HAL
open science

Encapsulation de nanocristaux II-VI dans une matrice semiconductrice de pérovskite hybride d'halogénure de plomb en vue de la création d'un dispositif de contrôle du clignotement

Justine Baronnier

To cite this version:

Justine Baronnier. Encapsulation de nanocristaux II-VI dans une matrice semiconductrice de pérovskite hybride d'halogénure de plomb en vue de la création d'un dispositif de contrôle du clignotement. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1297 . tel-02502338

HAL Id: tel-02502338

https://theses.hal.science/tel-02502338v1

Submitted on 9 Mar 2020

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

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

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON :
Opérée au sein de :
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° ED 52
Physique et Astrophysique de Lyon (PHAST)

Soutenue publiquement le 28/11/2019, par :
Justine Baronnier

Encapsulation de nanocristaux II-VI dans une matrice semiconductrice de pérovskite hybride d'halogénure de plomb en vue de la création d'un dispositif de contrôle du clignotement

---

Devant le jury composé de :

Emmanuel Cottancin Professeur des Universités, Institut Lumière Matière	**Examinateur**
Agnès Maître Professeur des Universités, Institut des NanoSciences de Paris	**Rapporteure**
Peter Reiss Chercheur CEA, Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble	**Rapporteur**
Emmanuelle Deleporte Professeur des Universités, Laboratoire Aimé Cotton	**Examinatrice**
Hai son Nguyen Maître de conférence, Institut des Nanotechnologies de Lyon	**Examinateur**
Florian Kulzer Professeur des Universités, Institut Lumière Matière	**Directeur de thèse**
Julien Houel Maître de conférence, Institut Lumière Matière	**Co-directeur**
Benoit Mahler Chargé de recherches, Institut Lumière Matière	**Co-directeur**

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury pour avoir pris le temps d'évaluer mon travail. Merci à mes deux rapporteurs Agnès Maitre et Peter Reiss d'avoir évalué mon manuscrit, ainsi que pour leur rapport très élogieux. Merci également à Emmanuelle Deleporte pour avoir rédigé un rapport sur mon travail de thèse : merci beaucoup pour ce retour qui fut très apprécié par mes directeurs de thèse et moi même. Un grand merci également à Hai Son Nguyen et Emmanuel Cottancin d'avoir fait partie de mon jury de thèse et de vous être intéressés de près à mon travail. Je voudrais également tous vous remercier pour la discussion à la suite de ma soutenance qui j'espère a été toute aussi enrichissante pour vous que pour moi.

Je voulais également remercier l'ED PHAST et ceux qui la compose notamment Dany Davesne et Sylvie Flores pour leur suivi et leur aide.

Je remercie l'ILM et sa direction pour m'avoir permis de faire ma thèse au sein de l'institut mais également pour leur soutien et la liberté qu'ils nous ont donnée pour mettre en œuvre des projets au sein de l'ILM comme l'association doctorants que nous avons crée avec la Teamdoc'.

Je souhaiterais ensuite remercier mes trois directeurs de thèse qui ont su chacun à leur manière tirer le meilleur de moi même, merci pour votre bienveillance, votre aide et votre soutien. Un trio complémentaire qui nous a permis d'accomplir de belles réussites durant ma thèse. Je remercierais tout d'abord Florian Kulzer pour son aide et sa patience pour m'expliquer et mettre en œuvre les programmes nécessaires pour traiter mes données, ce qui nous a permis de tirer le meilleur de mes expériences. Merci également à Julien Houel pour son aide en optique et son savoir qu'il a su me transmettre avec passion et enthousiasme. Toutefois je ne serais que lui recommander d'éteindre les lasers maintenant que je suis partie. Il faut penser aux Dauphins. Et enfin un grand merci à Benoit Mahler de m'avoir toujours soutenu notamment durant ces longues heures de synthèse ou ce nombre incalculable de tests en boite à gant même très tard le soir. Merci aussi pour les expériences du vendredi, pour ton enthousiasme et ta bonne humeur au quotidien qui ont rendu ces trois années plus qu'intéressantes et m'ont donné l'envie de rester en salle de manip.

Je remercie également l'ensemble des membres de l'ILM que j'ai pu côtoyer et l'ensemble des services techniques : le service administratif, les électroniciens et les informaticiens pour leur aide et leur gentillesse. Merci également à Nicholas Blanchard pour son expertise sur les imageries TEM et MEB et à Agnès Piednoir pour les dépôts et l'AFM. Un merci tout particulier au service mécanique du 5eme étage de Kaslter, merci d'avoir été mon refuge pour parler de tout mais surtout pas de science ou de choses sérieuses. Un grand Merci à Yann Guillin pour avoir pris le temps de corriger une partie de mon manuscrit et pour toutes les discussions.

Un merci particulier à toute l'équipe Luminescence et à son Chef d'équipe Christophe Dujardin pour leur aide, leur partage et leur bonne humeur.

Merci aux sportifs du midi que j'ai abandonné la dernière année.

Passons maintenant à mes collègues doctorants. Je voulais remercier tous ceux qui ont participé aux événements de la Teamdoc', ce fut de belles rencontres. Merci à l'équipe du midi : à Gael et Hugues pour leurs débats à n'en plus finir, à Mehdi et Clémentine de nous avoir permis d'avoir d'autres discussions en marge de leurs débats. Merci à mes co-bureaux : Quentin, Isabelle, Amira, Darjan, Zhu et Arsène qui chacun à leur manière ont amené un plus durant ces trois ans de thèse. Un merci tout particulier à Mathilde : mon coup de cœur. Un personne qui grâce à sa personnalité peu rendre une journée meilleur. Merci pour ton soutien et ton aide. Et enfin merci à toi Gaëtan mon binôme durant ces trois ans. Merci d'avoir supporté mes

humeurs et de m'avoir reboosté quand il fallait et d'avoir été là pour des bons moments de rigolade même si avec toi et Yann je n'ai jamais les bonnes références. A bientôt la soirée OSS117. Un grand merci à vous tous pour ces bons moments durant nos soutenances respectives et ces beaux cadeaux.

Enfin, je finirais en parlant de ceux qui n'ont pas forcément été là aux bureaux mais qui m'accompagne depuis toujours ou depuis très longtemps dans tous mes projets. Je voulais d'abord remercier mes amis, ma famille et belle famille pour avoir toujours pris le temps de me demander ce que je faisais et de s'intéresser à ma thèse même si je sais que la plus part du temps vous n'avais rien compris. Merci d'avoir été tous là le jour de ma soutenance et d'avoir fait de ce jour plus que la finalité de huit ans d'études. Merci à mon papa, ma maman, à mon frère et ma sœur de toujours croire en moi, de m'avoir soutenu et de me porter toujours plus loin. Merci pour cette fierté que j'ai vu dans vos regards le jour de la soutenance. Merci. Pour finir le plus grand des merci à mon homme pour m'avoir attendu tous ces soirs même très tard avec un bon repas, merci d'avoir relu l'ensemble de mon manuscrit, de m'avoir soutenue, de remplir ma vie de toujours plus de défis et d'avoir fait de moi ta femme. Merci mon mari.

Ce fut un beau travail d'équipe. Merci à tous !!

Table des matières

1 Introduction **1**

2 Nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux **4**
2.1 Propriétés électroniques des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux 4
2.1.1 Semi-conducteurs massifs 4
2.1.2 Passage à la taille nanométrique 8
2.2 Synthèse colloïdale 12
2.2.1 Mécanisme de formation : nucléation et croissance 12
2.2.2 Principe de la synthèse 14
2.2.3 Rôle de la surface 15
2.2.4 Hétérostructures 18
2.3 Propriétés optiques des nanocristaux 19
2.3.1 Propriétés d'ensembles 19
2.3.2 Propriétés des BQs uniques 22
2.4 Phénomène de clignotement 25
2.4.1 Description et mécanismes 26
2.4.2 Création d'hétérostructure pour le contrôle du clignotement 31

3 Les pérovskites comme constituants de la matrice **33**
3.1 La structure cristalline pérovskite 34
3.2 Pérovskite hybride d'halogénure de plomb 36
3.2.1 Structure 36
3.2.2 Structure électronique 37
3.2.3 Propriétés opto-électroniques 38
3.2.4 Synthèse des films minces 41
3.2.5 Stabilité 42
3.3 Le composite : boite quantique semi-conductrice dans une matrice de pérovskite 43

4 Dispositifs expérimentaux **46**
4.1 Microscope en champ large 46
4.1.1 Description du microscope 47
4.1.2 Description du chemin optique 48
4.1.3 Choix des sources et des détecteurs 48
4.1.4 Choix des optiques et des fibres 49
4.1.5 Platines de translation 51
4.1.6 Performances du microscope 51
4.2 Spectro-fluoromètre commercial (FS5) 53
4.3 Microscope confocal 54
4.3.1 Principe de la microscopie confocale 55

4.3.2 Description du microscope 55
4.3.3 Performance du microscope 57
4.3.4 Intérêt de l'ajout de nouvelles sources d'excitation 57
4.3.5 Calibration des nouvelles sources d'excitation 58

5 Création de nanocristaux résistants pour l'encapsulation 61
5.1 Synthèse des BQS 62
5.1.1 Abréviations utilisées 62
5.1.2 Synthèse des précurseurs 62
5.1.3 Protocole de synthèse type 62
5.2 Propriétés des BQs synthétisées 64
5.2.1 Propriétés structurales et optiques d'ensemble 64
5.2.2 Mesure du temps de déclin de luminescence 67
5.2.3 Détermination de la section efficace d'absorption 70
5.2.4 Nature des ligands de surface 72
5.2.5 Stabilité des BQs 73
5.2.6 Reproductibilité des synthèses 73
5.3 Échange de ligands 75
5.3.1 Protocole d'échange 75
5.3.2 Caractéristiques des nanocristaux après l'échange de ligands 77

6 Film mince de MAPbBr3 84
6.1 Approche pérovskite lamellaire 84
6.1.1 Principe de la synthèse 84
6.1.2 Protocole adopté 85
6.1.3 Propriétés d'ensemble 86
6.2 Approche monolithique 88
6.2.1 Synthèse type 88
6.2.2 Création d'un film mince de pérovskite : méthode sans injection de chlorobenzène 88
6.2.3 Création d'un film mince de pérovskite : méthode avec injection de chlorobenzène 91

7 Film de MAPbBr3 dopé aux nanocristaux II-VI 101
7.1 Approche par précipitation 102
7.1.1 Principe 102
7.1.2 Protocole et résultats 102
7.2 Approche multi-couches 105
7.2.1 Principe 105
7.2.2 Protocole et résultats 106
7.3 Approche monolithique 111
7.3.1 Principe et protocole 111
7.3.2 Propriétés structurales 114
7.3.3 Propriétés optiques d'ensemble 117

7.3.4 Preuves d'une encapsulation efficace des nanocristaux dans la matrice de pérovskite . . . 122
7.4 Couplage entre la pérovskite et les BQs . . . 131

8 Étude du clignotement des BQs en matrice de pérovskite 135
8.1 Étude du clignotement . . . 135
8.1.1 Les BQs avec les ligands organiques . . . 135
8.1.2 Les BQs avec les ligands inorganiques . . . 138
8.1.3 Comparaison des statistiques de clignotement selon le type de ligands qui entourent les BQs . . . 140
8.1.4 Les BQs après incorporation . . . 141
8.2 Dispositif de contrôle du clignotement de luminescence des BQs . . . 147
8.2.1 Passage sur ITO . . . 147
8.2.2 Création du dispositif . . . 148

9 Conclusions et perspectives 153

A Annexe 157
A.1 Liste des produits chimiques utilisés . . . 157
A.2 Synthèse avec croissance des coeurs . . . 158
A.2.1 Synthèse des précurseurs . . . 158
A.2.2 Protocole de synthèse . . . 158
A.3 Calibration des sources et alignement du microscope confocal . . . 159
A.3.1 Calibration des sources . . . 159
A.3.2 Protocole d'alignement . . . 160
A.4 Programme d'ajustement des courbes de déclin de luminescence et des histogrammes de coïncidence : Maximum-Likelihood Analysis . . . 161
A.4.1 Identification de l'accord entre les données et le modèle : fonction de vraisemblance ("Likelihood") et déviance poissonienne . . . 161
A.4.2 Modèle pour les données de comptage de photons . . . 163
A.4.3 Incertitude des paramètres d'ajustement : méthode du Bootstrap . . . 165
A.4.4 Comparaison quantitative des modèles : Test du rapport de vraisemblances ("Likelihood-Ratio") . . . 166
A.5 Analyse des traces d'intensité . . . 166

Bibliographie 169

Chapitre 1

Introduction

Le XXIe siècle est annoncé comme un tournant majeur en matière de technologie et de communication grâce au développement de la photonique. Ce terme général, désigne le passage à de nouvelles technologies basées sur les propriétés quantiques des photons. Le photon se déplace à la vitesse de la lumière et possède des états quantiques propres, ce qui permettrait le développement de systèmes de stockage de données importants, de capacités de calculs supérieures aux ordinateurs actuels [1], de méthodes de communication plus sûres et plus rapides [2–4]. Pour cela, il faut développer de nouvelles sources de photons uniques ayant une émission rapide, robuste, spectralement fine et à la demande. Il semble évident que la source d'informations doit être robuste et à la demande pour pouvoir être maitrisée et durer dans le temps. La rapidité de la source, en particulier, module le débit d'informations que l'on pourra échanger ou utiliser. La largeur spectrale va être une caractéristique avec une importance relative selon l'application envisagée. En effet, pour la cryptographie, la longueur d'onde de la source détermine le canal de transport, alors que sa largeur va jouer un rôle sur la qualité du message propagé ainsi que sur les performances de détections [4]. Le contrôle de la largeur spectrale prend tout son sens lorsqu'il s'agit de développer un système de communication basé sur l'intrication de photons. De nombreux groupes de recherche dans le monde s'appliquent donc à trouver la source de photons uniques la plus compétitive. Les premiers tests de cryptographie quantique réalisés ont été obtenus grâce à une source laser impulsionnelle atténuée [5]. Il a été montré que l'utilisation de vraies sources de photons uniques permettrait de bien meilleures performances [4]. Le piégeage magnétique d'atomes ou d'ions [6,7], les boites quantiques d'InGaAs déposées par épitaxie [8,9], et les centres colorés NV du diamant [10,11], représentent à ce jour l'état de l'art des techniques permettant d'obtenir des sources de photons uniques. Cependant ces systèmes restent difficiles à mettre en œuvre et ont un certain coût. Les boîtes quantiques colloïdales (BQs) seraient une alternative prometteuse pour obtenir une source de photons uniques moins couteuse avec de hauts rendements quantiques et une bonne photo-stabilité à température ambiante. Les boîtes quantiques colloïdales sont des nanocristaux semi-conducteurs en suspension dans une solution. Elles ont été fortement étudiées depuis leurs premières synthèses contrôlées en 1993 [12] permettant de nos jours d'obtenir des nanocristaux de tailles, de compositions et de formes diverses avec des synthèses présentant une distribution de taille fine et contrôlée. De plus, ce type de nanocristaux présente une synthèse moins contraignante que ses concurrents et peu couteuse. Les BQs sont également stables en solution, ce qui facilite leur intégration dans des dispositifs solides ou liquides. Le passage à la taille nanométrique entraine la discrétisation des niveaux d'énergie dans ce système, on les surnomme couramment « atomes artificiels ». Cette discrétisation amène de nouvelles propriétés à ces structures comme une longueur d'onde d'émission ajustable selon la taille du nano-objet, une large gamme d'absorption et une émission de photons uniques avec des temps de déclin de luminescence caractéristique autour d'une

vingtaine de nanosecondes. Ce temps de décroissance fluctue selon la structure de la BQs et le degré de confinement. L'ensemble des propriétés des BQs en font de bons candidats pour des applications nécessitant des sources de photons uniques. Cependant, l'une des caractéristiques essentielles pour l'application en tant que source de photon unique n'est pas validée par ces nano-structures. En effet, l'émission des BQs n'est pas contrôlée car elles présentent une luminescence intermittente dans le temps, appelée aussi clignotement («blinking»). Une source de photon unique à base de BQs ne sera donc pas à la demande. Nous souhaitons donc développer un dispositif permettant de contrôler efficacement ce phénomène de clignotement et par la même occasion l'environnement électrostatique d'une BQ unique pour des applications basse température.

Cette luminescence intermittente est caractérisée par une succession d'états allumés (les états ON) et d'états éteints (les états OFF) [13, 14]. La communauté scientifique s'accorde à attribuer ce clignotement à une variation de l'état de charge à l'intérieur du nanocristal. Il est couramment admis que l'état OFF du nanocristal correspond à un état chargé alors que l'état ON à un état neutre de la BQ. Plusieurs études ont déjà été mené afin de contrôler ou de supprimer ce phénomène de clignotement. En particulier, les études faites en 2011 par C. Galland et al. [14] qui ont développé une méthode pour supprimer partiellement le clignotement grâce à un champ électrique appliqué aux BQs en solution. Malheureusement, cette solution n'est pas compatible avec les expériences basses températures, où les applications d'information quantiques se développent. Mais également, les recherches faites par B. Mahler et al. [15], qui souhaitaient supprimer le clignotement de luminescence par modification de la structure de la BQ elle même. Pour cela, ils ont créé un système avec un cœur de CdSe et une coque épaisse de CdS. Ce système a permis de s'affranchir partiellement du clignotement, mais a pour conséquence une augmentation de l'émission du bi-exciton (émission de deux photons à la fois). Nous avons donc une source qui présente un faible rendement pour l'émission de photons uniques. Notre objectif à long terme est de développer un dispositif dynamique de contrôle du clignotement permettant d'être à l'état solide et de conserver l'émission de photon unique. Pour cela, nous suivrons optiquement l'émission de la BQ et nous appliquerons une boucle de rétro-contrôle qui par l'application d'un champ électrique permettra d'extraire les charges en excès présentes dans le nanocristal. En plus de créer un dispositif de contrôle du clignotement, nous obtiendrons une source à la demande de photons uniques en contrôlant l'état de charge à l'intérieur du nanocristal.

Dans cette vision à long terme, ma thèse s'est inscrite dans une démarche orientée matériaux afin de développer le dispositif solide nécessaire pour cette application. Pour cela, il nous faut encapsuler les nanocristaux dans une matrice solide semi-conductrice cristalline. En effet, si l'on veut extraire les charges en excès et les envoyer dans la matrice, il faut des matériaux avec des niveaux d'énergie proches pour la bande de conduction et la bande de valence. Nous avons choisi comme matrice la pérovskite hybride d'halogénure de plomb. D'autre part, ce type de pérovskite présente une mobilité des charges de 5 à $10\,\mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$ pour les électrons et entre 1 et $5\,\mathrm{cm}^2.\mathrm{V}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$ pour les trous [16, 17], ce qui est supérieur aux semi-conducteurs organiques et donc permettra une évacuation efficace de la charge extraite dans la matrice. Par conséquent, une telle matrice à base de pérovskite d'halogénure de plomb est un candidat adéquat pour notre application. En ce qui concerne les BQs à intégrer, nous nous sommes plus spécifiquement intéressés aux nanocristaux à base de cadmium avec des longueurs d'onde d'émission qui balayent tout le domaine du visible. Avec ce type de BQs, la création d'hété-

rostructures, comme par exemple des systèmes cœur/coque, est étudiée depuis de nombreuses années et est maitrisée. Nous avons donc pu opter pour des nanocristaux avec un coeur de CdSe et une coque à gradient d'alliage permettant d'obtenir des nanocristaux résistants avec un haut rendement quantique (supérieur à 70 % à température ambiante).

Peu d'études ont été réalisées sur l'encapsulation de nanocristaux dans une matrice elle même semi-conductrice et cristalline, et d'autant plus dans une matrice de pérovskite. On peut référencer les deux études menées par Sargent et al. [18, 19] qui constituent l'état de l'art de ce domaine. D'une part, ces auteurs ont montré qu'il était possible d'incorporer des nanocristaux de PbS dans une matrice de pérovskite de iodure de plomb [18]. Ils ont observé une croissance épitaxiale de la pérovskite sur les BQs ainsi qu'un transfert de charge efficace (80 % pour une concentration de BQs de 28 %) de la pérovskite vers les BQs. On peut également citer une autre de leurs recherches [19] sur la création d'une coque de pérovskite autour de nanocristaux de PbS permettant d'obtenir des cellules solaires avec un rendement de 8.95 %. Le choix de nanocristaux de PbS permet l'utilisation de ces structures pour des applications opto-électroniques dans le domaine du proche infrarouge. Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur l'incorporation de nanocristaux à base de cadmium émettant dans le visible dans une matrice de pérovskite.

Ce manuscrit se compose de sept chapitres. Dans les deux premières parties, nous vous donnerons les bases théoriques sur les matériaux qui vont composer notre système de contrôle du clignotement. Nous vous présenterons d'abord les conceptions théoriques ainsi que les propriétés optiques et structurales des nanocristaux de type II-VI. Nous apporterons ensuite les mêmes descriptions en ce qui concerne les pérovskites hybride d'halogénure de plomb. Chacun de ces chapitres se conclura par une mise en relation des propriétés du matériau pour une future application de contrôle du clignotement. On mettra également en avant l'intérêt de l'utilisation de ces matériaux pour cette application et l'on donnera plus de détails sur le concept même de notre dispositif de contrôle. Dans un troisième chapitre, nous vous présenterons les outils principaux de caractérisation utilisés, permettant de réaliser des études d'ensemble de notre composite ou des mesures plus localisées. Dans les quatre chapitres suivants, nous discuterons des résultats obtenus durant cette thèse. Dans le chapitre 5, nous vous exposerons la démarche expérimentale qui nous a permis d'obtenir des nanocristaux résistants à l'encapsulation entourés de ligands inorganiques. Dans le chapitre suivant, nous détaillerons les deux voies explorées ainsi que les différents résultats obtenus pour la création d'un film mince de pérovskite hybride de bromure de plomb. Dans le chapitre 7, nous vous présenterons les approches testées dans le but de créer un composite BQs dans la matrice de pérovskite. Certaines approches ne nous ont pas donné des résultats concluant. Cependant, elles nous ont permis de mieux comprendre les propriétés des matériaux utilisés mais également de soulever des barrières en vue d'une encapsulation efficace des BQs. Encapsulation qui a été possible et qui donne de très bon résultats pour la dernière approche dite monolithique. Enfin dans le dernier chapitre, nous vous montrerons les premières mesures de statistiques de clignotement réalisées sur des BQs au sein d'une matrice de pérovskite. Nous les comparerons aux mesures faites sur des BQs sans la matrice aux différentes étapes de création de notre composite. Nous présenterons également les résultats préliminaires obtenus pour la création de notre dispositif de contrôle, et plus précisément sur les tests de fabrication des électrodes.

Chapitre 2

Nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux

De nombreuses avancées ont été possibles dans la conception de nano-objets grâce au développement des synthèses par voie chimique. On peut maintenant grâce à cette méthode créer des nano-objets de tailles et de formes très diverses avec des types de confinements différents : nanoplaquettes (1D), nano-bâtonnets (2D) ou boites quantiques (3D). Ces structures sont aujourd'hui utilisées dans de nombreuses applications comme les biomarqueurs [20–23], les LED [24, 25], ou pour les cellules solaires [26, 27], par exemple, mais aussi comme source de photons uniques [28, 29]. Cependant, des problèmes persistent dans la compréhension et le contrôle des propriétés de ces nano-objets, notamment pour la dernière application. Dans cette partie du manuscrit, nous poserons donc les bases nécessaires à la compréhension et à la discussion sur la problématique de cette thèse. Pour cela dans un premier temps, nous discuterons des propriétés optiques et électroniques des boites quantiques mais aussi des principes régissant la synthèse de ce type de structure. Nous finirons par une explication détaillée du phénomène de clignotement que nous conclurons par une description du dispositif de rétro-contrôle que nous envisageons.

2.1 Propriétés électroniques des nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux

2.1.1 Semi-conducteurs massifs

Notre étude porte sur des nano-structures fluorescentes appelées généralement boites quantiques (BQs). Ce sont des nanocristaux semi-conducteurs de quelques nanomètres de diamètre. Pour pouvoir comprendre les propriétés de ces BQs, il nous faut d'abord clarifier le concept de matériau semi-conducteur.

2.1.1.1 Structure de bande du semi-conducteur massif

On différencie généralement trois types de matériaux selon leur conductivité σ à température ambiante (ou leur résistivité ρ avec $\sigma = 1/\rho$) : les isolants avec un $\rho < 1$, les conducteurs avec un $\rho > 10^8$ et les semi-conducteurs qui ont une résistivité comprise dans cet intervalle. Leurs propriétés de conductivité vont dépendre du nombre d'électrons libres en leur sein, ce qui est lié à la structure électronique de ces différents matériaux.

Cette structure électronique, dans un matériau massif, est composé de bandes d'énergie qui peuvent être vides ou occupées par des électrons. Dans une vision atomistique, l'hybridation des orbitales atomiques créent des orbitales moléculaires occupées par des électrons (orbitale liante) ou vides (orbitale anti-liante). Par extension, dans un matériau massif, on aura existence

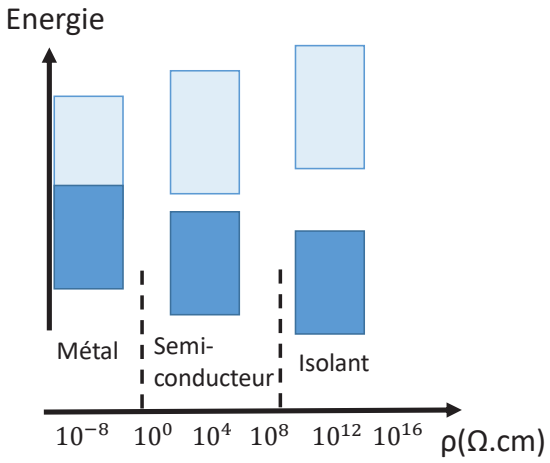


Figure 2.1 – Schéma de bandes pour un métal, un semi-conducteur et un isolant avec en abscisse ρ la résistivité spécifique du matériau permettant de discriminer leur appartenance à un groupe.

de bandes occupées par des électrons et de bandes vides. Dans certains types de matériaux, il y aura apparition d'une bande d'énergie interdite aux électrons (band gap), entre les bandes vides et occupées. C'est la valeur de cette bande interdite, qui permet de catégoriser les différents matériaux dans ces trois classes (figure 2.1) :

— Pour les conducteurs (métaux), il y a recouvrement entre les deux bandes d'où la présence d'électrons libres induisant une conductivité élevée σ ou une faible résistivité ρ.

— Les isolants ont une grande largeur de bande interdite qui rend difficile les transitions inter-bandes. Il n'y a donc pas d'électrons libres pouvant participer à la conduction.

— Les semi-conducteurs possèdent une largeur de bande interdite non nulle mais permettant avec une énergie de seulement quelques eV de promouvoir un électron de la bande de valence (bande occupée) vers la bande de conduction (bande vide) et donc de générer des électrons libres.

Au sein de la famille des semi-conducteurs, on distingue enfin les semi-conducteurs à gap direct et les semi-conducteurs à gap indirect. La transition d'un électron du maximum de la bande de valence au minimum de la bande de conduction se fait sans changement de moment dans un semi-conducteur à gap direct alors qu'elle implique un changement de moment (et donc l'intervention d'un phonon)dans un semi-conducteur à gap indirect. Le transfert d'un électron vers la bande de conduction pour un semi-conducteur à gap direct sera facilité et accessible grâce à une simple photo-excitation dont l'énergie est au minimum égale à la valeur du gap. A la vue des définitions précédentes, le processus de désexcitation, permettant de revenir à l'état fondamentale, engendre une émission s'étendant dans tout le domaine du visible de 300 nm jusqu'à l'infrarouge selon le type de semi-conducteur.

La largeur de bande interdite pour le massif dépend du matériau. Pour les semi-conducteurs, on distingue plusieurs groupes : groupe IV (C,Si,Ge), III-V (InP, GaAs..), II-VI (CdS, ZnS..), I-VII (CuCl), IV-VI (PbSe, SnTe..), II-V (Cd_3As_2) et d'autres types d'alliages avec ces éléments. Pour la suite de notre étude, nous utiliserons et décrirons les semi-conducteurs à base

de chalcogènes et plus précisément le groupe II-VI. Afin d'imager cette partie nous prendrons comme exemple le composé CdSe qui est le cœur des nanocristaux que nous avons synthétisés et étudiés pendant cette thèse.

Nous allons dans la suite de ce chapitre, nous intéresser à décrire plus précisément la structure de bande des semi-conducteurs nanométriques.

2.1.1.2 Exemple du composé CdSe

Le composé CdSe est un semi-conducteur à gap direct. Il est possible de calculer sa structure de bande exacte, le détail de ces calculs est décrit dans plusieurs revues [30–33] et ne sera pas explicité ici. Nous nous intéressons aux propriétés optiques au bord de la bande interdite, nous allons utiliser des modèles simplifiés applicables au bord de celle-ci (figure 2.2).

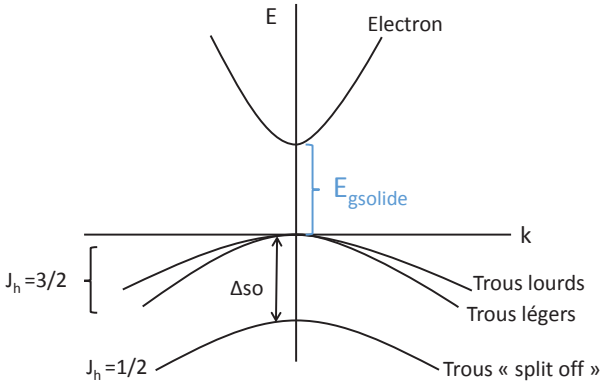


Figure 2.2 – Schéma simplifié de la structure de bande de CdSe en zinc-blende à proximité de la bande interdite

.

Cette structure est composée de deux atomes : le cadmium de configuration [Kr] $4d^{10}5s^2$ et le sélénium de configuration [Ar] $3d^{10}4s^24p^4$. La bande de valence de CdSe est majoritairement constituée des orbitales p du sélénium et la bande de conduction des orbitales s du cadmium. La bande de valence est dégénérée six fois alors que la bande de conduction est dégénérée deux fois. Une bonne approximation de la bande de conduction est une parabole. En revanche, pour la bande de valence, la configuration est plus complexe. En effet, la dégénérescence de la bande de valence est partiellement levée dû à une importante interaction spin-orbite dans le sélénium [34]. Ce couplage vient de l'interaction du moment du spin du trou s_h (ou s_t) avec son moment orbital l_h (ou l_t). Si l'on somme ces deux contributions avec l_h=1 et s_h=±1/2, on obtient un nouveau nombre quantique le moment angulaire J_h qui peut prendre deux valeurs 1/2 et 3/2. Ces deux nombres quantiques correspondent aux deux bandes séparées de Δso en k=0 (avec Δso=420 meV pour CdSe [35]), comme présenté dans la figure 2.2. La bande de moment angulaire J_h de 3/2 est dégénérée quatre fois. La dégénérescence de cette bande est partiellement levée par la projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin, d'où la présence de deux bandes dites de trous lourds et de trous légers. La bande de trous lourds présente une courbure moins importante et une projection sur l'axe cristallin de ±3/2 . La bande de trous légers a une projection sur l'axe cristallin de ±1/2 et présente une courbure

plus importante. La bande de moment angulaire J_h de 1/2 est dégénérée deux fois et est dite de *split-off*.

CdSe est un composé inorganique et cristallin que l'on trouve sous deux formes cristallines wurtzite (hexagonale compacte) et zinc-blende (cubique face centré). La structure de bande illustrée figure 2.2 correspond à la phase zinc-blende. Pour la phase wurtzite, la bande de trous légers sera décalée en énergie grâce à un terme de champ cristallin de l'ordre de 25 meV. Le matériau CdSe présente donc des énergies de bande interdite différentes 1.75 eV pour la phase wurtzite et 1.66 eV pour la phase zinc-blende. La structure de bande de ces différentes phases a été modélisée plus précisément dans les articles [36–38].

2.1.1.3 Définition de l'exciton

Lorsque l'on va exciter ce type de structure par l'absorption d'un photon, un des électrons de la bande de valence va être promu dans la bande de conduction laissant une place vacante qu'on assimilera à une pseudo-particule nommée trou. On crée donc une paire électron-trou qui forme un état lié par l'interaction coulombienne, nommé exciton. L'un des effets visibles est l'augmentation de la section efficace d'absorption en bord de la bande interdite. L'énergie de l'exciton est légèrement inférieure à celle du band gap.

L'exciton peut se modéliser comme l'atome d'hydrogène (modèle de Bohr) composé de deux entités, un électron de masse [1] m_{e}^* et de charge $(-q)$ et un trou de masse m_{t}^* et de charge $(+q)$. On définit pour cette entité une extension spatiale que l'on appelle rayon de Bohr :

$$a_{\mathrm{Bohr}}^* = \frac{\varepsilon\, m_{\mathrm{e}}\, a_0}{m_{\mathrm{exc}}^*} \tag{2.1}$$

avec $m_{\mathrm{exc}} = (1/m_{\mathrm{e}}^* + 1/m_{\mathrm{t}}^*)^{-1}$ la masse réduite de l'exciton, m_e la masse d'un électron, a_0 le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène et ε la constante diélectrique du matériau.

L'extension spatiale de l'exciton sera un facteur important. Par exemple, les différents régimes de confinement seront dépendants du rapport entre la taille de la structure et le rayon de Bohr de l'exciton comme nous les verrons dans la section 2.1.2.2.

L'excitation d'un semi-conducteur peut se faire de manière résonante avec une énergie égale à l'énergie de la bande interdite ou de manière non-résonante avec une énergie supérieure. Après l'excitation, deux voies de recombinaison sont possibles pour l'exciton.

— La recombinaison par voie radiative qui donnera l'émission d'un photon avec une énergie similaire à l'énergie de la bande interdite. Pour une excitation non-résonnante, l'électron et le trou vont d'abord relaxer en émettant des phonons optiques ou acoustiques jusqu'au niveau d'énergie le plus bas pour après se recombiner de manière radiative. L'ensemble des mécanismes s'appelle la photoluminescence.

— La recombinaison par la voie non-radiative qui se fera par l'intermédiaire des phonons entraînant l'échauffement du cristal ou bien par un processus multi-charges (plus que deux charges), l'effet Auger, qui sera explicité plus tard.

Le passage à la taille nanomètrique entraine des modifications dans la structure électronique des niveaux d'énergie. Nous allons présenter ces effets dans les paragraphes suivants.

1. m_{e}^* et m_{t}^* représentent les masses effectives attribuées à l'électron et le trou dans un cristal. L'approximation de la masse effective (AME) prend en compte l'influence du réseau cristallin sur l'électron et le trou. Leur masse sera donc différente de celle au repos et variera selon leur position dans la structure de bandes.

2.1.2 Passage à la taille nanométrique

Les nanocristaux semi-conducteurs ont été décrits pour la première fois par Ekimov et Onushenhol en 1981 [39]. Le passage à des dimensions nanométriques entraîne des effets quantiques de confinement. Pour un nanocristal, aussi appelé boite quantique, le confinement a lieu dans les trois directions de l'espace.

2.1.2.1 Confinement de l'électron et du trou

Dans le but de quantifier l'effet du confinement, nous allons dans cette partie vous présenter la résolution des niveaux d'énergie d'une particule confiné dans un cube de taille nanométrique. Cette modélisation simple nous permettra de montrer la dépendance en taille des propriétés des BQs et de schématiser brièvement leur structure électronique. On assimile cette structure à un puits quantique avec un potentiel de confinement infini dans les trois directions. En général pour résoudre ce système on traite le problème à une dimension puis on le généralise pour les trois directions. Pour cela, on résout donc l'équation de Schrödinger pour une particule de masse m dans un puits potentiel de taille a qui correspond à la taille du nanocristal. Le potentiel est égal à 0 quand $r < a$ et à l'infini pour $r > a$.

$$H\psi = E\psi \qquad \text{avec} \qquad H = \frac{-\hbar^2}{2m}\Delta^2 + V(r) \tag{2.2}$$

En appliquant les conditions aux limites, la solution générale à ce problème est :

$$\psi = \sqrt{2/a}\sin(n\pi x/a) \qquad \text{et} \qquad E_n = \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \tag{2.3}$$

avec n une nombre quantique entier positif.

Il y a donc une infinité dénombrable d'états propres dans le puits. De plus, l'énergie est maintenant quantifiée avec a la largeur du puits de potentiel donc dans notre cas la taille du nanocristal. On note qu'une boite quantique possède donc une énergie fondamentale inversement proportionnelle au carré de la taille du cristal. On pourra donc contrôler l'énergie de la transition excitonique en jouant sur la taille du nano-objet [40, 41].

Cependant ce modèle présente un cas très simplifié. Tout d'abord, les nanocristaux ne sont pas cubiques ni complètement sphériques, ce sont des structures facettés complexes. Il faudrait donc modifier le type de potentiel pour être le plus près de la forme du nanocristal. Nous avons également considéré une barrière de potentiel infinie où la fonction d'onde s'annule aux interfaces. Or cette barrière de potentiel n'est pas infinie et va varier selon la structure considérée et devra donc être ajustée. Il faudra également prendre en compte l'interaction coulombienne entre électron et le trou dont l'influence et le traitement dépend du régime de confinement (section 2.1.2.2). De plus, on utilisera l'approximation de la masse effective afin de rendre compte de l'influence de la courbe du niveau d'énergie parabolique. Malgré les raffinement apporté à ce modèle, cela nous permet d'avoir des données qualitatives mais pas quantitatives. En effet, les structures électroniques sont en réalité bien plus complexes que de simples paraboles. Des modèles plus complets permettent de calculer de manière plus exacte la nouvelle structure de bande du semi-conducteur CdSe à l'échelle macromètrique et

nanomètrique [42]. Le premier raffinement à apporter, est l'approximation des masses effectives multi-bandes appelé aussi modèle de Kane ou k.p à huit bandes [35, 43]. Cette théorie prend en compte l'influence des bandes les unes entre elles et les applique comme une perturbation lors de calcul de l'une d'elle. Les calculs ont été étendus pour prendre en compte de plus en plus de bandes afin de décrire l'ensemble de la zone de Brillouin [44, 45]. Cependant, plus on augmente le nombre de bandes plus le nombre de paramètres ajustables est important. L'une des solutions utilisée est d'introduire les paramètres de Luttinger afin de prendre en compte les niveaux non traités [46]. Cette approche est celle utilisé pour décrire le confinement du trou qui présente une structure à trois bandes. Ce traitement différentiel de l'électron et du trou met en évidence des écarts en énergie différent entre les intra-bandes de la bande de valence et la bande de conduction dans un nanocristal [47].

