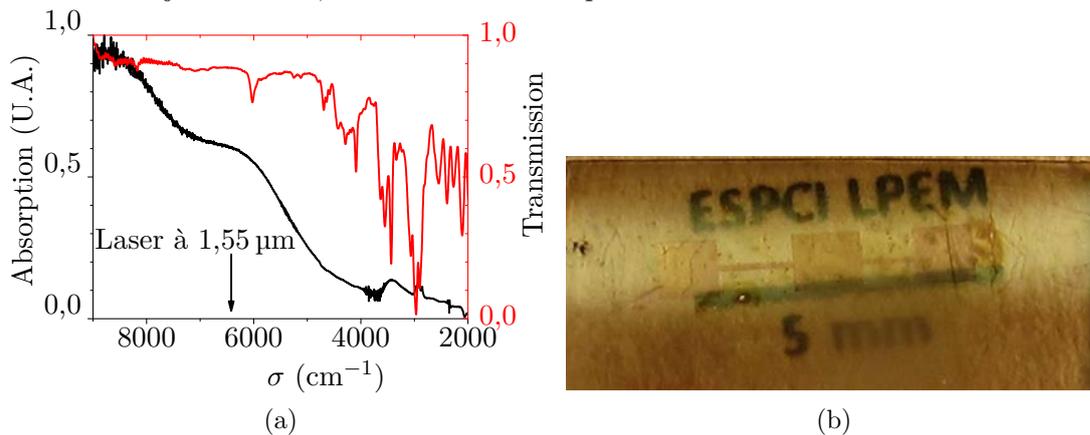


FIGURE IV.20 – (a) Spectres de transmission d'un substrat ITO/PET et d'absorbance d'un film de *petits* nanocristaux de HgSe échangés sur film par des ligands sulfide; (b) Photographie d'un film de nanocristaux de HgSe déposé sur des électrodes d'ITO/PET. Le tout est posé sur une feuille de papier définissant l'échelle.

Un transistor électrolytique a été réalisé de la même façon que précédemment. La figure IV.21 présente une courbe de transfert obtenue. Nous vérifions que l'on obtient une modulation de type n sur plus d'un ordre de grandeur.

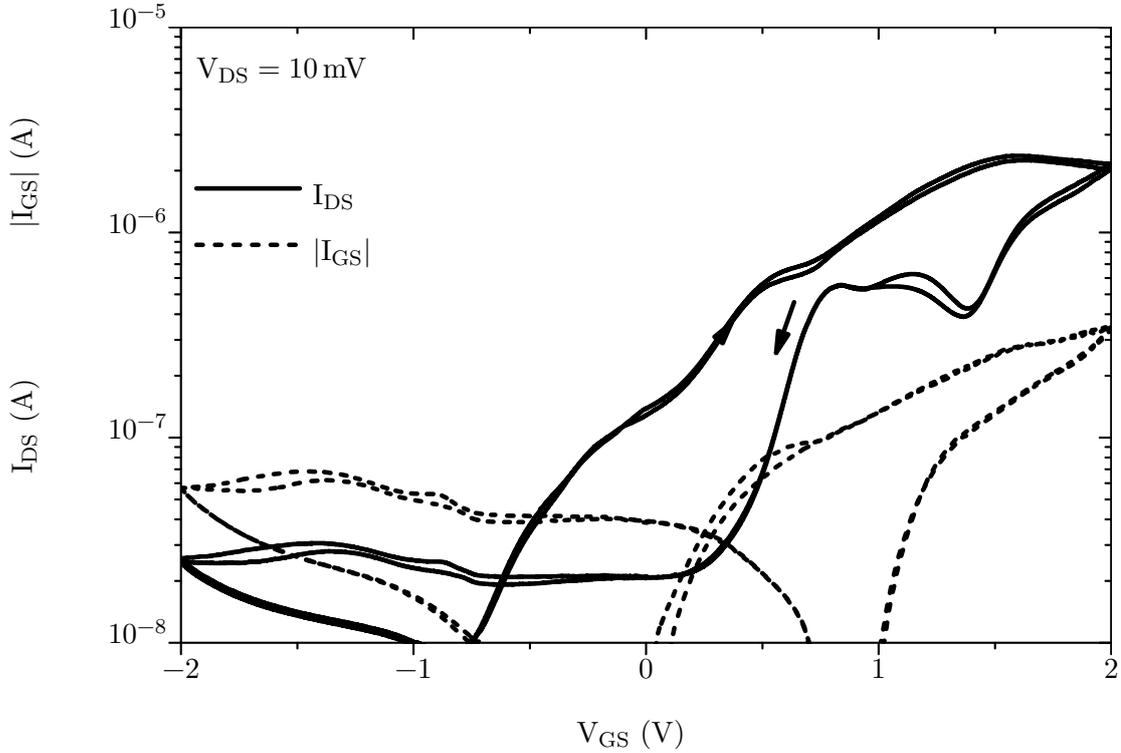


FIGURE IV.21 – Courbe de transfert d'un transistor électrolytique d'un film de *petits* nanocristaux de HgSe échangés par des ligands S^{2-} sur un substrat flexible de PET.

Nous avons ensuite effectué des mesures de photoréponse sur des échantillons sans électrolyte. Les résultats sont présentés à la figure IV.22. À $0,5 \text{ W cm}^{-2}$, nous obtenons à présent une modulation $\frac{I_{\text{Phot}}}{I_{\text{Noir}}} \approx 200\%$, à comparer au 50% avec un film de nanocristaux de HgSe/As₂S₃ échangés en suspension (figure IV.10). Le courant d'obscurité a été divisé par un facteur 7, tandis que le photocourant n'est diminué que d'un facteur 2. La dépendance du photocourant en fonction de l'irradiance suit une loi de puissance avec un exposant qui passe de 0,4 à 0,7, indiquant probablement une influence plus faible des pièges superficiels.

Ces résultats sont bien cohérents avec une diminution du dopage. Nous remarquons que les performances en photodétection à température ambiante ainsi obtenues sont semblables à celles à 10 K d'un film de HgSe/As₂S₃ échangés en suspension, avec notamment une photoréponse de l'ordre de $0,01 \text{ A W}^{-1}$.

Ainsi, en travaillant sur la chimie de surface, nous sommes parvenu à la même amélioration des performances qu'en refroidissant à une température proche de l'hélium liquide.

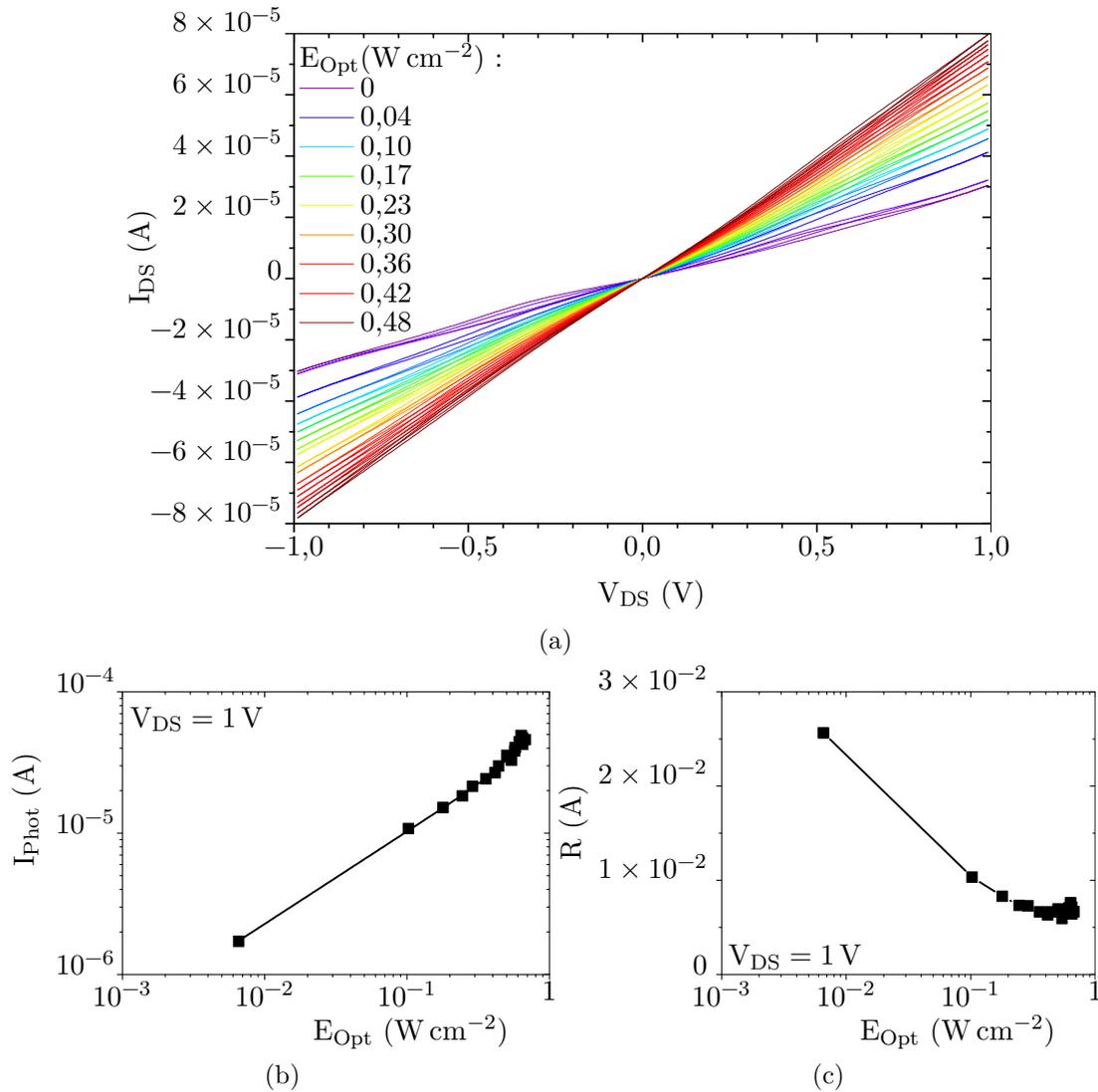


FIGURE IV.22 – (a) Caractéristiques courant-tension sous différentes irradiances d'un laser à 1550 nm, (b) courant photonique et (c) photoréponse correspondante d'un film de *petits* nanocristaux de HgSe échangés sur film par des ligands S^{2-} . La courbe en trait plein de la figure IV.22b correspond à un ajustement selon une loi de puissance donnant un exposant 0,7.

Enfin, nous avons mesuré le temps de réponse du photodétecteur en suivant l'évolution du photocourant à différentes fréquences de modulation d'un laser à 808 nm (figure IV.23). Cependant, même à la fréquence minimale de 0,15 Hz, le dispositif est déjà excité au-dessus de sa fréquence de coupure, avec un comportement de type passe-bas du premier ordre. Néanmoins, le temps de réponse est inférieur à 10 s : la fréquence de coupure f_c est alors comprise entre 0,01 et 0,1 Hz.

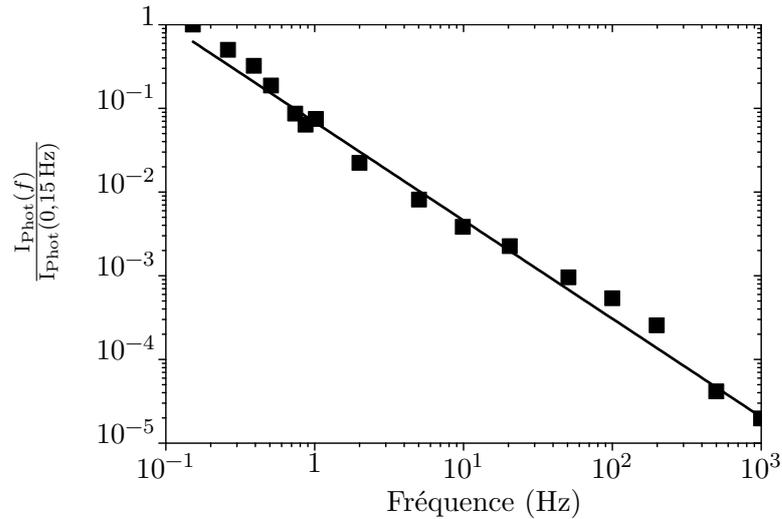


FIGURE IV.23 – Évolution normalisée du photocourant d’un film de *petits* nanocristaux de HgSe échangés par des ligands S^{2-} sur un substrat flexible de PET en fonction de la fréquence de modulation d’un laser à 808 nm. La courbe en trait plein est un ajustement selon une loi de puissance donnant un exposant $-1 \pm 0,1$.

IV.5 Conclusion & Enjeux futurs

Les nanocristaux de HgSe font partis des deux seuls semi-conducteurs colloïdaux connus à être naturellement dopés. De ce fait, ils possèdent une transition intrabande dont l’énergie est située dans la bande III de l’infrarouge moyen.

Nous expliquons le dopage des nanocristaux de HgSe et HgS par une réduction par l’eau, rendue favorable grâce à leur travail de sortie supérieur à celui du potentiel redox de O_2/H_2O , contrairement à HgTe, non dopé. Les films de nanocristaux de HgSe sont donc conducteurs, et possèdent une énergie d’activation $5 \text{ meV} < E_a < 25 \text{ meV}$. Cette énergie étant un ordre de grandeur inférieure à l’énergie de la transition intrabande, nous l’attribuons à des pièges superficiels séparés du niveau de conduction par une énergie E_a .

Ces pièges superficiels expliquent également la diminution avec la température du courant photonique dans les mêmes proportions que le courant d’obscurité. Par conséquent, il n’est pas possible d’augmenter sensiblement les performances en photodétection en refroidissant le dispositif. Nous avons alors exploré une stratégie permettant de contrôler le dopage au moyen de la chimie de surface. En effet, il est possible d’appliquer un potentiel électrique au moyen de dipôles induits par les ligands. Ce faisant, une courbure des niveaux électroniques est induite à proximité de la surface, créant une zone de déplétion. Pour chaque ligand étudié, nous avons déterminé par mesure d’absorption optique l’amplitude du dipôle de surface et la variation associée de la densité électronique de l’état $1s$.

En utilisant des ligands sulfides, nous avons été en mesure de réduire l’occupation du niveau $1s$ à 0,3 électron par nanocristal. Nous avons alors déposé un film de ces nanocristaux sur un substrat flexible de PET avec des électrodes d’ITO. Avec une telle chimie de surface, le courant d’obscurité est diminué dans les mêmes proportions que

l'occupation du niveau $1s$, sans que le courant photonique en soit autant affecté. Il en résulte une amélioration de la modulation $\frac{I_{\text{Phot}}}{I_{\text{Noir}}}$ d'un facteur 4. À l'air ambiant, la photoréponse dépasse les $0,01 \text{ A W}^{-1}$.

IV.5.1 Stabilité

À présent, il nous faut tester la stabilité mécanique des photodétecteurs sur substrats flexibles lorsqu'ils sont courbés. Cela nécessite d'améliorer la tenue mécanique des électrodes, moins bonne que celle du film de nanocristaux. Nous nous proposons également d'améliorer la stabilité dans le temps et la rigidité du film en déposant une couche protectrice d'alumine Al_2O_3 .