Nous souhaitons conclure ce paragraphe en donnant une vision simple mais illustratrice des effets de taille et de l'arrangement de la structure de bande de nos nanocristaux, comme présenté en la figure 2.3. Tout d'abord, les effets de confinement ainsi que la largeur de bande interdite vont dépendre de la taille du système considéré. De plus, le phénomène de confinement quantique entraîne une discrétisation des niveaux d'énergie. Cependant, on se retrouve avec une structure électronique entre celle de l'atome en niveaux discrets et celle du massif en bande d'énergie. En effet, dans la structure de bande, à basse énergie, hormis les niveaux de la structure fine de l'état fondamental qui seront présentés section 2.1.2.3, les niveaux sont bien discrétisés et donc séparés d'une énergie supérieure à l'énergie thermique kT. En revanche, pour les hautes énergies, les niveaux sont séparés d'une énergie approchant l'énergie de thermalisation. On assimile donc cette partie de la structure à un continuum d'énergie où les charges deviennent mobiles dans le nanocristal.

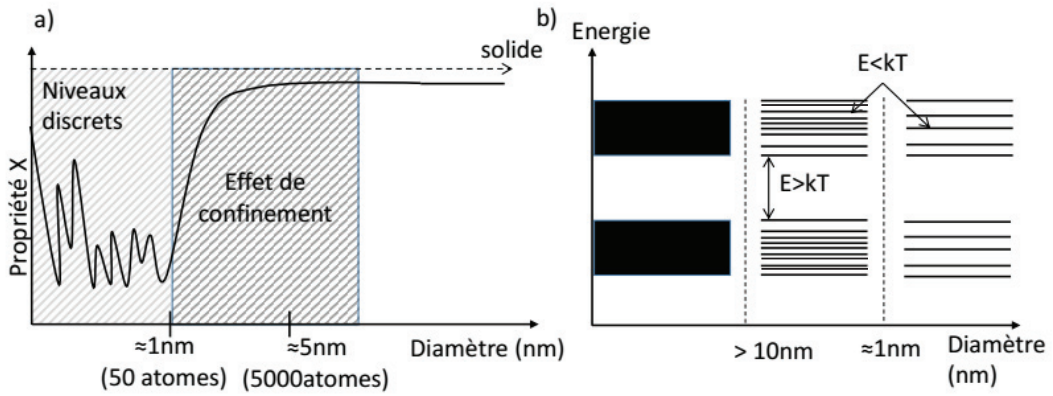


Figure 2.3 – a) Représentation schématique de l'influence de la taille d'une structure sur ses propriétés. b) Schéma de la structure de bande d'un matériau massif, d'un nanocristal et d'un atome isolé. Schémas inspirés du cours "agrégat et nano-objets" Master PAMCO Université de LYON 1 (2015).

2.1.2.2 Régime de confinement

Selon l'étendue spatiale de l'exciton formé au sein d'un nanocristal, le potentiel attractif de Coulomb va prendre une part plus au moins importante dans le calcul de l'énergie de l'exciton dans la BQ. On distingue par conséquent, plusieurs types de confinements selon la taille du rayon de Bohr de l'exciton (a^*_{Bohr}) et la taille du nanocristal (a rayon du nanocristal) [35]. Si on est dans le cas d'un régime de confinement fort, ce qui signifie que $a \ll a^*_{\text{Bohr}}$, l'interaction coulombienne sera peu importante en comparaison aux forces de confinement. On obtient une énergie de bande interdite [48, 49].

$$E_{\text{g}} = E_{(\text{g,solide})} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2a^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_t^*}\right) - \frac{1.8e^2}{4\pi a\epsilon\epsilon_0} \tag{2.4}$$

Avec $E_{\text{g,solide}}$ qui est le gap du matériau solide, le deuxième terme est le terme de confinement en $1/a^2$ qui prend en compte les masses effectives de l'électron (m_e^*) et du trou (m_t^*), et le troisième terme est le terme d'attraction coulombienne entre le trou et l'électron (dépendant de la permittivité diélectrique statique du matériau considéré $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$). Le terme de coulomb entraînera une légère diminution de la valeur du gap (moins de confinement).

Dans un régime de confinement faible, c'est-à-dire $a \gg a^*_{\text{Bohr}}$, l'interaction coulombienne contribue de manière significative et c'est le confinement qui sera traité comme une perturbation dans la méthode de résolution. On obtient donc pour expression de l'énergie l'équation suivante [50] :

$$E_{\text{g}} = E_{\text{gsolide}} - E_x + \frac{\hbar^2\pi^2}{2Ma^2} \tag{2.5}$$

avec $E_{\text{g,solide}}$ le gap du matériau solide , E_{x} l'énergie de liaison de l'exciton et $1/M = 1/m_e^* + 1/m_t^*$.

Dans notre cas, nous allons développer des hétérostructures type cœur-coque avec un cœur de CdSe. Les nanocristaux que nous synthétisons et qui seront présenté dans le chapitre 5 ont une taille de cœur CdSe de 3.6 nm de diamètre. Sachant que le rayon de Bohr de CdSe est de 5.4 nm, on se trouve dans un régime de confinement fort.

2.1.2.3 Structure fine du premier état excité

La structure fine de l'état fondamental va déterminer les propriétés de luminescence des nanocristaux. Nous allons dans cette partie la décrire brièvement. Le niveau fondamental est dégénéré huit fois dans les nanocristaux sphériques zinc-blende : deux états pour l'électron avec un niveau ($1S_e$) dégénéré deux fois suivant son spin et six états pour le trou avec deux niveaux $1S_{3/2}$ dégénéré quatre fois et $1S_{1/2}$ dégénéré deux fois. Au sein d'un nanocristal, dans un régime de confinement fort, la dégénérescence est partiellement levée dû à plusieurs facteurs. On peut citer par ordre d'importance : l'interaction d'échange entre le trou et l'électron et la symétrie du cristal [35, 51]. L'anisotropie dans la structure cristalline est surtout présente dans la structure wurtzite est entraîne une levée de dégénérescence des niveaux de la bande de trou $1S_{3/2}$, comme abordé dans la section 2.1.1.2. On peut également citer l'ellipticité du nanocristal qui modifie l'écart entre les niveaux de trou déjà dédoublés [35]. L'effet de la

forme du nanocristal sur l'arrangement de la structure électronique se voit clairement sur la figure 2.4 qui montre la structure fine d'un nanocristal de CdSe sphérique et oblate (ellipsoïde aplati). L'interaction d'échange vient de l'interaction entre l'électron et le trou qui vont diffuser l'un vers l'autre et mixer leur état de spin. Cette interaction est très importante dans les nanocristaux présentant un confinement fort. En effet, la paire électron-trou crée un état lié par l'interaction coulombienne qui devient de plus en plus important plus le confinement est fort. Cette interaction permet de définir un nouveau nombre quantique F appelé le moment angulaire de l'exciton qui est la somme du moment angulaire total du trou et de celui de l'électron. L'électron sur son niveau $1s_e$ à un moment de spin égal à 1/2 . En revanche, l'état dégénéré des bandes de trou $1s_{3/2}$ présente un moment angulaire de 1/2 pour la bande de trous légers et 3/2 pour la bande de trous lourds.

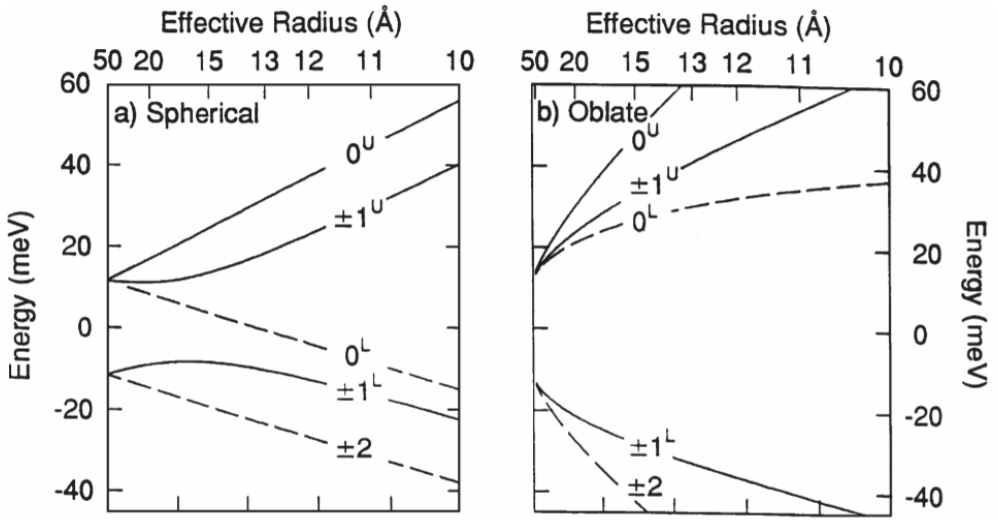


Figure 2.4 – Structure du premier état excité en fonction de la taille du nanocristal pour un nanocristal de CdSe en wurtzite : a) sphérique et b) oblate. Les courbes en pointillés sont les niveaux non-émetteurs de lumière. Schéma extrait de [35].

En tenant compte de ces perturbations, on obtient cinq états excitoniques pour la transition fondamentale $1S_e1S_{3/2}$ d'un nanocristal sphérique sous forme wurtzite [35, 51], comme schématisé sur le premier graphe de la figure 2.4 avec des niveaux :

— Un état F = 2 dégénéré deux fois. Dans l'approximation dipolaire cet état ne peut donner lieu à une transition radiative, on parle d'état noir [52].

— Deux états F = 0 tous deux dégénérés deux fois dont l'un autorise une transition radiative et l'autre non.

— Deux états F = 1 non dégénérés, ces deux niveaux sont émetteurs.

Cependant, pour décrire précisément les spectres d'absorption de le luminescence de ce type de nanocristaux, il est nécessaire de calculer le force d'oscillateur de ces cinq transitions de l'exciton. La force d'oscillateur correspond à la probabilité d'émettre ou d'absorber un photon

entre deux niveaux considérés. Cette force se calcule en prenant en compte le recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou [35, 53].

2.1.2.4 Relaxation des porteurs de charge dans un nanocristal (thermalisation)

Lorsque l'on va exciter une BQ à haute énergie, les charges photo-induites vont relaxer à l'intérieur jusqu'à l'état fondamental. Dans un semi-conducteur la relaxation intra-bande se fait grâce aux phonons mais dans un nano-cristal les énergies sont discrétisées donc ce processus devient plus difficile. Plusieurs phonons devront donc être mis en jeu, c'est l'effet bottleneck. Ce processus de relaxation devrait donc être plus lent. Expérimentalement l'inverse est observé [54, 55].

De nombreuses études ont été menées et l'une des pistes explicatives est la contribution de l'effet Auger dans le mécanisme de relaxation. Dans la bande de valence, où la densité d'états est importante par rapport à la densité d'état de la bande de conduction, la relaxation par phonon est rapide puis de plus en plus lente au fur et à mesure où l'écart entre les niveaux devient grand [47]. En revanche pour la bande de conduction où la densité d'états est très inférieure le processus par phonons est trop lent. L'électron fournit de l'énergie au trou par effet Auger pour se relaxer sur les niveaux inférieurs et le trou relaxerait cette énergie grâce à des phonons [56, 57]. Ce temps de relaxation sera de l'ordre de la centaine de picoseconde et n'influera que très peu dans le temps de vie de l'exciton.

2.2 Synthèse colloïdale

Les premiers nanocristaux qui ont été étudiés en 1981 par Ekimov [58] étaient créés en matrice de verre. Après cela de nombreuses techniques de synthèse ont été développées : dépôt par épitaxie [59, 60], pyrolyse [61] ou chimie douce [62]. Les méthodes de synthèse par chimie douce ont été améliorées jusqu'à obtenir en 1993 la première synthèse de nanocristaux semi-conducteurs de taille contrôlés [12]. Depuis cette avancée clef, on a vu apparaître une grande diversité dans la forme, la structure, la composition et la fonctionnalisation de la surface des nanocristaux. Ces synthèses chimiques donnant des nanocristaux colloïdaux sont obtenues selon deux méthodes : soit à température ambiante en solvant organique ou aqueux, soit à haute température dans un solvant organique.

C'est cette deuxième méthode que nous avons utilisée au cours de cette thèse et que nous décrirons plus en détails dans les paragraphes suivants.

2.2.1 Mécanisme de formation : nucléation et croissance

Cette technique de synthèse repose sur la différence de temps entre le processus de nucléation et le processus de croissance. L'idée de découplage de ces deux processus a été introduite en 1950 par V.K. LaMer et Dinegar. Ce concept est appelé : "burst nuclation" [63]. Le but est d'obtenir une solution contenant des nanocristaux ayant tous les mêmes propriétés. Pour cela, il faut une bonne monodispersité en taille en en forme.

Le mécanisme de formation pourra donc être divisé en trois étapes comme schématisé sur le graphe b) figure 2.5. Étape I, les réactifs ou monomères sont ajoutés rapidement. La concentration des monomères va donc vite augmenter jusqu'à atteindre une concentration critique

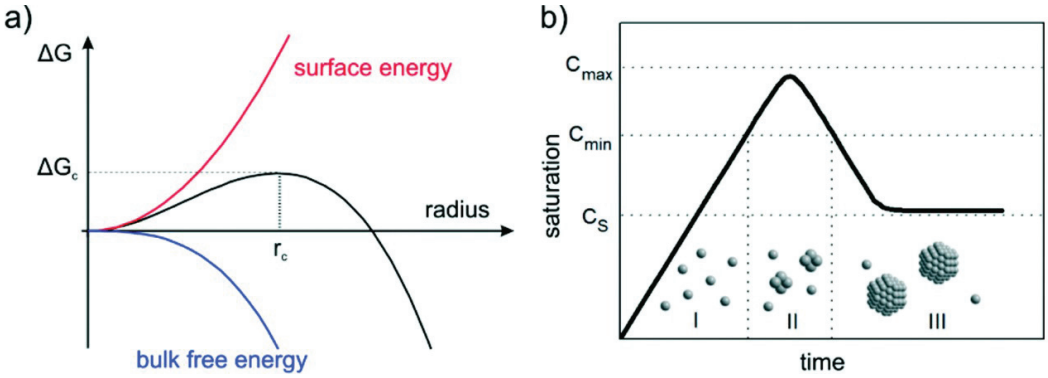


Figure 2.5 – Schéma issu de [64] montrant en a) la dépendance de l'enthalpie libre des nucléi $\triangle$G en fonction du rayon de celui-ci en accord avec la théorie classique de la nucléation (courbe noire). Ce graphe montre également l'évolution de l'énergie de surface (courbe rouge) et de l'énergie libérée par la création d'un germe par unité de volume (courbe bleue) en fonction du rayon, qui sont les deux composantes de $\triangle$G. (b) La courbe décrivant le mécanisme de LaMer représentant la concentration des nucléi en fonction du temps afin d'imager le degré de saturation.

nommée seuil de nucléation. Le modèle de la nucléation est purement thermodynamique et est basé sur la compétition entre deux phases. La solution va passer d'une phase primaire devenue méta-stable à une phase secondaire stable, caractérisé par la création de cristaux ou germes dans une phase liquide. Expérimentalement, on montre que la nucléation est décrite par la variation de l'enthalpie libre du système. Cette variation est causée par la compétition de deux processus énergétiques : l'énergie libérée par unité de volume par la création d'un germe (G_v énergie libre de Gibbs (enthalpie) entre une phase continue et les germes) et l'énergie à fournir pour créer une interface solide/liquide par unité de surface. Sur un germe sphérique de rayon r, de volume V et de tension superficielle γ, on trouve une variation d'enthalpie libre égale à :

$$\triangle G = \frac{4\pi r^3 G_v}{3} + 4\pi r^2 \gamma \tag{2.6}$$

On voit sur le graphe a) figure 2.5, que pour les petits rayons c'est l'énergie de surface qui est prédominante. Comme il est trop coûteux en énergie de créer une interface, les germes ne seront pas stables. En revanche, passé un seuil critique en taille qu'on appelle seuil de nucléation, le système devient gagnant de former des germes ou nucléi. On franchit une barrière de potentiel permettant d'avoir une phase avec des nucléi stables. Ce point d'inflexion se produit quand :

$$\frac{d\triangle G}{dr} = 0 \qquad \text{d'où un rayon critique} \qquad r_c = -2\gamma/G_v \tag{2.7}$$

Ce rayon critique correspond à la taille minimale des nucléi qui peuvent apparaître lors de la phase de saturation de la solution. Une fois le seuil de nucléation atteint, on rentre dans la phase II. Les nanocristaux vont se former en captant les monomères autour d'eux. La concentration va donc diminuer, arrêtant la formation des germes. On rentre dans la phrase de croissance. Les monomères encore présents au lieu de créer de nouveaux cristaux vont plutôt participer à la croissance des nanocristaux formés. La phase de croissance va continuer jusqu'à l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre les nanocristaux et les monomères en

présence dans la solution. Après l'arrêt de la croissance un autre phénomène peut avoir lieu, appelé mûrissement d'Ostwald [65]. Les structures les plus petites vont disparaître au profit des plus grosses. Le phénomène sera d'autant plus important que la polydispersité initiale est grande mais il aura tendance à se produire même si l'écart en taille est faible. La conséquence sera une augmentation de la dispersion en taille de l'échantillon. Il est donc important d'arrêter la synthèse rapidement après la fin de l'étape de croissance. C'est en s'appuyant sur cette théorie que les synthèses chimiques à haute température ont été pensées. De nombreux facteurs de contrôle sont à prendre en compte afin d'obtenir une synthèse de bonne qualité (monodisperse et de cristallinité élevée) : les températures et les vitesses d'injections, les temps de recuit, etc.

2.2.2 Principe de la synthèse

Dans ce paragraphe je détaillerai un protocole type pour réaliser la synthèse d'un système cœur-coque d'éléments inorganiques (CdSe/CdS par exemple). Je m'appliquerai à mettre en évidence les paramètres de contrôle.

Ce type de synthèse se réalise généralement dans un ballon à tricol avec (figure 2.6) :

— Une entrée servant à contrôler l'atmosphère à l'intérieur. L'ajout d'un condensateur permet de limiter l'évaporation du solvant lors du chauffage. (vide ou argon)

— Une entrée pour le contrôleur de la température

— Une entrée pour l'injection des précurseurs

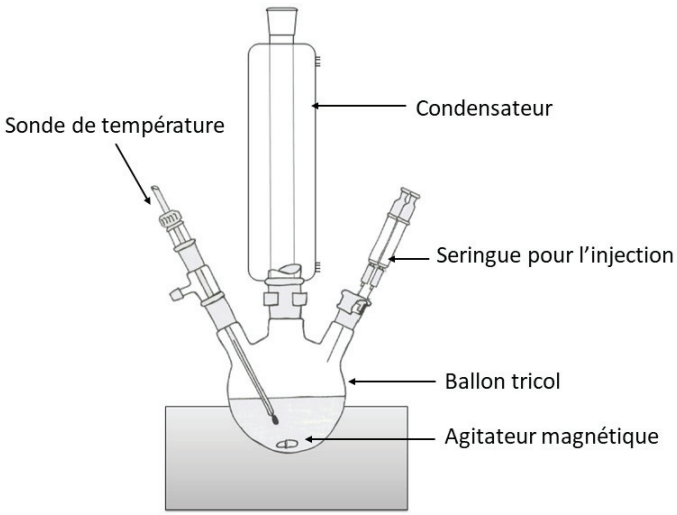


Figure 2.6 – Schéma de principe du matériel utilisé pour une synthèse à haute température

Un des réactifs ou les deux sont introduits dans le ballon en présence d'un solvant organique non coordinant, c'est à dire qui ne jouera pas le rôle de ligands (typiquement l'octadécène). Généralement une faible quantité d'amines primaires est ajoutée pour augmenter la réactivité des précurseurs. Le mélange est mis sous vide afin d'éliminer les traces d'eau qui pourraient déstabiliser la réaction et l'argon est ensuite introduit. Il est en effet important d'être en milieu inerte car l'oxygène pourrait oxyder facilement les nanocristaux formés. Ensuite deux voies sont possibles :

— Soit le sélénium a déjà été introduit dans le ballon. Les facteurs importants sont la température de consigne et le temps de recuit. En effet, les réactifs vont être stables dans le mélange mais ce n'est qu'à partir d'une température seuil qu'ils vont devenir réactifs et induire la nucléation. Le processus de formation suivra ensuite les mécanismes décrits précédemment. Le temps de recuit permettra la croissance des nanocristaux et sera stoppé à la taille de nanocristaux choisie.

— Soit le sélénium est ajouté à la solution à base de cadmium présente dans le ballon. Le sélénium peut être ajouté en poudre ou bien complexé. Dans tout les cas, il doit être injecté rapidement pour éviter les nucléations secondaires et à haute température pour que le précurseur soit réactif.

Ces deux types de méthode donnent des résultats similaires [62, 66].

On fait croître de manière découplée la coque sur les cœurs formés. Dans la plupart des cas les cœurs sont purifiés avant la croissance de la coque. Pour la croissance de la coque, on va injecter les précurseurs de manière continue grâce à des pousse-seringues. Plusieurs types de coque pourront être synthétisées, ZnS ou CdS par exemple. Pour cette étape, les deux facteurs importants sont la température et la vitesse d'injection. Comme nous l'avons vu précédemment pour les cœurs, à une certaine température on déclenche la croissance des germes. Cette température sera propre à chaque élément utilisé. Pour la croissance de la coque, il faut donc ajuster la température afin de ne pas entrer dans le régime de nucléation des éléments constitutifs de la coque. Sinon on créera des germes qui donneront des nouveaux cristaux à base de ces éléments.

Pour la vitesse d'injection le réglage est encore plus fin. Il est nécessaire de trouver le bon compromis. Il faut que la vitesse soit assez lente pour que les précurseurs réagissent de manière significative avec les nanocristaux déjà formés afin d'avoir une croissance homogène de la coque. En effet, si la vitesse est trop rapide les précurseurs n'auront pas le temps de réagir et donc leur concentration augmentera jusqu'à atteindre le seuil de nucléation. Mais si la vitesse est trop lente, on entrera dans un régime de mûrissement d'Ostwald pour les cœurs déjà formés. Une autre méthode de croissance, la méthode SILAR [67, 68] a été développée afin de se soustraire de ces contraintes. Cette méthode de croissance n'est pas une méthode de croissance en continu mais l'on crée la coque monocouche par monocouche avec des temps d'attente entre chaque injection. C'est une méthode longue et répétitive peu adaptée si l'on veut réaliser des coques épaisses.

2.2.3 Rôle de la surface

2.2.3.1 Stabilité colloïdale

A la fin de la synthèse, nous avons une solution colloïdale de nanocristaux, c'est à dire une dispersion stable de particules dans un solvant.

Des particules inorganiques sans affinités avec le solvant vont avoir tendance à s'agréger, ce qui accélère le processus de sédimentation. C'est pour cela que les nanocristaux sont entourés de ligands organiques qui assurent la stabilité colloïdale (figure 2.7). Ces ligands vont être composés d'un groupe fonctionnel permettant une interaction avec le cadmium de surface par exemple, et d'une queue permettant d'augmenter l'affinité avec le solvant. Les ligands seront

hydrophobes pour que les nanocristaux soient stables en milieu apolaire (hexane, toluène..) ou hydrophiles pour être stables dans des milieux polaires comme l'eau.

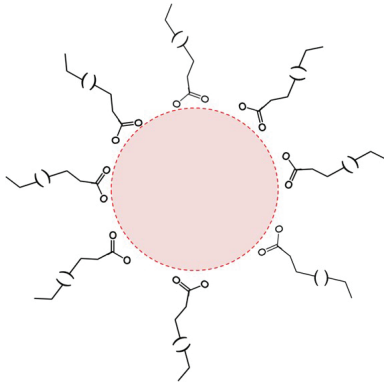


Figure 2.7 – Schéma d'une boite quantique colloïdale avec ses ligands

Cependant, la stabilité colloïdale limitera la taille de nanocristaux. En effet, plus les nanocristaux seront gros, plus ils auront tendance à s'agréger soumis au phénomène de sédimentation.

2.2.3.2 Effet des ligands et de l'environnement

Lorsque l'on diminue la taille d'un objet, le rapport surface sur volume va être de plus en plus important. Par exemple, un nanocristal de 4 nm de diamètre a environ la moitié de ses atomes en surface. Les BQs vont donc être très sensibles aux effets de surface : que ce soit à la qualité de passivation de leur surface qu'aux changements environnementaux. La surface joue un rôle important sur les propriétés de luminescence des nanocristaux mais aussi sur leur stabilité. Elle peut également être fonctionnalisée pour pouvoir augmenter le champs d'application des BQs, cela permettra par exemple de les utiliser comme biomarqueurs [20–23].

Si l'on s'intéresse dans un première temps à leur stabilité en solution, il faut savoir que lorsque l'on synthétise des BQs par voie chimique, la stabilité colloïdale est assurée par les ligands de surface. Cette stabilité sera représentative du taux de couverture des ligands. De plus, les ligands vont aussi avoir un effet important sur les propriétés de luminescence. Ils permettent de passiver la surface et de combler les liaisons pendantes, ce qui a pour effet d'augmenter le rendement quantique de luminescence. En effet, les liaisons pendantes créent des niveaux dans la bande interdite qui sont des pièges pour les charges créées lors d'une excitation. Les charges piégées ne participeront donc pas à l'émission et peuvent participer à des processus de recombinaison non-radiatifs, ce qui diminue de rendement. Cependant, il faut bien choisir les ligands car cet effet de passivation sera plus ou moins important selon leur nature. Certains types pourront même engendrer une émission de défauts supplémentaires ou bien diminuer le rendement quantique [69–71].

Hormis les propriétés intrinsèques des nanocristaux après la synthèse, la surface va avoir un rôle important dans le vieillissement des BQs et dans la conservation de leurs propriétés au cours du temps. L'un des phénomènes qui dégrade la surface est l'oxydation. Le taux réaction de ce processus va dépendre des espèces de surface. Par exemple pour des structures type

CdSe, l'oxydation est rapide et importante [72] ; le nanocristal se décompose en suivant cette réaction.

$$CdSe + O_2 = SeO_2 + Cd^0 \tag{2.8}$$

La taille du nanocristal va donc diminuer de manière irréversible. On voit donc un décalage vers le bleu de l'émission : "blueshift". On parle généralement de photo-oxydation plutôt que d'oxydation car ce phénomène sera plus rapide sous éclairement. Cette oxydation dégrade la BQs et crée également des pièges de surface donnant lieu à des recombinaisons non-radiatives jusqu'à supprimer complètement l'émission de la BQs de manière irréversible, c'est ce que l'on appelle le photoblanchiement ou "photobleaching" [73–75].

En revanche, les structures à base de souffre seront moins oxydables. En effet, plus le numéro atomique d'un chalcogènes est faible moins il est oxydable. C'est l'une des raisons qui explique l'augmentation de la stabilité et du rendement pour des nanocristaux avec une coque de CdS ou ZnS [76–78]. Une autre solution pour réduire ce phénomène est d'encapsuler les BQs dans des matrices polymères. Plusieurs autres voies ont été testées en jouant sur l'environnement ou les ligands autour des BQs afin de réduire le "photobleaching" et le clignotement de luminescence afin de pouvoir utiliser ces nanocristaux dans de nombreuses applications [15, 79].

2.2.3.3 Échange de ligands

La nature des ligands dépend en partie de la synthèse adoptée et des réactifs introduits. L'utilisation de ligands possédant une longue chaine carbonée a permis de développer des synthèses mono-disperses, avec différents types de matériaux, [80, 81] mais également de contrôler la forme des nano-objets pendant le synthèse [80, 82]. Cependant, pour certaines applications nécessitant des transferts entre les éléments constitutifs des dispositifs, comme pour les cellules solaires [26, 27] ou les diodes [24, 25], la présence de ces ligands avec une longue chaine carbonée limite l'utilisation des nano-cristaux [83]. De nombreuses équipes ont travaillé à éliminer les ligands de surface pour les substituer par des structures plus petites, comme des ligands inorganiques : des ions métalliques ou halogènes [84–87]. Ces méthodes montrent une bonne conservation des propriétés optiques des BQs et permettent de conserver la stabilité en solution. Les échanges de ligands ont aussi été étudiés afin de fonctionnaliser la surface pour des applications biologiques [20, 23]. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement aux échanges développés pour les applications opto-électroniques. Des études ont montré que le choix du solvant était important pour conserver la stabilité colloïdale [88, 89]. L'effet de ligands modifie généralement le processus de stabilisation des ligands organiques. Nous passons d'une stabilité assurée par un effet stérique avec les ligands organiques, à une stabilité assurée par des effets électrostatiques avec les ligands inorganiques qui sont généralement ioniques [84, 87, 88]. En effet, avec ces échanges inorganiques, les BQs présentent une surface chargée, donc les BQs seront stabilisées par des contre-ions de charges opposées se trouvant dans le solvant. Les solvants utilisés généralement pour ce type de stabilité présentent une haute constante diélectrique et une haute polarité. Ils aident à l'échange et participent à la stabilité des BQs après l'échange [88, 89]. Le principe de l'échange est assez simple : les ligands inorganiques sont ajoutés en fort excès dans leur solvant polaire (généralement non miscible avec le solvant des BQs) avec les ligands organiques. Par forte agitation, les BQs passent d'un solvant à l'autre en changeant leur ligands. Le taux d'échange va dépendre de la taille des ligands d'origine et de

leur fonction d'ancrage [83]. Les ligands plus courts facilitent l'échange car ils favorisent l'accès à la BQs. Le protocole d'échange que nous avons développé sera détaillé en section 5.3.1.

2.2.4 Hétérostructures

Comme nous l'avons vu, la synthèse de nanocristaux par voie chimique permet de créer des hétérostructures type cœur-coque. L'un des premiers objectifs dans la création de telles hétérostructures était l'amélioration des propriétés de luminescence des BQs. Notamment en terme de rendement quantique (RQ) car les premières synthèses de cœurs ne présentaient pas de haut rendement [90]. Les structures types cœur-coque passivent la surface et éloignent les défauts de surface, ce qui a pour effet de diminuer le taux de recombinaison non-radiatif et d'augmenter de RQ [91, 92].

De plus, la création d'une coque permet d'isoler le cœur émissif de son environnement, ce qui rend le nanocristal plus stable et plus robuste dans le temps. Cela pourra le rendre moins sensible aux modifications de son environnement, comme à l'échange de ligands par exemple.

Les deux paramètres importants lors de la création d'un système cœur-coque sont :

— le choix de la bande d'énergie interdite de la coque afin de savoir dans quel régime de confinement on se trouve.

— la minimisation de la différence de paramètre de maille entre la coque et le cœur afin d'éviter la création de défauts aux interfaces.

Selon le choix des éléments constitutifs de la coque, la localisation des porteurs de charge est différente. On distingue trois types de systèmes, [93] selon la bande interdite et la position des niveaux de la coque et du cœur (schématisés figure 2.8).

— Type I : Dans ce type de structure la coque a une largeur de bande interdite bien supérieure au cœur, ce qui crée un changement abrupte dans la structure de bande. Les bandes électroniques du cœur sont incluses dans celles de la coque. Dans ce type de structures l'électron et le trou sont bien localisés dans le cœur. La probabilité qu'une charge se piège dans un niveau de surface est donc réduite, ce qui a pour effet d'augmenter le rendement quantique. C'est typiquement la structure d'une BQ avec un cœur de CdSe et une coque de ZnS. De plus, ces structures présentent une faible sensibilité aux modifications de l'environnement et a l'effet de la photo-oxydation [76] comme nous l'avons expliqué précédemment. Cependant ces structures à base de Zns seront limitées en taille de la coque au vue de la différence de maille entre CdSe et ZnS (12 %) [91, 94]. Il est possible de contourner ce problème par l'utilisation d'un alliage CdZnS [95, 96].

— Type II : Dans cette structure le niveau de valence ou de conduction de la coque se trouve à une énergie comprise dans celui du cœur. L'un des porteurs de charge sera donc délocalisé dans la coque alors que l'autre sera confiné dans le cœur. Le recouvrement de leurs fonctions d'onde est donc diminué, ce qui aura pour effet d'augmenter le temps de vie de l'exciton.

— Quasi type II : On retrouve cet alignement dans des nanocristaux type CdSe-CdS. Dans cette structure, soit la bande de valence soit la bande de conduction est très proche de celle du cœur quasi-aligné, l'un des porteurs est donc délocalisé dans l'ensemble de la structure alors que l'autre reste localisé au niveau du cœur. Cette délocalisation différentielle donne

lieu à une émission décalée vers les basses énergies. De plus, il a été démontré une forte diminution du phénomène de clignotement dans ces structures [15, 97] à coque épaisse.

Il est possible d'éloigner fortement les défauts de surface et de délocaliser de manière significative les charges en créant une coque épaisse grâce au faible écart de maille entre CdSe et CdS (4%). Comme pour des structures de type II le temps de vie de l'émission augmente à cause de la délocalisation des charges. Cependant, le temps de recombinaison Auger augmente encore plus car il va faire intervenir plus de charges délocalisées donc la probabilité que leurs fonctions d'onde se recouvrent toutes les trois est encore plus faible que pour deux charges [98]. Cet effet, plus le fait d'avoir éloigné les défauts de surfaces réduisent fortement le clignotement (section 2.4.1).

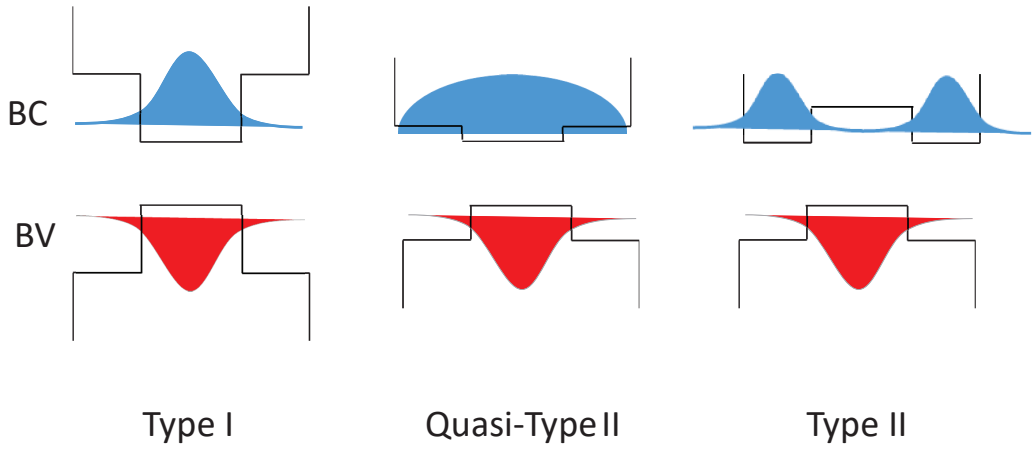


Figure 2.8 – Schéma des différents arrangements de bande et de la localisation des porteurs de charge selon le type de coque

De manière générale, la création d'hétérostucture a permis d'atteindre des performances bien supérieures pour les BQs. Des solutions plus complexes comme les coques à gradient d'alliage ou des multicoques permettent d'adapter les paramètres de maille et les alignement les bandes afin d'avoir les BQs les plus performantes selon l'application souhaitée [68, 95].

2.3 Propriétés optiques des nanocristaux

2.3.1 Propriétés d'ensembles

Les méthodes d'analyse optiques suivantes sont utilisées pour observer les structures électroniques décrites section 2.1 des BQs colloïdales.

2.3.1.1 L'absorbance

Dans le spectre d'absorbance d'un nanocristal de CdSe, on voit apparaître les différents pics excitoniques qui correspondent aux différents niveaux d'énergie accessibles. La largeur de ces pics est due à deux effets. Tout d'abord, au couplage avec les phonons (élargissement homogène) puis à la distribution en taille des nanocristaux synthétisés (élargissement inhomogène). Les premières transitions excitoniques sont bien identifiables et annotées sur la courbe noire de la figure 2.9. En revanche, pour les plus hautes énergies, on a une absorbance continue ce qui est bien représentatif de la structure électronique de nanocristaux de CdSe. En effet à haute énergie, les distances inter-bandes deviennent négligeables devant kT donc optiquement cela se comporte comme un continuum d'énergie. Les BQs sont donc excitables sur une grande gamme de longueur d'onde.

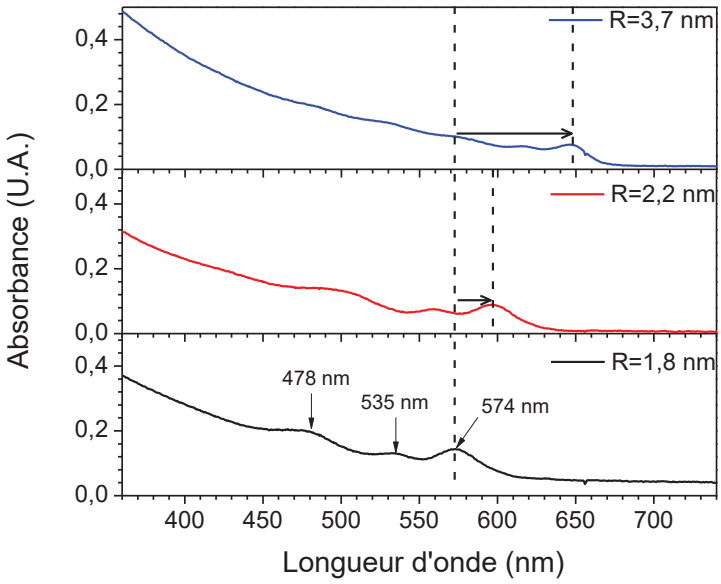


Figure 2.9 – Spectre d'absorbance de cœurs de CdSe durant leurs croissances selon leur rayon. Le pic du premier exciton est symbolisé par un trait vertical en pointillé pour chaque synthèse. Synthèse réalisée au laboratoire en suivant le protocole de Cao [62] pour la création des cœurs initiaux de CdSe et un protocole de croissance développé par notre équipe (voir annexe A.2).

Sur la figure 2.9, on voit que la croissance du nanocristal entraîne des modifications des propriétés optiques. Lorsque l'on augmente la taille du nanocristal les pics excitoniques se décalent vers le rouge donc vers les basses énergies. La longueur d'onde du pic du premier exciton (trait en pointillé) est représentative de l'énergie de la bande interdite du nanocristal. Plus on augmente la taille du nanocristal plus E_g diminue. Ce résultat expérimental est compatible avec l'équation 2.1.2.1 explicitée dans la section 2.1.2, qui montre que l'énergie de la bande interdite d'un nanocristal va être inversement proportionnelle à la taille du nanocristal au carré. De plus, on observe de moins en moins de pics excitoniques ce qui est le signe de la diminution des espaces inter-bandes dans la structure du nanocristal [99].

2.3.1.2 L'émission

De manière similaire, l'émission d'un nanocristal est ajustable avec la taille de celui-ci. Si l'on prend les cœurs de CdSe par exemple, on peut avoir en modifiant la taille du nanocristal une émission accordable dans tout le domaine du visible avec des nanocristaux qui mesure entre environ 2 et 8 nm de diamètre [41, 100, 101]. Pour une solution de BQs, la largeur à mi-hauteur de l'émission sera d'autant plus petite que la distribution en taille est fine. La limite basse de cette valeur correspond à la largeur à mi-hauteur d'un nanocristal individuel soumis au couplage avec les phonons. A température ambiante (∼25 °C) $k_B T$ est égale à environ 26 meV, ce qui donne une largeur à mi-hauteur minimale théoriquement autour de 8 nanomètres.

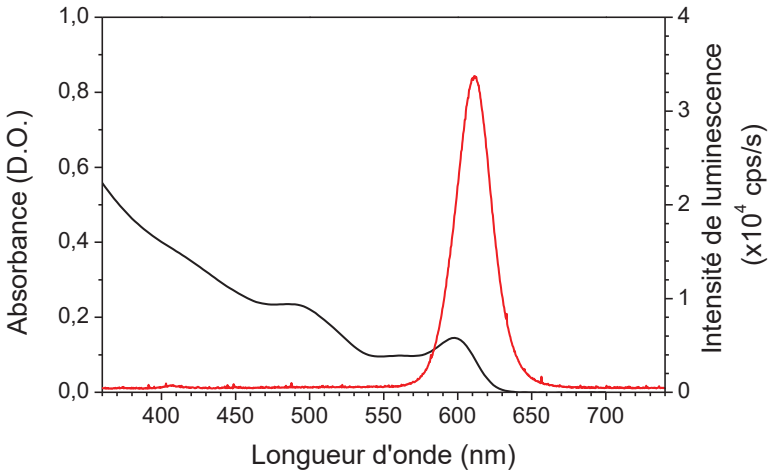


Figure 2.10 – Spectre d'absorbance (noir) et de luminescence (rouge) de cœurs de CdSe. Synthèse réalisée au laboratoire en suivant le protocole suivant [62] pour la création des cœurs initiaux de CdSe et un protocole de croissance développé par notre équipe (voir annexe A.2).

On observe figure 2.10 un décalage entre le pic du premier exciton dans le spectre d'absorbance et le maximum de l'émission du nanocristal, alors que ces deux processus sont corrélés. En effet, l'absorption correspond au passage d'un électron de la bande de conduction vers la bande de valence suivant une énergie E_g alors que l'émission est le processus de dés-excitation. Ce décalage (environ une dizaine de nanomètres), ou aussi appelé Stokes shift, est la première mise en évidence de la structure fine de l'exciton [102]. L'émission venant de la recombinaison du trou et de l'électron, va avoir lieu sur le premier niveau actif de la structure fine de l'exciton, nommé le bright exciton. L'absorption quant à elle se fait sur tous les niveaux actifs de la structure fine et va avoir un maximum d'amplitude sur un niveau supérieur au bright exciton. Ceci est dû une force d'oscillateur plus importante sur ce niveau (section 2.1.2.3).

Après excitation, on distingue deux types de fluorescence :

— la fluorescence bord de bande qui correspond à l'émission d'un photon d'énergie proche du gap.

— la fluorescence de piège profond ("deep trap") qui correspond à l'émission de niveaux intermédiaires situés dans le gap du nanocristal. L'énergie du photon est donc plus basse

d'où une émission vers le rouge. En général, ces pièges sont dûs à des défauts dans la structure cristalline ou à une mauvaise passivation des états de surface comme explicité section 2.2.3 .

2.3.1.3 Rendement quantique de fluorescence

Une autre caractéristique importante de la BQ est son rendement quantique de luminescence. En effet, lorsque l'exciton se recombine de manière non-radiative cela diminue le rendement quantique (RQ) de fluorescence et donc limite les performances des applications futures. Une manière simple de définir le rendement quantique de fluorescence est de mesurer le ratio du nombre de photons absorbés par rapport au nombre de photons émis. Le rendement peut-être augmenté notamment en modifiant l'état de surface du nanocristal. Pour cela, deux voies sont envisageables : soit en améliorant la passivation de surface par les ligands, soit en travaillant sur l'ingénierie de la BQs en créant des structures cœur-coque par exemple. Le RQ va dépendre de tous les processus mis en jeu après l'excitation de la BQs.

En conclusion, en observant les spectres d'absorbance, de luminescence et en mesurant le rendement quantique de luminescence, on peut en apprendre beaucoup sur la qualité de la synthèse (taille moyenne, dispersion en taille et présence de défauts...) mais aussi sur la structure électronique du système.

2.3.2 Propriétés des BQs uniques

Lorsque l'on regarde les propriétés d'une particule unique nous avons accès à de nouvelles informations par rapport à la spectroscopie d'un ensemble. En effet, lorsque l'on étudie un nanocristal individuel, on s'affranchit des effets de moyenne ainsi que des phénomènes de couplage entre les nanocristaux. Une étude individuelle nous permet d'avoir accès à certaines propriétés du nanocristal de manière quantitative comme par exemple les temps de vie. De plus, à la différence des mesures d'ensemble qui permettent d'estimer des moyennes de propriétés physiques, si on étudie individuellement un grand nombre de BQs on peut avoir accès aux distributions des propriétés physiques et aux corrélations entre elles ainsi qu'aux mécanismes physiques qui les régissent.

2.3.2.1 Emetteur de photons uniques

Lors d'études de particules uniques, il a été montré que les BQs sont des sources de photons uniques [103–105]. En effet, lorsque l'on va exciter un système à deux niveaux avec une source continue, on va entrainer le passage de l'état fondamental à l'état excité de l'entité étudiée. Ce type de système va ré-émettre un photon et un seul pour se désexciter. Cette transition à deux niveaux entre un état fondamental et un état excité a d'abord été montrée pour la première fois sur des atomes [106–108] pour ensuite être étendue aux BQs. L'excitation et la transition radiative entre les deux niveaux sont régies par la règle d'or de Fermi [109]. Ces transitions suivent une statistique temporelle en exponentielle décroissante. On peut également observer ce phénomène avec une source pulsée mais sous plusieurs conditions. Pour pouvoir résoudre et mesurer cette émission expérimentalement avec une source pulsée, il faut que la durée de

l'impulsion de la source excitatrice soit inférieure à la durée de vie de l'état excité et la période entre chaque pulse doit être supérieure à ce temps.

Si on est en présence d'une source de photon unique, les photons arrivent un à un bien séparés temporellement. C'est ce que l'on appelle le phénomène de dégroupement des photons (ou "antibunching"). C'est par ces mesures de dégroupement des photons que l'on a mis en évidence [103] et que l'on met toujours en évidence la propriété d'émetteur de photons uniques pour les nanocristaux semi-conducteurs. Le principe de la mesure est simple, lorsqu'un nanocristal émet un photon cela signifie qu'il a relaxé vers son état fondamental donc pour voir un autre photon il faudra attendre la prochaine excitation. Sous excitation continue, il faudra patienter le temps nécessaire à une nouvelle émission spontanée et sous excitation pulsée il est nécessaire d'attendre que le nanocristal soit excité par une nouvelle impulsion. Il y a donc un délai entre l'émission de deux photons successifs. On définit mathématiquement la fonction d'auto-corrélation de l'intensité instantanée du flux de photons détecté I_i.

$$g^{(2)}(t_o, t) = \frac{\langle I_i(t_o) I_i(t_o + t)\rangle}{\langle I_i(t_o)\rangle \langle I_i(t_o + t)\rangle} \tag{2.9}$$

$g_{(2)}(t_o, t)$ est proportionnel à la probabilité de détecter un photon à l'instant $t_o + t$ quand un autre photon a été détecté à l'instant t_o.

Si $g_{(2)}(t_o, t)(0)<0.5$ le flux de photon est anti-corrélé. On a donc bien un système à deux niveaux, c'est-à-dire une source de photon unique. A l'inverse, si $g_{(2)}(t_o, t)(0) > 0.5$ on ne peut par être sûr d'avoir isolé le signal d'un émetteur unique. On va donc expérimentalement aller mesurer une information équivalente à la courbe de corrélation des photons grâce à un interféromètre Hambury Brown-Twiss en coïncidence de photon [110] et montrer qu'au temps de délai zéro l'intensité du signal est nulle ou inférieur à 0.5 (figure 2.11).

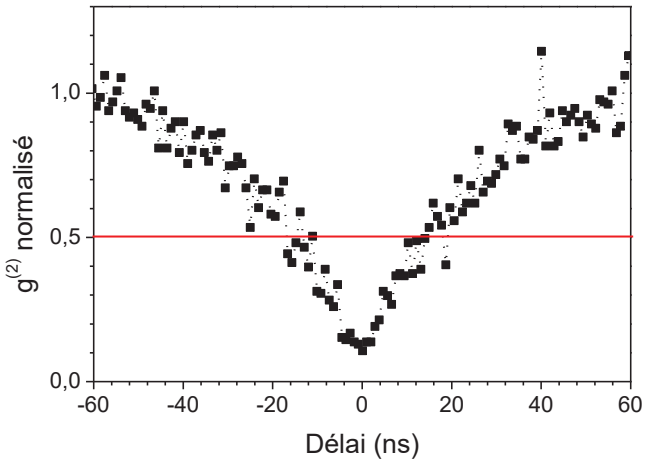


Figure 2.11 – Histogramme des coïncidences d'un nanocristal CdSe/CdZnS unique avec une longueur d'onde d'excitation à 560 nm et une puissance d'excitation continue autour de 2 µW

Ce système nécessite l'utilisation de deux photodiodes à avalanche et d'une lame séparatrice. En effet, les photodiodes à avalanche permettent de mesurer des photons individuels mais elles

ont toutes un temps mort de plusieurs dizaines de nanosecondes. Or on veut une expérience résolue en temps (ns à sub-ns) afin d'obtenir une indication sur le temps d'arrivé des photons après l'excitation, qui va être de l'ordre de la durée de vie de l'état excité. On mesure donc avec deux photodiodes le délai entre la détection d'un photon sur l'une qui donne le start et la détection d'un photon sur l'autre photodiode qui est le stop. Grâce à cette méthode, nous avons accès au temps moyen de repompage et au temps de vie de l'état excité. Cependant, la largeur du trou de dégroupement va dépendre de la puissance de l'excitation. Plus la puissance est forte plus le trou est étroit. Cette diminution du temps de déclin de la courbe de dégroupement, ou aussi appelé histogramme des coïncidences, peut avoir plusieurs origines [104] :

— une augmentation du taux de repompage qui correspond au taux de remplissage de l'état excité

— une augmentation de la probabilité d'émission multi-excitonique. En effet, on observe dans les nanocristaux l'émission d'autres entités comme le trion (deux électron et un trou ou deux trou et un électron) ou le bi-exciton (émission de deux électrons simultanément). Ces entités présentent des temps de déclin de luminescence plus court. Cela aura pour effet de diminuer le temps de déclin de la courbe de coïncidence et dans le cas du bi-exciton d'augmenter le niveau du minimum de cette courbe. La probabilité d'émission de ces entités sera plus grande dans des nanocristaux avec des hétérostructures type CdSe-CdS (coeur-coque) [111–113]. Nous reviendrons en détail sur ces différents mécanisme de recombinaison dans la suite du manuscrit.

On pourra donc avoir accès au temps de déclin de fluorescence de l'exciton du nanocristal seulement dans des conditions de faible intensité d'excitation.

2.3.2.2 Temps de vie de fluorescence d'un nanocristal

Les transitions radiatives suivent la règle d'or de Fermi. Grâce à celle-ci, nous pouvons calculer le taux de transition entre deux états d'un système quantique soumis à une perturbation électromagnétique. La probabilité de désexcitation vers un état i, en supposant que l'état initial a été peuplé à l'instant t=0 est donnée par la relation : $P_{\mathrm{i}}(t) = \exp(-\gamma t)$ avec γ le taux de relation. Cette désexcitation peut avoir lieu vers l'état fondamental mais aussi vers d'autres états excités. Le coefficient γ est la somme de tous les taux des canaux de relaxation accessibles à partir de l'état initial. Expérimentalement, ce taux de relaxation va être déterminé en faisant une étude statistique. Pour cela deux possibilités : soit on effectue une mesure sur un grand nombre de nanocristaux en même temps, soit on fait une statistique sur un grand nombre de mesures individuelles. Dans ces deux cas, on va mesurer la durée de vie moyenne (τ) d'un état excité pour en déduire la taux de transition ($\gamma = \tau^{-1}$). Si l'on considère N_e le nombre d'états excités au temps t=0. L'évolution de cette population sera définie par :

$$\frac{dN_e}{dt} = -\gamma N_e(t) \qquad \text{d'où} \qquad N_e(t) = N_e(0)\exp(-t\gamma) \tag{2.10}$$

On définira également l'intensité d'émission comme :

$$I(t) = \left|\frac{dN_e}{dt}\right| \qquad \text{d'où} \qquad I(t) = I_o\exp(-t\gamma) = I_o\exp(-t/\tau) \tag{2.11}$$

avec l'intensité initiale $I_o = N_e/\tau$.

La probabilité de désexcitation d'un émetteur après un instant t suit donc une loi de décroissance exponentielle. Expérimentalement, on mesurera la valeur $I(t)$ en réalisant des expériences de comptage de photon décorrélé en temps. Le graphe (cf. figure-2.12) s'obtient en construisant l'histogramme des temps d'arrivée des photons de luminescence après une impulsion d'excitation. Pour cela, on utilise un laser pulsé avec un taux de répétition au moins cinq fois supérieur au temps de vie estimé afin de voir complètement la décroissance. La durée du pulse doit être brève (inférieur à la nanoseconde dans notre cas) afin de voir les temps de déclin des nanocristaux. Lors de nos études des temps de déclin une déconvolution de la réponse des détecteurs sera faite.

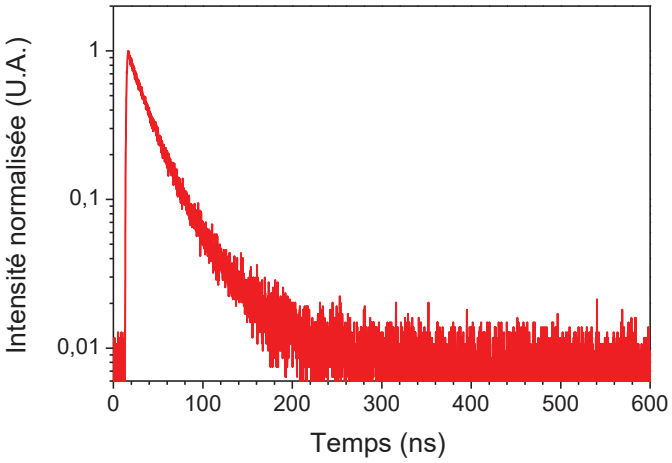


Figure 2.12 – Graphe de l'intensité de luminescence en fonction du temps pour un population de nanocristaux CdSe/CdZnS avec un laser pulsé à 450 nm, une fréquence de répétition de 2 MHz, un temps d'intégration de 1 min et une résolution de 148 ps

Le temps de vie de l'exciton va dépendre du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Comme nous le verrons plus tard le recouvrement des fonctions d'onde va changer avec l'état de confinement donc de la structure considérée. Le temps vie de l'exciton va être modifié selon si l'on est dans un système cœur ou cœur-coque mais aussi selon la forme du nanocristal et de la matrice environnante. Le temps de vie radiatif va dépendre du temps de thermalisation et du taux de recombinaison radiatif, ce qui varie avec la température, l'indice de réfraction et la puissance d'excitation [114, 115].

2.4 Phénomène de clignotement

L'étude de boites quantiques uniques, possible grâce aux avancées dans le domaine de la microscopie optique, a permis de mettre en évidence le phénomène de clignotement de la fluorescence dans les nanocristaux en 1996 par Bawendi [13]. La compréhension et le contrôle de ce phénomène sont des enjeux majeurs afin de pouvoir utiliser les BQs dans de nombreuses applications. En effet, ce clignotement diminue l'efficacité des LEDs [116–118] ou des lasers à

base de BQs [119] car le phénomène de clignotement entraîne une diminution du rendement quantique effectif du nanocristal. De plus, cela pourrait compromettre leur utilisation comme bio-marqueur et source de photon unique [120] car une partie de l'information sera perdue ou la source ne serait pas stable.

Dans ce paragraphe, nous détaillerons les mécanismes proposés pour ce phénomène et ses paramètres caractéristiques. Nous exposerons ensuite notre méthode afin de créer une structure permettant le contrôle du clignotement.

2.4.1 Description et mécanismes

2.4.1.1 Description générale

Ce phénomène de clignotement de fluorescence est caractérisé par une émission intermittente malgré une excitation continue de la BQ (figure 2.13). On appellera les temps où le nanocristal émet de la lumière, l'état ON. A l'inverse les périodes où la BQ est non-émissive seront les états OFF. Ces différentes périodes suivent une loi de puissance dont la conséquence principale est que les temps de l'état OFF ou ON ne sont pas définis par un temps caractéristique. Les temps OFF peuvent sur une même BQ aller de quelques microsecondes à la durée du temps de mesure. Ce clignotement est visible dans tous les nanocristaux : InP, GaAs, [121], CdTe [122] et d'autres, ainsi que sur des nanocristaux avec différentes formes comme les nano-bâtonnets, ou les nano-fils [123, 124] et de manière générale sur presque tout les nano-objets.

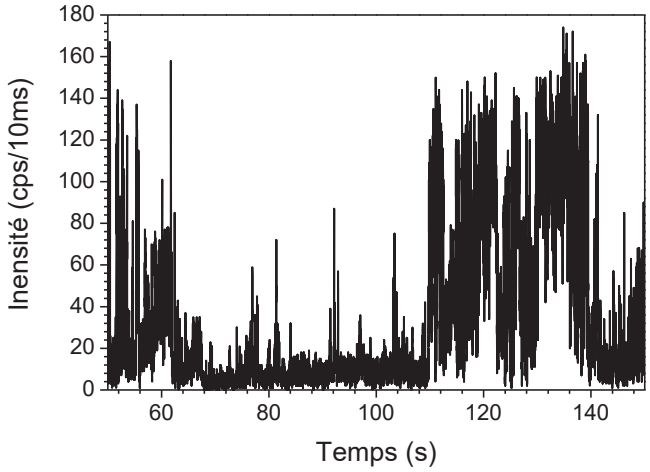


Figure 2.13 – Évolution de l'intensité luminescence d'une boite quantique unique enregistrée au cours du temps.

Le processus mis en cause reste le même et est étroitement lié aux états de charges à l'intérieur des nanocristaux. En effet, on assimile l'état OFF à un état chargé de la BQ. Certaines études ont montré un décalage en longueur d'onde de l'état ON après une période d'extinction [125] qui pourrait correspondre à une modification de la répartition des charges due à l'existence d'un état chargé précédemment. Ce phénomène est aussi appelé diffusion spectrale. Bawendi [126], grâce à l'exaltation de la luminescence de l'état OFF, a montré clairement un décalage vers le

rouge de l'émission de l'état OFF. Cette observation peut-être expliquée théoriquement par la création d'un état chargé lié donc une énergie d'interaction coulombienne plus importante qui abaisserait l'énergie de la bande interdite. En effet, il faut prendre en compte les interactions coulombiennes de toutes les entités présentes. Si on reprend l'exemple du trion positif, c'est à dire un électron et deux trous (e+t+t), il faut prendre en compte l'interaction entre trou-électron (deux fois), celle des deux trous mais aussi la modification de l'interaction d'échange entre ces deux charges. L'ensemble de ces données expérimentales sont un faisceau de preuves permettant de valider l'hypothèse que l'état OFF apparaît lorsque la BQ est chargée. La BQ se retrouve chargée à cause de divers mécanismes qui vous seront présentés plus loin. Lorsque cela se reproduit des canaux de recombinaison non-radiatifs s'ouvrent et la BQ est dans un état OFF. On verra que plusieurs types de particules chargées peuvent se créer et qu'il existe des émissions différentes selon la particule créée. On verra également que ce modèle n'explique pas quantitativement toutes les observations expérimentales liées aux lois de puissance.

2.4.1.2 Passage de l'état neutre à l'état chargé

Le passage de l'état neutre à l'état chargé provient principalement d'un phénomène de photo-ionisation. En 1999, Brus et al. ont montré que la densité de BQs chargées augmente sous éclairement [127]. Cet état de charge serait dû à deux mécanismes principaux [14, 128].

— Un processus de transfert de charges par effet tunnel ou par thermalisation dans des pièges proches. Le processus par effet tunnel est résonnant, cependant ces deux effets peuvent intervenir à différents instants : proche du bord de bande ou lors de la relaxation des charges. Ces états de piège peuvent être dus à différents facteurs. Ils peuvent être intrinsèques au nanocristal (des défauts dans la structure cristalline) ou bien causés à l'environnement (les ligands et/ou la matrice).

— Le deuxième mécanisme est l'effet Auger. Lors de la création de plusieurs paires électron-trou, la recombinaison de l'une des paires peut éjecter l'une des charges de l'autre binôme vers les hautes énergies. Cette charge pourra être plus facilement piégée. La BQ se retrouve donc avec une charge en excès en son cœur. Ce mécanisme sera d'autant plus probable que l'interaction coulombienne entre les charges est importante donc que les charges sont dans un système confiné.

Ces deux types de mécanismes d'ionisation sont illustrés dans la figure 2.14. La différence entre ces deux mécanismes de ionisation est leur dépendance à la puissance d'excitation. En effet, dans le mécanisme de ionisation le processus Auger nécessite au moins deux excitons alors que par effet tunnel la création d'une paire suffit. Le processus par effet tunnel va varier de manière linéaire avec le taux de création d'exciton (taux de pompage), alors que par effet Auger la dépendance sera quadratique. L'étude de l'évolution de la statistique de clignotement en fonction du taux de pompage permet donc de discriminer quel processus est majoritaire dans un système donné.

Par ionisation, la charge créée peut être positive ou négative. A la prochaine excitation, on aura donc différentes entités que l'on notera : X^- pour le trion avec un excès d'un électron, X^+ pour le trion avec un excès d'une charge positive. Selon l'entité en présence, la voie de recombinaison et les propriétés de luminescence sont différentes.

Plusieurs expériences ont montré que la charge en excès était la plupart du temps positive. En effet, les expériences de Brus [127], avec un microscope à force électrostatique, et les expériences de Bawendi [122], par exaltation de l'émission de l'état noir grâce à une surface métallique, montrent pour l'un une mesure de charge positive dans le cristal et pour l'autre une émission de l'état noir décalé vers de rouge de 25 meV en accord avec l'émission d'un trion positif. Des hypothèses ont été émises pour expliquer cette éjection préférentielle de l'électron : une masse effective de l'électron dans la bande de conduction plus faible, une fonction d'onde plus délocalisée et un densité d'état d'électrons plus importante due à une passivation moins efficace des ligands. Malgré cela, la probabilité d'avoir un trion négatif n'est pas nulle car son émision à pu être mesurée expérimentalement [113]. De plus, C. Javaux et al. ont montré, dans des systèmes CdSe/CdS à coque épaisse, qu'au contraire la charge en présence majoritairement était l'électron [129].

2.4.1.3 Dynamique de recombinaison du nanocristal

Lorsque l'on excite, si l'on crée une seule paire électron-trou, le cristal est neutre. On appelle cette entité l'exciton neutre notée X^0. Il va donc se recombiner par voie radiative en émettant un photon. On est donc dans un état correspondant à un état brillant. Cependant, si après excitation on se retrouve dans un état chargé à cause d'un des processus décrits précédemment, de nouvelles voies de recombinaisons non-radiatives s'ouvrent notamment par effet Auger. On est donc dans un état peu émissif, l'état OFF. L'effet Auger, découvert en 1922 par P. Auger, est un mécanisme dans lequel une charge transfert son énergie à une autre charge. Ce phénomène joue un rôle important dans le processus de relaxation des charges (section 2.3.2), mais aussi dans la recombinaison des charges pour les nanocristaux multi-excités ou porteurs d'une charge en excès. La probabilité d'une recombinaison par effet Auger est importante lorsque la BQ est dans un état chargé, c'est-à-dire lorsque l'on est en présence d'un trion positif X^+ (e+t+t) ou négatif X^- (e+e+t), ou bien un multi-exciton (plusieurs paires électron-trou avec XX pour le bi-exciton). Si on prend l'exemple d'un trion chargé positivement, l'électron et le trou vont se recombiner et transférer leur énergie à la particule en excès (ici le trou) qui va être promue sur les niveaux supérieurs. Cette voie de recombinaison non-radiative est très rapide : quelques nanosecondes à la centaine de picosecondes. Au vu de ce temps de recombinaison rapide par rapport à la voie radiative qui est plutôt d'une dizaine de nanosecondes (entre 15 et 30 ns pour CdSe), la recombinaison de l'exciton chargé sera majoritairement non-radiatif. Afin de retourner dans un état ON, il faut que le nanocristal redevienne neutre.

Ce modèle présente le cas simple où un nanocristal passe alternativement à deux états distinct ON et OFF. Dans ce cas, on observe un temps de vie radiatif mono-exponentiel [131] caractéristique du nanocristal. Cependant il a été observé que le temps ON n'avait pas forcément un seul état émissif, d'où l'apparition d'un temps de vie multiexponentiel. Ces différents niveaux d'émission sont attribués aux entités chargées X^- et X^+ [111–113]. En effet, la voie de recombinaison Auger est la plus probable mais pas la seule. Dans certains types de nanocristaux, en particulier les hétérostructures à coque épaisse, le rendement quantique de luminescence de ces entités devient important donc la probabilité de recombinaison par voie radiative n'est plus négligeable devant le processus Auger. Cette émission du trion est aussi appelée état gris [15]. De la même manière que pour les entités chargées, la recombinaison radiative du bi-exciton a aussi été détectée. Toutes ces particules ont des états propres selon leur composition avec des

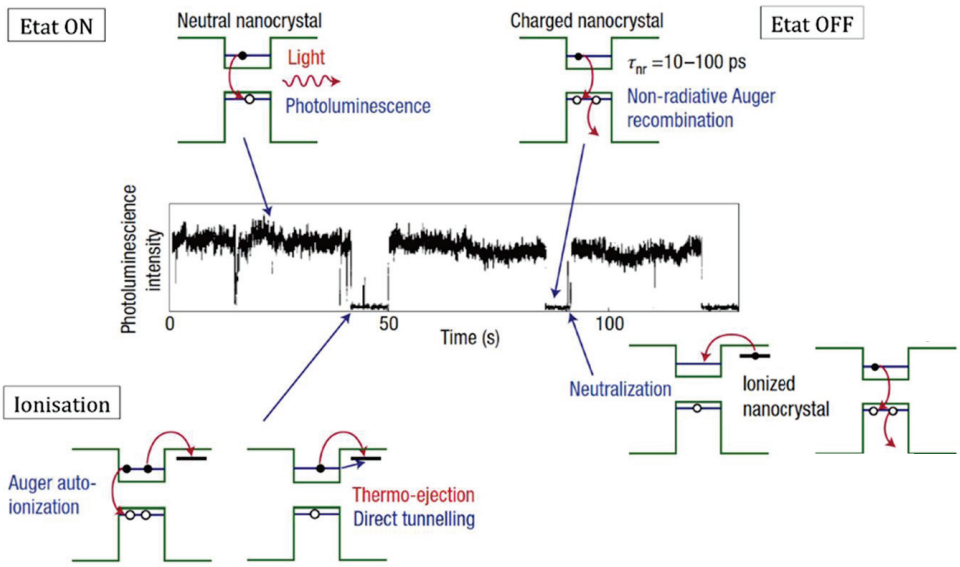


Figure 2.14 – Schéma montrant les différents mécanismes mis en jeu dans le processus de clignotement. Il a été tiré et modifié de [130]. Il montre dans un premier temps les mécanismes de recombinaisons possibles : par voie radiative et par voie non-radiative. Ce schéma expose les deux processus d'ionisation donnant lieu à une BQ chargée positivement. Des effets similaires sont possibles entrainant l'éjection du trou et donc aboutit à une BQ chargée négativement. Il image également les processus permettant le retour à l'état neutre, consistant soit au retour de la charge manquante soit à l'éjection de la charge en excès.

énergies de bande interdite et des temps de vie radiatifs différents (donc des émissions décalées en longueur d'onde). Ils sont donc identifiables expérimentalement [113, 132–134]. L'étude de ces différentes entités en fonction de la température, de l'environnement et de la structure permettront de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et d'améliorer le modèle établi.

2.4.1.4 Retour à l'état neutre ou l'état émissif

Le retour à l'état neutre se fait par des mécanismes décorrélés des processus de charge de la boite quantique. Cela signifie que le mécanisme de ionisation n'aura pas d'influence, ni sur le phénomène qui permettra à la BQ de retourner à l'état neutre, ni sur le temps que cela prendra. C'est pour cela que l'on attribuera des lois de probabilités bien distinctes à ces deux états ON et OFF. Pour que les BQs redeviennent neutres, deux voies sont possibles : soit l'éjection de la charge en excès par effet Auger, soit le retour de la charge qui a été éjectée (figure 2.14). Pour cette deuxième possibilité, il faut que la charge s'échappe du piège. Deux modèles ont été proposés : un modèle d'activation thermique et un modèle de transfert par effet tunnel [135]. Expérimentalement on ne voit pas une forte dépendance en température sur la probabilité des temps OFF [136]. Ces mesures orientent sur un dépiègeage par effet tunnel qui est un processus résonant et donc indépendant de la température.

2.4.1.5 Statistique en loi de puissance

L'un des premiers modèles proposés pour expliquer le phénomène de clignotement était inspiré du phénomène de clignotement à trois niveaux des phosphores [137]. Ce modèle a trois niveaux serait composé d'un état fondamental, d'un état excité et d'un état intermédiaire de piège donnant les temps OFF. Cependant, théoriquement on montre que ce type modèle suit une loi exponentielle, alors qu'il a été montré par Kuno [138] que le clignotement des nanocristaux suivait une loi de puissance avec une densité de probabilité décrite par :

$$P(t) \propto t^{-\alpha} \tag{2.12}$$

avec P(t) une densité de probabilité d'observer un état de durée t et α l'exposant de la loi de puissance ou degré.

Les statistiques caractérisées par des lois de puissance indiquent souvent la mise en place de phénomènes complexes. De plus, il a été montré que pour les nanocristaux semi-conducteurs l'exposant de la loi de puissance est inférieur à 2 [139, 140]. On est donc en présence d'un phénomène non-ergodique suivant une loi de Levy [141, 142]. Par conséquent, on ne peut pas définir une valeur moyenne pour le temps des états ON ou OFF , ni d'écart type. Il a donc fallu développer des méthodes de traitement des traces afin d'obtenir des données statistiques sur les exposants de la loi de puissance. Une méthode couramment utilisée est la méthode de seuil [136].

Cette méthode consiste à définir un seuil permettant de distinguer les états ON (intensité forte) et les états OFF (faible intensité). On peut ensuite établir la distribution des temps de ces deux états et trouver en ajustant avec une loi de puissance les exposants régissant ces distributions. Cependant, cette méthode va être très sensible à la valeur de seuil choisie mais également à la résolution temporelle [143, 144]. En effet, avec une résolution temporelle fixe, on perd de l'information car l'on ne peut pas détecter des temps ON ou OFF inférieurs à ce temps. D'autres techniques ont été étudiées afin de s'affranchir de la dépendance de la valeur du seuil et du binning [145–147]. Au sein de l'équipe, une nouvelle technique a été développée, [148] basée sur l'utilisation d'une fonction d'autocorrélation directement sur les traces expérimentales et qui permet de trouver le meilleur ajustement pour la loi de puissance. La valeur des exposants de la loi de puissance est donnée avec une précision de 3% pour un ensemble. Ces outils d'analyse permettent d'avoir accès aux exposants pour les temps ON et OFF.

De nombreux modèles ont été mis en place afin de répondre à cette loi de puissance et décrire au mieux les propriétés observées expérimentalement. Un nombre non-exhaustif de modèles vous serons décris ici de manière brève. La présence d'un seul état de piège ne permet pas d'expliquer une loi en puissance mais si on prend en compte une distribution d'état de pièges il est possible de retomber sur ce type de loi pour les états OFF. En effet, que les défauts soient en surface, dans la matrice ou dans le cœur, ils ont tous une probabilité non nulle de piéger une charge. C'est la distribution des différents taux de couplage de ces états de piège qui donne la distribution des durées des temps OFF. Ce modèle a été discuté notamment par l'équipe de Michel Orrit [146]. Il permet d'expliquer la diminution du clignotement lors de la croissance de coque des nanocristaux. En effet, le processus par effet tunnel va être exponentiellement décroissant avec la distance, donc plus on augmente le volume de la BQ plus on éloigne les

défauts donc on diminue le taux de couplage par effet tunnel. Ce processus par effet tunnel permet également d'expliquer que la distribution des états OFF est peu dépendante de la température. En revanche, la distribution en loi de puissance des temps ON est bien plus difficile à expliquer et de nombreux autres modèles ont été proposés.

Kuno [138] énonce qu'il est impossible de comprendre cette distribution avec des modèles statiques et met donc en lumière la notion de barrière mobile entre le NC et les pièges. La ionisation se ferait toujours par effet tunnel mais avec une barrière qui varie de manière stochastique en énergie et en largeur. On parle de diffusion spectrale. Cette modification en énergies des états est la conséquence d'une fluctuation du champs électrique autour de la BQ amenée par une modification de la distribution des charges de surface. Ce champ électrique déplace par effet stark les niveaux énergie des porteurs. L'autre modèle dynamique proposé est une diffusion spatiale des pièges. Selon les modifications de l'environnement, par exemple les échanges dynamiques entre les ligands, la position des pièges va changer spatialement au cours du temps. Cette diffusion spatiale a permis d'expliquer la dépendance en température de la distribution des états ON [122]. La statistique de l'état OFF est de nos jours bien comprise. Cependant pour la distribution des états ON, cela fait encore débat, aucune réponse universelle n'a été donnée permettant d'expliquer toutes les données expérimentales. Le modèle décrivant complètement le processus de clignotement est probablement une somme de tous ces effets. On voit que malgré toutes ces années, le phénomène de clignotement reste un mécanisme complexe dont tous les secrets n'ont pas encore été levés.

2.4.2 Création d'hétérostructure pour le contrôle du clignotement

Malgré le débat encore existant sur les modèles afin d'expliquer les lois de puissance observées lors du phénomène de clignotement, l'une des choses communément admises est que l'état OFF est assimilé à un état chargé du cœur du cristal. En partant de cette théorie, plusieurs techniques ont été proposées pour supprimer le clignotement de luminescence des BQs. Tout d'abord, par la modification de la structure même de la BQ, en créant des structures à coque épaisse, une forte réduction du taux d'états noirs a été observée [15]. En revanche, on voit l'apparition d'états gris et l'augmentation de l'émission du bi-exciton ce qui est problématique pour des applications en tant que source de photons uniques. En effet, par la réduction du taux de probabilité du processus Auger, le rendement quantique d'émission des entités multi-excitoniques est accru. De plus par cette méthode, on ne peut pas contrôler de manière dynamique la luminescence. D'autres voies ont été explorées. Notamment, en 2011 Galand et ses collaborateurs ont publié une méthode pour supprimer partiellement le clignotement grâce à un champ électrique appliqué aux BQs en solution [14]. Cependant, avec cette méthode on observe un clignotement partiel à haute fréquence (>kHz). De plus, cette étude est réalisée en solution, ce qui n'est pas compatible avec les expériences basses températures où les applications d'informations quantiques se développent. Notre proposition est de tirer le meilleur de ces deux mondes en obtenant : un contrôle complet du clignotement avec une préservation de la source de photon unique dans un système compatible avec les expériences basses températures. Pour cela, nous allons enterrer les BQs dans des dispositifs à effet de champ à l'état solide et proposer une expérience de rétro-contrôle du clignotement par l'application d'un champ électrique. Quand on enregistre la trace temporelle d'intensité d'une BQ unique, si l'intensité descend en dessous d'un certain seuil, la BQ est dans un état OFF, donc est chargée.