IV.5.2 Dynamique

Une méthode complémentaire pour étudier les propriétés de réseaux de nanocristaux est d'étudier la dynamique de la photoréponse sur plusieurs ordres de grandeur (sub-microseconde et supra-milliseconde par exemple). Cela peut ainsi nous informer quant au mécanisme de photogénération des porteurs et leur éventuel piégeage subséquent[198].

a Infrarouge moyen

Dans notre étude, nous nous sommes limité à la bande I du spectre infrarouge en exploitant la transition interbande. Si l'on souhaite exploiter la transition intrabande des nanocristaux dopés de HgSe et HgS pour l'infrarouge moyen, il faut surmonter deux obstacles. Premièrement, le fort courant d'obscurité inhérent au dopage masque le photocourant. Ensuite, ce dernier est faible, puisqu'il s'agit d'un photocourant impliquant non plus des porteurs photogénérés, mais des porteurs mobiles pré-existants, excités à un niveau électronique supérieur. Afin de mesurer un signal, il est donc nécessaire d'augmenter la différence de mobilité entre ces deux porteurs, par exemple en utilisant une barrière de nanocristaux intrinsèques, de la même façon que pour les photodétecteurs extrinsèques (voir paragraphe IV.1.2.c.3).

b Nanoplaquettes de HgX (X=Se,Te)

Au laboratoire, il a récemment été montré qu'il est possible d'obtenir des nanoplaquettes de HgTe et HgSe par échange cationique de plaquettes de CdTe et CdSe[79]. Ces matériaux possèdent des énergies de confinement records atteignant les $1,4 \text{ eV}$, permettant d'obtenir une énergie de bande interdite de l'ordre de $1,3 \text{ eV}$. Tout comme les nanoplaquettes de CdX (X=Te,Se) dont elles sont issues, les propriétés optiques de ces objets sont bien définies, avec par exemple une largeur à mi-hauteur d'intensité de fluorescence de 60 meV . Associé à leur grande extension latérale que l'on peut mettre à profit sur des électrodes à nanotranchées, ces nanoplaquettes sont de bons candidats à la photodétection dans le proche infrarouge.

Conclusion

Dans le cadre de ce travail, j'ai utilisé deux types de nanocristaux colloïdaux : des nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium, et des nanocristaux de HgSe, naturellement dopés. Les premiers matériaux possèdent une énergie de bande interdite dans le visible, tandis que les seconds possèdent une transition interbande adaptée au proche infrarouge (1–3 μm) associée à une transition intrabande située dans l'infrarouge moyen, au-delà de 3 μm .

Nous avons montré que les films de nanoplaquettes de CdSe présentent une résistance non mesurable dans l'obscurité, qui devient finie sous éclairage. Un échange de ligands sur film avec des chaînes courtes permet d'augmenter la photoréponse de 3 ordres de grandeur à 10^{-3} A W^{-1} . Nous avons également utilisé des nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS permettant de localiser les trous dans le cœur du nanocristal. Ce faisant, la dépendance du photocourant en fonction de l'irradiance devient linéaire. Autrement dit, la photoréponse R ne dépend plus de la puissance optique, contrairement aux nanoplaquettes de type cœur. Par ailleurs, la rapidité de ces dispositifs est remarquable comparée à la majorité de photodétecteurs à base de réseau de nanocristaux, puisque le temps de réponse est inférieur à 1 μs . Cette dynamique rapide se faisant au prix d'un gain inférieur à l'unité, nous avons employé un transistor électrolytique afin de passiver les pièges à électrons, après avoir mis en évidence que le matériau est de type n . De cette manière, nous avons augmenté le temps de vie des électrons photogénérés, permettant d'augmenter le gain de photoconduction d'un facteur 1000. Nous avons confirmé ce mécanisme par la mesure de temps de réponse du système, qui augmente de 3 ordres de grandeur au moins pour s'établir à 1 ms. Enfin, nous avons fabriqué des électrodes à nanotranchées séparées de quelques dizaines de nanomètres, permettant ainsi à des nanoplaquettes de reposer individuellement sur les deux électrodes. Cette stratégie permet de réduire le temps de transit des électrons, de surmonter l'énergie de liaisons excitonique, de court-circuiter les défauts présents dans certains nanocristaux tout en s'affranchissant du transport par sauts tunnel. Ce faisant, la photoréponse de tels dispositifs est augmentée de 7 ordres de grandeur, à 1000 A W^{-1} .

Nous avons dans un deuxième temps exploré une stratégie alternative pour s'affranchir des mobilités réduites dans les films de nanoplaquettes, en les hybridant avec un canal de graphène. De cette façon, il est possible d'associer les propriétés optiques originales des nanoplaquettes au transport efficace du graphène. Nous avons mis en évidence une modulation de la résistance de ce dernier lorsque l'hybride est éclairé. Nous avons montré au moyen d'un phototransistor électrolytique que cette modulation résulte de la modulation de la densité de porteurs du graphène. Celle-ci est une

conséquence du transfert des électrons photogénérés au graphène, laissant les trous piégés dans le film de nanocristaux. Il en résulte un mécanisme de gain, ou *photogating*. Nous mettons ensuite en évidence que l'énergie de liaison excitonique largement supérieure à $k_B T$ des nanoplaquettes empêche un transfert efficace des électrons vers le graphène. Afin d'y remédier, nous avons utilisé des nanoplaquettes cœur/coque de CdSe/CdS à la place des cœurs seuls. La localisation du trou par rapport à l'électron au sein de tels objets permet de diviser l'énergie de liaison excitonique de moitié, ce qui permet d'injecter dans le graphène une densité d'électrons de 10^{13} cm^{-2} sous éclairage. Si l'on utilise des nanoplaquettes cœur-couronne CdSe-CdTe, hétérostructure de type-II où les trous et les électrons sont spatialement séparés, il est cette fois-ci possible d'injecter des trous dans le graphène lorsque l'on éclaire le dispositif. Enfin, nous avons répondu à la question quant à l'impact sur le bruit en $1/f$ par la fonctionnalisation d'un canal de graphène. Nous avons montré que l'augmentation d'un facteur 3 de son amplitude après dépôt d'un film de nanoplaquettes cœur/coque est comparable à l'augmentation de la densité de porteurs du graphène. Dans le cadre de la théorie de Hooge, nous en concluons que les nanoplaquettes n'ont pas d'autre conséquence sur le niveau de bruit que celle résultant de la modulation de la densité électronique.

La dernière partie a été consacrée à la compréhension et au contrôle du dopage des nanocristaux de HgSe. Ce matériau, semi-métallique à l'état massif, possède une faible énergie de bande interdite quand il est confiné, entre 500 et 1000 meV. Avec HgS, ils sont les seuls nanocristaux connus à être naturellement dopés. Il en résulte une transition intrabande d'énergie inférieure à 300 meV. Nous avons montré que le dopage est responsable d'un fort courant d'obscurité, qui domine le courant photonique sous éclairage. Nous avons mis en évidence que l'énergie d'activation de films de HgSe est au moins 10 fois plus faible que l'énergie de la transition intrabande, et qu'elle est d'autant plus faible que la taille du nanocristal est grande. Nous expliquons la stabilité de la forme négativement chargée (dopée n) des nanocristaux de HgSe et HgS par la réduction par l'eau, rendue favorable par un travail de sortie plus important que le potentiel du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Nous montrons alors que l'on peut contrôler le dopage des nanocristaux au moyen d'un potentiel électrique appliqué par les dipôles de surface associés aux ligands. Puisqu'il s'agit d'un mécanisme de surface, la déplétion est d'autant plus importante que le nanocristal est petit. Ainsi, en utilisant des ligands sulfures S^{2-} , il est possible de dépléter intégralement les nanocristaux de HgSe. Pour finir, nous avons déposé un film de tels nanocristaux sur un substrat de PET flexible. Nous montrons que la photoréponse du dispositif dépasse à $10 \times 10^{-2} \text{ A W}^{-1}$ sous éclairage à $1,5 \mu\text{m}$.

Perspectives

Les électrodes à nanotranchées étant particulièrement adaptées aux nanocristaux à grande extension latérale, il serait intéressant de les utiliser avec les nanoplaquettes de HgTe et HgSe nouvellement synthétisées au laboratoire. Par ailleurs, puisque le transport par sauts tunnel est supprimé, il devient intéressant de faire de l'ingénierie des électrodes de contact. Ainsi, dans le cas des nanoplaquettes de CdSe, l'usage de métaux à grand travail de sortie pourrait permettre de réduire la barrière Schottky. De

manière opposée, dans le cas des nanoplaquettes de HgTe et HgSe, nous gagnons là un moyen de réduire le courant d'obscurité en créant une barrière unipolaire de hauteur soigneusement choisie, permettant de bloquer les porteurs majoritaires[199].

Par ailleurs, l'exploitation de la transition intrabande dans les nanocristaux dopés de HgSe et HgS afin de générer un photocourant supérieur au courant d'obscurité reste un défi. Pour ce faire, une structure asymétrique de type diode pourrait être appropriée, ou encore une barrière unipolaire filtrant uniquement les électrons au niveau $1s$ [199].

Enfin, les matériaux semi-conducteurs voient généralement leur énergie de liaison excitonique augmenter d'au moins un ordre de grandeur lorsqu'ils sont confinés selon une dimension. Nous avons vu que cette interaction coulombienne est un frein au transfert de charge, aussi nous espérons que la stratégie d'hétérostructuration à l'échelle du nanocristal soit profitable à d'autres matériaux bidimensionnels, tels que les monocouches de dichalcogénure de métaux de transition (*TMDC*) tels que MoS₂ ou WS₂.

Publications

Articles

- *Electrolyte-Gated Colloidal Nanoplatelets-Based Phototransistor and Its Use for Bicolor Detection*, Nano Letters **14**, 2715–2719 (2014)[62].
- *Nanoplatelets Bridging a Nanotrench : A New Architecture for Photodetectors with Increased Sensitivity*, Nano Letters **15**, 1736–1742 (2015)[63].
- *Engineering the Charge Transfer in all 2D Graphene-Nanoplatelets Heterostructure Photodetectors*, Scientific Reports **6**, 24909 (2016)[82].
- *Surface Control of Doping in Self-Doped Nanocrystals*, ACS Applied Materials & Interfaces **8**, 27122 (2016)[171].

Acte de communication

- *2D Colloidal Nanoplatelets based Optoelectronics*, MRS Advances, **1**, 2187-2192 (2016)[64].

Communications

- *Engineering the charge transfer from colloidal 2D nanoplatelets into graphene*, Nano-TN 2015, Hammamet, Tunisie.
- *Transport & Phototransport of Two-Dimensional Colloidal Nanoplatelets Array*, MRS Spring 2016, Phoenix, AZ, États-Unis.
- *Engineering the Charge Transfer in Two-Dimensional Heterostructures for Photodetector Application*, MRS Spring 2016, Phoenix, AZ, États-Unis.

Annexe A

Matériel & Méthodes

A.1 Synthèses	132
A.2 Fabrication d'électrodes	136
A.3 Caractérisations	139
A.4 Annexes	140

A.1 Synthèses

A.1.1 Précurseurs

Tous les produits chimiques sont utilisés tels quels, à l'exception de l'oleylamine que l'on centrifuge avant usage.

a Précurseurs métalliques et ioniques

Poudre de sélénium (Sigma-Aldrich, 99,99%), disulfure de sélénium (SeS_2 , Sigma-Aldrich), acétate de mercure ($\text{Hg}(\text{OAc})_2$, Sigma-Aldrich), poudre de tellure 60 mesh (99,999%, Strem Chemicals), oxyde de cadmium (CdO , Sigma-Aldrich 99,99%), nitrure de cadmium tétrahydrate ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, Sigma-Aldrich 99,999%), acétate de cadmium ($\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, Sigma-Aldrich 98%), hydroxyde de sodium (Sigma-Aldrich, 97%).

b Solvants

N-hexane (VWR, 98%), éthanol absolu anhydre (Carlo Erba, 99,9%), méthanol (Carlo Erba, 99,9%), acétone (Carlo-Erba, 99,8%), acétonitrile (VWR, 99%), N-méthyleformamide (NMFA, Sigma-Aldrich, 99% ou VWR, 98%), octadécène (ODE, Sigma-Aldrich 90%), trioctylphosphine (TOP, 90%, Sigma-Aldrich ou Cytek), toluène (Carlo Erba 99,3%), N-octane (Sigma-Aldrich, 99%).

c Ligands

Sulfure de sodium nonahydrate ($\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich 98%), acide myristique (Sigma-Aldrich, 95%), acide oléique (OA, Sigma-Aldrich 90%), dodécane-thiol (DDT, Sigma-Aldrich), oleylamine (Acros, 80-90%), trisulfure d'arsenic (As_2S_3 , Strem, 99,9%), propylamine (Sigma-Aldrich, 98%), iodure d'ammonium (NH_4I , Sigma-Aldrich, 99%), thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN , Sigma-Aldrich, 99%), 1,2-éthane-dithiol (EDT, Fluka, 98,0%).

d Électrolyte

Perchlorate de lithium (LiClO_4 , Sigma-Aldrich, 98%), polyéthylène glycol $M = 6 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (PEG 6k, Fluka).

En boîte à gants, sous atmosphère d'argon, 50 mg de LiClO_4 est mélangé avec 230 mg de polyéthylène glycol 6k sur une plaque chauffante à 150 °C. Quand le mélange est homogène, il est refroidi et conservé à température ambiante dans la boîte à gants.

e Myristate de cadmium $\text{Cd}(\text{Myr})_2$

Dans un erlenmeyer de 1 L, 3,2 g (80 mmol) de NaOH est dissout dans 500 mL de méthanol. À cette solution est ajouté 18,2 g (80 mmol) d'acide myristique. La solution devient plus transparente, avec quelques agrégats blancs. Le tout est mélangé 15–20 min à température ambiante. Parallèlement, 8,2 g (26 mmol) de nitrure de cadmium tétrahydrate est dissout dans 50 mL de méthanol. Cette solution est ensuite ajoutée à

la première, et un précipité blanc se forme très rapidement. Après 15 min d'agitation à température ambiante, le précipité blanc est filtré, lavé trois fois avec du méthanol, puis séché sous vide pendant une nuit.

f TOPSe & TOPTe 1 mol L⁻¹

1,58 g de poudre de sélénium (resp. 2,54 g de tellure) est mélangé avec 20 mL de TOP. Une solution transparente est obtenue après sonication. Dans le cas de TOPTe, la préparation s'effectue dans un ballon en dégazant à 100 °C, puis en chauffant à 275 °C pendant 2–3 h. La solution devient orange, puis jaune une fois refroidie à température ambiante.

A.1.2 Nanocristaux sphériques

a CdSe

Dans un ballon tricol de 100 mL, 170 mg de Cd(Myristate)₂ et 190 µL d'acide oléique sont mélangés à 15 mL d'ODE. Le mélange est dégazé sous vide à température ambiante pendant 20 min. L'atmosphère est passée sous argon, et la température est fixée à 260 °C. Une fois celle-ci stabilisée, une solution de 11 mg de poudre de sélénium dans 1 mL d'ODE est rapidement ajouté. La solution devient jaune, puis orangée. Après 5 min de réaction, 1 mL d'acide oléique est ajouté rapidement afin de stopper la réaction pendant que la suspension est refroidie à température ambiante.

La suspension de nanocristaux est ensuite lavée en ajoutant un minimum d'éthanol pour troubler la suspension, celle-ci étant ensuite centrifugée à 5000 rpm. Le surnageant est ôté, tandis que le dépôt est repris dans de l'hexane. La procédure de lavage est répétée deux fois.

Les nanocristaux obtenues possèdent une première transition excitonique à 528 nm et sont recouvertes de ligands longs acide oléique (voir figure I.5).

b HgSe

Les nanocristaux de HgSe sont synthétisés d'après la référence [172].