En l'absence de champ électrique cette charge ne peut pas s'échapper de la BQ : l'état OFF perdure. Si, lorsque cet état OFF est détecté, on applique un champ électrique adéquat, la charge en excès (l'électron ou le trou) peut s'échapper vers la matrice solide. La BQ redevient neutre et donc émissive. C'est ce concept qui est imagé sur la figure 2.15. Durant, cette thèse j'ai pu valider la première étape de ce projet, c'est-à-dire enterrer les BQs dans une matrice solide semi-conductrice et cristalline. Ce nouvel hybride permet maintenant d'envisager la création du dispositif de rétro-contrôle. Pour cette étape le choix de la matrice était essentiel. Elle devait répondre à un certain nombre de critères, pour cela nous avons choisi une matrice à base de pérovskite hybride d'halogénure de plomb. Les raisons de ce choix et les propriétés de cette matrice ainsi que du nouvel hybride créé vous serons présentés dans les chapitres suivants.

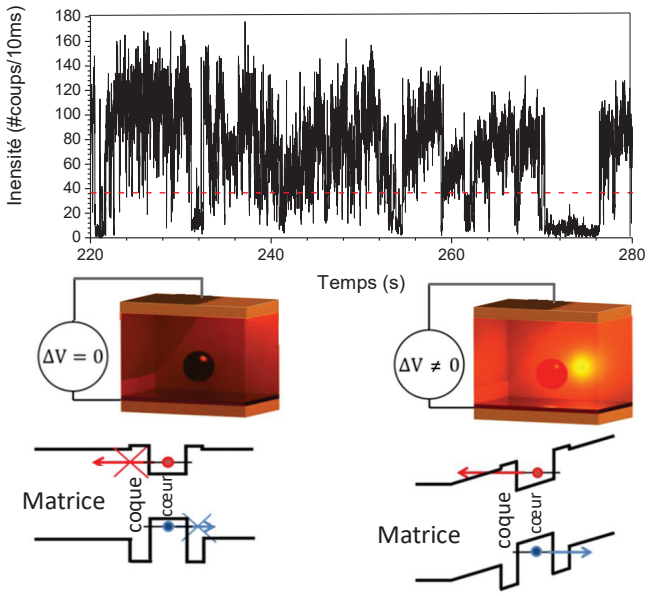


Figure 2.15 – Schéma du dispositif de contrôle du clignotement des BQs avec : une trace caractéristique montrant le phénomène de clignotement avec le seuil de détection des états OFF symbolisé par une ligne pointillée rouge, le schéma de gauche montre la situation sans application d'un champ électrique (les charges restent dans la BQ) et celui de droit avec application d'un champs pour extraire les charges.

Chapitre 3

Les pérovskites comme constituants de la matrice

Récemment, nous avons vu un intérêt accru de la communauté scientifique pour les pérovskites hybrides d'halogénure de plomb. En effet, entre 2009 et 2019, le rendement des cellules solaires à base ces pérovskites est passé de 3.8% [149] à 28% par Oxford PV comme le montre l'étude faite par le NREL (laboratoire national sur les énergies renouvelables) figure 3.1. Alors que précédemment, pour les cellules à base de silicium par exemple, il a fallu plus de quarante ans pour arriver à des performances comparables. C'est ce qui explique cet engouement de la communauté scientifique pour ces pérovskites. De nombreuses études ont vu le jour afin de mieux comprendre les propriétés de ce matériau, d'en extraire tous les atouts et de multiplier leurs champs d'application. De nos jours, on sait synthétiser ce type de pérovskite sous plusieurs formes : films minces, nanocristaux ou macrocristaux et avec des compositions diverses. Les nanocristaux de pérovskite sont utilisés en tant que LED [150–152] ou laser [81], par exemple, alors que pour les films minces leur utilisation principale est dans la partie active d'une cellule solaire [153–155]. Dans notre cas, le matériau pérovskite ne sera pas l'élément actif mais une matrice permettant d'encapsuler et d'interagir avec des nanocristaux type II-IV afin de contrôler leurs propriétés de luminescence. Dans cette partie, nous donnerons les propriétés importantes qui font de la structure pérovskite une matrice de choix pour notre projet.

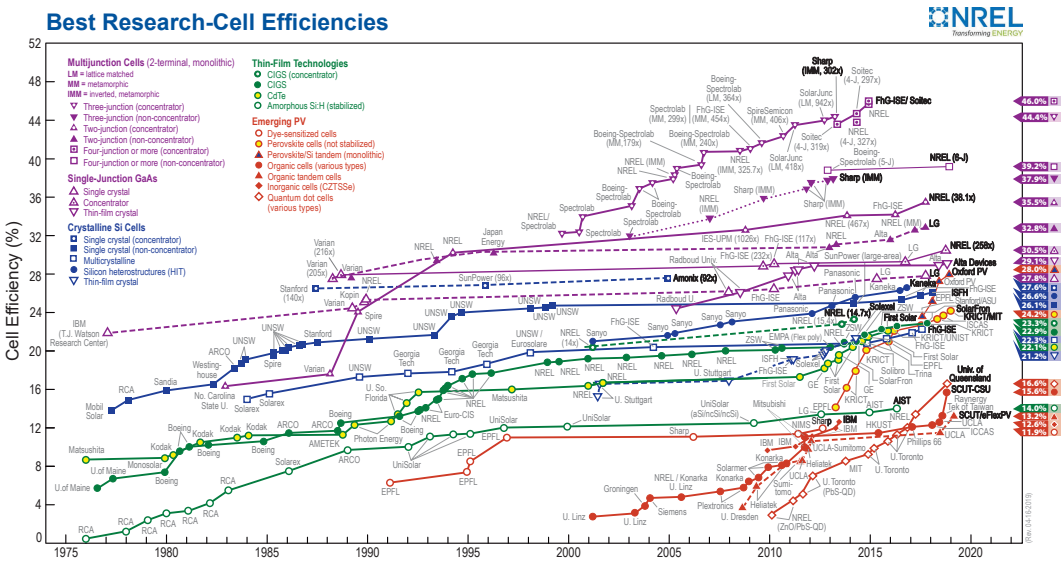


Figure 3.1 – Évolution des performances des différents types de cellules solaires référencés par le laboratoire national sur les énergies renouvelables de 1995 à aujourd'hui

3.1 La structure cristalline pérovskite

Les composés pérovskites définissent une structure cristalline. Cette structure cristalline dans le cas idéal est cubique (groupe de symétrie $Pm\bar{3}m$), avec comme formule AMX_3 avec au centre (A) un cation organique ou inorganique et aux sommets des octaèdres constitués d'un cation (M) et d'un anion (X) comme schématisé figure 3.2 [156, 157].

On distingue seulement trois catégories pour la nature de l'anion : les oxydes, les halogénures et les chalcogénures, alors que pour les cations la diversité est bien plus grande. On peut trouver des structures simples avec un seul type de cation sur les sites par exemple : $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, $CH_3NH_3PbCl_3$ ou bien des pérovskites complexes avec au moins deux cations par site comme$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$. Ces structures présentent une grande variabilité de composition. Elles seront définies et assurées par la neutralité électronique et la stabilité géométrique.

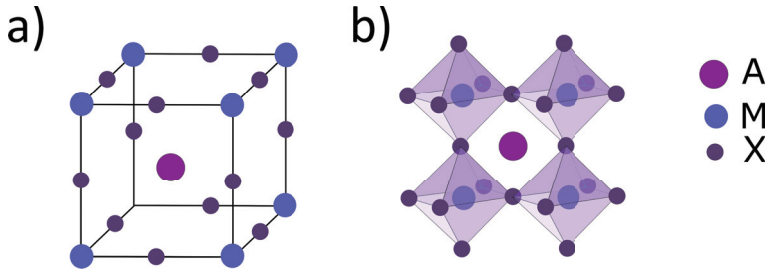


Figure 3.2 – Schémas de la structure cristalline d'une pérovskite 3D cubique. a) Visualisation des constituants dans la maille cubique et b) Schéma en 3D de la structure pérovskite.

La stabilité de ces structures repose sur deux paramètres : le rayon ionique du cation et de l'anion ; ainsi que la différence d'électronégativité entre les deux. On définit un facteur de tolérance t dont la valeur renseigne sur les variations de structure permises pour la pérovskite. Ce facteur se calcule suivant la relation suivante [156, 158] et permet d'obtenir un paramètre quantitatif caractérisant la structure cristalline :

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_M + r_X)} \tag{3.1}$$

avec r_A, r_X et r_M qui sont les rayons du cation A et M, de l'anion X respectivement.

0.75<t<1.06 structure pérovskite stable		
0.75<t<0.95 Structure orthorhombique	0.96<t<0.99 Structure tétragonale	1t<1.06 Structure cubique

Figure 3.3 – Structure de la pérovskite en fonction du facteur de tolérance t.

Comme on peut le voir figure 3.3, la structure pérovskite est stable sur une large gamme de valeur de t, ce qui signifie que la structure est flexible. Cette souplesse permet d'avoir des structures très diverses que ce soit en composition ou en rotation de la structure. En effet, cette variabilité vient surtout de la possibilité d'utiliser de nombreux cations et anions différents et

de la rotation au niveau des octaèdres comme illustré figure 3.4. Cette rotation des octaèdres permet des transitions de phases entre une phase cubique et une phase tétragonale voir même orthorombique.

Ces modifications dépendront de la température mais aussi de la composition de la structure de départ [155].

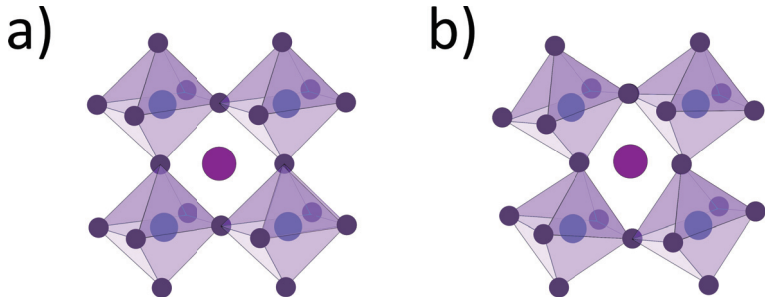


Figure 3.4 – Schémas montrant la rotation des octaèdres dans une structure de pérovskite cubique entrainant le changement de phase de cubique à tétragonale : avec en a) un système cubique et en b) une structure ayant subie une rotation.

Le facteur de tolérance t nous permet aussi d'établir la zone de stabilité pour une pérovskite en trois dimensions. En effet, si le facteur t est supérieur à 1, ce qui est généralement le cas lorsque le cation A est trop grand, on obtient une pérovskite bidimensionnelle, appelée aussi phase de Ruddlesden-Popper, de formule générale $(R{-}NH_3)_2PbX_4$ ou $(NH_3{-}R{-}NH_3)_2PbX_4$ selon le type de cation [157, 159]. La structure s'organise en feuillets composés d'une partie inorganique séparée par une partie organique.

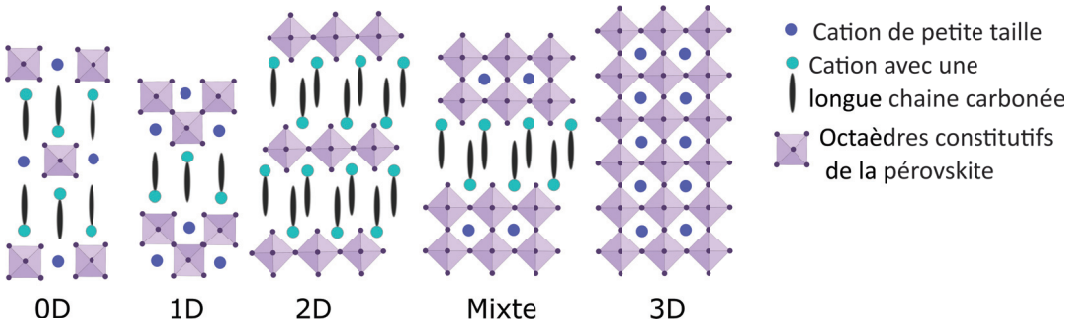


Figure 3.5 – Schémas montrant les différents types de confinement et les différents arrangements structuraux pour le composé pérovskite

D'autres types de structures viennent compléter la diversité structurale de la pérovskite, par exemple on peut synthétiser des pérovskites mixtes (2D/3D), comme schématisé sur la figure 3.5. En outre, en jouant sur la stœchiométrie des composés, on peut faire varier l'épaisseur de la couche inorganique dans les structures 2D jusqu'à retrouver la pérovskite 3D [160]. Il existe même des pérovskites 0D et 1D mais elles sont beaucoup plus rares [161,162]. L'ensemble de ces conformations est schématisé dans la figure 3.5.

Au vu de cette multiplicité de structures et de compositions, de nombreux composés se classent donc dans la catégorie des pérovskites avec des propriétés très variables. En effet, la pérovskite peut être utilisée comme couche semi-conductrice ($MAPbBr_3$), comme conducteur métallique ($LaCrO_3$) et même comme supraconducteur ($Ba_2Cu_3O_3$). Certaines seront par exemple ferroélectriques et d'autres antiferroélectriques, ce qui permet un grand champ d'applications pour ce type de structures.

Dans le cadre de cette thèse on va s'intéresser plus particulièrement à la pérovskite 3D hybride d'halogénure de plomb ($MAPbX_3$ avec X=I^-, Br^- ou Cl^-) sous forme de films minces.

3.2 Pérovskite hybride d'halogénure de plomb

3.2.1 Structure

Christian Møller en 1957 [163] a été le premier à déterminer la structure cristalline de pérovskite d'halogénure de plomb. Il a montré que pour des structures type $CsPbX_3$ avec X=Cl^-, Br^- ou I^-, les phases stables à température ambiante sont tétragonales ou orthomrhombiques donc avec des distorsions au niveau des octaèdres. Cependant en augmentant la température, une transition de phase vers une structure cubique pure est observée. Møller a également montré que ces matériaux sont photoconducteurs donc rattachés à la famille des semi-conducteurs. De plus, il note que leurs propriétés varient selon l'halogène utilisé. En 1978, D. Weber [164] a remplacé dans ces structures le césium par une phase organique, on voit apparaître la première pérovskite hybride d'halogénure de plomb. La formule pour ce type de structure se réécrit : $APbX_3$ avec des octaèdres constitués au centre de cations métalliques bivalents Pb^{2+} (M) et aux sommets des ions halogénures monovalents (X) : Cl^-,Br^- et I^- . La composition de ces octaèdres peut varier, notamment pour les halogénures. On peut synthétiser des structures mixtes avec un mélange de ces anions.

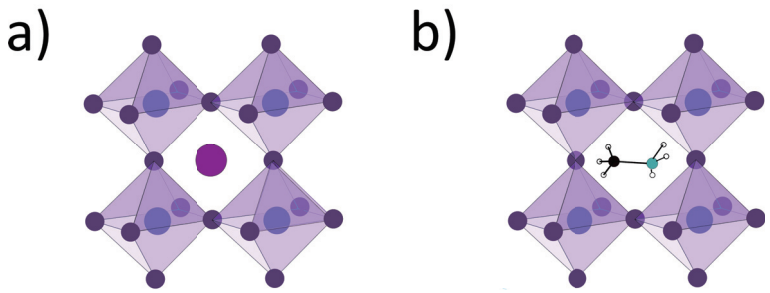


Figure 3.6 – a) Schéma d'une structure pérovskite simple toute inorganique et b) schéma d'une pérovskite hybride avec un composé organique au centre.

La phase (A) comme schématisée figure 3.6 sera organique. En effet, cette pérovskite est dite hybride car on a un mélange de phase organique et inorganique. Typiquement, les cations utilisés sont souvent les methylammoniums ($MA^+ : CH_3NH_3^+$) ou les formamidiniums ($FA^+ : CH(NH_2)_2^+$). Il faut que ce cation organique reste petite spatialement afin de conserver une structure tri-dimensionnelle d'où le faible nombre de carbones des composés utilisés.

Selon l'halogène utilisé la couleur du cristal va varier, c'est l'une des premières observations faite par D. Weber. On montrera plus tard qu'on est en présence de matériaux semi-conducteurs et que la couleur dépend de l'énergie de la bande interdite [165]. En plus de cette modification en énergie, le choix de l'halogène modifie aussi la structure cristalline. En effet, pour le composé $MAPbBr_3$ à température ambiante, la phase est cubique alors que pour $MAPbI_3$ elle est tétragonale (cubique à 327 K [166]). La structure à base de bromure est plus stable à température ambiante car elle est cubique et plus compacte ($r_{Br^-} < r_{I^-}$). On observe que la structure cristalline de ces pérovskites va dépendre de la température, par exemple $MAPbBr_3$ va passer de la phase cubique à la phase tétragonale (236 K) puis à la phase orthorhombique en abaissant la température (>144 K) [167]. Les propriétés vont donc évoluer avec la température.

Le composite le plus largement étudié est la MAPI ($CH_3NH_3PbI_3$) car ses propriétés d'absorbance et de diffusion des charges en font le meilleur candidat pour les applications types cellules solaires [153–155]. Cependant, dans cette thèse nous nous intéresserons et nous utiliserons plus spécifiquement la pérovskite de bromure de plomb methylammonium ($CH_3NH_3PbBr_3$). C'est cette structure qui répond le mieux à nos problématiques comme il est expliqué dans la section 3.3.

3.2.2 Structure électronique

$MAPbX_3$ est une pérovskite semi-conductrice à gap direct. De nombreuses équipes se sont intéressées et ont participé à la résolution de la structure de bandes des composés pérovskites. L'un des articles sur lequel on s'appuiera dans cette partie est l'étude réalisée par l'équipe de J. Even [168], montrant les structures de bande de $MAPbI_3$ et $MAPbBr_3$ comme schématisées figure 3.7.

L'idée de base de ces calculs est de traiter la structure pérovskite hybride non pas en s'appuyant sur les modèles proposés pour les semi-conducteurs organiques, mais en suivant une théorie similaire aux semi-conducteurs inorganiques explicitée dans le chapitre 1. Grâce à des calculs DFT (Density Functional Theory), la résolution des structures de bande de la pérovskite en utilisant les fonctions de Bloch appliquées au réseau cristallin de celle-ci est possible. Avec la prise en considération du couplage spin-orbite, les valeurs de gap obtenues reflètent les données expérimentales [169]. Ces calculs ont été étendus afin de pouvoir modéliser tous les types de pérovskites même les pérovskites 2D [168, 170].

L'étude de ces structures de bande a permis d'estimer la masse effective de l'électron et du trou dans la pérovskite, ainsi que l'énergie de liaison de l'exciton formé au sein de cette structure. Ces études montrent que la masse de l'électron et du trou est faible [171] et comparable à celle du silicium ou de GaAs. De plus, on observe également que l'énergie de liaison de l'exciton est faible également (entre 16 et 50 meV) et est d'autant plus faible que l'halogène est "large" (pour rappel $r_{Cl^-} < r_{Br^-} < r_{I^-}$), c'est du moins ce qui avait été estimé pour les pérovskites à base de césium [172] et ce que confirment les études menées sur les pérovskites hybrides [173–175].

Des études menées par N.G. Park ont mis en évidence que le changement de la partie organique par une partie inorganique avait peu d'influence sur la structure de bande. Cette conclusion explique les propriétés similaires pour ces deux types de pérovskite. En revanche, ces études ont montré que la structure était très dépendante de l'halogène considéré, cela est bien mis en évidence dans les propriétés optiques de la pérovskite.

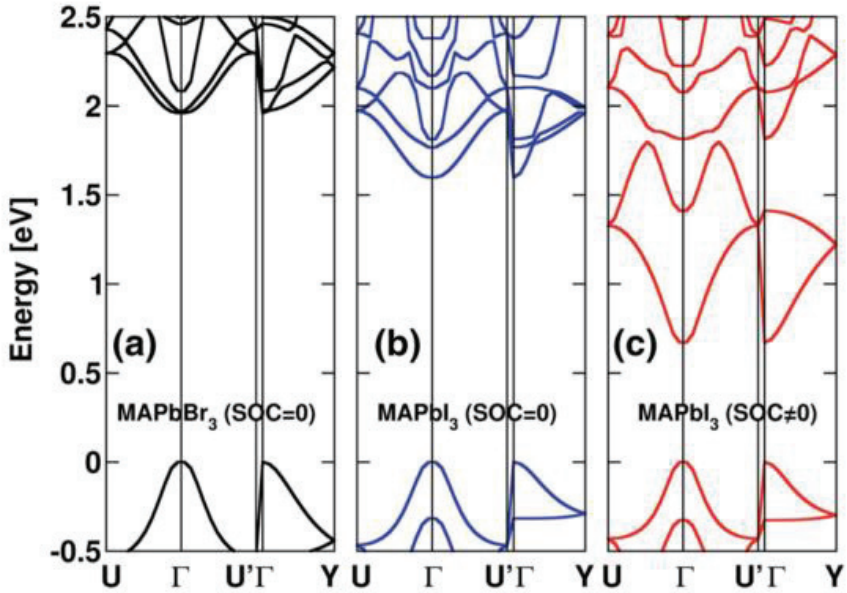


Figure 3.7 – Structure de bande de $MAPbI_3$ et $MAPbBr_3$ adaptée de [168] pour les graphes a) et b) le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte et c) en faisant le calcul avec le couplage spin-orbite (SOC=spin-orbit coupling).

3.2.3 Propriétés opto-électroniques

Le caractère hybride organique-inorganique des pérovskites type $MAPbX_3$ leur octroie des propriétés à la lisière de ces deux mondes. La diversité structurale, la facilité de fabrication et une luminescence importante associées aux composés organiques en plus d'une haute mobilité des charges et d'une émission ajustable assimilées aux matériaux inorganiques, donnent le panel des propriétés accordées à cette structure pérovskite [155].

Si l'on s'intéresse dans un premier temps à décrire plus précisément les propriétés optiques, on observe qu'elles ont :

— un coefficient d'absorbance bien supérieur à celui d'un semi-conducteur inorganique comme on peut le voir figure 3.8. Une explication proposée est une transition entre les orbitales p-p efficace au sein des pérovskites [176].

— un rendement quantique de fluorescence vers 90 %. [177–180].

— une longueur d'onde accordable dans tout le domaine du visible voir même proche infra-rouge. En effet, l'énergie de la bande interdite va varier continûment de 1.2 eV à 3 eV selon la composition en halogène. Plus le numéro atomique de l'halogène ($Eg_I < Eg_{Br} < Eg_{Cl}$) diminue, plus la largeur de la bande interdite va augmenter. Une pérovskite à base de chlorure émettra donc dans le bleu alors que celle à base de iodure émettra dans le proche infra-rouge. On peut même synthétiser des structures hybrides avec une composition mixte (x% de chlorure et y% de bromure), ce qui permet d'accéder à toutes les longueurs d'ondes dans le domaine du visible en ajustant le gap de manière précise [165, 181].

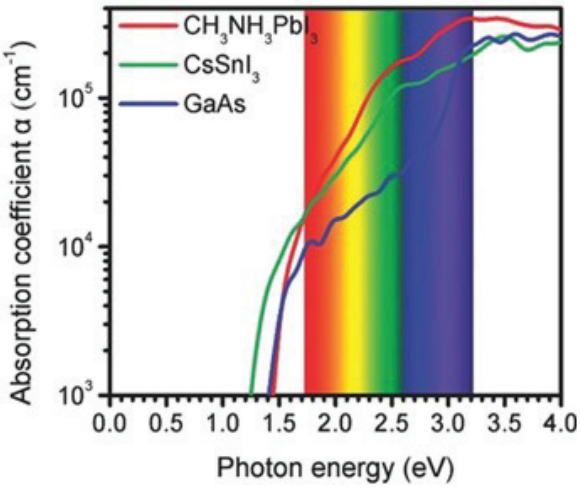


Figure 3.8 – Courbe des différents coefficients d'absorbance en fonction de la longueur d'onde adaptée de [176].

De manière très similaire aux nanocristaux semi-conducteurs, on voit apparaitre dans le spectre d'absorption un exciton et un continuum d'états accessibles (figure 3.9). La pérovskite est ainsi excitable dans une large gamme de longueur d'onde et va réémettre à une longueur d'onde précise qui dépendra de sa composition. On note également un décalage entre le premier pic excitonique et le maximum du pic d'émission de quelques dizaines de nanomètres assimilable à la structure de l'exciton comme dans les semi-conducteurs inorganiques.

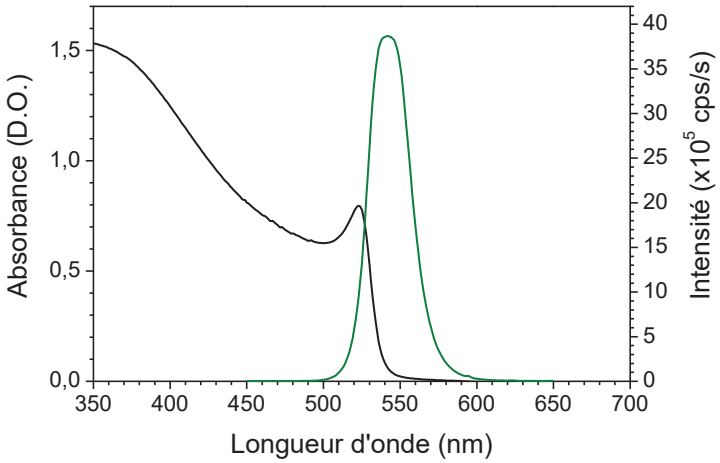


Figure 3.9 – Spectre de luminescence (vert) et absorption (noir) d'une matrice de pérovskite hybride de bromure de plomb

Penchons-nous maintenant sur les propriétés électroniques des pérovskites. Une des caractéristiques importantes est l'énergie de liaison de l'exciton. La valeur de cette énergie fait encore

débat. On retrouve dans la littérature par exemple pour $MAPbI_3$, qui est le constituant le plus étudié, des valeurs allant de 16 meV à 37 meV ou plus [177, 182–187]. De plus, cette valeur va varier avec l'halogénure considéré [188]. Cependant, là encore on peut attribuer à la pérovskite un caractère intermédiaire entre les semi-conducteurs inorganiques type GaAS (énergie de liaison de l'exciton à 4 meV [189]) et les semi-conducteurs organiques avec des énergies de liaison de l'exciton supérieures à 100 meV. Le fait d'être dans une gamme intermédiaire pour l'énergie de liaison de l'exciton permet à la pérovskite d'avoir à la fois un rendement quantique de luminescence proche de 90 % et d'obtenir des charges libres par l'application d'un champ électrique réduit.

Cette faible valeur d'énergie de liaison serait la conséquence des mouvements de rotation et de vibration des molécules organiques au sein du composé inorganique. Ces mouvements délocaliseraient les charges et donc diminueraient l'attraction de coulomb, cela sera aussi à l'origine de la conductivité ionique de ces pérovskites [190, 191].

Si l'exciton est facilement dissociable, nous pouvons avoir des charges libres dans la pérovskite et donc une bonne conductivité [192]. De plus, au vu des performances atteintes par les cellules solaires à base de pérovskite, ce matériau doit présenter des propriétés de transport remarquables. Selon le système étudié et les techniques de mesure les longueurs de diffusion des charges sont très variables. Le tableau figure 3.10 donne une liste non exhaustive des valeurs trouvées dans la littérature.

Type de pérovskite	Structure	référence	Technique	Longueur de diffusion (µm)
$MAPbI_{3-x}Cl_x$	Film mince	[193]	PLQ / TRPL	1.1 (e^-) 1.2 (t^+)
$MAPbI_3$	Film mince	[193]	PLQ / TRPL	0.13(e^-) 0.1 (t^+)
$MAPbI_3$	Film mince	[194]	TAS / PL	$\sim$ 0.1
$MAPbI_3$	cristal	[195]	TPV / IS	$\sim$ 175
$MAPbI_3$	cristal	[196]	TRMC / SPCM	10-28(e^-) 27-65 (t^+)
$MAPbBr_3$	cristal	[197]	SPCM	$\sim$ 5(e^-) $\sim$ 25(t^+)
$MAPbBr_3$	cristal	[197]	TRMC	$\sim$ 2(e^-) $\sim$ 5 (t^+)

Figure 3.10 – Longueur de diffusion trouvée dans la littérature pour des pérovskites hybrides d'halogénure de plomb. SPCM : microscopie à balayage de photocourant, TRMC : conductivité hyperfréquence résolue en temps, TA : spectroscopie d'absorption transitoire, PL/PLQ : spectroscopie de photoluminescence ou mesure de l'extinction de la photoluminescence, TRPL : photoluminescence résolue en temps, TPV : photovoltaïque transitoire et IS : spectroscopie d'impédance.

De manière générale, la longueur de diffusion de ce type de structure est très grande par rapport aux valeurs trouvées dans les autres types semi-conducteurs organiques. C'est l'un des

facteurs qui explique l'apparition de cellules solaires performantes en si peu de temps. Cette forte mobilité serait la conséquence ou tout du moins en partie, de la faible masse du trou et de l'électron au sein de la pérovskite [17, 171].

Cependant, la longueur de diffusion, la mobilité et le temps de vie des porteurs sont très sensibles à la présence de défauts, donc à la qualité du cristal [17,198,199]. Il sera par conséquent nécessaire d'avoir une matrice avec une bonne qualité cristalline afin de conserver les propriétés de la pérovskite.

3.2.4 Synthèse des films minces

En plus d'afficher de bonnes propriétés opto-électroniques : un rendement quantique proche de 90 %, un facteur d'absorbance supérieur aux semi-conducteurs organiques, une longueur d'onde d'émission accordable et une grande longueur de diffusion des charges, les pérovskites présentent une synthèse de films minces simple et peu coûteuse. On distingue principalement deux voies de dépôt pour créer un film mince de pérovskites 3D avec une cristallinité élevée [200] dont les principes sont schématisés figure 3.11 et détaillés dans les paragraphes suivants.

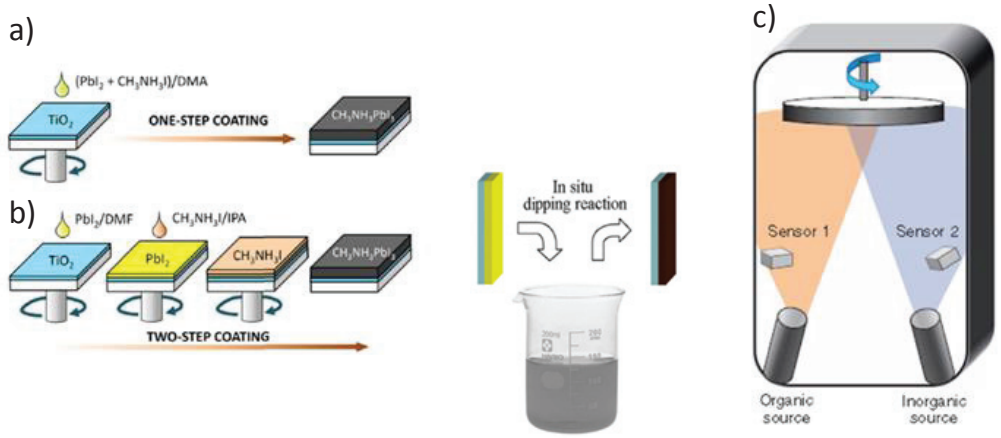


Figure 3.11 – Schémas des différentes techniques de dépôts pour créer un film mince de pérovskite. a) Dépôt en une étape par "spin-coating" d'une solution de précurseur, b) Dépôt séquencé avec une deuxième étape d'infiltration soit par "spin-coating" soit par "dip-coating", c) dépôt par pulvérisation. Image adaptée de [155].

Création d'une couche mince à partir d'une solution de précurseurs. La solution est déposée sur un substrat solide par deux méthodes : enduction centrifuge ("spin-coating") ou trempe ("dip-coating"). La première méthode utilisée historiquement [201, 202] et la plus répandue est par enduction centrifuge, c'est celle que l'on détaillera dans ce paragraphe. Cette méthode de dépôt peut se faire soit en une étape soit en deux :

— Une étape : cela consiste à ajouter quelques microlitres d'une solution contenant la pérovskite dissoute, initialement des composés en poudre type MAX et PbX_2, sur un substrat

solide. Le tout est tourné à une vitesse de plusieurs milliers de tours par minute. Les premières secondes de rotation permettent à l'excès de solution d'être évacué. La solution s'étale de manière homogène si une bonne mouillabilité du substrat est assurée. S'en suit une étape d'évaporation du solvant qui va entraîner la cristallisation du film. Ces films peuvent être chauffés après le dépôt pour s'assurer que tout le solvant soit évaporé. Cette étape de recuit aura tendance à modifier la structure cristalline. Le volume de solution, la vitesse et le temps de rotation sont ajustés afin d'obtenir un film avec l'épaisseur et la qualité cristalline souhaités. Cette méthode permet aussi de facilement modifier les concentrations des précurseurs et donc d'obtenir une pérovskite avec la composition et la structure cristalline voulues.

— Deux étapes : cela consiste à déposer une première couche de PbX par "spin-coating" ou une autre méthode. La structure à base de plomb est lamellaire avec à l'interface des deux structures inorganiques un constituant organique présentant un longue chaine carbonée. On infiltrera ensuite cette couche avec une solution de MAX soit par trempe soit par enduction. La substitution du composé organique présent entre les feuillets par l'entité MAX permet l'obtention d'une pérovskite 3D $MAPbX_3$.

Afin d'améliorer la qualité cristalline des couches minces de pérovskite, de nombreuses modifications ont été ajoutées à ces méthodes. On peut citer : l'ajout de dopants [203], le dépôt à chaud [198] et la cristallisation rapide par l'injection d'un contre solvant [204].

Dépôt d'une couche mince par pulvérisation. C'est une méthode de dépôt sous vide. Elle consiste à faire évaporer les précurseurs de pérovskite avec d'un côté la partie organique (MAX) et de l'autre la partie inorganique (PbX). Le taux d'évaporation est contrôlé par des méthodes de mesures précises (microbalance à quartz) afin de pouvoir maîtriser l'épaisseur de la couche déposée. Les précurseurs peuvent être évaporés en même temps ou l'un après l'autre. On obtient des couches de bonne qualité : plates, homogènes et denses. Cependant cette méthode est plus coûteuse et compliquée techniquement donc elle est en général moins utilisée.

Durant cette thèse, nous avons testé les deux voies de dépôt avec une solution liquide, notre but étant d'obtenir une matrice dense, homogène et avec peu de défauts cristallins. Les conclusions de cette étude sont détaillées au chapitre 6.

3.2.5 Stabilité

Malgré les belles performances atteintes par les cellules solaires à base de pérovskite, l'un des inconvénients est la sensibilité de ce matériau aux attaques environnementales. En effet, la pérovskite va se dégrader au contact à l'air (oxygène et humidité), sous éclairement, par élévation de la température et au contact de solutions (telles que l'eau) [155, 167].

La réaction donnant une pérovskite hybride est décrite comme ceci :

$$PbX_2 + MAX \leftrightarrow MAPbX_3 \tag{3.2}$$

Cette réaction est réversible. La décomposition de la pérovskite est induite soit par la complexation d'un des réactifs soit par une autre réaction chimique en compétition. Dans le cas des

pérovskites à base de plomb, leur sensibilité accrue à l'humidité ambiante est causée par leur caractère ionique. Dans les cellules solaires à base de $MAPbI_3$ en présence d'eau et d'oxygène, on observe une hydrolyse des précurseurs de pérovskite. La dégradation du film est donc irréversible [199, 205, 206]. C'est pour cela que les films minces de pérovskite sont fabriqués sous atmosphère contrôlée en boite à gants. Il a également été montré que les structures à base de bromure étaient moins sensibles à l'humidité [165].

De la même manière, des équipes se sont penchées sur la stabilité des cellules solaires sous éclairement. Ils ont mis en évidence une dégradation des performances après 12 h sous UV [207]. La mise en contact d'une couche mince de $MAPbI_3$ avec une de TiO_2 entraine l'extraction des électrons vers TiO_2 et donc la formation d'iode qui conduira à la décomposition du film. Cependant, peu d'études ont été menées sur les autres types de pérovskites halogénées car MAPI est utilisée majoritairement pour des applications types cellules solaires. Nous ne conclurons donc pas sur l'effet de l'exposition au soleil pour $MAPbBr_3$ et $MAPbCl_3$.

De plus, comme nous l'avons vu précédemment selon la température, on observe des changements de phase de la pérovskite. Cet effet aura tendance à diminuer les performances du film mince de pérovskite car les transitions de phase ne sont pas forcément complètes. On crée donc des films poly-cristallins avec des défauts aux interfaces qui vont diminuer la longueur de diffusion des charges, par exemple.

3.3 Le composite : boite quantique semi-conductrice dans une matrice de pérovskite

Pour créer le dispositif de rétro-contrôle présenté dans la section 2.4.2, le choix de la matrice est important. Cette matrice doit répondre à un certain nombre de critères :

— Synthèse « facile » et peu coûteuse.

— Matériaux semi-conducteurs : largeur de bande interdite compatible avec les BQs pour l'évacuation des charges.

— Matériaux avec une grande longueur de diffusion pour une meilleure évacuation des charges.

— Accord du paramètre de maille afin de limiter les défauts à l'interface BQ/matrice.

La pérovskite hybride d'halogénure de plomb répond à l'ensemble de ces critères. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, au moins deux de ces critères sont remplis par toutes les pérovskites hybrides quelque soit l'halogène considéré : synthèse facile et peu coûteuse ainsi qu'une grande longueur de diffusion des charges. Nous avons ensuite orienté notre étude sur les pérovskites à base de bromure. Tout d'abord, comme nous l'avons déjà mentionné, ce type de pérovskite est plus stable et robuste. De plus, à température ambiante elle s'arrange en une structure cubique permettant d'avoir une différence de maille minimale entre les BQs que nous avons synthétisées et la pérovskite de $MAPbBr_3$ (4.8 % alors que pour MAPI tétragonale à température ambiante la différence est de 12.2 %). L'autre élément important était la largeur spectrale de la bande interdite. La pérovskite à base de iodure a pu être éliminée directement. En effet, avec ce type de composé la luminescence des BQs (λ=630 nm) aurait été réabsorbée par la matrice car $MAPbI_3$ a une absorption continue jusqu'à environ 730 nm. Si l'on compare

$MAPbBr_3$ (540 nm) et $MAPbCl_3$(390 nm), on voit que ces deux composés ne vont pas réabsorber l'émission des BQs. En revanche, $MAPbBr_3$ permettra une plus large gamme de longueur d'onde d'absorption, tout en limitant l'excitation des BQs par l'émission même de la matrice.

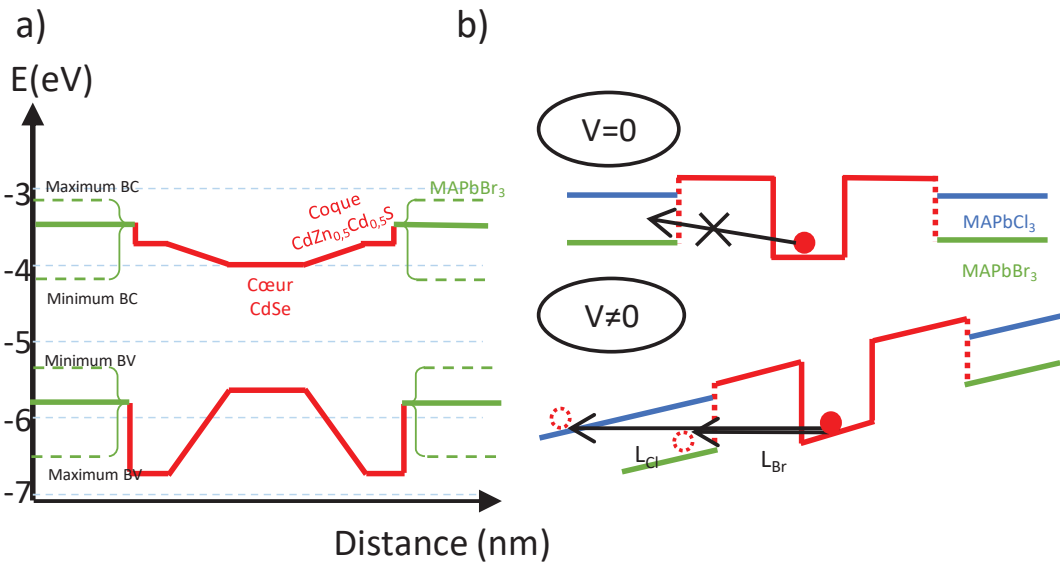


Figure 3.12 – a) Schéma d'alignement des bandes de la structure : BQs dans une matrice de pérovskite avec la synthèse de BQs adoptée durant la thèse (chapitre 5). Les niveaux d'énergie maximums et minimums pour la bande de conduction et la bande de valence trouvée dans la littérature pour $MAPbBr_3$ sont illustrés par des pointillés verts. La valeur moyenne sur sept références est signalée par une barre pleine verte [165, 208–213]. b) Schéma de principe permettant de voir l'effet du positionnement des bandes d'énergie de la bande de conduction de la matrice lors de l'application d'un champ électrique (transfert de l'électron).

Lorsque l'on s'intéresse à l'alignement de bande de la structure BQs dans une matrice de $MAPbBr_3$, on voit que malgré la diversité des valeurs trouvées pour les niveaux d'énergie, la valeur moyenne calculée a une position favorable pour notre application. En effet, les positions des niveaux de la matrice doivent répondre à deux critères :

— ne pas être comprise dans la gamme d'énergie de la bande interdite du cœur du nanocristal. Si les niveaux de la matrice sont inférieurs aux niveaux de la BQ, les BQs ne sont plus le puits de potentiel donc les charges ne seront plus confinées dans la structure, ce qui aura tendance à dégrader le rendement des nanocristaux. On peut aussi considérer les niveaux électroniques associés à la matrice comme des défauts dans le diagramme de bande du nanocristal d'où une diminution du rendement quantique de fluorescence.

— être proche des niveaux du cœur. Plus les niveaux de la matrice sont proches plus le champ à appliquer pour incliner les bandes afin de les mettre au même niveau sera faible. Le transfert par effet tunnel sera donc possible avec un champ électrique raisonnable de quelques centaines de kV/cm. De la même manière, pour un champ électrique donné, on voit que l'épaisseur de matériaux à traverser par les porteurs de charge est d'autant plus grand que l'écart entre les niveaux de la matrice et du cœur du nanocristal est important.

Plus cette épaisseur de matériaux va être grande plus la probabilité de transfert par effet tunnel va être faible.

Comme on peut le voir sur le schéma a) de la figure 3.12, les niveaux d'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence de $MAPbBr_3$ vont en moyenne encadrer les niveaux d'énergie du nanocristal. De plus, sur le schéma b) de cette même figure, on voit qu'une matrice de $MAPbBr_3$ va être plus favorable que la matrice de $MAPbCl_3$. En effet, l'épaisseur de matériaux à traverser pour un porteur de charge va être inférieure pour la matrice de $MAPbBr_3$ car les niveaux d'énergie de sa bande de valence et de sa bande de conduction sont plus proches des niveaux d'énergie du cœur du nanocristal. Le transfert de charge par effet tunnel avec une matrice de $MAPbBr_3$ est donc facilité. Pour pouvoir utiliser le dispositif de contrôle dans les meilleures conditions, c'est-à-dire avec : un champ électrique de quelques centaines de kV/cm, une épaisseur de matrice faible et un taux de transfert par effet tunnel important, la matrice $MAPbBr_3$ était le meilleur choix.

Chapitre 4

Dispositifs expérimentaux

Nous allons dans cette partie, vous exposer les principaux outils de caractérisation que nous avons pu utiliser lors de cette thèse. Nous nous sommes attardés à vous présenter les deux microscopes développés au sein de l'équipe et le spectrofluoromètre (FS5) qui nous a permis de réaliser toutes nos analyses optiques de routine.

4.1 Microscope en champ large

Le but de cette étude est d'intégrer des BQs dans une matrice de pérovskite. Nos objets d'étude seront par conséquent des échantillons type film mince luminescent. Nous avions besoin d'un outil pour faire des images en champ large afin d'obtenir des informations sur la morphologie de la matrice ainsi que sur la dispersion des BQs dans la pérovskite. Ces informations nous ont permis de compléter les données fournies par les autres outils d'analyse présents au sein du laboratoire. Notamment les études réalisées grâce au spectrofluoromètre (FS5 présenté section 4.2) qui permet de réaliser des études sur les propriétés de luminescence d'ensemble de nos hybrides et celles réalisées au microscope confocal (section 4.3) qui donne accès à des informations à l'échelle de l'objet unique. Le microscope champ large permet donc d'atteindre des données sur une échelle de mesure de taille intermédiaire (de 100x100 μm^2 à 2x2 mm^2).

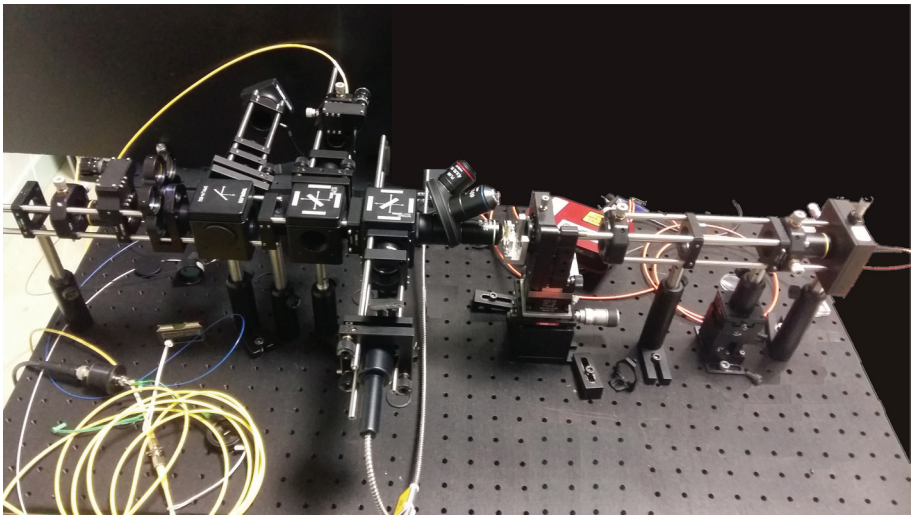


Figure 4.1 – Photo du montage du microscope pour l'analyse d'échantillon solide développé durant cette thèse.

4.1.1 Description du microscope

Le montage expérimental développé est principalement consacré à l'imagerie et à l'étude localisée des propriétés optiques. Les caractéristiques principales demandées sont les suivantes :

— Une bonne stabilité mécanique.

— Un champ de vue homogène en éclairement.

— La possibilité de visualiser la surface en temps réel.

— Une bonne connaissance des aberrations chromatiques afin de bien pouvoir situer en profondeur les BQs dans la matrice.

— La possibilité d'avoir une excitation sélective et variable en longueur d'onde pour choisir le matériau excité.

— La possibilité de faire varier le grandissement.

Pour répondre à toutes ces exigences, nous avons pensé le schéma expérimental décrit ci-dessous et schématisé figure 4.2 :

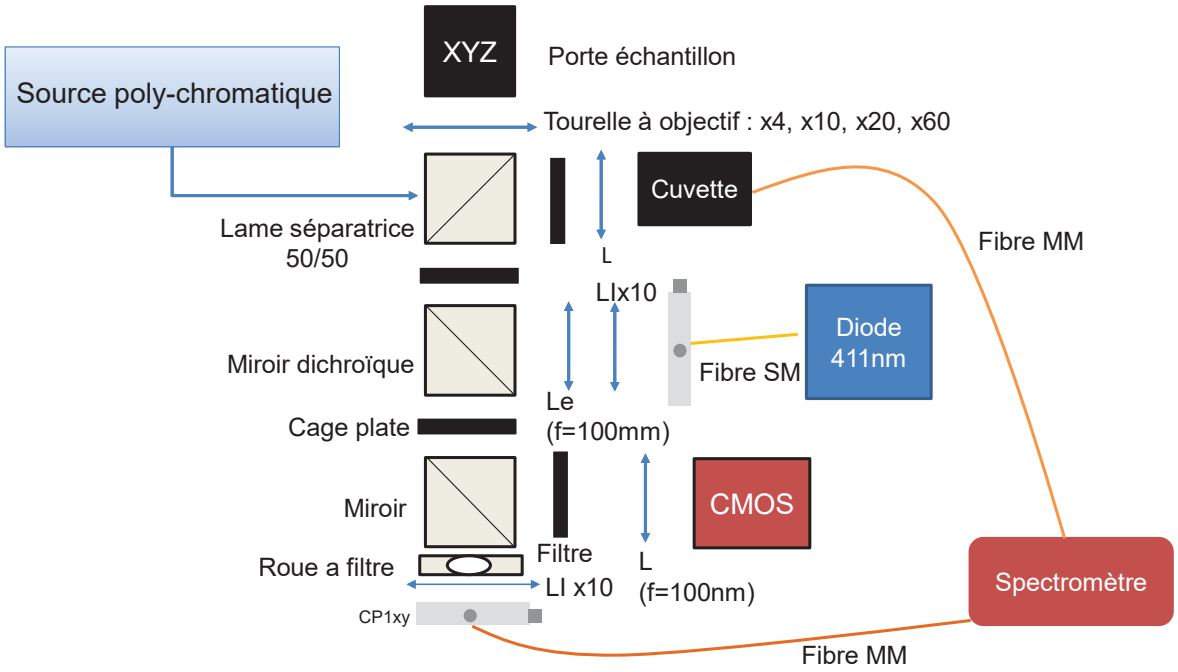


Figure 4.2 – Schéma de principe du microscope champ large monté au cours de cette thèse. Les différents éléments du montage sont décrits dans les paragraphes suivants. La notation du constructeur sera adoptée pour nommer les différents éléments à l'exception de L qui signifie lentille, L_e lentille d'éclairement, MM multi-mode et SM mono-mode

Le dispositif expérimental est composé de :

- Deux bras d'excitation :
  - Une monochromatique (diode 411 nm) pour l'imagerie et les spectres de luminescence simples (un matériau) ou couplés (hybride).
  - une polychromatique (SuperK) pour la réalisation des spectres d'excitation ou de luminescence découplés (c'est-à-dire en excitant sélectivement l'un des matériaux).
- Trois bras de détection :
  - Un bras d'imagerie avec une caméra CMOS couleur (Thorlabs, DCC1645C).
  - Deux bras reliés au spectromètre permettant de réaliser des spectres de luminescence et d'excitation sur des échantillons solides ou liquides.

4.1.2 Description du chemin optique

Nous vous décrivons ici les chemins optiques empruntés par la lumière selon la source d'excitation sur le schéma de la figure 4.2. Avec la source poly-chromatique, l'excitation arrive sur une lame séparatrice (Thorlabs, BSW26R) qui divise le faisceau en deux pour aller exciter à la fois l'échantillon solide et le porte cuvette pour les échantillons liquides. La lumière émise par l'échantillon est renvoyée et est transmise à la caméra CMOS si le miroir est en place ou bien au spectromètre en absence de miroir.

Pour la source mono-chromatique à 411 nm, le faisceau est envoyé sur un miroir dichroïque (Thorlabs, DMLP490R), qui réfléchit plus de 95 % du signal entre 380 et 475 nm. L'excitation parvient donc à l'échantillon solide et/ou liquide selon si la lame séparatrice est en place ou non. En retour, le miroir dichroïque va transmettre à la caméra CMOS ou au spectromètre plus 90 % du signal pour des émissions comprises entre 505 et 800 nm. Les modules miroir, miroir dichroïque et lame séparatrice sont amovibles, ils pourront donc être retirés facilement afin de gagner en intensité d'excitation ou de collection selon l'application souhaitée.

4.1.3 Choix des sources et des détecteurs

Nous donnons dans cette partie la description du matériel utilisé et les raisons de ces choix pour la réalisation du montage décrit figure 4.2.

4.1.3.1 Sources laser

Les sources lasers ont été choisies en fonction des trois applications prévues pour ce microscope. Ces deux sources lasers devront être continues avec des puissances d'excitation élevées. L'une est à une longueur d'onde fixe et à haute énergie pour réaliser les spectres d'émission et l'autre est variable en longueur d'onde pour réaliser les spectres d'excitation et l'imagerie sélective.

Les lasers suivants ont été montés :

- Une diode laser bleu émettant à 405 nm (Thorlabs- DL5146-101S) avec une puissance maximum de 40 mW, couplée avec une fibre monomode (Thorlabs- P3-405B-FC) d'environ 3 µm de diamètre et une ouverture numérique d'environ 0.13.

— Un source poly-chromatique variable. Cette source est composée d'un laser super-continuum pouvant émettre entre 400 et 2400 nm avec une puissance de plusieurs watts (puissance intégrée 8 W), un taux de répétition de 78 MHz ($\pm$ 5%) et une polarisation variable. Afin d'avoir une source à longueur d'onde variable, on couple le super-continuum à un spectromètre (NKT, superK varia) qui permet d'avoir une longueur d'onde d'émission variant de 460 à 840 nm, avec une largeur de bande passante variable de 1 à 100 nm. Après ce module, 70 à 90% de la lumière est transmise avec une polarisation P ou non-polarisée d'après les données du constructeur. Cependant expérimentalement, nous avons toujours observé un signal non-polarisé. Passant ensuite par un collimateur, la lumière est directement injectée dans le microscope.

— Une diode laser rouge à 635 nm, couplée dans une fibre multimode de 50 µm (Thorlabs, M14L01), est utilisée pour les différents alignements préalables.

4.1.3.2 Détecteurs

Une caméra type CMOS (Thorlabs : DCC1645C, couleur) est montée pour visualiser en temps réel l'échantillon, faire des images de morphologie et d'arrangement de la luminescence. Elle est également utile pour l'alignement des faisceaux. Le coté du pixel est de 3.6 µm et la surface active est de 1280 x 1024 pixels. La sensibilité du détecteur est donnée par la figure 4.3.

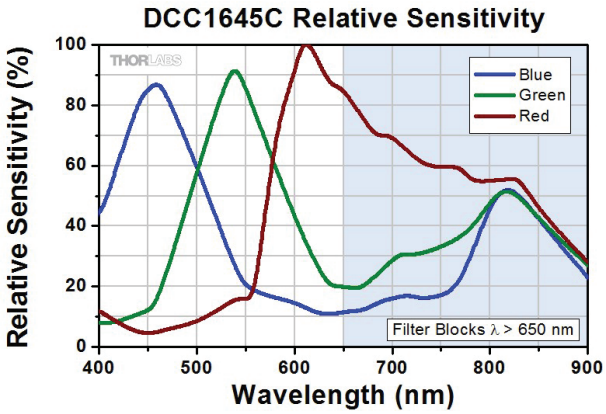


Figure 4.3 – Courbe de sensibilité relative en fonction de la longueur d'onde donnée par le constructeur

L'acquisition des spectres de luminescence et d'excitation est faite par un spectromètre corrélé à une CCD (Thorlabs, CCS100) avec une bande passante de 350-700 nm et une injection par des fibres multimodes de 50 µm.

4.1.4 Choix des optiques et des fibres

Les optiques au sein du microscope jouent un rôle important sur la qualité de la détection et de l'excitation, c'est pour cela qu'elles doivent être bien choisies selon les performances désirées et pour limiter au mieux les aberrations.

4.1.4.1 L'excitation

Dans cette partie, nous discuterons des optiques à ajouter dans le but d'obtenir une injection efficace de nos faisceaux d'excitation dans le microscope. De manière générale nos sources laser sont couplées dans des fibres monomodes et amenées jusqu'au microscope par l'intermédiaire de ces fibres. A l'arrivée au microscope, nous ajoutons toujours un objectif après la sortie de la fibre afin de collimater le faisceau. Le choix de l'objectif est fait en tenant compte de l'ouverture numérique de la fibre monomode qui amène le faisceau.

Pour ce microscope champ large, le laser à 411 nm est couplé dans une fibre présentant une ouverture numérique de 0.12 (Thorlabs, P3-405B-FC), nous avons donc choisi un objectif de collimation avec une ouverture numérique d'environ deux fois celle de la fibre (Newport, LIx10 caractéristiques détaillées figure 4.4), cela permet de transmettre un maximum de signal. Dans le but d'augmenter le champ de vue (la zone éclairée de l'échantillon), nous mettons en plus après l'objectif de collimation une lentille d'éclairement (AC254-150-A-ML) de focale 150 mm.

En ce qui concerne le superK, le faisceau sort déjà collimaté donc l'implémentation d'un objectif de collimation n'a pas été nécessaire. Cependant, comme précédemment on ajoute également une lentille d'éclairement (AC254-75-A-ML) avec une distance focale de 75 mm afin d'agrandir le champ de vue.

4.1.4.2 L'échantillon

Ici, nous présenterons des optiques utilisées devant l'échantillon. Les objectifs employés pour observer l'échantillon sont des objectifs Newport avec les grandissements suivants : x4, x10, x20, x40 et un objectif olympus x60 à huile. Leur caractéristiques sont décrites dans le tableau ci-après (figure 4.4).

Objectifs	Distance focale (mm)	Ouverture numérique	Distance d de travail (mm)
LIx4	45	0,1	11,9
LIx10	18	0,25	12,2
LIx20	9	0,40	1,56
LIx40	4,5	0,65	0,36
x60	3	1.35	0,15

Figure 4.4 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des objectifs utilisés

4.1.4.3 La détection

Dans cette partie, nous donnerons les optiques à mettre en place pour maximiser la collection. Pour passer en imagerie, il faut ajouter une lentille au niveau de la caméra (AC254-100-A-ML) avec une distance focale de 100 mm pour focaliser l'image sur la caméra. Pour la mesure en luminescence, on place un objectif Newport LIx10 corrigé à l'infini afin de focaliser la lumière dans la fibre multimode de 50 µm (Thorlabs, M14L01 avec NA=0.25 compatible avec l'ouverture numérique de l'objectif LIx10) du spectromètre.

4.1.5 Platines de translation

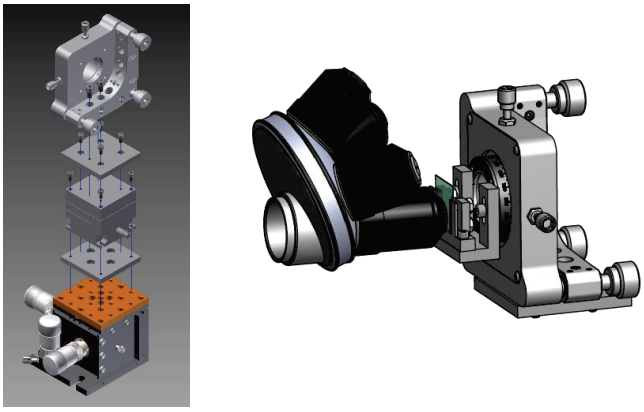


Figure 4.5 – Schéma 3D de la structure du porte échantillon et de sa base avec les différentes platines de translation

Le porte échantillon pensé et conçu par notre équipe (figure 4.5), est monté sur une double platine de translation. Pour un réglage préalable, une platine de translation (MBT616D/M de Thorlabs) Microblock manuelle avec un déplacement en x, y, z de maximum 4 mm est utilisée. Pour un réglage fin, une platine piézoélectrique (PI, P-611.3 XYZ) à commande analogique permet des déplacements dans les trois directions de 100 µm x 100 µm x 100 µm.

4.1.6 Performances du microscope

4.1.6.1 Alignement et couplage

Pour aligner le microscope, on utilise la source à 635 nm avec comme coupleur une succession de fibres permettant de passer d'une sortie PC à une sortie SMA (Thorlabs : P2-630A-PCSMA-1, P5-630A-PCAPC-1) et pour finir sur une fibre 2x2 (FC-632-90B-APC) permettant de mesurer le signal renvoyé par l'échantillon (lame de Si pour l'alignement). Cet arrangement a été nécessaire afin de mesurer le signal de retour sur un même chemin optique. En effet, grâce à cette fibre 2x2 on envoie 10% du signal et on récolte 90% du signal de retour, c'est-à-dire la réflexion sur l'échantillon. Les réglages à réaliser sont les suivants : alignement et collimation du laser rouge, mise au point de la focale sur l'échantillon et bonne orientation de l'échantillon. Après cela, on mesure un taux de couplage de 70% à l'optimum, ce qui signifie que le laser est envoyé droit et que le retour (dans le futur l'émission des émetteurs étudiés) revient droit également. Par la suite, les sources d'excitation (la diode bleue et le superK) sont alignées pour sortir droites et collimatées. On superpose ensuite sur la caméra les différents spots d'excitation focalisés et le laser rouge. Grâce à cette méthode d'alignement, nous avons de très bons taux de couplage et des images nettes sur la zone étudiée quelle que soit l'excitation utilisée.

4.1.6.2 Résolution du microscope

Pour comparaison, on réalise des images d'échantillons préalablement observés sur un MEB ZEISS.

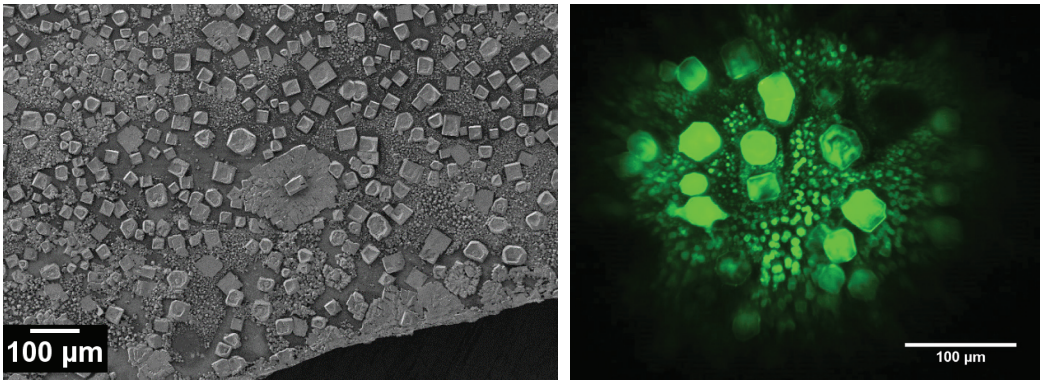


Figure 4.6 – Deux images d'un film mince de pérovskite, à gauche faite avec un MEB ZEISS et à droite réalisée avec le microscope champ large conçu et assemblé au laboratoire avec un objectif LIx20.

Les images enregistrées grâce aux différents microscopes figure 4.6 montrent que l'observation de structures de quelques micromètres est possible facilement et de manière nette. Par l'intermédiaire des différents objectifs, le microscope permet d'accéder à un champ de vue et un grandissement variable, afin d'avoir une meilleure idée de la morphologie et de la luminescence d'un échantillon de façon rapide et accessible. Le grandissement de l'image sera donné par le rapport de la focale de l'objectif échantillon (figure 4.4) et de la lentille caméra (f=100 mm). On résume les caractéristiques observées dans le tableau figure 4.7.

Objectifs échantillon	grandissement	Champ de vue (µm)	Surface champ plan (µm)	Résolution expérimentale(nm)
LIx4	2.2	2000	720	n.a.
LIX10	5.6	828	130	n.a.
LIX20	11.1	420	420	$\sim$ 900
LIX40	22.2	210	210	$\sim$ 600
X60	33.3	138	138	$\sim$ 700

Figure 4.7 – Tableau récapitulatif des performances du microscope

De manière générale, la résolution d'un microscope est définie par sa capacité à distinguer séparément deux objets proches. Nous avons réalisé des mesures afin d'évaluer expérimentale-

ment cette résolution. Pour cela, aux grandissements les plus importants, nous sommes allés mesurer la largeur à mi-hauteur du profil en intensité de la plus petite structure observable.

La figure 4.8 expose cette méthode pour un grandissement de 22.2. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau de la figure 4.7. On note que la résolution maximale de notre microscope est d'environ 600 nm, qui est une barrière haute, au vu de notre méthode de mesure. La résolution aurait pu être meilleure avec l'objectif x60 mais cet objectif à l'huile n'étant pas utilisé dans des conditions optimales cela ne nous permet pas de gagner en résolution.

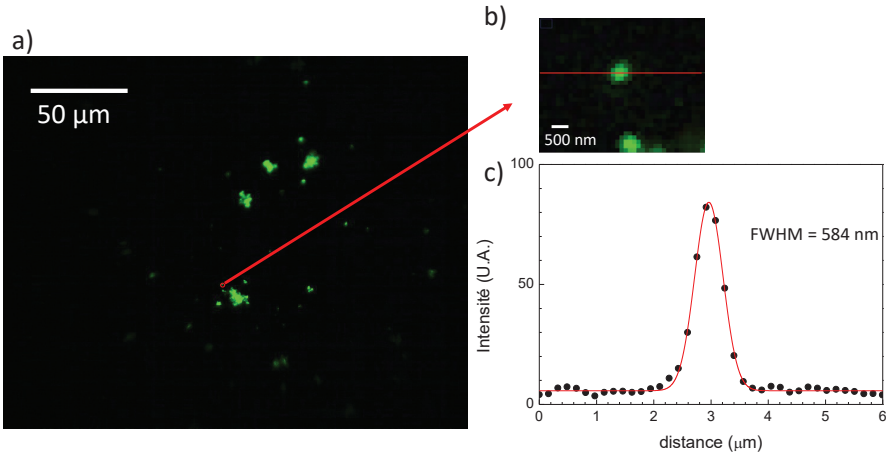


Figure 4.8 – a) Image d'un échantillon de pérosvkite observé à la caméra CMOS avec l'objectif x40 et sous excitation à 405 nm. c) Graphe du profil spatial selon l'axe horizontal x avec son ajustement gaussien (courbe rouge) du plus petit objet observable tracé à partir du zoom figure b), donnant une largeur à mi-hauteur de 584 nm.

Cependant, on observe en imagerie d'importantes aberrations chromatiques et sphériques. Tout d'abord une surface champ plan réduite pour les faibles grandissements. Mais également un point focal qui est décalé en z selon la longueur d'onde d'observation. En effet entre 411 nm et 650 nm, on note un décalage : d'une centaine de µm pour le LIx4, de 30 µm pour la LIx10 et 5 µm pour le LIx20 ; alors que pour l'objectif LIx60 le décalage du point focal en longueur d'onde est inférieur à la profondeur de champ.

4.2 Spectro-fluoromètre commercial (FS5)

Le spectro-fluoromètre est un outil versatile qui nous permet de faire des mesures d'ensemble sur des échantillons solides ou en liquide selon le porte échantillon utilisé. Les différents types d'analyse optique possibles sont : mesure d'absorbance, mesure de fluorescence et des mesures de photo-excitation.

Pour que cette variabilité de mesures soit possible le spectro-fluoromètre est composé de :

— Une source de lumière qui est une lampe à arc Xenon de 150 W.

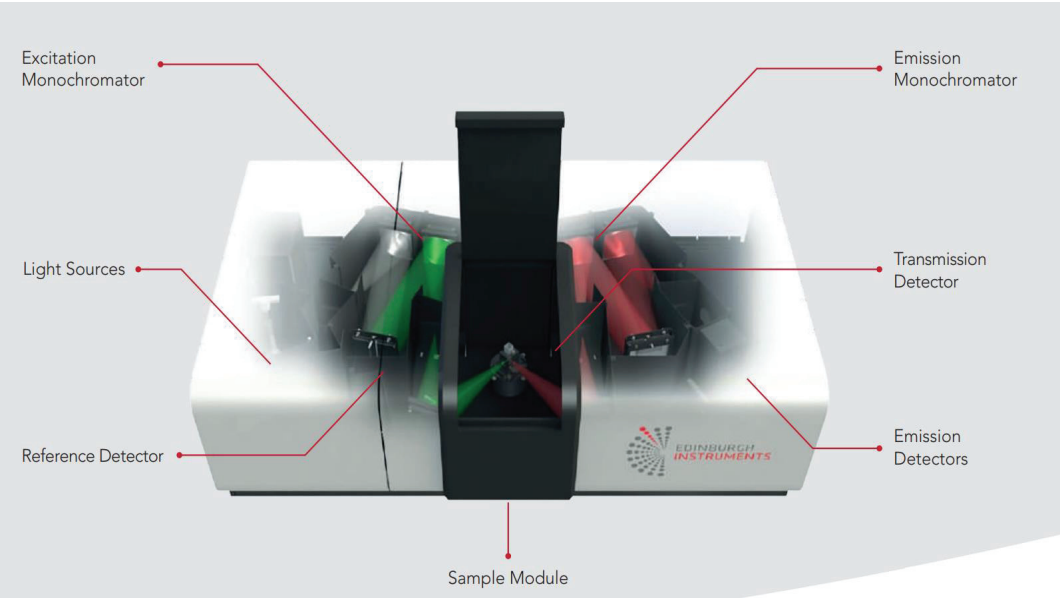


Figure 4.9 – Schéma de détails des composants du FS5 (Brochure de Edinburgh Instruments)

— Un monochromateur pour l'excitation et un pour la détection. Ces monochromateurs sont des Czerny-Turner avec des grilles planes pour une mise au point précise à toutes les longueurs d'onde et un minimum de perte de lumière.

— une photodiode en silicium avec une gamme de sensibilité entre 200 nm et 1000 nm permettant de corriger les spectres afin de compenser les variations d'intensité de la source.

— Deux détecteurs :

1. Un photmultiplicateur refroidi et stabilisé (R928P) pour les mesures en émission entre 200 nm et 870 nm
2. Une photodiode en silicium pour les mesures en transmission avec une gamme de détection entre 200 nm et 900 nm et permettant une mesure en absorbance de 0-2 D.O. avec une précision de 0.01 D.O.

Avec cette configuration, le FS5 couvre une bande d'excitation de 230 nm à 1000 nm et une détection de 200 à 870 nm avec des bandes passantes ajustables de manière continue de 0 à 30 nm, cependant la précision en longueur d'onde est de 0.5 nm. Les autres paramètres de contrôle sont la vitesse de scan (nm/s), le nombre et le temps d'intégration.

4.3 Microscope confocal

Afin d'étudier les propriétés d'objets uniques et plus particulièrement de mener à bien nos études sur le phénomène de clignotement de BQs, nous avons utilisé le microscope confocal développé au sein de l'équipe [214]. Nous ne rentrerons pas ici dans les détails de conception du microscope, notamment le choix des différentes optiques mais nous donnerons les caractéristiques principales et nécessaires pour l'analyse des données générées par ce microscope.

En revanche, nous nous attarderons plus sur l'implémentation et la calibration des différentes sources qui nous étaient nécessaires pour notre étude, notamment pour la réalisation de spectre d'excitation sur objet unique.

4.3.1 Principe de la microscopie confocale

La microscopie confocale est très utilisée de nos jours pour l'étude des matériaux mais aussi et surtout en biologie afin d'étudier des objets fixes ou vivants. Cette méthode de microscopie a été pensée en 1955 par M. Minsky [215] et commercialisée bien plus tard en 1987. Ces microscopes sont aujourd'hui accessibles dans de nombreux laboratoires mais continuent d'être pourtant encore la base de nombreuses innovations technologiques dans le domaine de l'imagerie (STED).

Ce type de microscope, comme pour le microscope en champ large présenté précédemment, utilise le phénomène de fluorescence : un objet va être visible s'il est excité. Pour un microscope champ large la zone d'excitation et d'observation est grande. L'émission du milieu environnant va donc avoir une forte contribution dans l'image obtenue au final. A l'inverse, un microscope confocal ne fait pas qu'une seule image d'un objet, mais le reconstruit point par point. L'excitation et la détection se font sur un volume focal faible, de l'ordre de la taille du point focal. Pour cela, le profil de l'excitation est changé par un point source avec une résolution invariante durant le balayage de l'échantillon. L'excitation devient sélective spatialement, ce qui permet donc de s'affranchir des effets de l'environnement en gardant une faible profondeur de champ. Pour reconstruire l'image, l'objet est scanné soit en faisant bouger le point source, soit en bougeant l'objet lui même. D'autre part, il faut que la détection soit exactement corrélée spatialement à l'excitation avec des caractéristiques similaires afin de s'assurer d'une bonne discrétisation point par point de l'image et donc d'augmenter la netteté. C'est pour cela que des sténopés (*pinholes* en anglais) sont ajoutés sur les deux branches du microscope.

4.3.2 Description du microscope

Le microscope cofocal développé au sein de l'équipe, est composé des éléments schématisés dans la figure 4.10. Sur ce même schéma les parcours des faisceaux d'excitation et d'émission sont tracés en bleu et rouge respectivement. Ce microscope, nous permet d'avoir accès à différents types de source d'excitation. Trois sources d'excitation étaient déjà montées sur le microscope et deux autres ont été ajoutées durant cette thèse afin de pouvoir réaliser les études souhaitées sur l'hybride BQs dans la pérovskite.

Mise au préalable à notre disposition, il y avait :

— Une diode rouge à 635 nm permettant de réaliser l'alignement du microscope dans la longueur d'onde d'émission de nos BQs.

— Une diode laser bleu émettant à 405 nm (Thorlabs- DL5146-101S) permettant de faire de l'imagerie et de réaliser des études de stabilité des BQs sur une grande gamme de puissance.

— Un laser impulsionnel à 450 nm (Edinburgh Instruments EPL-450) avec une fréquence de répétition variable de 20 kHz à 20 MHz permettant de réaliser des études des temps de déclin des BQs.

Nous avons rajouté :

— Un laser continu à 561 nm (Spectra Physics- Excelsior On 561) permettant de réaliser des images et des études de stabilité des BQs à cette longueur d'onde.

— Une source poly-chromatique variable, le SuperK permettant d'avoir une longueur d'onde d'excitation de 460 à 800 nm. Cette source pourra être utilisée afin d'enregistrer des images sélectives en longueur d'onde mais aussi des spectres d'excitation sur objets uniques.

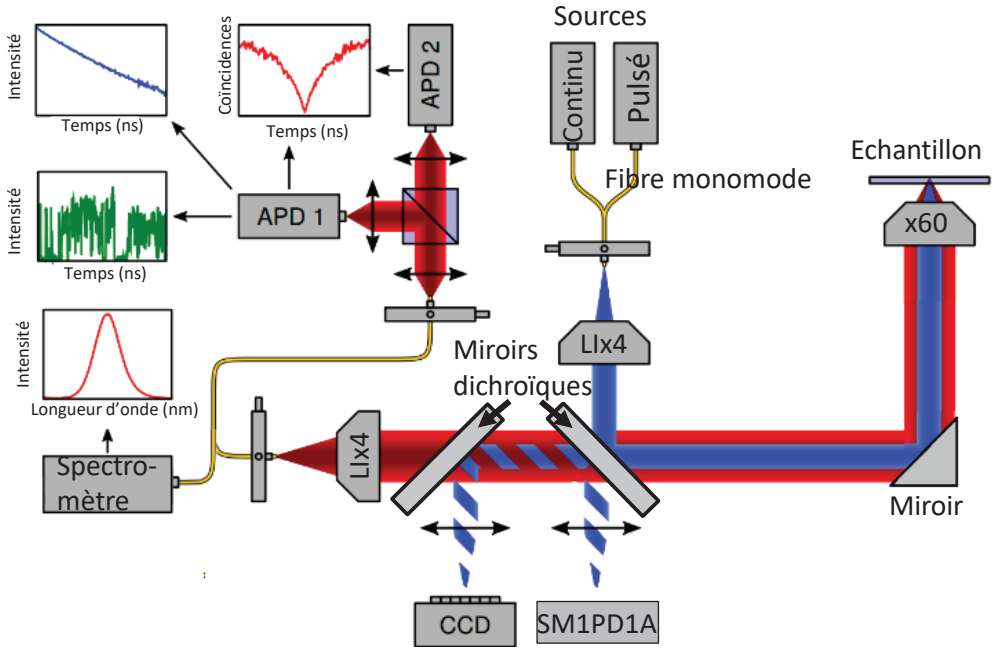


Figure 4.10 – Schéma du montage du microscope confocal utilisé au cours de cette thèse. Le chemin bleu dessine le parcours du faisceau d'excitation et le tracé rouge montre celui de l'émission. Les notations suivantes ont été adoptées : LIx4 objectifs avec un grandissement fois quatre et une ouverture numérique (ON) de 0.1, APD pour photodiode à avalanche, CCD pour la caméra et SM1PD1A référence du constructeur pour la photodiode utilisée.