Dans un ballon tricol de 100 mL, 1 g d'acétate de mercure est mélangé avec 20 mL d'acide oléique et 50 mL d'oleylamine. Le mélange est dégazé sous vide à température ambiante, puis à 80 °C pendant 30 min. L'atmosphère est passée sous argon et la température fixée à 90°. Une fois celle-ci stabilisée, 3,2 mL de TOPSe (à 1 mol L⁻¹) est ajouté rapidement : la solution devient noire. Après 5 min de réaction, 1 mL de dodécane-thiol est ajouté rapidement afin de stopper la réaction pendant que la suspension est refroidie à température ambiante.

La suspension de nanocristaux est ensuite lavée en ajoutant un minimum d'éthanol pour troubler la suspension, celle-ci étant ensuite centrifugée à 5000 rpm. Le surnageant est ôté, tandis que le dépôt est repris dans du toluène. La procédure de lavage est répétée deux fois.

Les nanocristaux obtenus ont une taille dépendant de la température et de la durée de synthèse, et sont recouverts de ligands longs dodécane-thiol. À l'issue du lavage, il

est préférable de disperser les nanocristaux dans un mélange hexane:octane 9:1 en volume si l'on souhaite les déposer sous forme de film homogène.

Attention ! Les composés à base de mercure sont très toxiques ! Il est absolument nécessaire de les manipuler avec précaution.

A.1.3 Nanoplaquettes

a Synthèses de nanoplaquettes cœur CdSe

Les nanoplaquettes de CdSe 510 sont synthétisées d'après la référence [16].

Dans un ballon tricol de 100 mL, 240 mg de Cd(Myristate)₂ et 25 mg de poudre de sélénium sont mélangés à 30 mL d'ODE. Le mélange est dégazé sous vide à température ambiante pendant 20 min. L'atmosphère est passée sous argon, et la température est fixée à 240 °C. Lorsque la solution devient rouge-orangée, à 204 °C, 160 mg de Cd(OAc)₂ est rapidement ajouté. Une fois la température de 240 °C atteinte, le mélange est laissé réagir pendant 12 min. 1 mL d'acide oléique est ajouté rapidement afin de stopper la réaction pendant que la suspension est refroidie à température ambiante.

La suspension de nanoplaquettes est ensuite lavée en ajoutant un minimum d'éthanol pour troubler la suspension, celle-ci étant ensuite centrifugée à 5000 rpm. Le surnageant est ôté, tandis que le dépôt est repris dans de l'hexane. La procédure de lavage est répétée deux fois.

Les nanoplaquettes obtenues possèdent une extension latérale de 10 nm × 40 nm, une première transition excitonique à 510 nm et sont recouvertes de ligands longs acide oléique. À l'issue du lavage, il est préférable de disperser les nanoplaquettes dans un mélange hexane:octane 9:1 en volume si l'on souhaite les déposer sous forme de film homogène.

b Synthèse de nanoplaquettes cœur/coque CdSe/CdS

On fait croître les coques de CdS par dépôt atomique colloïdal (*c*-ALD, *colloidal Atomic Layer Deposition*) d'après la référence [68].

Les nanoplaquettes cœur de CdSe dans l'hexane sont transférées par agitation et sonication dans une phase NMFA contenant du Na₂S, 9H₂O à 0,3 mol L⁻¹ filtré. Cette étape correspond à l'ajout d'une demi-couche de CdS. Le surnageant est ôté, et les nanoplaquettes CdSe/S²⁻ sont précipitées par ajout d'acétonitrile et centrifugation. Une fois dispersées dans du NMFA, une deuxième demi-couche est ajoutée par l'ajout d'une solution de Cd(OAc)₂ à 0,3 mol L⁻¹ dans le NMFA. La réaction est quasi-instantanée. L'excès de précurseurs est ôté en ajoutant un mélange de toluène:acétonitrile en proportions volumiques 5:1, puis en centrifugeant. Les nanoplaquettes de CdSe/S/Cd²⁺ obtenues sont ensuite dispersées dans du NMFA. En répétant les deux étapes de dépôts, il est possible de faire croître 3,5 monocouches de CdS.

Nous appelons les objets obtenus *nanoplaquettes* CdSe/CdS_{3,5}. Ces objets font typiquement 5 nm d'épaisseur, soit trois monocouches de CdS de chaque côté des cœurs de CdSe. L'extension latérale des nanoplaquettes est maintenue à 10 nm × 40 nm, tandis que la première transition excitonique est décalée vers le rouge à 630 nm.

c Synthèse de nanoplaquettes cœur-couronne CdSe-CdTe

Les nanoplaquettes cœur-couronne de CdSe-CdTe ont été synthétisées par Sandrine Ithurria d'après la référence [70] légèrement modifiée.

2 mL de nanoplaquettes de CdSe cœur dans l'hexane sont précipitées par ajout d'un minimum d'éthanol puis centrifugées. Elles sont dispersées dans 5 mL d'ODE, puis transvasées dans un ballon tricol de 25 mL. 170 mg de Cd(My₂)₂ (0,3 mmol) et 55 mg de Cd(OAc)₂ (0,2 mmol) sont ajoutés au mélange, qui est dégazé sous vide à température ambiante pendant 30 min. L'atmosphère est passée sous un flux d'argon, et la température fixée à 235 °C. Une fois stabilisée, 1 mL d'une solution d'ODE contenant 50 µL de TOPTe à 1 mol L⁻¹ est ajouté à une vitesse d'injection de 60 mL h⁻¹. Après 15 min de réaction, la suspension est refroidie à température ambiante et 1 mL d'acide oléique est ajouté.

La suspension de nanoplaquettes cœur-couronne est lavée par précipitation sélective dans un mélange d'hexane et d'éthanol centrifugé à 5000 rpm pendant 10 min.

Les objets obtenus possèdent une extension latérale typique de 50 nm × 40 nm ainsi que la première transition excitonique à 558 nm de la couronne de CdTe. La première transition excitonique du cœur de CdSe est quant à elle confondue avec la deuxième transition excitonique de la couronne de CdTe à 510 nm.

A.1.4 Graphène épitaxié

La croissance des mono-couches de graphène épitaxiées sur un substrat de SiC est effectuée par Abdelkarim Ouerghi au C2N à Marcoussis selon la procédure décrite à la référence [98].

La croissance s'effectue en deux étapes, sur la face Si d'un substrat de 4H-SiC (0001). Préalablement à la graphitisation, le substrat est gravé sous atmosphère de dihydrogène (100% H₂) à 1550 °C afin d'obtenir des terrasses de SiC atomiques et bien ordonnées. Celles-ci recouvrent tout le substrat (environ 1 cm²), et présentent une hauteur de marche typique de 4–6 nm. Le substrat de SiC est chauffé à 1000 °C sous ultravide, puis chauffé à 1525 °C sous une atmosphère d'argon à 800 mbar pendant 10 min. Ce procédé de graphitisation provoque la croissance d'une couche de graphène électriquement active au-dessus d'une couche de pseudo graphène interfacial. Afin de réduire l'influence de cette dernière sur la couche active, l'échantillon est hydrogéné (100% H₂) dans le même bâti de croissance épitaxial à 820 °C pendant 10 min.

Pendant la croissance, les échantillons de graphène sont caractérisés par diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante (RHEED, *Reflection high-energy electron diffraction*). Après le procédé d'hydrogénation, les couches sont caractérisées par spectroscopie micro-Raman. L'acquisition des spectres est effectuée à température ambiante au moyen d'un spectromètre Renishaw inVia à détecteur silicium et sous une excitation de 5 mW à 532 nm focalisé au moyen d'un microscope DMLM Leica muni d'un objectif 503. La taille du faisceau est d'environ 1 µm. D'après la largeur à mi-hauteur (55 cm⁻¹) et la position (2715 cm⁻¹) du pic 2D, le graphène obtenu est mono-couche avec quelques îlots multi-couches (voir la figure III.22). La couche est quasiment sans défaut d'après la faible intensité du pic D (à 1350 cm⁻¹). Quant au pic G, sa position et amplitude sont difficiles à établir, car il se confond avec le signal provenant du substrat de 4H-SiC entre 1450 et 1950 cm⁻¹.

A.2 Fabrication d'électrodes

A.2.1 Électrodes mono- et inter-digitées métalliques sur substrat solide

Les substrats utilisés sont soit des *wafers* de silicium recouverts d'une couche de SiO₂ de 300 nm (Neyco), soit des lames de verres de microscope (VWR).

Les substrats sont nettoyés par sonication dans l'acétone, rincés dans un deuxième bain d'acétone puis un autre d'isopropanol. Les surfaces de dépôt sont alors nettoyées par un plasma de dioxygène (puissance RF de 200 W sous une pression d'environ 10×10^{-2} mbar) pendant 5 min. Dans le cas d'un substrat de verre, on procède d'abord à l'enduction d'une couche de promoteur d'adhésion *TI Prime 100*, cuite à 120 °C pendant 2 min. Les substrats sont enduits d'une couche de résine *AZ 5214E* au moyen d'une tournette à 4000 rpm. Le solvant est évaporé au moyen d'une pré-cuisson à 110 °C pendant 90 s. Les motifs sont exposés au travers d'un masque pendant 2 s. Une étape de cuisson à 125 °C pendant 2 min est effectuée, puis le motif est inversé par une exposition sans masque (*flood*) pendant 40 s. La résine est ensuite développée pendant 32 s dans un bain d'*AZ 326*, puis les échantillons sont ensuite rincés dans de l'eau dé-ionisée. Après un second nettoyage plasma de 5 min, une couche de 3 nm de chrome puis de 40 nm d'or sont déposées au moyen d'un évaporateur thermique. Le *lift-off* de la résine est réalisé dans un bain d'acétone pendant 1 h, éventuellement assisté d'ultrasons. Les électrodes sont ensuite lavées dans un second bain d'acétone, rincées dans de l'isopropanol puis séchées sous flux d'air.

Les électrodes obtenues font typiquement 1 ou 2,5 mm de long, larges de 10 µm et séparées de 10 ou 20 µm. Dans le cas des électrodes inter-digitées, il y a 25 paires d'électrodes. Pour chaque électrode, l'absence de défaut est vérifié électriquement.

A.2.2 Électrodes mono- et inter-digitées d'ITO sur PET

Des substrats de polytéraphthalate d'éthylène (*polyethylene terephthalate*, PET) recouverts d'une couche d'oxyde d'indium-étain (*Indium Tin Oxide*, ITO) épaisse d'environ 80 nm pour une résistance surfacique de $60 \Omega \square^{-1}$ sont achetés chez Sigma-Aldrich. Les substrats sont rincés dans un bain d'acétone puis d'isopropanol. Les substrats sont enduits d'une couche de résine *AZ 5214E* au moyen d'une tournette à 4000 rpm. Le solvant est évaporé au moyen d'une pré-cuisson à 110 °C pendant 90 s. Les motifs sont exposés au travers d'un masque pendant 4 s. La résine est ensuite développée pendant 45 s dans un bain d'*AZ 726*, puis les échantillons sont ensuite rincés dans de l'eau dé-ionisée. La couche d'ITO non protégée par la résine est gravée par une solution d'HCl à 25% pendant 15 s. Les échantillons sont ensuite rincés dans de l'isopropanol.

Les électrodes obtenues sont interdigitées, larges de 50 µm, longues de 1 mm et séparées de 50 µm. L'aire active est donc de 1 mm². Une seconde électrode distante de quelques millimètres est placée en tant que grille latérale pour un transistor électrolytique.

A.2.3 Nanotranchées

Le dépôt de nanotranchées par évaporation inclinée s'effectue en deux étapes (voir schéma II.16) d'après le procédé mis au point par Jean-François Dayen à l'IPCMS

(Strasbourg)[76]. La première consiste à déposer la première électrode, au moyen d'un procédé de photolithographie identique à celui présenté à la section A.2.1). La hauteur des électrodes étant un paramètre critique, le dépôt doit s'effectuer au moyen d'une évaporation directive et peu chauffante. La première électrode de titane/or fait 60 nm d'épaisseur, dont 6 nm de couche d'accroche en titane. Le *lift-off* est effectué pendant une nuit dans un bain d'acétone **sans ultrasons**. Les échantillons sont ensuite rincés à l'isopropanol, avant d'être nettoyés au plasma pendant 5 min.

La seconde étape consiste à définir les électrodes faisant face aux premières, au moyen d'une évaporation inclinée. L'étape de photolithographie est strictement identique à précédemment. Au moment du dépôt, le substrat est incliné d'un angle de 63° par rapport au plan orthogonal au flux métallique (voir figure II.16). Ce faisant, les premières électrodes ombrent le dépôt, créant ainsi une nanotranchée dépourvue de métal. L'épaisseur du second dépôt est de 55 nm, dont 5 nm de couche d'accroche.

Les nanotranchées obtenues sont typiquement séparées de 80 nm et larges de 10 à 30 μm (voir également la figure II.17).

A.2.4 Canaux de graphène

Le procédé permet de définir des électrodes métalliques (or) autour de canaux de graphène sur un substrat de SiC. Il est composé de trois étapes : la première consiste à poser contacts métalliques avec les canaux de graphène, la deuxième à poser les contacts métalliques pour le micro-soudage (*wire-bonding*) après avoir enlevé le graphène sur la surface correspondante, ce afin de garantir l'accroche du métal sur le substrat. La troisième étape consiste à éliminer le graphène en dehors du canal.

Quelques précautions à prendre : pour le nettoyage ou le *lift-off*, on ne peut pas utiliser les ultrasons ou un nettoyage plasma qui détruiraient la couche de graphène.

a Protocole

Nous choisissons la résine négative *AZ nLof 2070* car elle permet de déposer des couches épaisses de 5,3 μm à 4000 tour/min, autorisant un *lift-off* rapide en moins d'une demi-heure, contre six à douze heures dans la cas de l'utilisation de la résine *AZ 5214E* (épaisseur de 1,4 μm dans les mêmes conditions). Cela se fait en contrepartie d'une résolution plus grossière, qui passe de 0,7–0,8 μm pour la *AZ 5214E* à 1,5–2 μm pour la *AZ nLof 2070*.

b Dépôt des contacts avec le canal

1. Dépôt de la résine *AZ nLof 2070* à 4000 rpm.
2. Cuisson à 100 °C pendant 2'45".
3. Insolation pendant 36" en mode *hard contact*.
4. Cuisson à 100 °C pendant 2'45".
5. Développement dans un bain de *MF-26A*, pendant au moins 50", typiquement 1'30" (max.). Rincer à l'eau, puis sécher.
6. Métallisation : Pd/Au (300/700 Å) ou Ti/Au (200/800 Å). Il est préférable de ne pas utiliser de chrome (pas plus de 5 nm dans tous les cas) car il forme

un contact non-mouillant avec le graphène, donc en tension, et a tendance à provoquer l'apparition de craquements dans celui-ci.