La détection se divise en quatres parties :

— Un interféromètre Hanbury Brown-Twiss, permettant à la fois de réaliser des courbes de coïncidences, pour discriminer si on est en présence d'un émetteur de photon unique, et d'enregistrer des traces en intensité avec deux voies de mesure différentes. Nous pourrons potentiellement étudier deux types différents d'émetteurs émettant à deux longueurs d'onde différentes grâce à ces deux voies de détection. Ce système est donc composé de deux photodiodes à avalanche :

  — Une Perkin Elmer (SPCM-AQRH-15) avec un gamme de détection de 400-1000 nm, une efficacité de détection d'environ de 70 % sur nos gammes de longueurs d'onde, un bruit noir de 50 cps/s et une résolution temporel de 450 ps.

  — Un Laser Components (count-20C) avec un gamme de détection de 400-1000 nm, une efficacité de détection d'environ de 70 % sur nos gammes de longueur d'onde, un bruit noir de 20 cps/s et une résolution temporel de 1 ns.
— Un spectromètre de courte distance focale (Andor Technology, Shamrock 163) avec un réseau de 150 traits par mm permettant l'acquisition de spectres de luminescence.
— Une caméra (Allied Vision Tech., Pike-F421C IRF24) montée pour la visualisation de l'échantillon et l'alignement des faisceaux.
— Une photo-diode silicium (Thorlabs, SMP1PD1A) montée après le miroir dichroïque en face de l'excitation afin d'estimer la puissance envoyée vers l'échantillon.

4.3.3 Performance du microscope

L'ensemble du dispositif, nous permet de mener une étude complète et approfondie des propriétés de luminescence de boites quantiques uniques, ce microscope présente différentes options :

— Imagerie en luminescence bi-couleur sur une surface d'observation variable avec un scan de surface maximale de 100x100 µm^2. L'utilisation de fibre monomode pour l'excitation et la détection permet d'obtenir une résolution optimale donnée par $\sim \lambda/2NA$ avec NA l'ouverture numérique.
— Imagerie de luminescence avec une longueur d'onde excitation sélective. Cette option a été rajoutée durant cette thèse afin de pouvoir étudier et observer séparément les BQs de leur matrice de pérosvkite, également luminescente.
— Possibilité d'identifier et d'étudier les propriétés suivantes de luminescence d'un émetteur unique :
  - Histogramme de déclin permettant d'avoir accès à des temps de déclin de quelques nanosecondes sans déconvolution par la réponse instrumentale.
  - Trace en intensité avec des temps d'intégration variables pour faire un histogramme des états ON et OFF
  - Spectre de luminescence et d'excitation sur objet unique.
— Imagerie des temps de déclin de luminescence (FLIM) permettant de voir les variations des temps de déclin d'un échantillon sur une surface micrométrique.
— Spectres localisés de luminescence et d'excitation sur des surfaces maximales de 100x100 µm^2.

4.3.4 Intérêt de l'ajout de nouvelles sources d'excitation

Dans l'optique de visualiser des BQs uniques dans une matrice de pérosvkite émettant autour de 540 nm et avec un haut rendement quantique de fluorescence, nous avions besoin d'installer une excitation sélective pour pouvoir exciter les BQs sans exciter leur matrice. C'est grâce à l'ajout d'un laser à 561 nm (Spectra Physics- Excelsior On 561) que nous avons pu visualiser des BQs au sein d'une matrice de pérovskite. En effet, avant cela l'émission résiduelle de la pérovskite, détectée sur le canal avec les filtres pour les BQs, empêchait la visualisation de BQs uniques. Ce laser a été couplé dans une fibre monomode (Thorlabs, P3-460B-FC-5), et une roue à densité a été ajoutée, nous permettant d'obtenir une source avec une puissance d'excitation

variable. Nous pourrons donc être dans des conditions de puissance d'excitation faible. Or si l'on veut lors de cette thèse étudier les statistiques de clignotement des BQs libres et à l'intérieur d'une matrice de pérovskite, il est nécessaire d'exciter dans une gamme de puissance où le phénomène d'émission bi-excitonique est négligeable. Toutes les conditions techniques sont donc réunies pour réaliser des études comparatives du clignotement de luminescence des BQs.

De plus, un des objectifs de la formation de ce composite était la possibilité de contrôler de manière dynamique l'état de charge de BQs uniques, par l'intermédiaire d'un transfert de charges entre l'émetteur unique et sa matrice. Dans ce but, la possibilité de réaliser des spectres d'excitation de photoluminescence (PLE) de manière localisée, voire même à l'émetteur unique, représentait un grand intérêt. C'est pour cela que nous avons installé une source type super-continuum, avec son filtre en longueur d'onde (le SuperK varia déjà décrit section 4.1.3). Pour rappel, cette source permet d'avoir une excitation comprise entre 460 et 800 nm. Une roue à filtres, avec une série de filtres Edmund Optics possédant des bandes passantes de 10 nm, a été installée afin de filtrer spectralement l'excitation.

4.3.5 Calibration des nouvelles sources d'excitation

Pour les deux sources que nous avons implémentées sur le microscope confocal, et plus spécifiquement pour le SuperK, une calibration a été nécessaire afin de connaître précisément la puissance d'excitation qui atteint l'échantillon. En outre, comme vous pouvez le voir sur le schéma de principe du microscope de la figure 4.10, un miroir dichroïque (Thorlabs, DLMP-505) permet d'envoyer une partie de l'excitation vers l'échantillon, d'en transmettre une partie vers la photo-diode pour une mesure de puissance (Thorlabs, SM1PD1A) et de laisser passer le signal retour de nos émetteurs. En théorie, d'après les données du constructeur présentées figure 4.11, le miroir dichroïque réfléchit entre 380 et 490 nm, en moyenne 99 % du signal ; alors qu'entre 520 et 800 nm, en moyenne 99 % du signal est transmis. En clair, entre 380 et 490 nm la quasi-totalité de l'excitation est envoyée vers l'échantillon donc on mesure une puissance très faible sur la photodiode de contrôle de la puissance. Alors qu'entre 520 et 800 nm, on mesure l'inverse. En conséquence, si l'on veut garder la même puissance au niveau de l'échantillon alors la puissance mesurée au niveau de la photodiode va atteindre des ordres de grandeur très différents. De plus, le changement de comportement de la lame dichroïque se situe dans notre zone d'intérêt. Dans un premier temps, nous avons pu montrer (annexe A.3) qu'en utilisant simplement les données du constructeur ou une mesure expérimentale des coefficients de transmission et de réflexion que les estimations de la puissance qui arrive à l'échantillon étaient faussées. On suppose une non-linéarité en puissance de la photodiode de détection ou bien de la réponse de la dichroïque.

Pour palier à ces effets, nous plaçons tout d'abord le SuperK à une puissance constante afin de s'affranchir des problèmes de polarisation de la lumière en sortie qui pourrait dépendre de la puissance fournie. Dorénavant, nous balayerons notre gamme de puissance non pas en faisant varier la puissance du continuum, mais en atténuant le signal après. Ensuite nous étalonnons la photodiode de détection de la puissance intégrée au microscope. Pour cela, nous allons mesurer la puissance qui arrive à cette photodiode et la puissance correspondante au niveau de l'échantillon et ce pour toutes les longueurs d'onde d'excitations utilisées et sur une grande gamme de puissance. Pour réaliser cet étalonnage, nous filtrons l'excitation spectralement avec des filtres

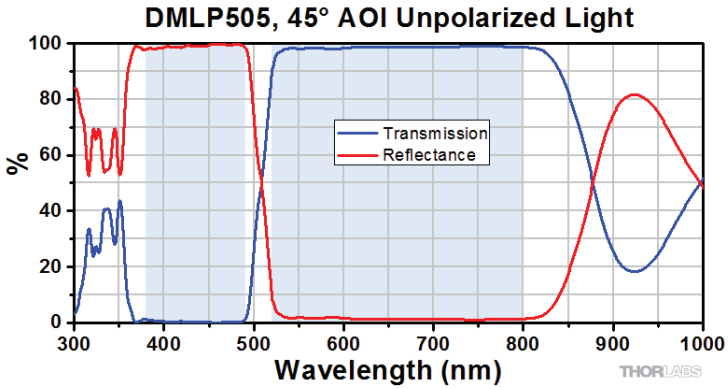


Figure 4.11 – Courbes du pourcentage de lumière transmise ou réfléchie selon la longueur d'onde par la lame dichroïque DMLP505 données par le constructeur

d'Edmund optics centrés sur les longueurs d'onde choisies (de 600 à 480 nm avec un pas de 10 nm) et avec une bande passante de 10 nm. L'ensemble des PLE locales sera réalisée avec ces mêmes longueurs d'onde et avec ces mêmes filtres. Nous avons également retiré l'objectif du microscope (Olympus,OPlanApo, x60, 1.35 oil) afin d'avoir un spot d'éclairement semblable à la taille du détecteur installé au niveau de l'échantillon((Newport,918D-UV-OD3R UV, 11 mm), dans le but de collecter toute la lumière et donc de connaître précisément la puissance qui arrive à l'échantillon. Pour notre gamme d'excitation de 480-600 nm, nous considérons, au vu de la qualité de l'objectif, que le coefficient de transmission de l'objectif est identique pour toutes les longueurs d'onde (environ 80 %). L'ajout de l'objectif entrainera donc une diminution constante de la puissance qui arrive à l'échantillon pour toutes les longueurs d'onde d'excitation. Après mesure, on obtient par exemple la courbe d'étalonnage visualisée figure 4.12 pour une longueur d'onde d'excitation de 600 nm. Cette courbe donne donc le facteur de proportionnalité entre la puissance mesurée sur la photodiode (Thorlabs, SM1PD1A) et celle envoyée vers l'échantillon pour une longueur d'onde d'excitation de 600 nm et une gamme de puissance comprise entre 500 nW et 5 µW. Les puissances mesurées sur la photodiode ont été calculées en prenant en compte la tension et le gain donnés par le multimètre ainsi que le coefficient de sensibilité de la photodiode donné par le constructeur.

Après étalonnage, nous réalisons un spectre de PLE sur un ensemble local de BQs grâce au microscope confocal. Sur la figure 4.13, on compare les spectres de PLE faits au spectrofluoromètre (FS5) et au confocal. On observe une bonne corrélation entre la PLE d'ensemble réalisée avec le FS5 et la PLE obtenue avec le microscope confocal (hormis l'artéfact de mesure présent sur le spectre de PLE au FS5 à 520 nm). Nous avons donc trouvé la bonne méthode de calibration de notre puissance. En utilisant une mesure indirecte à travers la photodiode déjà montée sur le microscope, nous pouvont donc réaliser des spectres de PLE localisés fiables.

Nous avons jusque là posé toutes les bases utiles et décrit les matériaux et les outils utilisés lors de cette thèse. Nous allons maintenant présenter les résultats que nous avons obtenus.

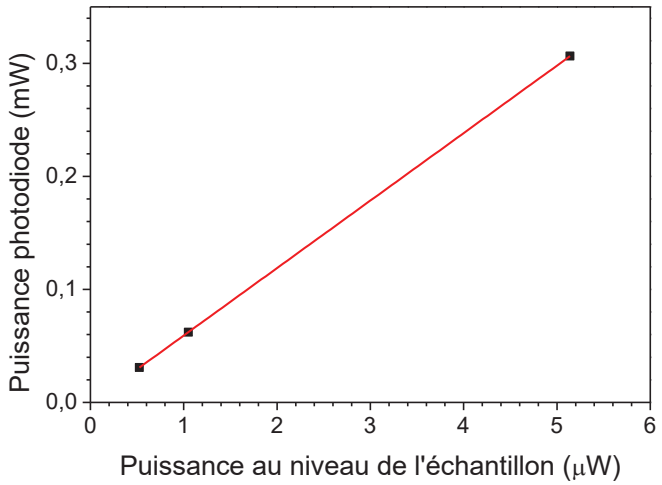


Figure 4.12 – Courbe d'étalonnage de la puissance reçue au niveau de l'échantillon en fonction de la puissance de consigne sur la photodiode de mesure de puissance sur le microscope confocal à 600 nm.

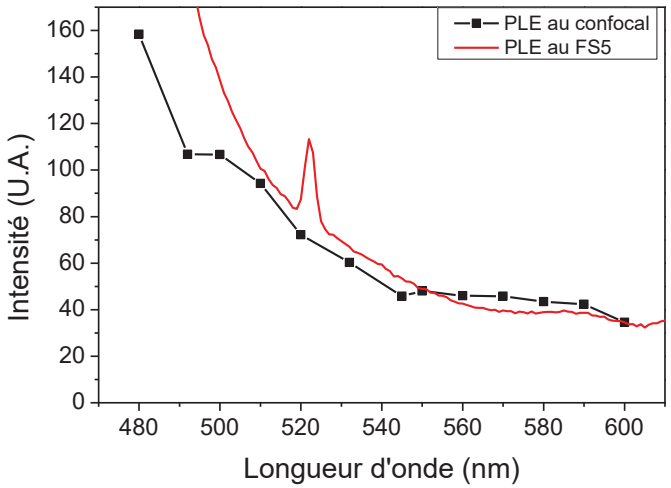


Figure 4.13 – En noir, spectre PLE intégré avec le microscope confocal sur une image mesurant 10x10 µm^2 de BQs déposées sur verre avec devant la détection deux filtres centrés sur l'émission des BQs : un à 650 nm (Thorlabs, FBH650-40) et un à 655 nm (Semrock, FF02-655/40-25). En rouge, le spectre de PLE réalisé sur une solution de BQs diluée avec le spectrofluoromètre commercial (FS5)centré sur 640 nm.

Chapitre 5

Création de nanocristaux résistants pour l'encapsulation

Afin de mener à bien la création de notre dispositif de contrôle du clignotement. Il nous faut concevoir un film composite à base d'une matrice de pérovskite hybride d'halogénure de plomb et de boîtes quantiques colloïdales à base de cadmium. Il est donc nécessaire d'élaborer une synthèse de boites quantiques (BQs) colloïdales répondant à un certain nombre de critères qui sont les suivants :

— Une synthèse reproductive et mono-disperse de BQs.

— Un système type cœur/coque permettant d'avoir un alignement de bande de type I, avec une coque épaisse composée de zinc pour diminuer la sensibilité des BQs aux modifications de leur surface et augmenter leur résistance lors de l'encapsulation. En effet, l'hypothèse que nous faisons est que l'échange de cations entre la pérovskite et les BQs serait réduit pour les cations zinc car il a déjà été démontré que les échanges avec le zinc sont plus difficiles que ceux mettant en jeu le cadmium [216]. De plus, les tests préliminaires que nous avons réalisés sur des BQs de CdSe/CdS ont montré visuellement une dégradation quasi-instantanée des propriétés de luminescence et une agrégation rapide des nanocristaux au contact de la solution de pérovskite.

— Les boites quantiques doivent présenter un haut rendement quantique et une émission dans le rouge pour minimiser le recouvrement avec l'émission de la matrice de pérovskite. Cependant, la réalisation de boites quantiques à base de CdSe émettant dans le rouge ($\lambda \approx 650\,\mathrm{nm}$) nécessite de gros nanocristaux (diamètre $> 5\,\mathrm{nm}$), plus difficile à synthétiser avec un rendement quantique élevé. Il nous faudra donc trouver le bon compromis entre une émission la plus rouge possible et un haut rendement quantique d'émission. De plus, ces longueurs d'onde nous permettent d'être compatibles avec nos méthodes d'analyse du clignotement développées au sein de l'équipe.

Satisfaire à ces différents critères représente un vrai défi. En effet, en plus de la difficulté de créer des nanocristaux avec un gros cœur, l'ajout de zinc au sein d'une coque entraîne plusieurs complications. Pour une coque type ZnS, la croissance de la coque est cohérente mais seulement sur une faible épaisseur (une ou deux monocouches). Ensuite, il y a création de défauts [78]. Les défauts entre CdSe et ZnS se créent car leurs paramètres de maille sont différents (12 %), ce qui entraîne des dislocations et la création de défauts à l'interface. Ces défauts seront une source de diminution du rendement quantique et pourraient accentuer le phénomène de clignotement comme expliqué dans les chapitres précédents. Il a déjà été montré que la création d'une coque de CdS sur un cœur de CdSe se faisait de manière cohérente en créant une relation d'épitaxie [79]. C'est pour cela que nous avons opté pour une coque à

gradient d'alliage CdZnS afin de diminuer les dislocations tout en gardant un système de type I.

5.1 Synthèse des BQS

5.1.1 Abréviations utilisées

Dans la suite de cette partie, de nombreuses abréviations seront utilisées et voici leur signification :

— TOP : Trioctylphospine

— OA : Acide oléique

— ODE : 1-octadécène

— $Zn(OA)_2$: Zinc oléate

— $Cd(OA)_2$: Cadmium oléate

— BQs(OA) : Boites quantiques entourées de ligands oléates

— BQs(Br) : Boites quantiques entourées de ligands inorganiques bromure et chlorure

5.1.2 Synthèse des précurseurs

Avant de pouvoir réaliser la synthèse des nanocristaux, il nous faut synthétiser la plupart des précurseurs directement au laboratoire, voici les protocoles qui ont été suivis :

— TOPSe : A température ambiante, 20 mmol de sélénium en poudre est ajouté à 10 mL de TOP. Le tout est agité pendant 24 heures. L'ensemble de la synthèse est réalisée en boite à gants.

— $Zn(OA)_2$ dans OA/ODE à 0.5 M : Dans un ballon, 50 mL d'OA, 50 mL d'ODE et 0.05 mol de ZnO sont introduits. Le mélange est chauffé à 300 °C sous argon. La solution devient incolore et transparente en fin de réaction après environ 1 heure. Le mélange est alors refroidi rapidement sous forte agitation et dégazé sous vide partiel afin d'éliminer toute trace d'eau.

— $Cd(OA)_2$: Le protocole est identique à celui de $Zn(OA)_2$, en remplaçant ZnO par CdO. Cependant la réaction est plus rapide.

— TOPS à 2 M : Dans un ballon 20 mmol de soufre sont introduits. Le ballon est ensuite purgé puis mis sous Argon et 10 mL de TOP sont injectés. Le tout est chauffé sous argon pendant 1 heure à 100 °C, pour être ensuite stocké dans un pilulier hermétique sous atmosphère d'argon.

5.1.3 Protocole de synthèse type

Nous avons testé principalement deux types de synthèses. L'une d'elle consistait à synthétiser (voir annexe A.2) des petits cœurs dont la longueur d'onde était ajustable grâce à une étape de croissance de ce coeur. Cette étape permet d'arriver à une bonne monodispersité en taille. Puis on faisait croître une coque à gradient d'alliage CdZnS inspirée par la synthèse de Mulvaney

[95]. Cette synthèse avait plusieurs avantages, notamment une émission ajustable et une bonne monodispersité des BQs synthétisées, mais au vu des expériences quantitatives menées, le rendement quantique n'était pas satisfaisant. Nous avons donc orienté notre étude sur une synthèse de Bae [96] dont le protocole est le suivant. Premièrement, 15 mL d'octadécène (ODE), 1 mmol d'oxyde de cadmium (CdO) et 3 mmol de d'acide myristique (MA) sont introduits dans un ballon. La solution est dégazée pendant 10 minutes sous vide à 60 °C. Puis elle est chauffée sous Argon à 300 °C. Lorsque la solution devient transparente, 0.25 mL de TOPSe à 2 M sont ajoutés, suivis d'un recuit de 3 minutes. Les cœurs de CdSe sont ainsi formés suivant la réaction figure 5.1.

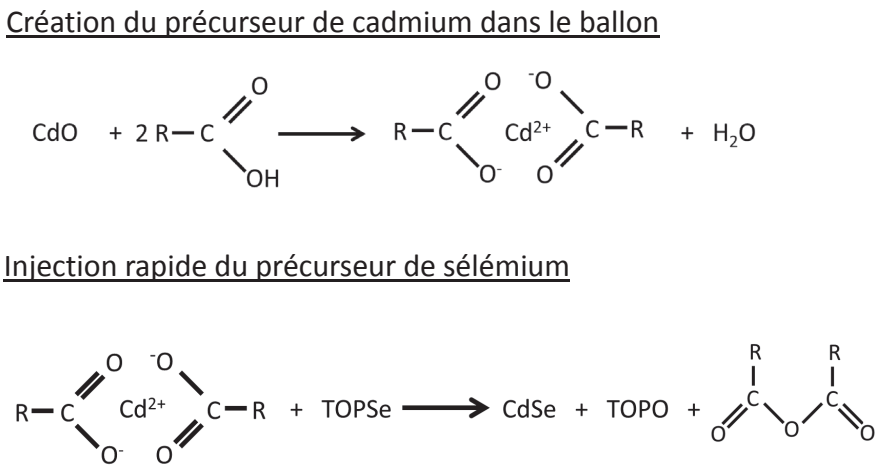


Figure 5.1 – Mécanisme réactionnel permettant la formation d'un cœur de CdSe [217].

La deuxième étape est la croissance de la coque dont les réactions sont décrites figure 5.2. Pour cela, 3 mL d'oléate de zinc ($Zn(OA)_2$) à 0.5 M stocké au préalable à 65 °C et 1 mmol de dodecanethiol (DDT) sont prélevés dans une même seringue. Manuellement et pendant une durée de 1 minutes cette solution est injectée dans le ballon contenant les cœurs de CdSe. Le tout est recuit 30 minutes à 300 °C. A la fin de cette étape, la composition théorique de la coque, d'après l'article de Bae, est de 60% en cadmium et 20% en zinc. Par la suite, une injection manuelle de 2 mL d'oléate de cadmium $Cd(OA)_2$ à 0.5 M, 4 mL de $Zn(OA)_2$ à 0.5 M, tout deux stockés à 65 °C, et 1.5 mL de TOPS à 2 M (dans une même seringue) en 1 minute permet d'avoir une composition théorique de 50% de chaque. Le tout est recuit 10 minutes. Cette étape est répétée 4 fois afin de faire croître la coque à chaque injection. On note que les précurseurs "TOP" sont introduits en quantité stœchiométrique (ou réactif limitant). En revanche, à chaque étape de la synthèse les composés type carboxylate (MA, $Cd(OA)_2$ ou $Zn(OA)_2$) sont en excès, ce sont majoritairement ce type de ligands qui permettront la stabilité colloïdale des BQs formées. On les notera BQs(OA) afin de les distinguer des autres types de BQs que nous obtenons selon le traitement qu'on leur applique. Une analyse poussée des BQs

créées a été menée afin de pouvoir comparer les propriétés après synthèse et après introduction dans la matrice de pérovskite.

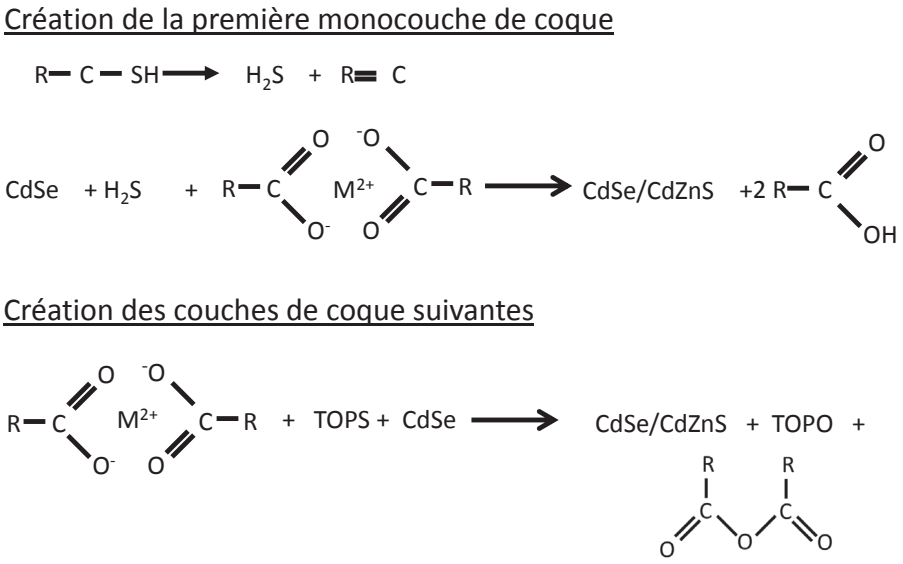


Figure 5.2 – Mécanisme réactionnel permettant la formation d'un nanocristal CdSe/CdZnS avec M représentant du cadmium ou du zinc [217, 218].

5.2 Propriétés des BQs synthétisées

5.2.1 Propriétés structurales et optiques d'ensemble

Plusieurs prélèvements ont été réalisés durant la synthèse afin de connaître l'évolution des propriétés optiques et structurales des nanocristaux synthétisés. Les images de microscopie électronique à transmission présentées figure 5.3 ont permis de mener une étude sur la distribution en taille des nanocristaux à différents niveaux de la synthèse. Lors de la première étape de synthèse image a), on obtient des cœurs de CdSe d'environ 3.6±0.6 nm de diamètre (déviation standard de 17 % par rapport à la valeur moyenne). La première couche de coque présente une quantité plus importante en cadmium (60 %) que de zinc, d'après le protocole de synthèse établi dans l'article [96]. Nous observons que cette couche croît de manière homogène avec des nanocristaux qui mesurent après l'injection et le recuit de 30 minutes, 7±1 nm de diamètre (déviation de 14 %). En revanche, lors des injections suivantes, on estime théoriquement la coque à 50% en zinc, au vu des quantités injectés durant la synthèse. On mesure lors de cette deuxième injection un élargissement de la distribution en taille des BQs avec des nanocristaux qui mesurent 8±2 nm d'où une déviation de 26 %. A la fin de la synthèse, après encore trois injections de précurseur de coque concentré en zinc, on obtient un système cœur-coque qui mesure 14±4 nm (déviation de 28 %). L'ajout d'une quantité significative de zinc entraîne un élargissement de la distribution en taille, phénomène attendu dû à l'écart des paramètres de maille entre la coque et le cœur, estimé à environ 7% si la coque contient 50 % de zinc. De plus,

nous avons créé une coque d'épaisseur supérieure à 5 nm, il est donc difficile de maintenir une croissance homogène sur un si grand volume.

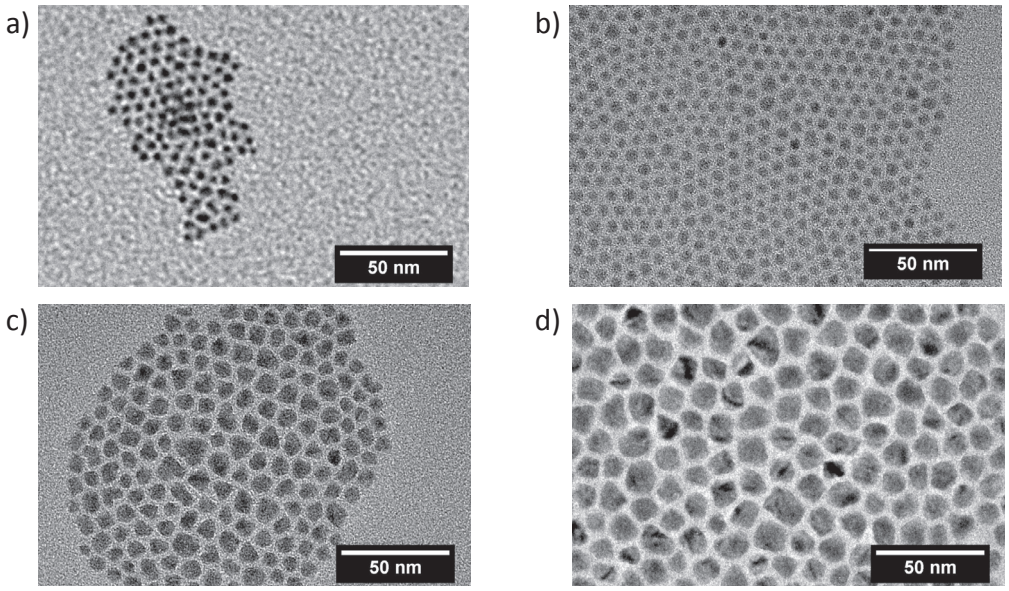


Figure 5.3 – Image de microscopie électronique à transmission (TEM) à différentes étapes de la synthèse : en a) création cœurs, en b) synthèse de la première couche de coque, c) synthèse de la deuxième couche de coque plus concentrée en zinc et d) BQs finales.

Sur le spectre d'absorbance effectué sur les cœurs graphe a) figure 5.4, on mesure un premier exciton à 597 nm avec une largeur à mi-hauteur de 31 nm. La position du premier exciton nous donne une valeur moyenne de l'énergie de la bande interdite des cœurs. La largeur à mi-hauteur de ce pic nous renseigne sur la dispersion en taille du système. On voit aussi clairement apparaître les différents pics excitoniques des transitions possibles sur ce spectre d'absorbance à 570 nm et 489 nm, par exemple. Nous allons donc regarder l'évolution de la position et de la largeur de ces pics, et plus précisément celui du premier exciton lors de l'ajout de la coque afin de voir l'effet sur les propriétés optiques.

Tout d'abord, on note sur les spectres du graphe a) de la figure 5.4 un changement de pente vers 500 nm durant la création de la coque, ce qui est un indicateur que l'on a créé une coquille composée d'un alliage de sulfure cadmium et de sulfure de zinc. En effet, la largeur de bande interdite pour CdS (2.42 eV) et ZnS (3.68 eV) est bien supérieure à celle de CdSe (1.70 eV), donc une coque composée de ces deux matériaux donne une absorbance bien plus importante dans le bleu, d'où l'augmentation nette de l'absorbance à la longueur d'onde des premiers niveaux d'énergie accessibles de la coque. En revanche, à la différence d'un système CdSe/ZnS, on n'observe pas un point d'inflexion marqué dans le spectre d'absorbance au niveau de l'énergie de la bande interdite de la coquille, mais plutôt une augmentation globale et continue de l'absorbance. Ce comportement différent est caractéristique d'une coque présentant un gradient d'alliage [95]. Le diagramme en énergie de notre structure ne va donc pas présenter un changement abrupte de niveau d'énergie entre le cœur et la coque, comme cela est le cas pour un système CdSe/ZnS. Dans ce type de système, l'électron et le trou sont très localisés

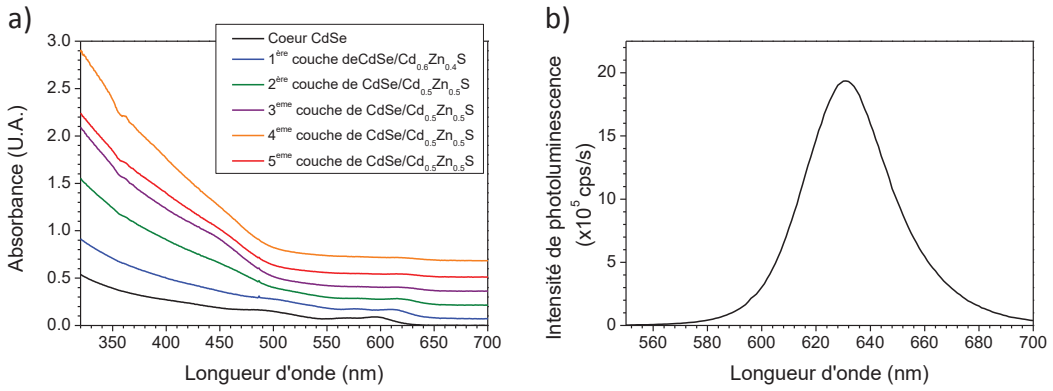


Figure 5.4 – a) Spectre d'absorption à différentes étapes de la synthèse, en allant de haut en bas : création des cœurs et chaque étape d'injection de précurseur de coque pour créer une couche supplémentaire. Les spectres d'absorbance sont décalés pour des raisons de lisibilité. b) Spectre luminescence des BQs en fin de synthèse.

au niveau du cœur. Au contraire dans notre cas, les premières couches de coque sont riches en cadmium d'où un écart réduit entre les niveaux du cœur et de la coque qui favorise la délocalisation des fonctions d'onde. En effet, si l'on compare la courbe noire et la courbe bleue du graphe a) de la figure 5.4 qui correspond à la création des premiers nanomètres de coque sur les cœurs, on observe un décalage du premier pic excitonique d'environ 16 nm vers le rouge. Cela est dû au fait que l'on change le degré de confinement. En effet, la barrière énergétique créée par la coque est bien inférieure à celle des ligands, la fonction d'onde des électrons va donc être délocalisée dans tout le nanocristal. De plus, le décalage spectral est bien supérieure à celle attendue pour un confinement de type I comme pour les nanocristaux de CdSe/ZnS ($\geq$ 10 nm [91]), ce qui montre une délocalisation plus importante. Pour la deuxième injection de coque plus concentrée en zinc, on mesure un premier exciton à 620 nm (décalage de 6 nm) qui ne changera plus pour les autres injections. Avec un système présentant une coque en gradient d'alliage avec une quantité de zinc qui croit plus la coque s'épaissit, l'écart entre les niveaux de valence et de conduction de la coquille va lui aussi augmenter continûment. La délocalisation de la fonction d'onde de l'électron est donc réduite par rapport à un système avec une coque de CdS présentant la même épaisseur. Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution de la largeur à mi-hauteur du premier pic excitonique, on note que cette largeur reste toujours dans les mêmes ordres de grandeur : 31 nm pour le coeur, 29 nm pour la première étape de croissance de la coque et autour de 30 nm pour les injections suivantes. Cette observation se recoupe avec la structure de bande décrite ci-dessus. En effet, la fonction d'onde de l'électron est délocalisée juste sur les premiers nanomètres de coque riche en cadmium. A cet instant de la synthèse, les nanocristaux sont sensibles aux changements locaux de composition et d'épaisseur de la

coque. Or, comme nous l'avons vu à cette étape, la croissance de la coque est homogène et réduit même la distribution en taille. Pour les injections suivantes, nous avons une diminution de la délocalisation de la fonction d'onde dans ces couches, ce qui signifie que plus la coque croit moins l'émission est sensible aux variations d'épaisseurs et de composition. C'est ce qui explique que la largeur à mi-hauteur ne soit pas sensible à l'augmentation de la distribution de taille durant la synthèse. Enfin, les variations de rayon sur une population de BQs aura moins d'influence sur la largeur à mi-hauteur du pic du premier exciton quand les nanocristaux sont gros. C'est pour toutes ces raisons que la dispersion en taille accrue lors de la croissance de la coque ne se retranscrit pas sur la largeur du pic du premier exciton. La largeur à mi-hauteur de l'émission des BQs en fin de synthèse est donc imputable à la distribution en taille des cœurs synthétisés lors de la première étape.

On obtient au final des BQs qui ont une émission centrée autour de 630 nm (graphe b) figure 5.4) et qui présentent un rendement quantique élevé (70 ± 20%). Les BQs synthétisées présentent des propriétés intéressantes pour les applications futures notamment un rendement quantique élevé malgré l'ajout d'une quantité importante de zinc au niveau de la coque.

5.2.2 Mesure du temps de déclin de luminescence

Après nous être intéressés aux propriétés d'ensemble des BQs, nous allons étudier leurs propriétés à l'échelle de la BQ unique, en regardant la distribution des temps de déclin de luminescence. L'ensemble de cette étude est menée en utilisant une excitation pulsée à 450 nm avec une fréquence de répétition à 2 MHz, une résolution temporelle de 74 ps et un temps d'intégration de 300 s.

Préparation des dépôts. Afin de pouvoir visualiser des nanocristaux uniques, il nous faut trouver la bonne dilution pour obtenir un dépôt sur verre avec une quantité de BQs importante, mais toutes bien séparées spatialement. Après plusieurs tests de dilution, nous avons déterminé qu'il fallait diluer par cent mille la dilution initiale de BQs à 6 µM dans l'hexane. On dépose ensuite 100 µL de cette solution à 4000 tours par minute pendant 60 secondes sur une lame de verre (lame à base de verre borosilicaté (BK7), 24x24 mm, épaisseur n°1, Menzel Gläser) préalablement lavée. Le lavage des lames se compose de trois bains sous ultrasons de 10 minutes dans cet ordre : triton-X100 à 5% à 60 °C, eau déminéralisée et isopropanol. L'échantillon est ensuite inséré dans le microscope confocal avec un objectif à huile décrit en section 4.3. On dépose donc une goutte d'huile sur la face sans nanocristaux avant de positionner la lame sur l'objectif.

Analyse des courbes de déclin et résultats. Les courbes de déclin nous montrent la dynamique de fluorescence d'une boite quantique unique en présentant l'intensité d'émission en fonction du temps d'arrivée des photons après l'impulsion d'excitation. A partir de ces mesures nous allons établir la distribution des temps de déclin pour la population des nanocristaux que nous avons synthétisé. Nous souhaitions également discuter dans cette partie de l'émission possible d'un troisième niveau. Pour cela, des simulations ont été faites afin trouver le modèle qui décrit au mieux le système. Nous avons écarté le cas mono-exponentiel car comme on peut le voir sur le graphe a) figure 5.5 en échelle logarithmique nos données expérimentales ne dessinent pas une droite. Nous testerons le cas bi-exponentiel et tri-exponentiel afin de conclure

sur le nombre de niveau émetteur. De plus, nous reconvoluons par la réponse instrumentale afin de pouvoir résoudre des temps inférieurs à la nanoseconde, le détail de ce processus est explicité en annexe A.4.