7. *Lift-off* dans un bain de Remover PG (NMP) à 60 °C pendant une demi-heure, puis éventuellement dans un nouveau bain à température ambiante pendant une nuit. Rinçage à l'isopropanol.

c Dépôt des contacts pour microsoudage

1. Dépôt de la résine *AZ nLof 2070* à 400 rpm.
2. Cuisson à 100 °C pendant 2'45" sur SiC.
3. Insolation pendant 36" en mode *hard contact*.
4. Cuisson à 100 °C pendant 2'45".
5. Développement dans un bain de *MF-26A* pendant 50" à 1'30".
6. Gravure du graphène par Gravure Ionique Réactive (*Reactive Ionic Etching* ou RIE) (plasma RF de dioxygène à 30 mTor sous 10 W pendant 60 s).
7. Métallisation : Ti/Au ou Pd/Au (200/2000 Å).
8. *Lift-off* dans un bain de Remover PG (NMP) à 60 °C pendant une demi-heure, puis éventuellement dans un nouveau bain à température pendant une nuit. Rinçage à l'isopropanol.

d Gravure du graphène en canaux

1. Dépôt de la résine *AZ 5214E*.
2. Cuisson à 110 °C pendant 1' à 1'30".
3. Insolation pendant 25" en mode *hard contact*.
4. Développement dans un bain de *AZ826* 1' à 1'15".
5. Gravure du graphène par RIE (plasma RF de dioxygène à 30 mTor sous 10 W pendant 60 s).
6. *Lift-off* dans un bain de Remover PG (NMP) à 60 °C pendant une demi-heure, puis éventuellement dans un nouveau bain à température pendant une nuit. Rinçage à l'isopropanol.

e Nettoyage par recuit en courant : calcul théorique

Partant de la loi de Fourier entre deux surfaces planes :

$$dT = r_{\text{thermique}}(z) P_{\text{dissipée}} dz$$

La puissance dissipée s'écrit $P_{\text{dissipée}} = RI^2$, pour une résistance de 10 kΩ et un courant de 10 mA, elle est de l'ordre de 1 W. La résistance thermique s'écrit : $r_{\text{thermique}}(z) = \frac{1}{Sk(z)}$, S étant la section et k la conductivité thermique.

Dans notre cas, on écrit les dissipations entre le canal de graphène et un support métallique au travers du substrat de SiC. Les pertes par rayonnement sont négligées, tout comme celles par convection et conduction, puisque nous travaillerons sous vide

secondaire (environ 10^{-6} mbar). Du fait du caractère épitaxié du graphène, l'interface entre celui-ci et le substrat de SiC est considérée comme parfaite. On considère que le support métallique est thermostaté à température ambiante T_a , et que l'interface entre le substrat de SiC et le support est parfaite.

Pour des températures allant de 150 K à 2300 K, la conductivité du SiC s'exprime par : $k_{\text{SiC}}(z)$ ($\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$) = $\frac{61100}{T(z)^{-115}}$. On intègre la loi de Fourier en orientant l'axe du canal de graphène vers le support métallique, dans ce cas le profil de température s'écrit $T(z) = \frac{T_a - T_{\text{gr}}}{t_{\text{SiC}}}z + T_{\text{gr}}$ où l'on reconnaîtra l'épaisseur du substrat et la température du canal de graphène. On obtient alors

$$T_{\text{gr}} - T_a = P_{\text{dissipée}} \int_0^{t_{\text{SiC}}} \frac{T_a - T_{\text{gr}}}{t_{\text{SiC}}} t + T_{\text{gr}} - 115}{61100S} dz$$

Après intégration :

$$T_{\text{gr}} (\text{K}) = \frac{T_a + \frac{P_{\text{dissipée}} t_{\text{SiC}}}{122200 \times S} (T_a - 230)}{1 - \frac{P_{\text{dissipée}} t_{\text{SiC}}}{122200 \times S}} \quad (\text{A.2.1})$$

L'expression (A.2.1) diverge pour $P_{\text{dissipée}} \geq 2,2 \text{ W}$, elle n'est donc valable que pour des puissances inférieures. La figure A.1 montre la dépendance de la température d'un canal de graphène de $S = 300 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ en fonction de la puissance dissipée pour un substrat d'épaisseur $t_{\text{SiC}} = 500 \mu\text{m}$ et à température ambiante ($T_a = 300 \text{ K}$).

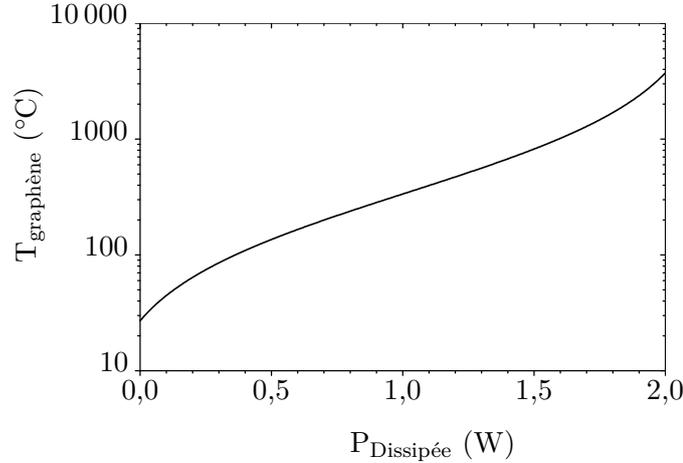


FIGURE A.1 – Température d'un canal de graphène de $300 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ en fonction de la puissance dissipée par effet Joule.

A.3 Caractérisations

L'imagerie par microscopie à transmission d'électrons est effectuée au moyen d'un microscope JEOL 2010. L'imagerie par microscopie à balayage électronique est effectuée au moyen d'un microscope FEI Magellan. Les spectres d'absorption UV-visible sont acquis au moyen d'un spectromètre Cary 5E ou bien Shimadzu UV-3600. Les spectres de photoluminescence sont mesurés au moyen d'un spectromètre Jobin Yvon Fluoromax 3.

A.3.1 Absorption Infrarouge

Les spectres d'absorption infrarouge ont été mesurés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) au moyen d'un spectromètre Bruker Vertex 70 muni d'une source équivalente à un corps noir à 700 °C ainsi que d'un détecteur DTGS.

Les spectres sont acquis par transmission au travers de film déposés sur un cristal de CaF_2 transparent pour des longueurs d'onde inférieures à 10 μm . Les spectres sont moyennés 64 fois avec une résolution de 4 cm^{-1} .

A.3.2 Mesures de transport

Les mesures de transport électriques sont effectuées au moyen d'un source-mètre bi-voies Keithley 2634b, ou bien au moyen de deux source-mètre Keithley 2400. L'une des voies contrôle la tension drain-source V_{DS} , tandis que la seconde la tension de grille V_{GS} le cas échéant. Trois lasers sont utilisés : un laser à 405 nm fournissant une irradiance comprise entre 10 mW cm^{-2} et 5 W cm^{-2} , un laser DPSS à 532 nm fournissant une irradiance comprise entre $10\text{ }\mu\text{W cm}^{-2}$ et 10 W cm^{-2} et un laser à 1550 nm fournissant une irradiance compris entre $0,7\text{ mW cm}^{-2}$ et 2 W cm^{-2} . Pour la mesure de la réponse spectrale, un laser à supercontinuum NKT Photonics SuperK Extreme est utilisé associé à un filtre réglable SuperK VARIA.

A.4 Annexes

A.4.1 Hybrides Graphène - Nanoplaquettes

A.4.2 Réponse spectrale

Nous avons également vérifié que le photodétecteur hybride possède la réponse spectrale des nanoplaquettes en mesurant la variation de conductance sous illumination à différents intervalles de longueur d'onde (figure A.2). La réponse spectrale suit globalement le spectre d'absorbance du matériau, bien que la finesse spectrale des nanoplaquettes soit masquée par la largeur du filtre de lumière blanche. Il semble par ailleurs que la réponse spectrale soit décalée vers le rouge. Ce peut être un effet de la largeur spectrale de la lumière incidente, ou du fait que le film de nanoplaquettes ait été recuit à 100 °C. Enfin, le balayage en longueurs d'onde a été effectué plus rapidement que le temps de relaxation complet du photodétecteur, qui est de quelques minutes. Ainsi, la réponse mesurée à une certaine plage de longueur d'onde $\Delta\lambda$ intègre également une partie de la photoréponse des plages précédentes.

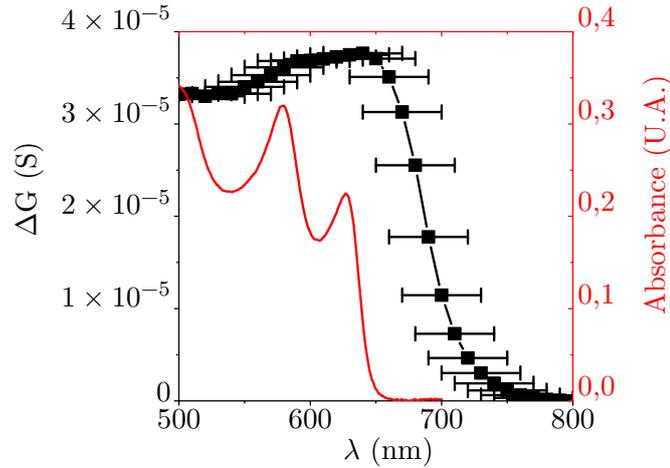


FIGURE A.2 – Noir : variation de la conductance d'un canal de graphène fonctionnalisé par un film de nanoplaquettes cœur/coque sous illumination à différentes longueurs d'onde . La barre d'erreur représente la largeur spectrale du filtre en sortie de la source de lumière blanche. Le balayage s'est effectué en commençant aux petites longueurs d'onde. Rouge : spectre d'absorbance d'une suspension des mêmes nanoplaquettes.

a Impact de l'épaisseur du film

Dans notre stratégie expérimentale (III.3.1), nous avons justifié le fait de former des films épais de nanoplaquettes afin de s'affranchir de l'influence de son épaisseur. Afin de vérifier ceci expérimentalement, nous avons fabriqué plusieurs phototransistors électrolytiques sur un canal de graphène fonctionnalisé par des films de différentes épaisseurs de nanoplaquettes cœur/coque. Pour chacun d'eux, nous avons effectué des balayages en tension de grille à différentes irradiances. Les résultats sont présentés à la figure A.3 : conformément à nos attentes, pour des films épais d'au moins quelques centaines de nanomètres, il n'y a pas d'influence de l'épaisseur sur le nombre de charges transférées au canal de graphène.

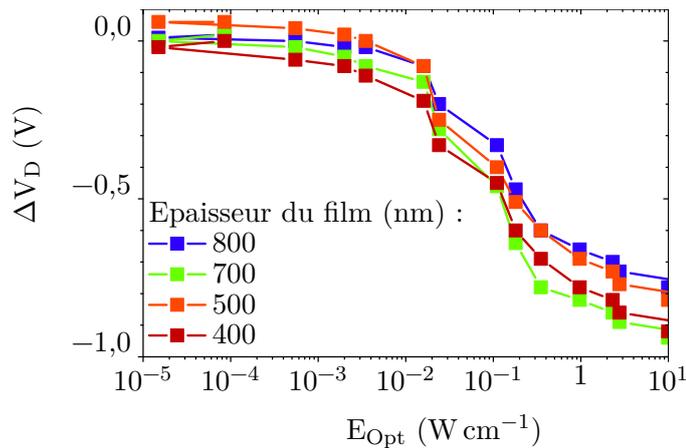


FIGURE A.3 – Déplacement du point de direct en fonction de l'irradiance pour différentes épaisseurs de film de nanoplaquettes cœur/coque sur canal de graphène.

Table des figures

I.1	Confinement quantique.	7
I.2	Puits et boîte quantiques épitaxiés	7
I.3	Présentation des nanocristaux colloïdaux.	8
I.4	Synthèse colloïdale	9
I.5	Spectre d'absorbance de nanocristaux de CdSe	10
I.6	Images MET de différents nanocristaux colloïdaux.	12
I.7	Présentation des nanoplaquettes de CdSe	14
I.8	Techniques de dépôt	16
I.9	Transport dans un film de nanocristaux	17
I.10	Principe d'un transistor à effet de champ	18
I.11	Transistor à effet de champ diélectrique	19
I.12	Transistor électrolytique ion-gel.	20
I.13	Barrière tunnel & ligands	21
II.1	Électrodes interdigitées.	27
II.2	Schéma d'un photodétecteur à base de nanoplaquettes	28
II.3	Échange de ligands	29
II.4	Suivi de l'échange de ligands sur film	30
II.5	Transport : effet de l'atmosphère	31
II.6	Photoconduction : effet du ligand.	32
II.7	Transport : échange de ligands en suspension	33
II.8	Nanoplaquettes cœur/coque.	34
II.9	Photoconduction : cœur <i>versus</i> cœur/coque.	34
II.10	Photoconduction : dynamique.	35
II.11	Courbe de transfert d'un film de nanoplaquettes cœur/coque.	37
II.12	Phototransistor	38
II.13	Phototransistor : photodétection	39
II.14	Phototransistor : mécanisme	40
II.15	Nanoplaquettes sur nanotranchée.	41
II.16	Évaporation sous angle.	42
II.17	Images MEB de nanotranchées	42
II.18	Nanoplaquettes sur nanotranchée : photoréponse.	43
II.19	Photoréponse : électrode micrométrique <i>versus</i> nanotranchée.	44
II.20	Nanoplaquettes sur nanotranchée : dynamique	45

III.1	Structure du graphène	49
III.2	Structure de bande du graphène	51
III.3	Transistor à effet de champ d'un canal de graphène	52
III.4	Hybrides graphène-nanocristaux : stratégies.	54
III.5	Hybrides graphène-nanocristaux : publications	55
III.6	Hybrides graphène-nanocristaux : photoréponse	55
III.7	Hybrides graphène-nanocristaux : efficacité du transfert de charges (1)	56
III.8	Hybrides graphène-nanocristaux : efficacité du transfert de charges (2)	57
III.9	Énergie de liaison excitonique	57
III.10	Alignement des niveaux électroniques graphène-nanocristal	58
III.11	Photolithographie des canaux de graphène	59
III.12	Canaux de graphène sur substrat de SiC sur un CLCC	60
III.13	Graphène nu : photoréponse.	60
III.14	Résidus de résine	61
III.15	Résidus de résine : effet d'un recuit en courant	62
III.16	Résidus de résine : effet d'un recuit.	63
III.17	Résidus de résine : lithographie douce	64
III.18	Photolithographie : couche sacrificielle	65
III.19	Résidus de résine : effet d'une couche sacrificielle.	65
III.20	Résidus de résine : photoréponse nulle	66
III.21	Résidus de résine : influence de la résine.	67
III.22	Spectre Raman d'un canal de graphène	67
III.23	Photographie de dispositifs hybrides graphène-nanoplaquettes	68
III.24	Images MEB d'un hybride graphène-nanoplaquettes	69
III.25	Transistor électrolytique d'un hybride graphène-nanoplaquettes	69
III.26	Banc de mesures	70
III.27	Graphène FET : instabilités.	71
III.28	Graphène FET	72
III.29	Graphène-nanoplaquettes : mise au point de la mesure FET	73
III.30	Graphène <i>versus</i> graphène-nanoplaquettes FET	74
III.31	Graphène-nanoplaquettes FET	74
III.32	Mécanisme du <i>photogating</i>	77
III.33	Graphène-nanoplaquettes : influence de la recombinaison Auger	78
III.34	Graphène-nanoplaquettes : influence de l'environnement	79
III.35	Graphène-nanoplaquettes : mécanisme de recombinaison	80
III.36	Théorie de Marcus	81
III.37	Nanoplaquettes hétérostructurées.	82
III.38	Spectres d'absorbance de nanoplaquettes homo- et hétérostructurées	83
III.39	Graphène-nanoplaquettes hétérostructurées FET.	84
III.40	Graphène-nanoplaquettes cœur/coque : photoréponse	87
III.41	Banc de mesure du bruit.	90
III.42	Bruit d'un canal de graphène nu et fonctionnalisé par des nanoplaquettes	92
III.43	Paramètres du bruit en $1/f$	92
III.44	Photodétecteur à pont de Wheatstone	94
III.45	Graphène-nanoplaquettes cœur/coque : dynamique	95
III.46	Graphène-nanoplaquettes cœur/coque : performances	96

IV.1	Rayonnement du corps noir	101
IV.2	Spectre de transmission de l'atmosphère terrestre dans l'infrarouge	102
IV.3	QWIP	105
IV.4	Super-réseau de type-II	105
IV.5	Semi-conducteur extrinsèque	106
IV.6	Nanocristaux dopés.	108
IV.7	Nanocristaux de HgSe : propriétés optiques & taille	108
IV.8	Présentation des nanocristaux de HgSe	109
IV.9	HgSe/As ₂ S ₃ échangés en suspension : courbe de transfert.	110
IV.10	HgSe/As ₂ S ₃ échangés en suspension : photoréponse	111
IV.11	HgSe/As ₂ S ₃ échangés en suspension : suivi en température.	112
IV.12	HgSe/As ₂ S ₃ échangés en suspension : photoréponse à 10 K.	113
IV.13	HgSe/As ₂ S ₃ échangés en suspension : photoréponse en température.	115
IV.14	Dopage électrochimique par l'eau.	116
IV.15	Spectre de nanocristaux de HgSe échangés dans l'eau	116
IV.16	Spectres FTIR de nanocristaux de HgSe : influence du ligand	118
IV.17	Dopage de nanocristaux de HgSe en fonction du ligand	119
IV.18	Mécanisme de déplétion par les ligands	120
IV.19	Variation de la population électronique en fonction du dipôle de surface	121
IV.20	Photodétecteur à base de nanocristaux de HgSe sur substrat flexible	122
IV.21	Nanocristaux de HgSe/S ²⁻ sur PET : courbe de transfert.	123
IV.22	Nanocristaux de HgSe/S ²⁻ sur PET : photoréponse	124
IV.23	Nanocristaux de HgSe/S ²⁻ sur PET : dynamique	125
A.1	Résidus de résine : recuit par courant	139
A.2	Réponse spectrale d'un hybride graphène-nanoplaquettes cœur/coque.	141
A.3	Effet de l'épaisseur du film de nanoplaquettes sur les performances d'un hybride avec graphène	141

Liste des tableaux

II.1	Comparaison de l'échange de ligands sur film et en suspension	29
III.1	Paramètres de la structure électronique de CdSe massif et en nanoplaquette	76
IV.1	Comparaison des différents matériaux pour la photodétection infrarouge	104

Bibliographie

- [1] W. Smith, "Effect of Light on Selenium During the Passage of An Electric Current," *Nature* **7**, 303–303 (1873). URL : <http://www.nature.com/nature/journal/v7/n173/abs/007303e0.html>. (document)
- [2] A. Rose, "An outline of some photoconductive processes," *RCA Review* **12**, 362–414 (1951). (document), I.3.1.d.3, II.1.4, II.2.1.b, IV.2.2, IV.2.2
- [3] C. B. Murray, D. J. Norris, et M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *Journal of the American Chemical Society* **115**, 8706–8715 (1993). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja00072a025>. (document), I.1.2.b, I.2.1.b
- [4] R. K. Swank, "Surface Properties of II-VI Compounds," *Physical Review* **153**, 844–849 (1967). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.153.844>. I.1.1, III.3.3.b, III.1, III.4.3.a
- [5] L. Esaki, "Long journey into tunneling," *Reviews of Modern Physics* **46**, 237–244 (1974). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.46.237>. I.1.2.a
- [6] L. Esaki et R. Tsu, "Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors," *IBM Journal of Research and Development* **14**, 61–65 (1970). URL : <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5391729>. I.1.2.a
- [7] E. Rosencher et B. Vinter, *Optoelectronics* (Cambridge University Press, 2002). I.1.2.a
- [8] A. I. Ekimov et A. A. Onushchenko, "Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals," *JETP Letters* **34**, 345–349 (1981). URL : http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1517/article_23187.shtml. I.1.2.b
- [9] A. L. Efros et A. L. Efros, "Interband absorption of light in a semiconductor sphere," *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772–775 (1982). URL : <http://scholar.google.com/scholar?cluster=311098875685607944&hl=en&oi=scholar>. I.1.2.b

- [10] L. E. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state," *The Journal of Chemical Physics* **80**, 4403–4409 (1984). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/80/9/10.1063/1.447218>. I.1.2.b
- [11] Y. Yin et A. P. Alivisatos, "Colloidal nanocrystal synthesis and the organic–inorganic interface," *Nature* **437**, 664–670 (2005). URL : <http://www.nature.com/nature/journal/v437/n7059/full/nature04165.html>. I.2.1.a
- [12] V. K. LaMer et R. H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *Journal of the American Chemical Society* **72**, 4847–4854 (1950). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja01167a001>. I.2.1.a
- [13] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, A. L. Efros, et M. Rosen, "Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots," *Physical Review Letters* **75**, 3728–3731 (1995). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.3728>. I.2.1.a
- [14] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, et E. V. Shevchenko, "Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications," *Chemical Reviews* **110**, 389–458 (2010). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/cr900137k>. I.2.1.b, I.2.2.b, I.2.2.b, I.3.1.b, I.3.1.d, I.3.1.d.1, I.3.2.b, IV.1.3.a
- [15] J. Y. Kim, O. Voznyy, D. Zhitomirsky, et E. H. Sargent, "25th Anniversary Article : Colloidal Quantum Dot Materials and Devices : A Quarter-Century of Advances," *Advanced Materials* **25**, 4986–5010 (2013). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201301947/abstract>. I.2.1.b, I.2.2.b
- [16] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, et A. L. Efros, "Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure," *Nature Materials* **10**, 936–941 (2011). URL : <http://www.nature.com/nmat/journal/v10/n12/abs/nmat3145.html>. I.2.1.c, I.2.1.c, II, A.1.3.a
- [17] M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Lorientte, et B. Dubertret, "Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets," *ACS Nano* **6**, 6751–6758 (2012). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn3014855>. I.2.1.c, II
- [18] S. Ithurria et B. Dubertret, "Quasi 2d Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level," *Journal of the American Chemical Society* **130**, 16504–16505 (2008). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja807724e>. I.2.1.c, II
- [19] B. Guzelturk, Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, et H. V. Demir, "Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Colloidal Nanoplatelets," *ACS Nano* **8**, 6599–6605 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nm5022296>. I.2.2.a

- [20] M. Li, M. Zhi, H. Zhu, W.-Y. Wu, Q.-H. Xu, M. H. Jhon, et Y. Chan, “Ultralow-threshold multiphoton-pumped lasing from colloidal nanoplatelets in solution,” *Nature Communications* **6**, 8513 (2015). URL : <http://www.nature.com/ncomms/2015/150930/ncomms9513/full/ncomms9513.html>. I.2.2.a
- [21] S. Coe-Sullivan, W. Liu, P. Allen, et J. S. Steckel, “Quantum Dots for LED Downconversion in Display Applications,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **2**, R3026–R3030 (2012). URL : <http://jss.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.012302jss>. I.2.2.a
- [22] “Quantum Dot Enhancement of Color for LCD Systems,” (2013). I.2.2.a
- [23] Q. Vision, “Color Matters,” (2014). I.2.2.a
- [24] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, et A. Libchaber, “In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles,” *Science* **298**, 1759–1762 (2002). URL : <http://science.sciencemag.org/content/298/5599/1759>. I.2.2.a
- [25] T. Pons, N. Lequeux, B. Mahler, S. Sasnouski, A. Fragola, et B. Dubertret, “Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots,” *Chemistry of Materials* **21**, 1418–1424 (2009). URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm8027127>. I.2.2.a
- [26] H. Arya, Z. Kaul, R. Wadhwa, K. Taira, T. Hirano, et S. C. Kaul, “Quantum dots in bio-imaging : Revolution by the small,” *Biochemical and Biophysical Research Communications* **329**, 1173–1177 (2005). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006291X05002664>. I.2.2.a
- [27] R. Koole, W. J. M. Mulder, M. M. van Schooneveld, G. J. Strijkers, A. Meijerink, et K. Nicolay, “Magnetic quantum dots for multimodal imaging,” *Wiley Interdisciplinary Reviews : Nanomedicine and Nanobiotechnology* **1**, 475–491 (2009). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/wnan.14/abstract>. I.2.2.a
- [28] D. Yu, C. Wang, B. L. Wehrenberg, et P. Guyot-Sionnest, “Variable Range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystal Solids,” *Physical Review Letters* **92**, 216802 (2004). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.216802>. I.3.1.a
- [29] H. Liu, A. Pourret, et P. Guyot-Sionnest, “Mott and Efros-Shklovskii Variable Range Hopping in CdSe Quantum Dots Films,” *ACS Nano* **4**, 5211–5216 (2010). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/mn101376u>. I.3.1.a
- [30] N. Y. Morgan, C. A. Leatherdale, M. Drndić, M. V. Jarosz, M. A. Kastner, et M. Bawendi, “Electronic transport in films of colloidal CdSe nanocrystals,” *Physical Review B* **66**, 075339 (2002). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.075339>. I.3.1.a
- [31] Y. Zhang, D. Zhrebetskyy, N. D. Bronstein, S. Barja, L. Lichtenstein, D. Schuppisser, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, et M. Salmeron, “Charge Percolation Pathways Guided by Defects in Quantum Dot Solids,” *Nano*

- Letters **15**, 3249–3253 (2015).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00454>. I.3.1.a,
I.3.1.d.3, III.3.3.e
- [32] N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford : Oxford ; New York, 1993). I.3.1.b
- [33] S. H. Kim, K. Hong, W. Xie, K. H. Lee, S. Zhang, T. P. Lodge, et C. D. Frisbie, “Electrolyte-gated transistors for organic and printed electronics,” *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.) **25**, 1822–1846 (2013). I.3.1.c, I.3.1.c
- [34] G. Froehlicher et S. Berciaud, “Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors : Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering,” *Physical Review B* **91**, 205413 (2015). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.205413>. I.3.1.c, III.3.2.b
- [35] M. S. Kang, J. Lee, D. J. Norris, et C. D. Frisbie, “High Carrier Densities Achieved at Low Voltages in Ambipolar PbSe Nanocrystal Thin-Film Transistors,” *Nano Letters* **9**, 3848–3852 (2009).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl902062x>. I.3.1.c
- [36] E. Lhuillier, S. Ithurria, A. Descamps-Mandine, T. Douillard, R. Castaing, X. Z. Xu, P.-L. Taberna, P. Simon, H. Aubin, et B. Dubertret, “Investigating the n- and p-Type Electrolytic Charging of Colloidal Nanoplatelets,” *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 21795–21799 (2015).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05296>. I.3.1.c, II.2.1.a
- [37] D. Yu, C. Wang, et P. Guyot-Sionnest, “n-Type Conducting CdSe Nanocrystal Solids,” *Science* **300**, 1277–1280 (2003).
URL : <http://www.sciencemag.org/content/300/5623/1277>. I.3.1.d
- [38] D. V. Talapin et C. B. Murray, “PbSe Nanocrystal Solids for n- and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors,” *Science* **310**, 86–89 (2005).
URL : <http://www.sciencemag.org/content/310/5745/86>. I.3.1.d
- [39] J. Jang, D. S. Dolzhenkov, W. Liu, S. Nam, M. Shim, et D. V. Talapin, “Solution-Processed Transistors Using Colloidal Nanocrystals with Composition-Matched Molecular “Solders” : Approaching Single Crystal Mobility,” *Nano Letters* p. 150902091306003 (2015).
URL : <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b01258>. I.3.1.d,
I.3.1.d.1
- [40] Y. Gao, M. Aerts, C. S. S. Sandeep, E. Talgorn, T. J. Savenije, S. Kinge, L. D. A. Siebbeles, et A. J. Houtepen, “Photoconductivity of PbSe Quantum-Dot Solids : Dependence on Ligand Anchor Group and Length,” *ACS Nano* **6**, 9606–9614 (2012). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nm3029716>. I.3.1.d.1, IV.1.3.a
- [41] Y. Liu, M. Gibbs, J. Puthussery, S. Gaik, R. Ihly, H. W. Hillhouse, et M. Law, “Dependence of Carrier Mobility on Nanocrystal Size and Ligand Length in PbSe Nanocrystal Solids,” *Nano Letters* **10**, 1960–1969 (2010).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl101284k>. I.3.1.d.1

- [42] A. Nag, M. V. Kovalenko, J.-S. Lee, W. Liu, B. Spokoyny, et D. V. Talapin, "Metal-free Inorganic Ligands for Colloidal Nanocrystals : S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃²⁻, OH⁻, and NH₂⁻ as Surface Ligands," *Journal of the American Chemical Society* **133**, 10612–10620 (2011).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja2029415>. I.3.1.d.1
- [43] A. T. Fafarman, W.-k. Koh, B. T. Diroll, D. K. Kim, D.-K. Ko, S. J. Oh, X. Ye, V. Doan-Nguyen, M. R. Crump, D. C. Reifsnyder, C. B. Murray, et C. R. Kagan, "Thiocyanate-Capped Nanocrystal Colloids : Vibrational Reporter of Surface Chemistry and Solution-Based Route to Enhanced Coupling in Nanocrystal Solids," *Journal of the American Chemical Society* **133**, 15753–15761 (2011). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja206303g>. I.3.1.d.1
- [44] B. A. Ridley, B. Nivi, et J. M. Jacobson, "All-Inorganic Field Effect Transistors Fabricated by Printing," *Science* **286**, 746–749 (1999).
URL : <http://www.sciencemag.org/content/286/5440/746>. I.3.1.d.1
- [45] 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," *Synthetic Metals* **139**, 649–652 (2003). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677903003357>.
I.3.1.d.2
- [46] S. Xu, D. Thian, S. Wang, Y. Wang, et F. B. Prinz, "Effects of size polydispersity on electron mobility in a two-dimensional quantum-dot superlattice," *Physical Review B* **90**, 144202 (2014).
URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.144202>. I.3.1.d.2, III.4.1
- [47] S. J. Oh, Z. Wang, N. E. Berry, J.-H. Choi, T. Zhao, E. A. Gaulding, T. Paik, Y. Lai, C. B. Murray, et C. R. Kagan, "Engineering Charge Injection and Charge Transport for High Performance PbSe Nanocrystal Thin Film Devices and Circuits," *Nano Letters* (2014).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl502491d>. I.3.1.d.3
- [48] P. Reiss, M. Protière, et L. Li, "Core/Shell Semiconductor Nanocrystals," *Small* **5**, 154–168 (2009). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smll.200800841/abstract>.
I.3.1.d.3
- [49] G. Konstantatos, L. Levina, A. Fischer, et E. H. Sargent, "Engineering the Temporal Response of Photoconductive Photodetectors via Selective Introduction of Surface Trap States," *Nano Letters* **8**, 1446–1450 (2008).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl080373e>. I.3.1.d.3, I.3.2.a, II.1.5
- [50] H. Wei, Y. Fang, Y. Yuan, L. Shen, et J. Huang, "Trap Engineering of CdTe Nanoparticle for High Gain, Fast Response, and Low Noise P3ht :CdTe Nanocomposite Photodetectors," *Advanced Materials* p. n/a–n/a (2015).
URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201502292/abstract>.
I.3.1.d.3