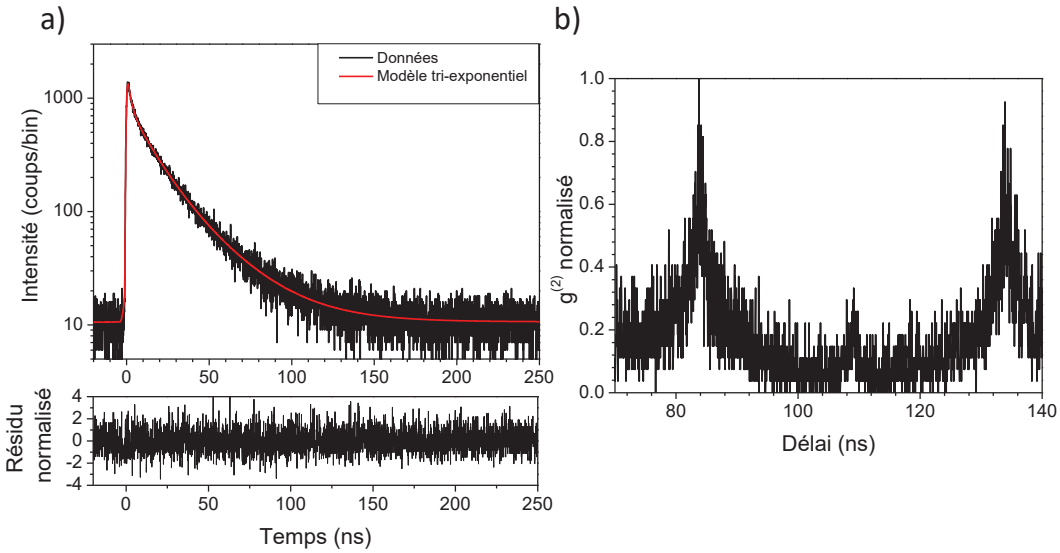


Figure 5.5 – a) Courbe de déclin d'une BQs-OA avec son ajustement tri-exponentiel (rouge) ainsi que le résidu normalisé entre le modèle et la courbe expérimentale. b) Histogramme des coïncidences de cette même BQs réalisé avec une source pulsée à 450 nm

Notre équipe travaille depuis plusieurs années sur l'étude des déclins de luminescence de boites quantiques uniques. Ils ont mis en place une procédure d'ajustement permettant de tester et de comparer plusieurs modèles de déclin. A partir de chaque déclin, des ajustements bi-exponentiels et tri-exponentiels sont effectués par la méthode d'estimation du maximum de vraisemblance [219]. On utilise ensuite le test du "log-likelihood" [219] pour calculer si l'ajout d'une nouvelle composante améliore de manière significative et non aléatoire l'ajustement, afin de savoir si cette composante a une signification physique. Ce test nous donne un facteur D pour chaque modèle. Cette valeur nous permet de conclure sur le modèle qui décrit au mieux les données expérimentales. Il faut savoir qu'une différence en D de 9.2 seulement justifie déjà l'ajout d'une nouvelle composante avec un niveau de signifiance de p=0.01. Plus d'informations sur l'ensemble de ces procédures d'ajustement, sont exposées à l'annexe A.4. A partir de là, nous avons estimé sur une dizaine de nos BQs que l'ajout d'une troisième composante exponentielle est significative dans 100% des cas ($D_{\text{tri-exponentiel}} \ll D_{\text{bi-exponentiel}}$ avec un écart moyen de 293±185). Nous avons donc, sur ce type de BQs, une émission à trois niveaux. Sur le graphe a) figure 5.5, nous visualisons le temps de déclin caractéristique d'une BQ-OA unique avec son ajustement tri-exponentiel.

Les incertitudes calculées sur les paramètres d'ajustement sont données par une méthode dite de "bootstrap" [220]. Cette technique utilise des simulations Monte-carlo pour répliquer des données à partir des mesures expérimentales, c'est ce que l'on appelle le rééchantillonage. On crée donc virtuellement de nouveaux échantillons statistiques par tirage avec remise à

partir de l'échantillon initial. L'ensemble de ces données est soumis au même ajustement que les mesures expérimentales. On teste donc la procédure d'ajustement sur un grand nombre de données, ce qui nous permet d'en déduire la précision des paramètres d'ajustement trouvés. Grâce à ces différentes méthodes, nous pouvons obtenir les temps de déclin caractéristiques avec leurs incertitudes, après avoir conclu sur le modèle exponentiel à adopter.

Nous avons réalisé cette étude sur un ensemble d'une dizaine de BQs. Les résultats individuels nous permettent d'obtenir une distribution statistique des temps de déclin. Lorsque l'on mesure une même grandeur sur une distribution de système (BQs) aléatoire, on peut donner la valeur moyenne de cette distribution (si la distribution est symétrique) comme valeur caractéristique de cette grandeur. L'écart type à cette moyenne sera l'incertitude expérimentale.

	τ_1 (ns)	Pourcentage de photon	τ_2 (ns)	Pourcentage de photon	τ_3 (ns)	Pourcentage de photon
BQ 1	48.6 ± 0.3	76	20.9 ± 0.5	21	1.8±0.1	2
BQ 2	36.9 ±0.4	64	17.8 ± 0.4	33	1.9 ±0.1	3
BQ 2	28.1 ± 0.6	50	12.6 ± 0.4	40	1.80 ± 0.06	10
BQ 3	39 ± 1	42	19.3 ± 0.4	54	2.1 ± 0.1	4
BQ 4	23 ± 2	12	4.7±0.3	23	1.36 ± 0.02	65
BQ 4	31±4	54	12±1	33	1.39±0.06	12
BQ 5	25.5±0.5	48	9.8±0.4	40	2.09±0.06	13
BQ 6	51.3± 0.3	63	21.3±0.5	32	4.0±0.2	5
BQ 7	53.1±0.5	57	23.2±0.4	35	4.25±0.09	8
BQ 8	28.4±0.5	40	12.1±0.3	50	2.20±0.09	10
BQ 9	25.6±0.2	38	9.4±0.1	54	2.13±0.06	8
BQ 10	35±4	53	11±3	31	1.8±0.4	16
Moyenne	35 ± 11	50±16	15 ±6	37±11	2 ±1	13± 17
Médiane	33	52	13	34	2	9

Figure 5.6 – Résultats obtenus sur le traitement des temps de déclin en appliquant un modèle tri-exponentiel pris sur cinq BQs au hasard sur un ensemble de plus d'une dizaine de nanocristaux.

Sur le tableau de la figure 5.6, nous montrons les résultats obtenus pour l'ensemble des nanocristaux. On observe tout d'abord des variations d'une BQ à l'autre des temps de déclin et du pourcentage de photons engagés dans les différentes transitions. Cette diversité montre que nous avons synthétisé des BQs ayant des propriétés variables, ce qui était déjà observable sur les mesures d'ensemble. Nous avons établi sur l'ensemble de la distribution les temps caractéristiques suivant : τ_3=2±1 ns avec 13±17 % (et une valeur médiane de 9%) des photons engagés en moyenne dans cette transition, τ_2=15±6 ns avec 37±11 % des photons engagés en moyenne dans cette transition et τ_1=36±11 ns avec 50±16 % des photons engagés en moyenne dans cette transition. Dans des systèmes cœur-coque avec une structure de type I avec des charges très localisés au niveau du coeur, les temps moyens de chaque entité sont les suivants : τ_{XX} 10 ps , τ_{X^-} 100 ps et τ_{X^0} 20 ns [131]. Notre structure composée d'une coque à gradient d'alliage présente une délocalisation importante des charges sur les premiers nanomètres de coque. Nous serions donc plus sur des temps comme ceux trouvés dans des structures type

CdSe/CdS avec τ_{XX} entre 100 ps et quelques nanosecondes, τ_{X^-} 20 à 30 ns et τ_{X^0} entre 40 et 50 ns [111–113]. Ces temps plus longs s'expliquent par la diminution du processus Auger. En effet, l'effet Auger est sensible au recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou. Dans un système où les charges sont délocalisées sur un grand volume, le temps caractéristique de ce processus va augmenter. Si nous avions un rendement quantique de 100 % sur l'émission de X^0 et de X^-, le temps de déclin de τ_{X^0} serait égal à deux fois le temps de déclin de τ_{X^-} [112,113]. Or, on observe un facteur 3 entre τ_2 et τ_1. Nos BQs présentent donc un clignotement à trois niveaux avec un état gris dont le rendement quantique de fluorescence n'est pas de 100 %. On attribue par conséquent ces deux émissions à l'émission de l'exciton et du trion négatif. On note également que l'émission de ces deux entités est proche avec en moyenne 50 % des photons de l'état ON qui viennent de la recombinaison de l'exciton et 40 % qui viennent en moyenne de la recombinaison radiative du trion négatif. En revanche, la troisième composante τ_3 pourrait être celle du bi-exciton ou bien du trion positif ou un mélange des deux que l'on ne peut pas différencier [112, 113].

5.2.3 Détermination de la section efficace d'absorption

La préparation des échantillons suit la même procédure que celle décrite dans la section 5.2.2, qui se résume à diluer la solution initiale de BQs par cent mille et à la déposer sur une lame de verre propre à 4000 tours par minute pendant 60 secondes.

Analyse des courbes de coïncidence et résultats. Nous avons étudié la fonction de corrélation de l'intensité de fluorescence des BQs uniques synthétisées grâce une expérience start-stop ou appelée encore interféromètre de Hanburry Brown-Twiss. L'étude est réalisée sur une dizaine de BQs uniques et sous une excitation continue à 405 nm. Lorsque l'on observe un trou dans cette courbe de corrélation avec un minimum inférieur à 0.5 au temps zero (délai entre deux mesures successives), c'est la signature d'un comportement non classique de la lumière [103]. Les photons n'arrivent plus par paquets mais de manière individuelle. On est donc en présence d'un émetteur de photon unique, ce qui est une propriété caractéristique d'un nanocristal unique. A partir de ces mesures, nous pouvons remonter au temps de déclin de luminescence de l'objet unique et à sa section efficace d'absorption, c'est cette valeur qui nous intéresse ici. Nous avons ensuite développé un programme permettant d'estimer le temps de déclin de la courbe de coïncidence tout en convoluant par la réponse des détecteurs. Le principe de cet ajustement est similaire à celui développé pour le traitement des temps de déclin (section 5.2.2). Les concepts importants sont retracés dans l'annexe A.4.

Par suite de "bootstrap", on cherche, en considérant le modèle que nous avons choisi comme correct (décrit annexe A.4.2.3), un jeux de paramètres qui permet au mieux de reproduire la courbe expérimentale. Les écarts types calculés nous permettent d'estimer les temps de déclin de la courbe de coïncidence avec leur incertitude. Nous obtenons après analyse le résultat illustré figure 5.7. Sur une même BQ, nous avons enregistré les courbes de coïncidence à plusieurs puissances d'excitation, afin de connaitre l'évolution des temps de déclin en fonction de l'intensité excitation. Grâce à cette analyse des histogrammes de coïncidence, nous pouvons remonter à la section d'absorption de nos nanocristaux. Comme le montre B. Lounis [104], on a une relation linéaire entre l'intensité d'excitation et le taux de montée de la courbe de

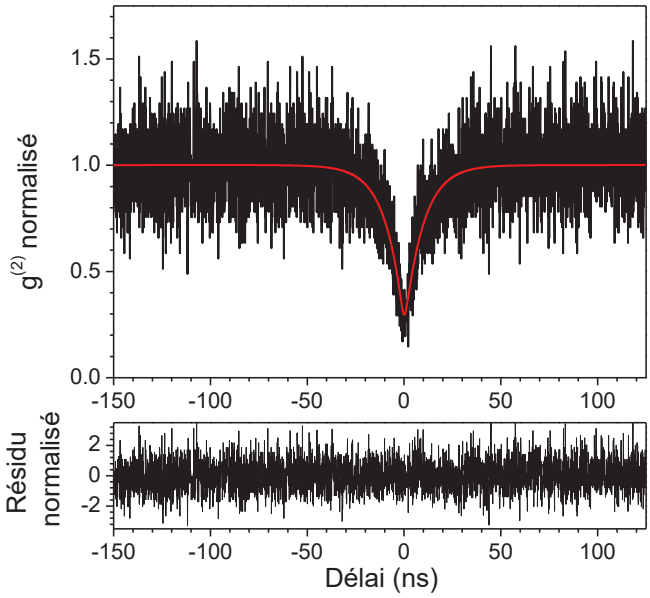


Figure 5.7 – Graphe montrant le résultat obtenu lors du traitement d'une courbe de coïncidence avec le programme développé. Ce graphe montre la courbe de coïncidence expérimentale d'un nanocristal unique avec des ligands organiques à 405 nm (noir) avec la courbe modèle déterminée par le programme (rouge) ainsi que le résidu normalisé entre le modèle et les données expérimentales.

coïncidence.

$$\gamma = \frac{1}{T_1} + W_1 + W_2 \qquad \text{avec} \qquad W_{1,2} = \frac{I\sigma_{1,2}\lambda}{hc} \tag{5.1}$$

avec γ le temps de décroissance de notre courbe de déclin caractéristique du phénomène d'anti-corrélation, T_1 le temps de vie de fluorescence, $W_{1,2}$ le taux de pompage pour obtenir une paire électron-trou ou deux paires, σ les sections efficaces d'absorption et λ la longueur d'onde d'excitation. On se place dans des conditions d'excitation où la génération de deux paires électron-trou est négligeable donc W_2 est proche de zéro. On trouve que :

$$\gamma = \frac{1}{T_1} + \frac{\sigma_1\lambda}{hc}I \tag{5.2}$$

En traçant la courbe de l'intensité de luminescence en fonction des taux de déclin mesurés sur plusieurs BQs, on obtient grâce au coefficient directeur une valeur statistique de la section efficace d'absorption. L'ordonnée à l'origine nous donnera le temps de vie de fluorescence.

La figure 5.8 montre un graphe typique obtenu pour une BQ. En moyenne, on mesure une section efficace d'absorption de $1.6\text{x}10^{-13} \pm 0.8\text{x}10^{-13}$ cm^2. Ces sections efficaces d'absorption sont très importantes, environ 400 fois plus élevés que celle déterminée par B. Lounis [104]. Cependant, lors de leurs études les mesures ont été faites sur des nanocristaux de CdSe/ZnS de 1.8 nm de rayon présentant un rendement quantique de 40% avec une excitation à 488 nm. Dans de notre cas, on est dans un système cœur-coque à coque épaisse CdSe/CdZnS avec un

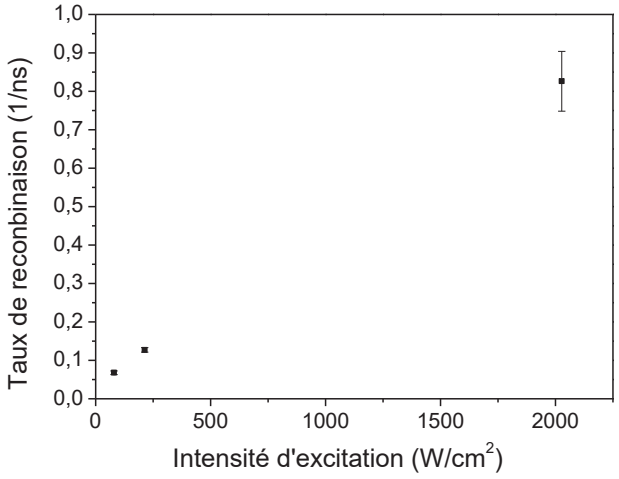


Figure 5.8 – Taux de décroissance des courbes de coïncidence en fonction de l'intensité d'excitation.

rayon de 7.5 nm et un rendement de 70%. De plus, l'étude est effectuée avec une excitation à 405 nm. En prenant en compte ces paramètres, c'est-à-dire un rayon 4 fois plus grand pour nos nanocristaux et une section efficace qui est multipliée environ par 5 entre une excitation à 405 nm et une excitation à 488 nm (pour nos nanocristaux), on trouve un facteur similaire (environ 350) qui explique la différence observée. Nous avons, par cette technique, établi la section efficace d'absorption de nos nanocristaux à 405 nm. Nous tenions toutefois à souligner que cette valeur de la section efficace d'absorption n'est qu'une estimation permettant d'obtenir une barrière haute. En effet, ces mesures sont empreintes de plusieurs incertitudes, notamment sur l'intensité reçue au niveau de l'échantillon. Les calibrations de la puissance ont été faite à 490 nm puis extrapolé à 405 m. Une calibration précise des puissances reçues au niveau de l'échantillon à 405 nm serait nécessaire pour préciser la valeur de section efficace d'absorption.

5.2.4 Nature des ligands de surface

Dans le but de connaitre l'état de surface de nos nanocristaux, nous sommes allés faire des mesures en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sur les BQs en fin de synthèse. Nous avons émis précédemment l'hypothèse que les ligands présents autour des nanocristaux seraient de type carboxylates complexés aux métaux cadmium et zinc. Au vu des quantités introduites durant la synthèse, ils seraient plus précisément de type oléate. Cependant, le cadmium oléate issue de la synthèse réalisée au laboratoire contient de l'acide carboxilique qui n'a pas réagit. Dans le but de pouvoir comparer les signaux obtenus en FTIR et de conclure sur le type de ligands en présence, il est important d'avoir ces acides complexés à un métal car dans ce cas les vibrations sont différentes et donc les pics ne sont pas localisés aux mêmes valeurs. C'est pour cette raison que nous avons choisi de mesurer un myristate de cadmium pur. On retrouve, sur le graphe de la figure 5.9, le pic caractéristique à 1700 cm^{-1} de la vibration de la double liaison C-O de l'acide carboxylique lié, présent sur le spectre du myristate de cadmium (noir) et sur celui BQs synthétisées (bleu).

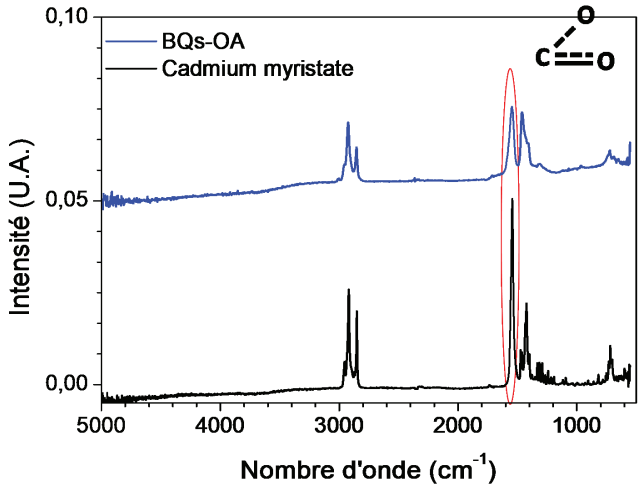


Figure 5.9 – Mesure réalisée en FTIR sur les BQs initiales (bleu) et sur du myristate de cadmium). Les courbes sont décalées pour plus de lisibilité..

En fin de synthèse, nous avons donc bien des ligands oléates en surface de nos nanocristaux.

5.2.5 Stabilité des BQs

Nous avons noté que les BQs(OA) sont très stables dans le temps. Leur rendement quantique reste le même entre les 2 mois séparant nos deux prises de mesures (conversation en boite à gants). De plus, on observe figure 5.10, que même des BQs(OA) restées à l'air libre pendant 2 mois ont une luminescence inchangée. Les BQs sont donc résistantes au phénomène d'oxydation et aux effets de l'environnement. Au vu de nos conditions de conservation en boites à gants en atmosphère contrôlée, les BQs ont gardé les mêmes propriétés durant toute la durée de ma thèse.

5.2.6 Reproductibilité des synthèses

Un des paramètres importants dans la synthèse de nanocristaux par voie chimique est la reproductibilité. Afin de la tester pour la synthèse que nous avons adoptée, nous avons réitéré plusieurs mois après ce même protocole et nous comparons les propriétés optiques et morphologiques de ces deux synthèses.

Le graphe a) de la figure 5.11 montre que l'émission de cette deuxième synthèse est décalée vers le rouge d'environ 8 nm donc les cœurs sont potentiellement plus gros. En revanche, sur l'histogramme de distribution des tailles (graphe b) de cette figure), on mesure une taille finale des nanocristaux plus petite, en moyenne 11±2 nm pour la deuxième synthèse contre 14±4 nm pour la première synthèse. L'épaisseur des coques est donc plus faible pour la deuxième synthèse.

Nous comparons à la figure 5.12, les spectres d'absorbance et de PLE des deux synthèses. Plus précisément, on s'intéresse à l'écart entre le spectre d'absorbance et le spectre de PLE car cette différence permet d'identifier les nucléations secondaires ou une dispersion en taille

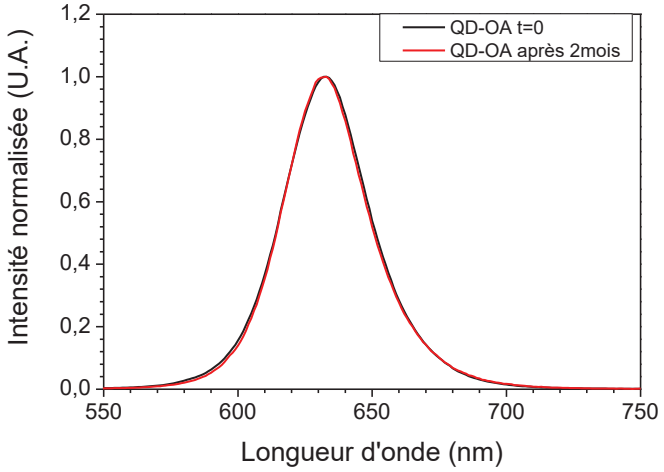


Figure 5.10 – Spectre de luminescence des BQs directement après synthèse avec leurs ligands oléates (noir) et 2 mois après contact avec l'air (rouge).

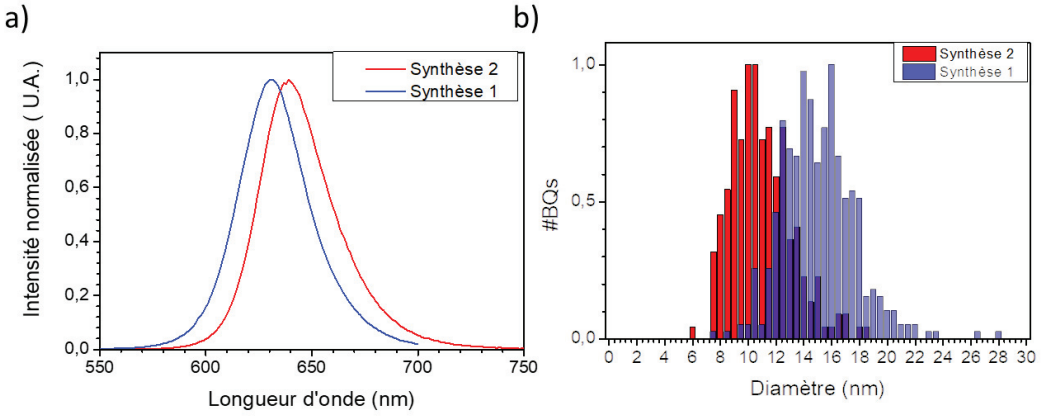


Figure 5.11 – a) Spectres de luminescence normalisés des BQs en solution pour les deux synthèses. b) Diagrammes de la distribution en taille réalisés par analyse d'image TEM sur les deux synthèses.

importante de la structure émettrice. En effet, en PLE nous enregistrons l'intensité lumineuse à une longueur d'onde précise soumise à toute une gamme de longueur d'onde d' excitation. Or, comme nous l'avons vu l'émission des nanocristaux va dépendre de la taille du cœur ou du système cœur-coque selon le type de confinement. Si nous avons une forte dispersion en taille ou la création d'une seconde entité émettrice, on aurait donc un écart entre le spectre de PLE et le spectre d'absorbance. On observe sur cette figure que l'écart en intensité en dessous de 500 nm entre la courbe d'absorbance et la courbe d'excitation est plus important pour la première synthèse. Cette synthèse est donc plus poly-disperse en taille de cœur. En effet, comme nous l'avons observé précédemment dans notre système de confinement, la longueur d'onde d'émission dépend essentiellement de la taille du cœur du nanocristal. On voit lors des

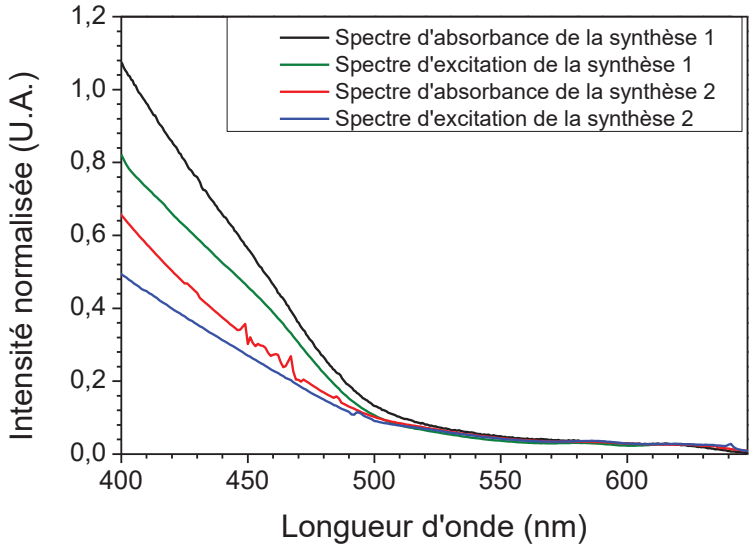


Figure 5.12 – Spectres d'absorbance (noir) et d'excitation (vert) centré à 630 nm des BQs issues de la première synthèse et Spectres d'absorbance (rouge) et d'excitation (bleu) centré à 630 nm des BQs issues de la deuxième synthèse.

statistiques de taille réalisées sur des images TEM (figure 5.11) que de manière générale la première synthèse est plus poly-disperse en taille. En effet, la déviation standard au maximum pour la première synthèse est de 4 nm alors que pour le deuxième synthèse elle n'est que de 2 nm. Toutes ces observations se recoupent : on a créé des cœurs plus gros, moins poly-disperses lors de la deuxième synthèse. La croissance de la coque sur ces cœurs plus gros se fait donc plus lentement car on a besoin de plus de matière. Cette croissance plus lente se fait donc de manière plus homogène sur l'ensemble des nanocristaux.

Les différences entre ces deux synthèses sont dues à la reproductibilité, comme par exemple des variations dans la vitesse d'injection de la TOPSe ou dans la durée de recuit. La structure des BQs a variée mais le rendement quantique des deux synthèse reste élevé (autour de 70%). De plus, on peut mettre en avant que leur émission est proche. Cependant la première synthèse présente une coque beaucoup plus épaisse. c'est donc cette synthèse qui sera retenue et utilisée pour l'ensemble de la suite de notre étude. En effet, au vu de l'étape d'encapsulation plus les nanocristaux présentent une coque épaisse plus ils seront protégés.

5.3 Échange de ligands

5.3.1 Protocole d'échange

Un des défis de cette thèse était de réussir à coupler les BQs avec leur matrice de pérovskite afin de permettre un transfert de charges entre ces deux éléments. Il était donc nécessaire de créer une relation d'hétéro-épitaxie entre ces composés cristallins, cela étant envisageable grâce à la faible différence de paramètre de maille entre eux (4.8% si la première coque est

essentiellement composée de cadmium). Il était donc obligatoire pour cela de se soustraire des ligands organiques de surface des BQs qui créent une barrière énergétique et structurelle importante, diminuant tout transfert de charges et empêchant toute relation d'hétéro-épitaxie. Nous avons donc décidé d'échanger les ligands organiques oléates présents en fin de synthèse par des ligands plus petits. Comme pour le travail mené par Kovalenko et al. [84], nous souhaitions fonctionnaliser les nanocristaux par des constituants de la pérovskite. Dans leur étude, ils échangent les ligands organiques de leur BQs de PbS par du $MAPbI_3$. Cependant, dans notre cas avec des nanocristaux à base de cadmium, nous ne pouvions pas utiliser directement la pérovskite au plomb au risque de dégrader nos BQs (échange de cation). Dans ce même article, il donne comme résultat que l'échange de ligands organiques grâce à des réactifs de MA^+,X^- (avec X un halogénure) était possible partiellement mais ne présentait pas une solution stable. A partir de leur protocole, nous avons développé un échange de ligands avec un mélange d'ions bromure et chlorure par ajout d'halogénure de methyl (MA^+,X^-), qui sont des composants de la pérovskite. Nous avons réalisé un échange de ligands organiques vers des ligands inorganiques. La première étape de l'échange consiste à mettre les BQs en présence d'un fort excès d'ions bromure. Pour cela, 60 μL BQs (à 6 µM) sont introduits dans 2 mL d'hexane et 2 mL d'une solution de MABr à 0,1 M dans le DMF est ajoutée. Le tout est agité vivement pendant environ 1 heure afin que l'échange se fasse spontanément et que les BQs entourées de leurs ligands bromure passent dans le DMF, celui-ci est un solvant polaire aprotique qui aidera à la stabilisation des BQs. Après précipitation et redispersion dans le DMF, on a pu noter que les BQs n'étaient pas stables et que leur fluorescence avait diminuée. Quatre traitements différents ont été appliqués sur cette solution, dont les résultats sont illustrés figure 5.13, afin de connaître les meilleures conditions de stabilité et de conservation de la fluorescence :

— Ajout de chlorure de methylammonium (MACl) solide
— Ajout d'une solution de bromure de methylammonium (MABr) à 1 M dans le DMF
— Ajout de bromure de cadmium (CdBr) en poudre
— Ajout de CdBr et MACl

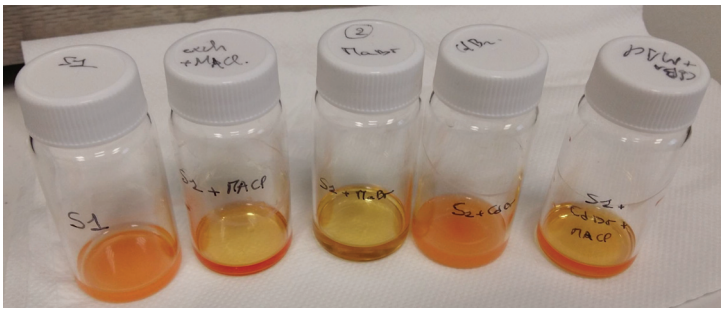


Figure 5.13 – Solutions de BQs après échange avec des ligands inorganiques ayant subis différents traitements : sans traitement, ajout de MACl, ajout de MABr, ajout de CdBr et ajout de CdBr et de MACl.

La solution initiale est trouble après redispersion. L'ajout de CdBr ne permet pas de rendre la solution limpide et l'ajout de MABr détruit la luminescence. En revanche, la poudre de

MACl permet de rendre la solution limpide et la combinaison de CdBr et MACl améliore la luminescence et la stabilité. Nous avons essayé de comprendre ces effets et de modifier encore le protocole, dans un premier temps en ajoutant le CdBr et le MACl avant la précipitation (pendant l'agitation). Ceci a eu pour effet d'augmenter la conservation de la luminescence dans le cas de CdBr et un effet opposé pour le MACl. Notre hypothèse est la suivante : l'ajout de CdBr permet pendant l'échange d'améliorer la surface des BQs, notamment en comblant les lacunes en Cd^{2+}. Le chlorure présent dans le MACl se greffe sur les BQs (comme le Br^{-}) et aide à la stabilité. Cette stabilité accrue des BQs en présence de chlorure s'explique d'après le principe HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) ou aussi appelé principe des acides et des bases durs ou mous. Cette théorie donne des informations qualitatives qui permettent d'expliquer la stabilité de composés ou la réactivité de certains précurseurs entre eux. Le terme dur s'applique à de petites structures avec des charges localisées et un état de charge élevé. En revanche, des espèces dites molles sont de plus grosse taille avec des charges délocalisées et un faible état de charge. Selon ce modèle, les acides durs vont réagir préférentiellement avec les bases dures. Dans notre cas, selon cette vision, la surface de notre nanocristal est plutôt dure avec des ions zinc et cadmium de surface. L'ion chlorure est une base dure, c'est pour cela que la stabilité de la solution s'améliore par son ajout.

C'est grâce à l'ensemble de ces tests que nous avons déterminé le protocole d'échange suivant : 60 µL BQs sont introduits dans 2 mL d'hexane. 2 mL d'une solution de MABr à 0,1 M et 53,7 mg de bromure de cadmium (CdBr) sont ajoutés et agités vivement jusqu'à passage des BQs dans le DMF ou à l'interface. Après centrifugation avec de l'isopropanol, les BQs sont reprises dans 2 mL DMF puis on ajoute 1 ml MaCl à 0,1 M que l'on met sous ultrason pendant 30 minutes avec une consigne au lancement à 50 °C.

Après la validation du protocole d'échange, nous obtenons une dispersion stable de BQs avec des ligands inorganiques dans le DMF. Nous avons ensuite poussé la caractérisation de ces BQs entourées de leurs ligands inorganiques (noté par la suite BQs(Br)) afin d'évaluer l'effet de l'échange sur le stabilité de BQs et de vérifier notre impression sur la conservation des propriétés de luminescence.

5.3.2 Caractéristiques des nanocristaux après l'échange de ligands

Après le protocole d'échange de ligands, on obtient une dispersion stable de BQs dans le DMF, nous nous intéressons maintenant à les caractériser.

5.3.2.1 Etude en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le fait d'obtenir une dispersion stable de BQs dans le DMF (un solvant polaire) est une première preuve que l'échange se fait efficacement et que la stabilité est assurée par des ions halogénures. Cependant, une mesure FTIR nous permet de valider cette hypothèse et de s'assurer que l'échange est total. Nous sommes donc allé mesurer séparément : les BQs initiales, les BQs après l'échange l'ensemble de ces résultats sont présentés figure 5.14. Nous avons noté précédemment que les ligands présents autour des nanocristaux étaient des carboxylates, et plus spécifiquement des oléates, complexés aux ions cadmium et zinc. On retrouve le pic caractéristique à 1700 cm^{-1} de la vibration de la double liaison C-O de l'acide carboxylique lié sur les BQs initiales. On voit qu'après l'échange le pic disparait. Nous avons donc bien soustrait

les ligands organiques par des ligands inorganiques. Les pics visibles sur le spectre des BQs avec les ligands bromure sont assignables à un résidu de solvant DMF présent lors de la mesure (voir fiche SDBS numéro 324).

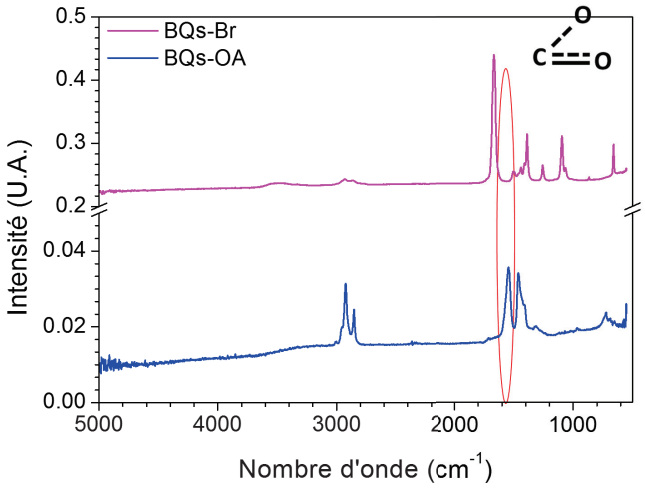


Figure 5.14 – Mesure réalisée en FTIR sur les BQs initiales (bleu), après l'échange (violet). Les courbes sont décalées pour plus de lisibilité.

5.3.2.2 Propriétés optiques.

Nous avons réalisé différents spectres d'absorbance, de fluorescence et de PLE au FS5 (figure 5.15) des solutions liquides des BQs après synthèse (BQs-OA) et après l'échange de ligands (BQs-Br).

Ces analyses sont faites en solution afin de l'affranchir des effets d'un contact avec l'air. On observe que les spectres d'émission sur le graphe a) de la figure 5.15 des nanocristaux avant et après l'échange sont identiques. On note également que les spectres d'absorption et de photoexcitation dessinent les mêmes pentes que ce soit pour les BQs-OA ou les BQs-Br. En effet, sur le graphe b) de la figure 5.15, les spectres d'absorbance et de PLE ont tous été normalisés à la longueur du premier exciton, c'est-à-dire à 620 nm. Si l'on compare les spectres d'absorbance entre eux, on note un changement de pente pour les longueurs d'onde inférieures à 570 nm avec une pente plus importante pour les BQs-OA. Entre ces deux échantillons, nous avons changé principalement deux choses : les ligands et le solvant. Les ligands oléates absorbent à haute énergie dans des longueurs d'onde inférieures à 400 nm. On en conclut donc que ce ne sont pas le changement de ligands qui explique la différence de pente dans les spectres d'absorbances. En ce qui concerne les solvants : l'hexane et le DMF, ces deux éléments s'absorbent pas. Cependant le changement d'indice de ces deux solutions induirait des réflexions différentes et donc pourrait expliquer l'écart visible en absorbance. On observe également sur ce même graphe que les spectres de PLE des BQs-OA et BQs-OA sont comparables. On en conclut que les propriétés d'émission et d'absorption sont conservées. Nous n'avons donc pas changé la nature des BQs, elles émettent et absorbent toujours aux mêmes longueurs d'onde.

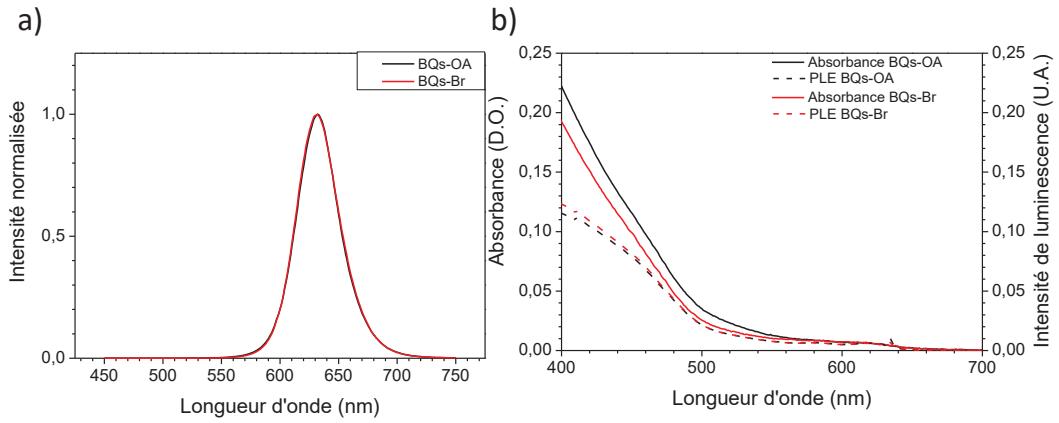


Figure 5.15 – a) Spectre d'absorbance d'émission de BQs-OA (noir) et BQs-Br(rouge). b) Les courbes en ligne continue sont les courbes d'absorption des BQs-OA en noir et BQs-Br en rouge et les courbes en pointillées sont les spectres de PLE de BQs(OA) en noir et de BQs(Br) en rouge.