- [51] F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, et M. Polini, “Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems,” *Nature Nanotechnology* **9**, 780–793 (2014). URL : <http://www.nature.com/nano/journal/v9/n10/full/nnano.2014.215.html>. I.3.1.d.4
- [52] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti, et F. H. L. Koppens, “Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain,” *Nature Nanotechnology* **7**, 363–368 (2012). URL : <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nnano.2012.60>. I.3.1.d.4, III.1.3, III.1.3, III.1.3, III.5.3.c
- [53] C. A. Leatherdale, C. R. Kagan, N. Y. Morgan, S. A. Empedocles, M. A. Kastner, et M. G. Bawendi, “Photoconductivity in CdSe quantum dot solids,” *Physical Review B* **62**, 2669–2680 (2000). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.2669>. I.3.2.a
- [54] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, et E. H. Sargent, “Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics,” *Nature Materials* **4**, 138–142 (2005). URL : <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1299>. I.3.2.a, IV.1.3.a
- [55] G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, et E. H. Sargent, “Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors,” *Nature* **442**, 180–183 (2006). URL : <http://www.nature.com/nature/journal/v442/n7099/full/nature04855.html>. I.3.2.a, II.1.3, IV.1.3.a
- [56] M. Buscema, J. O. Island, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. J. v. d. Zant, et A. Castellanos-Gomez, “Photocurrent generation with two-dimensional van der Waals semiconductors,” *Chemical Society Reviews* **44**, 3691–3718 (2015). URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cs/c5cs00106d>. I.3.2.b.1, III.1
- [57] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Fal’ko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Bøggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhänen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. H. Hong, J.-H. Ahn, J. M. Kim, H. Zirath, B. J. v. Wees, H. v. d. Zant, L. Occhipinti, A. D. Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Löfwander, et J. Kinaret, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale* **7**, 4598–4810 (2015). URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/na/na5984810>

[//pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/nr/c4nr01600a](http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/nr/c4nr01600a).
I.3.2.b.1

- [58] H. Seong, K. Cho, et S. Kim, "Photocurrent characteristics of solution-processed HgTe nanoparticle thin films under the illumination of 1.3 μm wavelength light," *Semiconductor Science and Technology* **23**, 075011 (2008). URL : <http://stacks.iop.org/0268-1242/23/i=7/a=075011>.
I.3.2.b.2, IV.1.3.b
- [59] S. E. Keuleyan, P. Guyot-Sionnest, C. Delerue, et G. Allan, "Mercury Telluride Colloidal Quantum Dots : Electronic Structure, Size-Dependent Spectra, and Photocurrent Detection up to 12 μm ," *ACS Nano* **8**, 8676–8682 (2014).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn503805h>. I.3.2.b.2, IV.1.3.b
- [60] K. S. Jeong, Z. Deng, S. Keuleyan, H. Liu, et P. Guyot-Sionnest, "Air-Stable n-Doped Colloidal HgS Quantum Dots," *The Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 1139–1143 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/jz500436x>.
I.3.2.b.2, IV.1, IV.1.3.b, IV.3.3.a
- [61] Z. Deng, K. S. Jeong, et P. Guyot-Sionnest, "Colloidal Quantum Dots Intraband Photodetectors," *ACS Nano* **8**, 11707–11714 (2014).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn505092a>. I.3.2.b.2
- [62] E. Lhuillier, A. Robin, S. Ithurria, H. Aubin, et B. Dubertret, "Electrolyte-Gated Colloidal Nanoplatelets-Based Phototransistor and Its Use for Bicolor Detection," *Nano Letters* **14**, 2715–2719 (2014).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl5006383>. II, II.4, III.3.3.c, IV.5.2.b
- [63] E. Lhuillier, J.-F. Dayen, D. O. Thomas, A. Robin, B. Doudin, et B. Dubertret, "Nanoplatelets Bridging a Nanotrench : A New Architecture for Photodetectors with Increased Sensitivity," *Nano Letters* **15**, 1736–1742 (2015).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl504414g>. II, II.4, IV.5.2.b
- [64] A. Robin, E. Lhuillier, et B. Dubertret, "2d Colloidal Nanoplatelets based Optoelectronics," *MRS Advances* **1**, 2187–2192 (2016).
URL : <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-advances/article/2d-colloidal-nanoplatelets-based-optoelectronics/2EBE9144B77A0FD2F5FCD08A473D0A7E>. II, III, IV.5.2.b
- [65] S. Ithurria, G. Bousquet, et B. Dubertret, "Continuous Transition from 3d to 1d Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets," *Journal of the American Chemical Society* **133**, 3070–3077 (2011).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja110046d>. II
- [66] J. Joo, J. S. Son, S. G. Kwon, J. H. Yu, et T. Hyeon, "Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons," *Journal of the American Chemical Society* **128**, 5632–5633 (2006).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja0601686>. II
- [67] S. Delikanli, B. Guzelturk, P. L. Hernández-Martínez, T. Erdem, Y. Kelestemur, M. Olutas, M. Z. Akgul, et H. V. Demir, "Continuously Tunable Emission in Inverted Type-I CdS/CdSe Core/Crown Semiconductor Nanoplatelets," *Advanced Functional Materials* **25**, 4282–4289 (2015).

- URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201500403/abstract>. II
- [68] S. Ithurria et D. V. Talapin, “Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using Self-Limiting Reactions at Nanocrystal Surface Coupled to Phase Transfer between Polar and Nonpolar Media,” *Journal of the American Chemical Society* **134**, 18585–18590 (2012). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja308088d>. II, II.1.1.a, II.1.2.c, III.4.2, A.1.3.b
- [69] M. D. Tessier, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, et B. Dubertret, “Spectroscopy of Colloidal Semiconductor Core/Shell Nanoplatelets with High Quantum Yield,” *Nano Letters* **13**, 3321–3328 (2013). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl401538n>. II, II.1.2.c
- [70] S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, G. Patriarche, et B. Dubertret, “Type-II CdSe/CdTe Core/Crown Semiconductor Nanoplatelets,” *Journal of the American Chemical Society* **136**, 16430–16438 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja509307m>. II, II.1.1.a, III.4.2, A.1.3.c
- [71] S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, X. Xu, et B. Dubertret, “Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films,” *Chemistry of Materials* **25**, 2455–2462 (2013). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/cm4006844>. II
- [72] E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, B. Nadal, A. Robin, G. Patriarche, N. Lequeux, et B. Dubertret, “Electrolyte-Gated Field Effect Transistor to Probe the Surface Defects and Morphology in Films of Thick CdSe Colloidal Nanoplatelets,” *ACS Nano* **8**, 3813–3820 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn500538n>. II, II.1.4
- [73] M. D. Tessier, P. Spinicelli, D. Dupont, G. Patriarche, S. Ithurria, et B. Dubertret, “Efficient Exciton Concentrators Built from Colloidal Core/Crown CdSe/CdS Semiconductor Nanoplatelets,” *Nano Letters* **14**, 207–213 (2013). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl403746p>. II.1.1.a
- [74] J. He, J. Chen, Y. Yu, L. Zhang, G. Zhang, S. Jiang, W. Liu, H. Song, et J. Tang, “Effect of ligand passivation on morphology, optical and photoresponse properties of CdS colloidal quantum dots thin film,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics* **25**, 1499–1504 (2014). URL : <http://link.springer.com/article/10.1007/s10854-014-1759-8>. II.1.2.c
- [75] G. Konstantatos, J. Clifford, L. Levina, et E. H. Sargent, “Sensitive solution-processed visible-wavelength photodetectors,” *Nature Photonics* **1**, 531–534 (2007). URL : <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphoton.2007.147>. II.1.5
- [76] J.-F. Dayen, V. Faramarzi, M. Pauly, N. T. Kemp, M. Barbero, B. P. Pichon, H. Majjad, S. Begin-Colin, et B. Doudin, “Nanotrench for nano and microparticle electrical interconnects,” *Nanotechnology* **21**, 335303 (2010). URL : <http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=33/a=335303>. II.3.1, A.2.3

- [77] A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, et U. Woggon, “Electronic Structure and Exciton–Phonon Interaction in Two-Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets,” *Nano Letters* **12**, 3151–3157 (2012). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl301071n>. II.3.2.b, III.1.4, III.4.1
- [78] R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, J.-M. Jancu, S. Ithurria, B. Dubertret, A. L. Efros, et P. Voisin, “Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe,” *Physical Review B* **89**, 035307 (2014). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.035307>. II.3.2.b, III.1.4
- [79] E. Izquierdo, A. Robin, S. Keuleyan, N. Lequeux, E. Lhuillier, et S. Ithurria, “Strongly Confined HgTe 2d Nanoplatelets as Narrow Near-Infrared Emitters,” *Journal of the American Chemical Society* **138**, 10496–10501 (2016). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/jacs.6b04429>. II.4, IV.5.2.b
- [80] C. Schliehe, B. H. Juarez, M. Pelletier, S. Jander, D. Greshnykh, M. Nagel, A. Meyer, S. Foerster, A. Kornowski, C. Klinke, et H. Weller, “Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional Oriented Attachment,” *Science* **329**, 550–553 (2010). URL : <http://science.sciencemag.org/content/329/5991/550>. II.4
- [81] S. Dogan, T. Bielewicz, Y. Cai, et C. Klinke, “Field–effect transistors made of individual colloidal PbS nanosheets,” *Applied Physics Letters* **101**, 073102 (2012). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/7/10.1063/1.4745786>. II.4
- [82] A. Robin, E. Lhuillier, X. Z. Xu, S. Ithurria, H. Aubin, A. Ouerghi, et B. Dubertret, “Engineering the Charge Transfer in all 2d Graphene-Nanoplatelets Heterostructure Photodetectors,” *Scientific Reports* **6**, 24909 (2016). URL : <http://www.nature.com/articles/srep24909>. III, III.4.2, IV.5.2.b
- [83] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science* **306**, 666–669 (2004). URL : <http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666>. III.1, III.1.2.a.1, III.1.2.b, III.1.2.c
- [84] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, et M. C. Hersam, “Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides,” *ACS Nano* **8**, 1102–1120 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl500064s>. III.1
- [85] H.-M. Li, D.-Y. Lee, M. S. Choi, D. Qu, X. Liu, C.-H. Ra, et W. J. Yoo, “Metal-Semiconductor Barrier Modulation for High Photoresponse in Transition Metal Dichalcogenide Field Effect Transistors,” *Scientific Reports* **4** (2014). URL : <http://www.nature.com/srep/2014/140210/srep04041/full/srep04041.html>. III.1

- [86] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, et M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature Nanotechnology* **7**, 699–712 (2012).
URL : http://www.nature.com/nnano/journal/v7/n11/full/nnano.2012.193.html?WT.ec_id=NNANO-201211. III.1
- [87] L. Ju, J. Velasco Jr, E. Huang, S. Kahn, C. Nosiola, H.-Z. Tsai, W. Yang, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y. Zhang, G. Zhang, M. Crommie, A. Zettl, et F. Wang, “Photoinduced doping in heterostructures of graphene and boron nitride,” *Nature Nanotechnology* **advance online publication** (2014).
URL : <http://www.nature.com/nnano/journal/vaop/ncurrent/full/nnano.2014.60.html>. III.1
- [88] M. Buscema, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, et A. Castellanos-Gomez, “Fast and Broadband Photoresponse of Few-Layer Black Phosphorus Field-Effect Transistors,” *Nano Letters* **14**, 3347–3352 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl5008085>. III.1
- [89] T. Roy, M. Tosun, J. S. Kang, A. B. Sachid, S. B. Desai, M. Hettick, C. C. Hu, et A. Javey, “Field-Effect Transistors Built from All Two-Dimensional Material Components,” *ACS Nano* **8**, 6259–6264 (2014).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn501723y>. III.1
- [90] F. Withers, H. Yang, L. Britnell, A. P. Rooney, E. Lewis, A. Felten, C. R. Woods, V. Sanchez Romaguera, T. Georgiou, A. Eckmann, Y. J. Kim, S. G. Yeates, S. J. Haigh, A. K. Geim, K. S. Novoselov, et C. Casiraghi, “Heterostructures Produced from Nanosheet-Based Inks,” *Nano Letters* **14**, 3987–3992 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl501355j>. III.1
- [91] W. J. Yu, Z. Li, H. Zhou, Y. Chen, Y. Wang, Y. Huang, et X. Duan, “Vertically stacked multi-heterostructures of layered materials for logic transistors and complementary inverters,” *Nature Materials* **12**, 246–252 (2013).
URL : <http://www.nature.com/nmat/journal/v12/n3/full/nmat3518.html>. III.1
- [92] Z. Tan, H. Tian, T. Feng, L. Zhao, D. Xie, Y. Yang, L. Xiao, J. Wang, T.-L. Ren, et J. Xu, “A small-signal generator based on a multi-layer graphene/molybdenum disulfide heterojunction,” *Applied Physics Letters* **103**, 263506 (2013). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/103/26/10.1063/1.4859655>. III.1
- [93] A. K. Geim et K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials* **6**, 183–191 (2007).
URL : <http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n3/full/nmat1849.html>. III.1.1, III.1.2.b, III.1.2.c
- [94] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, et A. C. Ferrari, “Production and processing of graphene and 2d crystals,” *Materials Today* **15**, 564–589 (2012). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702113700142>. III.1.2.a, III.1.2.a.5

- [95] C. Soldano, A. Mahmood, et E. Dujardin, "Production, properties and potential of graphene," *Carbon* **48**, 2127–2150 (2010). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622310000928>. III.1.2.a, III.1.2.a.5
- [96] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, et A. K. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451–10453 (2005). URL : <http://www.pnas.org/content/102/30/10451>. III.1.2.a.1
- [97] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, et W. A. de Heer, "Ultrathin Epitaxial Graphite : 2d Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics," *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 19912–19916 (2004). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/jp040650f>. III.1.2.a.2
- [98] E. Pallecchi, F. Lafont, V. Cavaliere, F. Schopfer, D. Mailly, W. Poirier, et A. Ouerghi, "High Electron Mobility in Epitaxial Graphene on 4h-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen," *Scientific Reports* **4**, 4558 (2014). URL : <http://www.nature.com/srep/2014/140402/srep04558/full/srep04558.html>. III.1.2.a.2, III.3.2.b, A.1.4
- [99] C. Mattevi, H. Kim, et M. Chhowalla, "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper," *Journal of Materials Chemistry* **21**, 3324–3334 (2011). URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/jm/c0jm02126a>. III.1.2.a.3
- [100] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, et B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature* **457**, 706–710 (2009). URL : <http://www.nature.com/nature/journal/v457/n7230/full/nature07719.html>. III.1.2.a.3
- [101] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, et J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotechnology* **3**, 563–568 (2008). URL : <http://www.nature.com/nnano/journal/v3/n9/abs/nnano.2008.215.html>. III.1.2.a.4
- [102] D. Nuvoli, L. Valentini, V. Alzari, S. Scognamillo, S. B. Bon, M. Piccinini, J. Illescas, et A. Mariani, "High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid," *Journal of Materials Chemistry* **21**, 3428–3431 (2011). URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/jm/c0jm02461a>. III.1.2.a.4

- [103] S. Eigler, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, C. Dotzer, M. Röckert, J. Xiao, C. Papp, O. Lytken, H.-P. Steinrück, P. Müller, et A. Hirsch, “Wet Chemical Synthesis of Graphene,” *Advanced Materials* **25**, 3583–3587 (2013). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201300155/abstract>. III.1.2.a.5
- [104] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Physical Review* **71**, 622–634 (1947). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.622>. III.1.2.b
- [105] P. a. M. Dirac, “The Quantum Theory of the Electron. Part II,” *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **118**, 351–361 (1928). URL : <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/118/779/351>. III.1.2.b
- [106] P. a. M. Dirac, “The Quantum Theory of the Electron,” *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **117**, 610–624 (1928). URL : <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/117/778/610>. III.1.2.b
- [107] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, et S. D. Sarma, “A self-consistent theory for graphene transport,” *Proceedings of the National Academy of Sciences* **104**, 18392–18397 (2007). URL : <http://www.pnas.org/content/104/47/18392>. III.1.2.c
- [108] S. Kim, J. Nah, I. Jo, D. Shahrjerdi, L. Colombo, Z. Yao, E. Tutuc, et S. K. Banerjee, “Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric,” *Applied Physics Letters* **94**, 062107 (2009). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/6/10.1063/1.3077021>. III.1.2.c
- [109] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, et H. L. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene,” *Solid State Communications* **146**, 351–355 (2008). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109808001178>. III.1.2.c
- [110] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, et Z. X. Shen, “Uniaxial Strain on Graphene : Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening,” *ACS Nano* **2**, 2301–2305 (2008). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nm800459e>. III.1.2.c
- [111] G. Cocco, E. Cadelano, et L. Colombo, “Gap opening in graphene by shear strain,” *Physical Review B* **81**, 241412 (2010). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.241412>. III.1.2.c
- [112] C. H. Lui, Z. Li, K. F. Mak, E. Cappelluti, et T. F. Heinz, “Observation of an electrically tunable band gap in trilayer graphene,” *Nature Physics* **7**, 944–947 (2011). URL : <http://www.nature.com/nphys/journal/v7/n12/abs/nphys2102.html>. III.1.2.c

- [113] M. Dvorak, W. Oswald, et Z. Wu, “Bandgap Opening by Patterning Graphene,” *Scientific Reports* **3** (2013).
URL : <http://www.nature.com/articles/srep02289>. III.1.2.c
- [114] R. Balog, B. Jørgensen, L. Nilsson, M. Andersen, E. Rienks, M. Bianchi, M. Fanetti, E. Lægsgaard, A. Baraldi, S. Lizzit, Z. Sljivancanin, F. Besenbacher, B. Hammer, T. G. Pedersen, P. Hofmann, et L. Hornekær, “Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption,” *Nature Materials* **9**, 315–319 (2010).
URL : <http://www.nature.com/nmat/journal/v9/n4/abs/nmat2710.html>. III.1.2.c
- [115] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, et P. Kim, “Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons,” *Physical Review Letters* **98**, 206805 (2007).
URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.206805>. III.1.2.c
- [116] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, et K. S. Novoselov, “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” *Nature Materials* **6**, 652–655 (2007).
URL : <http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n9/abs/nmat1967.html>. III.1.2.d
- [117] Y. Ohno, K. Maehashi, Y. Yamashiro, et K. Matsumoto, “Electrolyte-Gated Graphene Field-Effect Transistors for Detecting pH and Protein Adsorption,” *Nano Letters* **9**, 3318–3322 (2009).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl901596m>. III.1.2.d
- [118] A. Urich, K. Unterrainer, et T. Mueller, “Intrinsic Response Time of Graphene Photodetectors,” *Nano Letters* **11**, 2804–2808 (2011).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl2011388>. III.1.2.d, III.1.4
- [119] K.-J. Yee, J.-H. Kim, M. H. Jung, B. H. Hong, et K.-J. Kong, “Ultrafast modulation of optical transitions in monolayer and multilayer graphene,” *Carbon* **49**, 4781–4785 (2011). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622311005355>. III.1.2.d, III.1.4
- [120] X. Geng, L. Niu, Z. Xing, R. Song, G. Liu, M. Sun, G. Cheng, H. Zhong, Z. Liu, Z. Zhang, L. Sun, H. Xu, L. Lu, et L. Liu, “Aqueous-Processable Noncovalent Chemically Converted Graphene–Quantum Dot Composites for Flexible and Transparent Optoelectronic Films,” *Advanced Materials* **22**, 638–642 (2010). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200902871/abstract>. III.1.2.d, III.1.3
- [121] H. Chang, X. Lv, H. Zhang, et J. Li, “Quantum dots sensitized graphene : In situ growth and application in photoelectrochemical cells,” *Electrochemistry Communications* **12**, 483–487 (2010). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138824811000038X>. III.1.2.d

- [122] A. Cao, Z. Liu, S. Chu, M. Wu, Z. Ye, Z. Cai, Y. Chang, S. Wang, Q. Gong, et Y. Liu, "A Facile One-step Method to Produce Graphene–CdS Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials," *Advanced Materials* **22**, 103–106 (2010). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200901920/abstract>. III.1.2.d
- [123] Y.-T. Kim, H.-W. Shin, Y.-S. Ko, T. K. Ahn, et Y.-U. Kwon, "Synthesis of a CdSe–graphene hybrid composed of CdSe quantum dot arrays directly grown on CVD-graphene and its ultrafast carrier dynamics," *Nanoscale* **5**, 1483–1488 (2013). URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/nr/c2nr33294a>. III.1.3
- [124] S. Guo, D. Bao, S. Upadhyayula, W. Wang, A. B. Guvenc, J. R. Kyle, H. Hosseinibay, K. N. Bozhilov, V. I. Vullev, C. S. Ozkan, et M. Ozkan, "Photoinduced Electron Transfer Between Pyridine Coated Cadmium Selenide Quantum Dots and Single Sheet Graphene," *Advanced Functional Materials* **23**, 5199–5211 (2013). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201203652/abstract>. III.1.3
- [125] H. Chang, Z. Sun, K. Y.-F. Ho, X. Tao, F. Yan, W.-M. Kwok, et Z. Zheng, "A highly sensitive ultraviolet sensor based on a facile in situ solution-grown ZnO nanorod/graphene heterostructure," *Nanoscale* **3**, 258 (2011). URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0nr00588f>. III.1.3
- [126] Z. Sun, Z. Liu, J. Li, G.-a. Tai, S.-P. Lau, et F. Yan, "Infrared Photodetectors Based on CVD-Grown Graphene and PbS Quantum Dots with Ultrahigh Responsivity," *Advanced Materials* **24**, 5878–5883 (2012). URL : <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201202220>. III.1.3, III.1.3, III.3.3.d
- [127] Y. Lin, K. Zhang, W. Chen, Y. Liu, Z. Geng, J. Zeng, N. Pan, L. Yan, X. Wang, et J. G. Hou, "Dramatically Enhanced Photoresponse of Reduced Graphene Oxide with Linker-Free Anchored CdSe Nanoparticles," *ACS Nano* **4**, 3033–3038 (2010). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn100134j>. III.1.3
- [128] S. Ghosh, T. Pal, D. Joung, et S. I. Khondaker, "One pot synthesis of RGO/PbS nanocomposite and its near infrared photoresponse study," *Applied Physics A* **107**, 995–1001 (2012). URL : <http://link.springer.com/article/10.1007/s00339-012-6863-0>. III.1.3
- [129] K. T. Nguyen, D. Li, P. Borah, X. Ma, Z. Liu, L. Zhu, G. Grüner, Q. Xiong, et Y. Zhao, "Photoinduced Charge Transfer within Polyaniline-Encapsulated Quantum Dots Decorated on Graphene," *ACS Applied Materials & Interfaces* **5**, 8105–8110 (2013). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/am402182z>. III.1.3
- [130] D. Shao, J. Gao, P. Chow, H. Sun, G. Xin, P. Sharma, J. Lian, N. A. Koratkar, et S. Sawyer, "Organic–Inorganic Heterointerfaces for Ultrasensitive Detection of Ultraviolet Light," *Nano Letters* **15**, 3787–3792 (2015). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00380>. III.1.3

- [131] K. S. Vasu, B. Chakraborty, S. Sampath, et A. K. Sood, “Probing top-gated field effect transistor of reduced graphene oxide monolayer made by dielectrophoresis,” *Solid State Communications* **150**, 1295–1298 (2010).
URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109810002899>.
III.1.3
- [132] T. Kobayashi, N. Kimura, J. Chi, S. Hirata, et D. Hobar, “Channel-Length-Dependent Field-Effect Mobility and Carrier Concentration of Reduced Graphene Oxide Thin-Film Transistors,” *Small* **6**, 1210–1215 (2010). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml1.200902407/abstract>.
III.1.3
- [133] Z. Chen, S. Berciaud, C. Nuckolls, T. F. Heinz, et L. E. Brus, “Energy Transfer from Individual Semiconductor Nanocrystals to Graphene,” *ACS Nano* **4**, 2964–2968 (2010).
URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1005107>. III.1.4
- [134] F. Federspiel, G. Froehlicher, M. Nasilowski, S. Pedetti, A. Mahmood, B. Doudin, S. Park, J.-O. Lee, D. Halley, B. Dubertret, P. Gilliot, et S. Berciaud, “Distance Dependence of the Energy Transfer Rate from a Single Semiconductor Nanostructure to Graphene,” *Nano Letters* **15**, 1252–1258 (2015). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl5044192>. III.1.4, III.3.3.b
- [135] J. Yang et F. W. Wise, “Electronic States of Lead-Salt Nanosheets,” *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 26809–26816 (2015).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08207>. III.1.4
- [136] B. Zhu, X. Chen, et X. Cui, “Exciton Binding Energy of Monolayer WS₂,” *Scientific Reports* **5**, 9218 (2015).
URL : <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/srep09218>. III.1.4
- [137] H.-P. Komsa et A. V. Krasheninnikov, “Effects of confinement and environment on the electronic structure and exciton binding energy of MoS₂ from first principles,” *Physical Review B* **86**, 241201 (2012).
URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.241201>. III.1.4
- [138] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, Z. Hussain, Z.-X. Shen, F. Wang, S. G. Louie, et M. F. Crommie, “Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor,” *Nature Materials* **13**, 1091–1095 (2014). URL : <http://www.nature.com/nmat/journal/v13/n12/full/nmat4061.html>. III.1.4
- [139] B. A. Gregg, “The Photoconversion Mechanism of Excitonic Solar Cells,” *MRS Bulletin* **30**, 20–22 (2005).
URL : http://journals.cambridge.org/article_S0883769400011805.
III.1.4
- [140] P. Moroz, N. Kholmicheva, N. Razgoniaeva, D. Burchfield, N. Sharma, A. Acharya, et M. Zamkov, “Optical techniques for probing the excited state dynamics of quantum dot solids,” *Chemical Physics* **471**, 59–68 (2016).

- URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010415002293>.
III.1.4
- [141] H. Zhu, Y. Yang, K. Wu, et T. Lian, "Charge Transfer Dynamics from Photoexcited Semiconductor Quantum Dots," *Annual Review of Physical Chemistry* **67**, 259–281 (2016). URL : <http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-physchem-040215-112128>. III.1.4, III.4.1
- [142] Y.-C. Lin, C.-C. Lu, C.-H. Yeh, C. Jin, K. Suenaga, et P.-W. Chiu, "Graphene Annealing : How Clean Can It Be ?" *Nano Letters* **12**, 414–419 (2012). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl203733r>. III.2.2.a, III.2.2.a
- [143] J. Moser, A. Barreiro, et A. Bachtold, "Current-induced cleaning of graphene," *Applied Physics Letters* **91**, 163513 (2007). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/16/10.1063/1.2789673>. III.2.2.a
- [144] N. Prasad, A. Kumari, P. K. Bhatnagar, P. C. Mathur, et C. S. Bhatia, "Current induced annealing and electrical characterization of single layer graphene grown by chemical vapor deposition for future interconnects in VLSI circuits," *Applied Physics Letters* **105**, 113513 (2014). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/11/10.1063/1.4895802>. III.2.2.a
- [145] C. G. Kang, S. K. Lee, S. Choe, Y. G. Lee, C.-L. Lee, et B. H. Lee, "Intrinsic photocurrent characteristics of graphene photodetectors passivated with Al₂O₃," *Optics Express* **21**, 23391–23400 (2013). URL : <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-21-20-23391>. III.2.2.a
- [146] A. Nath, A. D. Koehler, G. G. Jernigan, V. D. Wheeler, J. K. Hite, S. C. Hernández, Z. R. Robinson, N. Y. Garces, R. L. Myers-Ward, C. R. E. Jr, D. K. Gaskill, et M. V. Rao, "Achieving clean epitaxial graphene surfaces suitable for device applications by improved lithographic process," *Applied Physics Letters* **104**, 224102 (2014). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/104/22/10.1063/1.4880937>. III.2.2.b
- [147] Y. Hao, Y. Wang, L. Wang, Z. Ni, Z. Wang, R. Wang, C. K. Koo, Z. Shen, et J. T. L. Thong, "Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy," *Small* **6**, 195–200 (2010). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.200901173/abstract>. III.2.2.b
- [148] Z. Kominkova et M. Kalbac, "Extreme electrochemical doping of a graphene–polyelectrolyte heterostructure," *RSC Advances* **4**, 11311–11316 (2014). URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c3ra44780d>. III.3.1
- [149] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, et A. K. Sood, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," *Nature Nanotechnology* **3**, 210–215 (2008). URL : [http:](http://)

- [//www.nature.com/nano/journal/v3/n4/abs/nano.2008.67.html](http://www.nature.com/nano/journal/v3/n4/abs/nano.2008.67.html).
III.3.2.b
- [150] Y.-J. Yu, Y. Zhao, S. Ryu, L. E. Brus, K. S. Kim, et P. Kim, “Tuning the Graphene Work Function by Electric Field Effect,” *Nano Letters* **9**, 3430–3434 (2009). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl901572a>. III.3.2.b
- [151] Y. D. Kim, M. V. Klein, S. F. Ren, Y. C. Chang, H. Luo, N. Samarth, et J. K. Furdyna, “Optical properties of zinc-blende CdSe and $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ films grown on GaAs,” *Physical Review B* **49**, 7262–7270 (1994). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.7262>.
III.3.3.b, III.1
- [152] H. Xu, J. Wu, Q. Feng, N. Mao, C. Wang, et J. Zhang, “High Responsivity and Gate Tunable Graphene-MoS₂ Hybrid Phototransistor,” *Small* **10**, 2300–2306 (2014). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml1.201303670/abstract>.
III.3.3.d
- [153] D. E. Gómez, J. van Embden, P. Mulvaney, M. J. Fernée, et H. Rubinsztein-Dunlop, “Exciton-Trion Transitions in Single CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals,” *ACS Nano* **3**, 2281–2287 (2009).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn900296q>. III.3.3.e
- [154] C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, A. L. Efros, D. R. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Quelin, et J.-P. Hermier, “Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals,” *Nature Nanotechnology* **8**, 206–212 (2013).
URL : <http://www.nature.com/nano/journal/v8/n3/full/nano.2012.260.html>.
III.3.3.e
- [155] R. A. Marcus, “Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment,” *Reviews of Modern Physics* **65**, 599–610 (1993).
URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.65.599>. III.4.1,
III.4.1
- [156] K. Tvrđy, P. A. Frantsuzov, et P. V. Kamat, “Photoinduced electron transfer from semiconductor quantum dots to metal oxide nanoparticles,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **108**, 29–34 (2011). URL : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3017152/>.
III.4.1, III.4.1
- [157] A. E. Torres et S. Fomine, “Electronic structure of graphene nanoribbons doped with nitrogen atoms : a theoretical insight,” *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 10608–10614 (2015). URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cp/c5cp00227c>. III.4.1
- [158] J. C. Sancho-García et A. J. Pérez-Jiménez, “Charge-transport properties of prototype molecular materials for organic electronics based on graphene nanoribbons,” *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 2741–2746 (2009).

- URL : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/cp/b821748c>. III.4.1
- [159] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, et J. Cornil, “Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers : A Molecular Picture,” *Chemical Reviews* **104**, 4971–5004 (2004).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/cr040084k>. III.4.1
- [160] E. Rosencher, P. Bois, B. Vinter, J. Nagle, et D. Kaplan, “Giant nonlinear optical rectification at 8–12 μm in asymmetric coupled quantum wells,” *Applied Physics Letters* **56**, 1822–1824 (1990). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/56/19/10.1063/1.103081>. III.4.2
- [161] K. Wu, Q. Li, Y. Jia, J. R. McBride, Z.-x. Xie, et T. Lian, “Efficient and Ultrafast Formation of Long-Lived Charge-Transfer Exciton State in Atomically Thin Cadmium Selenide/Cadmium Telluride Type-II Heteronanosheets,” *ACS Nano* **9**, 961–968 (2015).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn506796m>. III.4.2
- [162] G. W. 't Hooft, W. A. J. A. van der Poel, L. W. Molenkamp, et C. T. Foxon, “Giant oscillator strength of free excitons in GaAs,” *Physical Review B* **35**, 8281–8284 (1987).
URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.8281>. III.4.2
- [163] P. Harrison, *Quantum wells, wires, and dots : theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures* (Wiley, Hoboken, NJ, 2005). III.4.2
- [164] S. Rumyantsev, G. Liu, M. S. Shur, R. A. Potyrailo, et A. A. Balandin, “Selective Gas Sensing with a Single Pristine Graphene Transistor,” *Nano Letters* **12**, 2294–2298 (2012).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl3001293>. III.5, III.6.1
- [165] R. Wang, S. Wang, X. Wang, J. A. S. Meyer, P. Hedegård, B. W. Laursen, Z. Cheng, et X. Qiu, “Charge Transfer and Current Fluctuations in Single Layer Graphene Transistors Modified by Self-Assembled C60 Adlayers,” *Small* **9**, 2420–2426 (2013). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.201300869/abstract>. III.5
- [166] A. L. A. L. McWhorter, “1/f noise and related surface effects in germanium,” Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1955).
URL : <http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/12061>. III.5.2
- [167] F. N. Hooge, “1/f noise is no surface effect,” *Physics Letters A* **29**, 139–140 (1969). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960169900760>. III.5.2
- [168] A. A. Balandin, “Low-frequency 1/f noise in graphene devices,” *Nature Nanotechnology* **8**, 549–555 (2013). URL : <http://www.nature.com/nnano/journal/v8/n8/full/nnano.2013.144.html>. III.5.2, III.5.3.b
- [169] S. Rumyantsev, G. Liu, W. Stillman, V. Kachorovskii, M. Shur, et A. Balandin, “Low-frequency noise in graphene field-effect transistors,” dans “2011 21st International Conference on Noise and Fluctuations (ICNF),” (2011), p. 234–237. III.5.2

- [170] A. N. Pal, S. Ghatak, V. Kochat, E. S. Sneha, A. Sampathkumar, S. Raghavan, et A. Ghosh, "Microscopic Mechanism of 1/f Noise in Graphene : Role of Energy Band Dispersion," *ACS Nano* **5**, 2075–2081 (2011).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn103273n>. III.5.2
- [171] A. Robin, C. Livache, S. Ithurria, E. Lacaze, B. Dubertret, et E. Lhuillier, "Surface Control of Doping in Self-Doped Nanocrystals," *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 27122–27128 (2016).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b09530>. IV, IV.5.2.b
- [172] E. Lhuillier, M. Scarafagio, P. Hease, B. Nadal, H. Aubin, X. Z. Xu, N. Lequeux, G. Patriarche, S. Ithurria, et B. Dubertret, "Infrared Photodetection Based on Colloidal Quantum-Dot Films with High Mobility and Optical Absorption up to THz," *Nano Letters* (2016).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04616>. IV.1, IV.1.3.b, A.1.2.b
- [173] A. Rogalski, *Infrared Detectors, Second Edition* (CRC Press, 2010). IV.1.1, IV.1.2.a, IV.1.2.b, IV.1.2.c.3
- [174] S. Yakunin, D. N. Dirin, L. Protesescu, M. Sytnyk, S. Tollabimazraehno, M. Humer, F. Hackl, T. Fromherz, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, et W. Heiss, "High Infrared Photoconductivity in Films of Arsenic-Sulfide-Encapsulated Lead-Sulfide Nanocrystals," *ACS Nano* **8**, 12883–12894 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nn5067478>.
IV.1.3.a, IV.2
- [175] T. Rauch, M. Böberl, S. F. Tedde, J. Fürst, M. V. Kovalenko, G. Hesser, U. Lemmer, W. Heiss, et O. Hayden, "Near-infrared imaging with quantum-dot-sensitized organic photodiodes," *Nature Photonics* **3**, 332–336 (2009). URL : <http://www.nature.com/nphoton/journal/v3/n6/abs/nphoton.2009.72.html>.
IV.1.3.a
- [176] A. Rogach, S. V. Kershaw, M. Burt, M. T. Harrison, A. Kornowski, A. Eychmüller, et H. Weller, "Colloidally Prepared HgTe Nanocrystals with Strong Room-Temperature Infrared Luminescence," *Advanced Materials* **11**, 552–555 (1999). URL : [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199905\)11:7<552::AID-ADMA552>3.0.CO;2-Q/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-4095(199905)11:7<552::AID-ADMA552>3.0.CO;2-Q/abstract).
IV.1.3.b
- [177] H. Kim, K. Cho, H. Song, B. Min, J.-S. Lee, G.-T. Kim, S. Kim, S. H. Kim, et T. Noh, "Photocurrent mechanism in a hybrid system of 1-thioglycerol-capped HgTe nanoparticles," *Applied Physics Letters* **83**, 4619–4621 (2003).
URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/83/22/10.1063/1.1631052>. IV.1.3.b
- [178] H. Kim, K. Cho, B. Park, J.-H. Kim, J. W. Lee, S. Kim, T. Noh, et E. Jang, "Optoelectronic characteristics of close-packed HgTe nanoparticles in the infrared range," *Solid State Communications* **137**, 315–319 (2006).
URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109805009610>.
IV.1.3.b

- [179] M. V. Kovalenko, E. Kaufmann, D. Pachinger, J. Roither, M. Huber, J. Stangl, G. Hesser, F. Schäffler, et W. Heiss, “Colloidal HgTe Nanocrystals with Widely Tunable Narrow Band Gap Energies : From Telecommunications to Molecular Vibrations,” *Journal of the American Chemical Society* **128**, 3516–3517 (2006). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja058440j>. IV.1.3.b
- [180] E. Lhuillier, S. Keuleyan, H. Liu, et P. Guyot-Sionnest, “Mid-IR Colloidal Nanocrystals,” *Chemistry of Materials* **25**, 1272–1282 (2013). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/cm303801s>. IV.1.3.b
- [181] P. Guyot-Sionnest et J. A. Roberts, “Background limited mid-infrared photodetection with photovoltaic HgTe colloidal quantum dots,” *Applied Physics Letters* **107**, 253104 (2015). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/107/25/10.1063/1.4938135>. IV.1.3.b
- [182] Z. Deng et P. Guyot-Sionnest, “Intraband Luminescence from HgSe/CdS Core/Shell Quantum Dots,” *ACS Nano* (2016). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b06527>. IV.1.3.b
- [183] M. V. Kovalenko, R. D. Schaller, D. Jarzab, M. A. Loi, et D. V. Talapin, “Inorganically Functionalized PbS–CdS Colloidal Nanocrystals : Integration into Amorphous Chalcogenide Glass and Luminescent Properties,” *Journal of the American Chemical Society* **134**, 2457–2460 (2012). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ja2087689>. IV.2
- [184] Z.-M. Liao, C. Hou, L.-P. Liu, et D.-P. Yu, “Temperature Dependence of Photoelectrical Properties of Single Selenium Nanowires,” *Nanoscale Research Letters* **5**, 926–929 (2010). URL : <http://www.nanoscalereslett.com/content/5/6/926>. IV.2.2
- [185] L. J. Willis, J. A. Fairfield, T. Dadosh, M. D. Fischbein, et M. Drndic, “Controlling Nanogap Quantum Dot Photoconductivity through Optoelectronic Trap Manipulation,” *Nano Letters* **9**, 4191–4197 (2009). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl9024209>. IV.2.2
- [186] M. V. Jarosz, N. E. Stott, M. Drndic, N. Y. Morgan, M. A. Kastner, et M. G. Bawendi, “Observation of Bimolecular Carrier Recombination Dynamics in Close-Packed Films of Colloidal CdSe Nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 12585–12588 (2003). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/jp034849o>. IV.2.2
- [187] R. H. Bube, *Photoconductivity of solids* (Wiley, 1960). Google-Books-ID : dZg8AAAAIAAJ. IV.2.2
- [188] A. H. Nethercot, “Prediction of Fermi Energies and Photoelectric Thresholds Based on Electronegativity Concepts,” *Physical Review Letters* **33**, 1088–1091 (1974). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.33.1088>. IV.3.1
- [189] G. Shen et P. Guyot-Sionnest, “HgS and HgS/CdS Colloidal Quantum Dots with Infrared Intraband Transitions and Emergence of a Surface Plasmon,” *The Journal of Physical Chemistry C* (2016). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04014>. IV.3.1

- [190] P. R. Brown, D. Kim, R. R. Lunt, N. Zhao, M. G. Bawendi, J. C. Grossman, et V. Bulović, “Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange,” *ACS Nano* (2014).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nm500897c>. IV.3.2
- [191] B. de Boer, A. Hadipour, M. M. Mandoc, T. van Woudenberg, et P. W. M. Blom, “Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers,” *Advanced Materials* **17**, 621–625 (2005). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200401216/abstract>.
IV.3.2
- [192] S. Yang, D. Prendergast, et J. B. Neaton, “Tuning Semiconductor Band Edge Energies for Solar Photocatalysis via Surface Ligand Passivation,” *Nano Letters* **12**, 383–388 (2012). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/nl203669k>. IV.3.3.a
- [193] E. Lhuillier, S. Keuleyan, P. Rekemeyer, et P. Guyot-Sionnest, “Thermal properties of mid-infrared colloidal quantum dot detectors,” *Journal of Applied Physics* **110**, 033110 (2011). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/110/3/10.1063/1.3619857>. IV.3.3.b
- [194] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, et J. S. Owen, “Ligand Exchange and the Stoichiometry of Metal Chalcogenide Nanocrystals : Spectroscopic Observation of Facile Metal-Carboxylate Displacement and Binding,” *Journal of the American Chemical Society* **135**, 18536–18548 (2013).
URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja4086758>. IV.3.3.b
- [195] H. H. Arefi et G. Fagas, “Chemical Trends in the Work Function of Modified Si(111) Surfaces : A DFT Study,” *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 14346–14354 (2014). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/jp502464r>. IV.3.3.b
- [196] J. Jang, K. Cho, S. H. Lee, et S. Kim, “Transparent and flexible thin-film transistors with channel layers composed of sintered HgTe nanocrystals,” *Nanotechnology* **19**, 015204 (2008).
URL : <http://stacks.iop.org/0957-4484/19/i=1/a=015204>. IV.4.2
- [197] D.-W. Kim, J. Jang, H. Kim, K. Cho, et S. Kim, “Electrical characteristics of HgTe nanocrystal-based thin film transistors fabricated on flexible plastic substrates,” *Thin Solid Films* **516**, 7715–7719 (2008). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008003568>.
IV.4.2
- [198] N. Yazdani, D. Bozyigit, O. Yarema, M. Yarema, et V. Wood, “Hole Mobility in Nanocrystal Solids as a Function of Constituent Nanocrystal Size,” *The Journal of Physical Chemistry Letters* p. 3522–3527 (2014).
URL : <http://dx.doi.org/10.1021/jz5015086>. IV.5.2
- [199] G. R. Savich, J. R. Pedrazzani, D. E. Sidor, et G. W. Wicks, “Benefits and limitations of unipolar barriers in infrared photodetectors,” *Infrared Physics & Technology* **59**, 152–155 (2013). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350449512001466>.
IV.5.2.b

Sujet : Opto-électronique de boîtes et puits quantiques colloïdaux - Application au photo-transport

Résumé : Les nanocristaux colloïdaux semi-conducteurs sont des matériaux synthétisés en suspension et dont les propriétés optiques sont ajustables par leur taille. Une fois sous forme de film, il est possible d'effectuer du transport de charges et ainsi obtenir des dispositifs opto-électroniques. Nous avons choisi deux types de nanocristaux présentant des propriétés optiques originales, mais dont le transport est mal connu.

Nous l'étudions d'abord dans des films de nanocristaux bidimensionnels, les nanoplaquettes de CdSe, qui sont une réalisation colloïdale de puits quantiques. Nous montrons qu'il est possible d'accroître le gain de photoconduction en passivant les pièges électroniques afin d'augmenter le temps de vie des porteurs photogénérés. Nous tirons également parti de l'extension latérale de ces objets en les déposant sur des électrodes nanométriques de la taille des particules. Cela permet de s'affranchir du transport par sauts tunnel tout en surmontant l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou photogénérés. De manière alternative, nous utilisons un canal de graphène comme couche de transport. Combiné aux propriétés optiques bien définies des nanoplaquettes, nous associons ainsi le meilleur des deux mondes.

Enfin, nous étudions le transport dans des films de nanocristaux de HgSe. Ces objets étant naturellement dopés après synthèse, ils présentent une transition intrabande dans l'infrarouge moyen. Nous montrons que le dopage peut s'expliquer par la réduction des nanocristaux par l'eau, et qu'il est contrôlable en jouant sur les dipôles de surface induits par les ligands. Cela nous permet finalement d'élaborer un photodétecteur sur un substrat flexible.

Mots clés : Transport, Photodétection, Nanocristaux, 2D, Hybrides, Dopage, Infrarouge

Subject : Colloidal quantum wells and dots optoelectronics - Photo-transport application

Abstract: Colloidal semiconducting nanocrystals are solution-grown inorganic particles whose optical properties are size-dependent. By depositing a film of these objects, charge transport become possible and one can obtain optoelectronic devices. We have chosen two types of nanocrystals with original optical properties, but whose transport is poorly understood and requires studying.

First, we study it in films of two-dimensional materials, the CdSe nanoplatelets. These are colloidal realization of quantum wells. We show that it is possible to amplify the photoconductive gain by passivating electronic traps, thus increasing the photogenerated carriers lifetime. We also take advantage of the lateral extension of these objects by depositing them on nanoscale electrodes of the size of the particles. This eliminates the hopping transport while overcoming the coulombic interaction between the photogenerated electron and hole. Alternatively, we use a graphene channel as a transport layer. Together with the well defined optical properties of nanoplatelets, we associate the best of both materials.

Finally, we study the transport in films of HgSe nanocrystals. Being naturally doped after synthesis, these objects exhibit an intraband transition in the mid-infrared range. We show that the doping can be explained by the water reduction of nanocrystals, and is controllable by varying the ligands-induced surface dipoles. This allows us eventually to develop a photodetector on a flexible substrate.

Keywords : Transport, Photodetection, Nanocrystals, 2D, Hybrids, Doping, Infrared