5.3.2.3 Temps de déclin de luminescence

Nous avons appliqué sur une dizaines de BQs-Br le même traitement que pour les BQs-OA présenté dans la section 5.2.2 afin de connaitre la statistique des temps de déclin de luminescence pour ces BQs. Nous avons également sur ces BQs comparé le modèle bi-exponentiel et tri-exponentiel. Dans 100 % des cas le modèle tri-exponentiel est significativement meilleur, nous avons donc toujours une émission à trois niveaux. Nous obtenons les temps suivants : τ_3=1.1±0.6 ns avec 15±14 % (et une valeur médiane de 9,7%) des photons engagés en moyenne dans cette transition, τ_2=10±5 ns avec 35±12 % des photons engagés en moyenne dans cette transition et τ_1=32±16 ns avec 50±19 % des photons engagés en moyenne dans cette transition. Ces temps sont similaires à ceux trouvés pour les BQs-OA. Ces mesures ont été faite directement après le dépôt de BQs sur lame de verre. Il serait intéressant de mener une étude dans le temps car comme nous le voyons dans les paragraphes suivants les BQs-Br vont être sensibles aux effets de l'environnement.

5.3.2.4 Étude rendement quantique de fluorescence

Une mesure du rendement quantique de fluorescence a été réalisée afin de vérifier que ce traitement et le changement d'état de surface que cela entraîne, n'ont pas complètement dégradé les BQs. On trouve après mesure, en utilisant la même méthode que pour les BQs(OA), un rendement de 54±10% qui se dégrade par la suite, pour tomber à 20± 10% 48 jours après l'échange (conservation en boite à gants).

5.3.2.5 Stabilité en solution sans présence d'air

Comme nous l'avons mesuré, le rendement quantique de fluorescence diminue avec le temps après l'échange. Lors de l'échange et durant le vieillissement, du HBr et/ou du HCl peuvent se créer donc nos BQs sont en milieu acide. Une réaction envisagée est explicitée en la figure 5.16.

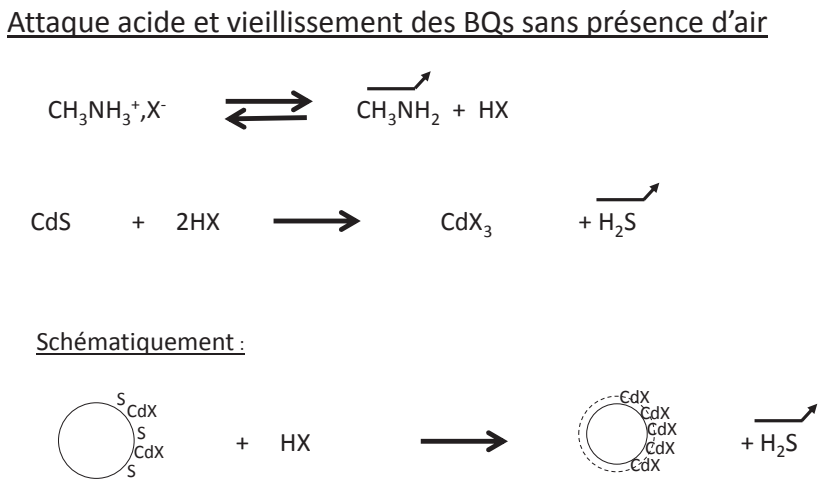


Figure 5.16 – Schéma montrant l'hypothèse de réaction de BQs(Br) au contact d'une solution acide. X est un halogène bromure ou chlorure.

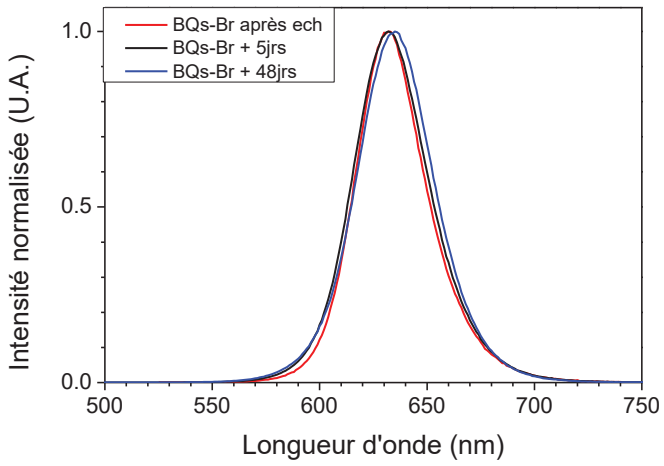


Figure 5.17 – Spectre de luminescence des BQs directement après l'échange de ligands (rouge), 5 jours après l'échange en solution dans la boite à gants (noir) et 48 jours après l'échange (bleu).

Nous supposons donc que la surface subit une attaque acide qui aurait tendance à créer des défauts, source de la diminution de rendement quantique observée. De plus, on a pu observer

la formation de petits agrégats avec le temps. Le phénomène de réabsorption de la luminescence d'une boite quantique par une autre serait accru si les BQs sont agrégées, ainsi que le transfert de charges entre les BQs qui éteindrait leur luminescence. De plus, si elles sont agrégées le facteur de diffusion de la solution sera plus important. L'ensemble de ces paramètres pourrait expliquer la diminution du rendement quantique observé. Cependant, on observe que même après plusieurs mois, la longueur d'onde de luminescence des BQs(Br) reste la même (figure5.17). Le point important ici à rappeler est que l'on est sur un système cœur-coque à coque épaisse, donc pour observer une modification en longueur d'onde de luminescence il faut une diminution très importante de l'épaisseur de la coque. On est potentiellement sur un processus de réduction de la coque lent mais sur une dégradation des états de surface rapide.

5.3.2.6 Stabilité en film mince avec présence d'air

Nous déposons les BQs sur une lame de verre que l'on conserve à l'extérieur de la boite à gants au contact de l'air. La dégradation des BQs, ou tout du moins la modification de la luminescence comme on peut le voir figure 5.18, est très rapide et suit un processus différent dont l'hypothèse de réaction est décrite en figure 5.19. En seulement quelques jours, on voit que la forme de l'émission des BQs(Br) change avec un décalage de l'émission vers le rouge, un élargissement de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission et une augmentation du signal de luminescence vers les hautes énergies. En général, le phénomène de photo-oxydation dû au contact avec l'air a tendance à entraîner un décalage dans le bleu des longueurs d'émission [72–75]. L'augmentation de l'émission dans le bleu pourrait être attribuée à cet effet de photo-oxydation qui diminue la taille des nanocristaux. Dans notre cas, cela serait plus rapidement visible sur les petites structures, d'où la perte de symétrie de la courbe de luminescence. En revanche, pour le décalage de l'émission dans le rouge, nous avons émis plusieurs hypothèses. La création de CdO qui est un semi-conducteur à petit gap pourrait expliquer que le décalage observé serait dû à de l'émission dans le rouge assistée par des défauts. D'autre part, lorsque le solvant va s'évaporer, on pourrait imaginer que l'on crée un film de BQs qui formerait un réseau de puits quantiques couplés [80, 221]. Les porteurs de charges d'une BQ se délocaliseraient vers ses plus proches voisins d'où le décalage vers le rouge de l'émission. En conclusion, il est donc important que l'introduction des BQs dans la matrice de pérovskite se fasse rapidement après l'échange.

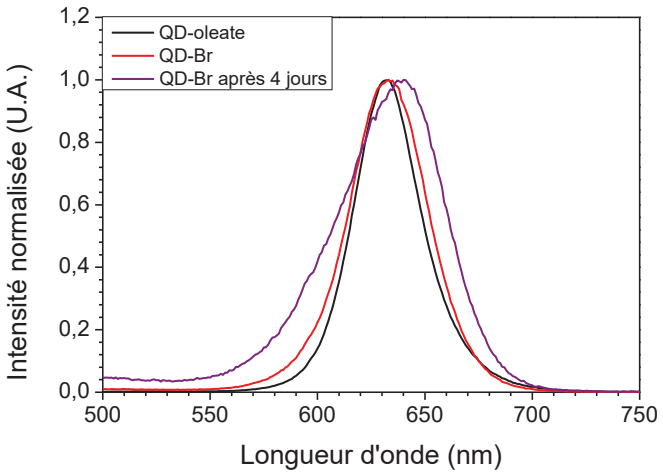


Figure 5.18 – Spectre de luminescence des BQs directement après synthèse avec leurs ligands oléates (noir), après l'échange de ligands (rouge) et 4 jours après l'échange au contact avec l'air (violet).

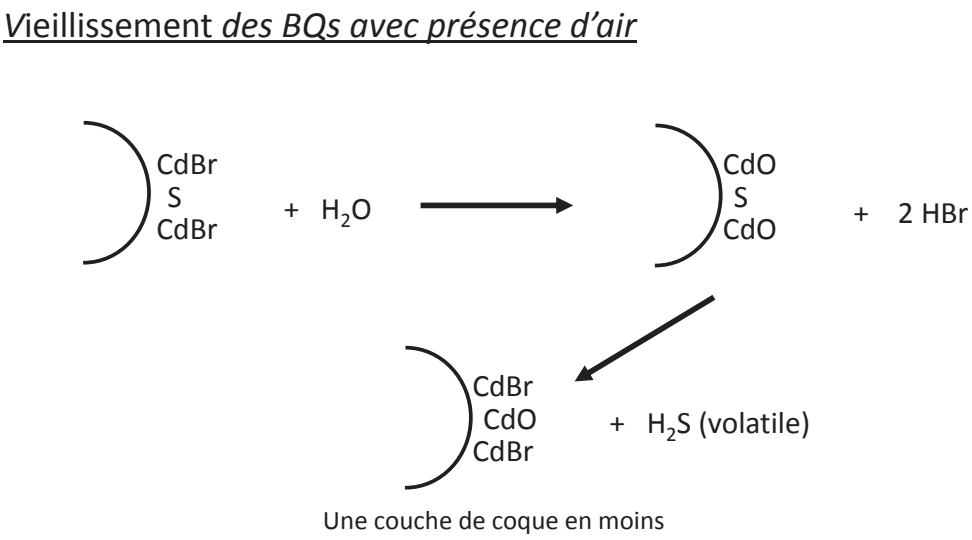


Figure 5.19 – Schéma montrant l'hypothèse de réaction de BQs(Br) au contact avec l'air

En conclusion, nous avons développé une synthèse de nanocristaux émettant à 630 nm, résistants et présentant un rendement quantique élevé (70±20%). Pour cela, nous avons synthétisé des nanocristaux avec un coeur de CdSe de 3.6 nm et une coque en gradient d'alliage CdZnS de 5 nm d'épaisseur. En effet, nous avons réussi à introduire progressivement du zinc dans la coque, ce qui limitera les échanges de cations lors de l'introduction des nanocristaux dans la matrice de pérovskite. Ces nanocristaux présentent une délocalisation de l'électron sur les premiers nanomètres de coque (riche en cadmium), ce qui a pour effet de diminuer la probabilité de recombinaison par effet Auger. Nous observons donc dans les temps de déclin trois temps caractéristiques avec l'émission d'un état gris mettant en jeu un nombre significatif de photons. Le pourcentage croissant de zinc dans la coque diminue de plus en plus la sensibilité des BQs aux changements de l'environnement extérieur. Nous avons enfin mis au point une méthode d'échange de ligands organiques vers des ligands inorganiques : Cl^- et Br^-, qui sont des constituants de la matrice de pérovskite choisie. Cet échange est efficace et permet de conserver les propriétés optiques des BQs. Ces BQs présentent directement après l'échange des temps de déclin de luminescence et des contributions relatives de chaque entité similaire à celle des BQs(OA). Cependant, leur stabilité à l'air est faible, d'où un changement dans la forme de l'émission et une diminution du rendement quantique avec le temps. Il faudra donc veiller à introduire rapidement les BQs dans la matrice de pérovskite après l'échange de ligands. Nous allons maintenant nous pencher sur les résultats obtenus pour la matrice de pérovskite.

Chapitre 6

Film mince de MAPbBr3

Nous avons retenu comme matrice la pérovskite hybride de bromure de plomb car en plus d'être plus résistante aux effets de l'environnement, elle présente un alignement de bande avec les nanocristaux favorable à l'extraction de charges par l'application d'un champ électrique modéré.

Afin de pouvoir utiliser tous les atouts d'une matrice semi-conductrice à base de pérovskite, il faut créer une matrice avec une haute qualité cristalline. En effet, il est important pour notre application que les charges extraites de la BQ soient évacuées loin dans la matrice. La grande longueur de diffusion des charges dans la pérovskite est donc un véritable avantage. Cependant, comme nous l'avons vu, cette longueur va être réduite par l'introduction de défauts dans la matrice cristalline. C'est notamment pour cela, qu'il faut trouver la bonne méthode de dépôt pour créer un film mince de $MAPbBr_3$ avec un minimum de défauts cristallins. Le film doit également être homogène, dense et d'épaisseur contrôlée. Ces trois autres exigences sont toutes aussi importantes. En effet, pour extraire les charges, l'application d'un champ électrique est nécessaire afin de courber les bandes. La tension à appliquer va être d'autant plus grande que le dispositif sera épais. C'est pour cela, qu'il nous faut contrôler l'épaisseur du film pour qu'elle soit seulement de quelques centaines de nanomètres. De plus, toute notre étude repose sur une bonne incorporation des BQs dans une matrice semi-conductrice cristalline. Par conséquent, la création d'une couche mince dense et homogène nous permet plus facilement d'émettre dans un premier temps l'hypothèse que les BQs sont à l'intérieur plutôt qu'aux interfaces ou dans des trous si la matrice était poreuse.

Nous avons testé deux méthodes de dépôt. La première méthode passe par la formation d'une pérovskite lamellaire, puis par modification de celle-ci on obtient une pérovskite en 3 dimensions [18]. La seconde consiste à utiliser une solution pure de pérovskite qui par enduction centrifuge donne une pérovskite 3D directement [181,222]. Pour les deux méthodes, nous avons essayé d'optimiser le dépôt dans le but d'obtenir une couche mince avec les propriétés que nous avons citées plus haut.

6.1 Approche pérovskite lamellaire

6.1.1 Principe de la synthèse

Cette approche se déroule en deux étapes et a été tirée de l'étude menée par Sargent et al. [18]. Tout d'abord, on dépose par enduction centrifuge (figure 6.1) une solution contenant les précurseurs de pérovskite dans un solvant organique. Ce solvant, si l'on veut obtenir une pérovskite lamellaire, doit être composé d'une longue chaine carbonée. En effet, la partie organique composée du solvant va se glisser entre les couches d'octaèdres inorganiques. Dans

notre cas, on utilise une amine primaire linéaire comme solvant, qui va être l'ammonium de la structure pérovskite et donc entraîner une structure lamellaire. On obtient une structure 2D transparente avec un premier exciton à 400 nm suivant l'arrangement présenté graphe b) figure 6.1. On vient ensuite dans un second temps échanger la partie organique, le butylammonium. Pour cela, on dépose une solution d'isopropanol dans lequel la pérovskite n'est pas soluble, contenant le nouveau constituant organique de la structure : souvent un méthylammonium. L'introduction d'une partie organique plus petite permet à la pérosvkite de se condenser en une pérovskite 3D comme schématisée graphe c) figure 6.1 On obtient un dépôt orange caractéristique de la pérovskite 3D à base de bromure $MAPbBr_3$ et avec un premier exciton à 532 nm donc une émission voisine à cette valeur.

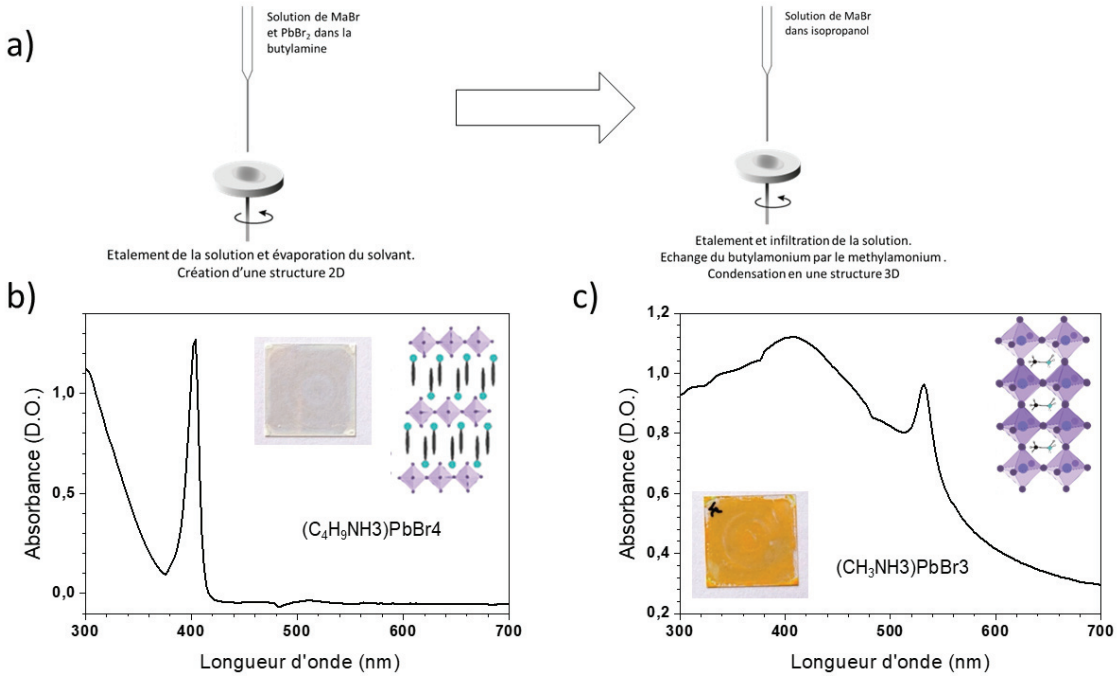


Figure 6.1 – a) Schéma montrant le principe de la synthèse d'une matrice de $MAPbBr_3$ par dépôt séquentiel. b) Graphe d'absorption, photographie montrant la morphologie du dépôt et schéma de la structure cristalline de la couche mince de pérovskite lamellaire. c) Graphe d'absorption, photographie montrant la morphologie du dépôt et schéma de la structure cristalline de la couche mince de pérovskite tridimensionnelle.

6.1.2 Protocole adopté

Dans le but d'obtenir un dépôt homogène sur l'intégralité de la lame de verre (BK7), nous avons testé plusieurs types de lavage. Nous avons également expérimenté plusieurs paramètres de dépôt en jouant sur la vitesse d'enduction centrifuge (ou spin-coating), le temps de pause ou d'infiltration des solutions ainsi que la température et les temps de recuit. Tous les protocoles de dépôt donnant visuellement des couches non-homogènes n'ont pas été retenus et aucune étude optique n'a été réalisée sur ces structures. En revanche, ces tests nous ont permis de

faire ressortir un protocole de dépôt type. Tout d'abord, afin d'améliorer la mouillabilité du substrat en verre, on effectue un lavage à l'Hellmanex. Les lames sont introduites dans un bain d'Hellmanex à 50°C qui est mis sous ultrason pendant 30 minutes. Elles sont ensuite rincées deux fois à l'eau distillée et un séchage par spin-coating à 3000 rpm pendant 60 secondes est effectué. Pour concevoir le film lamellaire, une solution de bromure de méthylamonium et de bromure de plomb à 0.1 M dans de la butylamine est préparée. Pour cela, 35 mg de MABr et 110 mg de $PbBr_2$ sont dissous dans 3 mL de butylamine. Ensuite 200 µL de cette solution sont déposés sur une lame préalablement lavée. Les paramètres optimaux de spin-coating ont été déterminés afin d'obtenir le film le plus homogène et le plus stable possible. Les paramètres retenus sont : 60 secondes à une vitesse de 1000 tours par minute ou rpm (accélération 1000 rpm/s). Notre film ainsi créé avait des problèmes de stabilité. Il n'accrochait pas au substrat et était inhomogène. Pour résoudre ces problèmes, nous avons réalisé un recuit de 2 minutes à 120 °C afin de fixer notre structure lamellaire et de la sécher. Par la suite, 200 µL d'une seconde solution de MABr dans de l'isopropanol, préparée en respectant comme proportion 10 mg de MABr par mL d'isopropanol, sont déposés. La solution s'infiltre quelques secondes avant d'être étalée par enduction centrifuge pendant 60 secondes à une vitesse de 1000 rpm. Plusieurs rinçages à l'isopropanol sont réalisés en utilisant les mêmes conditions d'enduction centrifuge. On obtient au final avec ce protocole une pérovskite de $MAPbBr_3$ déposée de manière homogène sur tout le substrat.

6.1.3 Propriétés d'ensemble

Par cette méthode de dépôt, comme on le voit sur le spectre d'absorbance de la figure 6.1, on obtient au final une pérovskite 3D qui a un exciton bien visible à 532 nm. L'émission de la pérovskite est décalée vers le rouge, elle émet autour de 538 nm (figure 6.2), correspondant à 2.3 eV de bande interdite. Cette énergie est caractéristique comme nous avons pu le voir dans le chapitre 3 d'une pérovskite tri-dimensionnelle de $MAPbBr_3$ [165, 208–213]. Nous avons donc bien formé la structure que nous souhaitions.

On s'intéresse maintenant à la morphologie du film. On voit sur les images a) et b) de la figure 6.3 réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB) que l'on obtient à la première étape un film d'épaisseur homogène de pérovskite d'environ 500 nm et sans structure apparente. Après infiltration, l'épaisseur de la couche diminue et mesure maintenant environ 150 nm (image d) figure 6.3). Cet ordre de grandeur est optimal pour notre application : suffisamment épais pour encapsuler des nanocristaux de 15 nm et assez faible pour n'avoir à appliquer qu'un champ électrique d'une centaine de kilovolts par centimètre. Cependant, la couche mince de pérovskite est poreuse et composée de structures cubiques de quelques centaines de nanomètres (image c) figure 6.3). Nous souhaitons avoir des structures plus grandes, afin d'être certains que les BQs que nous observons sont bien encapsulées dans la matrice mais également pour minimiser les effets de surface. La présence de petites structures cristallines aura tendance à confiner les charges et donc à diminuer la longueur de diffusion des porteurs de charges. Cette nano-structuration serait un désavantage pour nos futures applications.

En conclusion, par cette méthode on obtient des couches de pérovskite nanostructurées mais surtout poreuses. Nous avons donc cherché par d'autres méthodes, notamment l'approche dite monolithique, à obtenir des couches de pérovskite plus denses avec des domaines cristallins plus étendus.

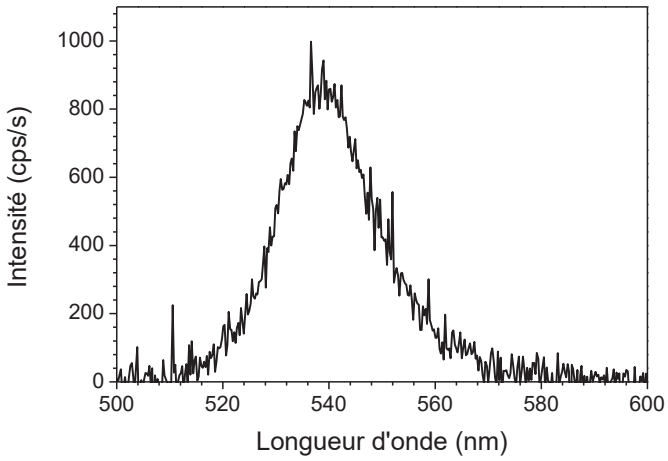


Figure 6.2 – Spectre de luminescence d'un dépôt de pérovskite après infiltration avec une excitation à 310 nm.

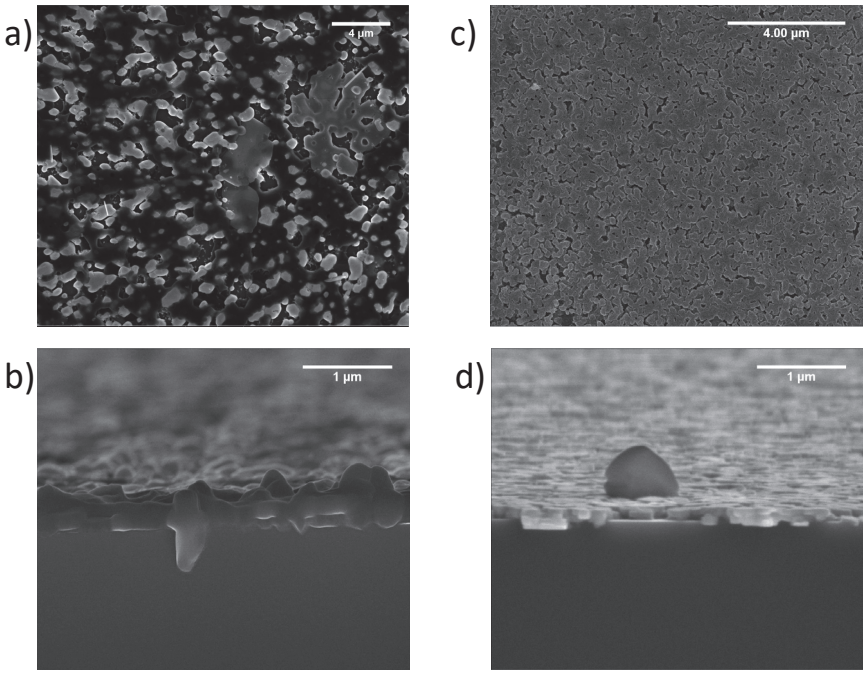


Figure 6.3 – Images réalisées par un microscope électronique à balayage : a) image vue du dessus d'un film de pérosvkite lamellaire formé à la première étape du protocole décrit ci-dessus, b) vue sur la tranche de ce même dépôt, c) image vue du dessus du film de pérovskite après infiltration et d) vue sur la tranche de cette même couche de pérovskite 3D.

6.2 Approche monolithique

6.2.1 Synthèse type

Le principe et le protocole de ce type de synthèse sont simples. On va déposer par enduction centrifuge une solution contenant les précurseurs de pérovskite : MAPbBr et $PbBr_2$. Cependant, on peut faire varier ce protocole en modifiant plusieurs paramètres :

— en utilisant différents types de lavage des lames

— en testant plusieurs paramètres de "spin-coating" : vitesse de la tournette et le temps de centrifugation

— en mettant en solution les précurseurs dans différents solvants

— en modifiant la concentration initiale des précurseurs

— en jouant sur la température du dépôt ou en rajoutant des temps de recuit

— en insérant l'injection d'un contre-solvant

Nous avons testé la plupart de ces paramètres afin d'obtenir une couche mince de bonne qualité. Lors de cette étude, le changement marquant a été le passage en boite à gant et la possibilité d'ajouter une étape d'injection d'un contre-solvant : le chlorobenzène. Nous distinguerons donc les résultats obtenus sans l'injection de chlorobenzène et ceux obtenus avec.

6.2.2 Création d'un film mince de pérovskite : méthode sans injection de chlorobenzène

6.2.2.1 Effet du lavage des lames et de la concentration initiale sur la qualité du film.

Les premiers tests réalisés avec un simple lavage aux bains d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol donnaient des films de mauvaise qualité, c'est-à-dire non-homogènes et avec des trous. Nous en avons donc conclu que l'étape de nettoyage des lames était une étape importante pour éviter les poussières qui diminuent la qualité du film mais également pour activer la surface afin d'augmenter sa mouillabilité. Nous avons donc essayé dans un premier temps deux lavages simples : un avec une solution basique de piranha protocole a) de la figure 6.4, l'autre avec un savon comme l'Hellmanex protocole b) et c) de cette même figure. Pour les lavages type savon, nous nous sommes inspirés de la procédure détaillée dans l'article de R. Comin [181]. Nous avons ensuite déposé sur chaque substrat de BK7 une solution à 0.6 M de pérovskite dans le DMSO que nous étalons avec une vitesse de "spin-coating" de 4000 tours par minute. Il s'en suit un recuit de quelques minutes sur une plaque chauffante à faible puissance. Nous avons comparé les résultats obtenus selon le type de lavage pour choisir quel protocole adopter.

Par cette méthode de dépôt, comme on l'observe sur les photographies insérées sur les images MEB des protocoles a) et c) de la figure 6.4, on obtient des dépôts diffusants avec des trous quelque soit le lavage. De plus, à plus petite échelle, on voit sur les images MEB que la couche est poreuse avec des structures cubiques d'une dizaine de microns. Cependant, si l'on se penche plus précisément sur les morphologies, on observe des différences. En effet, le premier lavage type piranha basique (protocole a)) et celui de 2 heures à l'Hellmanex (protocole c)) présentent des structures plus cubiques et plus grosses mais un dépôt moins dense. De plus,

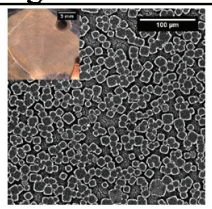
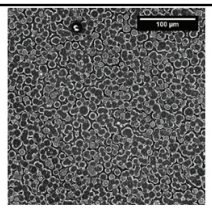
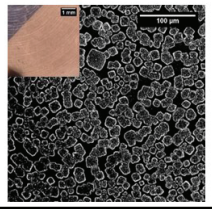
Protocole de lavage	Image MEB du dépôt
Protocole a) : **Les lames sont plongées 30 minutes à 60°C dans une solution en proportion 3:1 d'ammoniaque et de peroxyde d'hydrogène (NH_4OH/H_2O_2). Elles sont ensuite rincées 4 fois à l'eau déminéralisée.**	
Protocole b): **Les lames sont plongées 1 heure à 60°C dans une solution à 2% volumique en Hellmanex. Elles sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée**	
Protocole c): **Les lames sont plongées 2 heures à 60°C dans une solution à 2% volumique en Hellmanex. Elles sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée puis à l'acétone, l'éthanol et à l'isopropanol.**	

Figure 6.4 – Tableau récapitulatif de l'effet du lavage sur la qualité du film de pérovskite

pour le lavage piranha on voit une couche de pérovskite qui recouvre la surface en dessous des micro-structures.

Nous avons également testé d'ajouter après ces différents lavages un nettoyage au plasma O_2. De plus, dans le but de densifier les films formés, nous sommes passés à une concentration initiale de pérovskite à 2 M que l'on dépose à une vitesse de 4000 tours par minute avec par la suite un recuit de 1 minute à 100°C. Les résultats sont présentés dans le tableau figure 6.5.

Après ces différents tests, plusieurs observations ont été faites. Tout d'abord, il est possible, en modifiant la concentration initiale de la solution de pérovskite, de contrôler l'épaisseur du film. En effet, comme on le constate sur les images MEB de la figure 6.5, tous les films à 2 M sont beaucoup plus épais et plus denses. Autre point positif, on voit que même à cette concentration et donc à une épaisseur plus importante le film accroche. On observe également que quelque soit le lavage on crée le même type de micro-structures que celui des échantillons à 0.6 M présenté figure 6.4, mais en moyenne plus grosses et plus polydisperses. De plus, si on regarde les images optiques récapitulées sur cette même figure, on remarque que les films sont très diffusants, ce qui est le signe d'une forte rugosité de surface. On note également qu'un lavage simple à l'acétone/ethanol/isopropanol même suivi d'un plasma O2 n'est pas suffisant pour avoir un dépôt homogène comme nous le montre l'image optique de l'échantillon réalisé avec le protocole d) de lavage. Nous concluons donc que le lavage le plus efficace, c'est-à-dire permettant d'avoir un film de pérovskite plus dense et avec de grosses structures, est celui avec un lavage savon (Hellmanex ou Triton) suivi d'un rinçage à l'alcool et d'un plasma O_2 haute puissance dont les résultats sont illustrés par les images des protocoles a),b) et c) de la figure 6.5. Cependant, l'effet entre ces différents lavages reste minime et ne nous permet pas

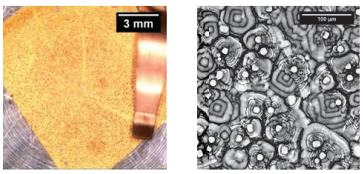
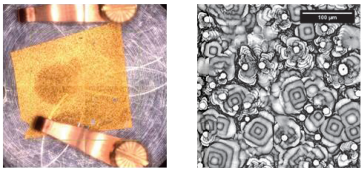
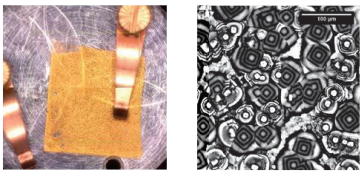
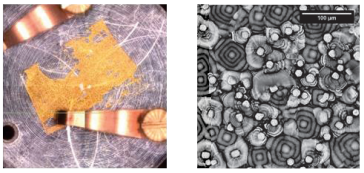
Protocole de lavage	Image MEB du dépôt
Protocole a) : Les lames sont plongées 30 minutes sous ultrason dans une solution à 10% volumique en tritonx100. Elles sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée puis à l'isopropanol. Les lames sont ensuite séchées au four pendant 2 heures et s'en suit un bain d'isopropanol de 6 heures et d'une nuit sous Argon. Pour enfin effectuer un plasma oxygène de 5 minutes à haute puissance.	
Protocole b) : Les lames sont plongées 30 minutes sous ultrason dans une solution à 10% volumique en tritonx100. Elles sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée puis à l'isopropanol. Les lames sont ensuite séchées au four pendant 2 heures et une nuit sous Argon. Pour enfin effectuer un plasma oxygène de 5 minutes à haute puissance.	
Protocole c) : Les lames sont plongées 1 heure à 60°C sous ultrason dans une solution à 2% volumique en Hellmanex. Elles sont ensuite rincées à l'eau déminéralisée. Les lames sont ensuite séchées au four pendant 1 heure et une nuit sous Argon. Pour enfin effectuer un plasma d'oxygène de 5 minutes à haute puissance.	
Protocole d) : Les lames sont plongées dans des bains d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol sous ultrason pendant 30 minutes. Les lames sont ensuite séchées une nuit sous Argon. Pour enfin effectuer un plasma d'oxygène de 5 minutes à haute puissance.	

Figure 6.5 – Tableau récapitulatif des différents dépôts obtenus avec une solution initiale à 2 M selon le lavage utilisé

d'atteindre la morphologie de film désirée. Nous avons donc essayé des traitements post-dépôt par l'intermédiaire de différents recuits.

6.2.2.2 Effet du recuit.

Dans le but d'améliorer la qualité de nos films, nous avons réalisé des recuits sur les dépôts qui nous apparaissaient prometteurs. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés au dépôt avec le lavage piranha basique présenté protocole a) de la figure 6.4. En outre, comme nous l'avons vu précédemment, ce dépôt présente une couche homogène de pérovskite sous les micro-cristaux formés. La comparaison des images a) et b) figure 6.6 met en évidence l'influence du temps de recuit sur la morphologie du film de pérovskite. Par l'intermédiaire d'un recuit long, le film s'est homogénéisé et densifié. Cependant, visuellement (voir les photographies insérées sur les images MEB) le dépôt reste diffusant, ce qui est comme nous l'avons déjà précisé, le signe d'une forte rugosité de surface.De plus, le dépôt présente de larges zones sans pérovskite. Pour les dépôts à 2 M un recuit de 1 minute à 100°C a été réalisé sur l'ensemble des dépôts. Malgré cela, les films sont toujours opaques, diffusants et sont composés de structures cristallines variées. Pour homogéniser la structure et améliorer la qualité du film, nous avons testé un recuit de 20 minutes à 100°C sous atmosphère de DMSO. Cependant, comme nous pouvons le voir sur les images c) et d) de la figure 6.6, cette étape a eu peu d'effet sur la morphologie du film.

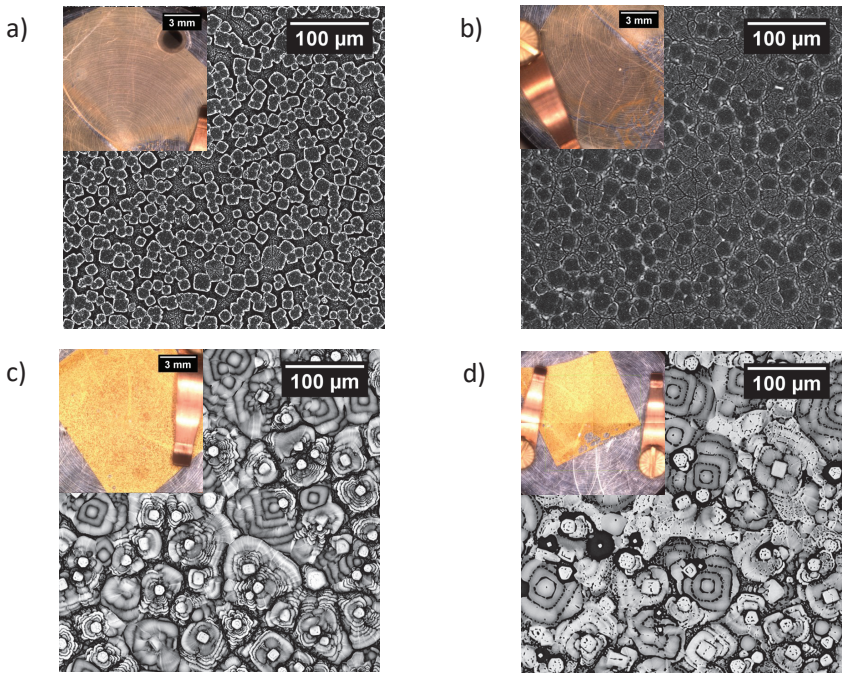


Figure 6.6 – Image MEB et optique d'un dépôt d'une solution de pérovskite à 0,6 M déposée à 4000 tours par minute, suivi en a) d'un recuit de quelques secondes et en b) d'un recuit d'une heure. Image MEB et optique d'un dépôt d'une solution de pérovskite à 2 M déposée à 4000 tours par minute, suivi en c) d'un recuit de 1 minute à 100°C et en d) d'un recuit sous atmosphère de DMSO à 100 °C pendant 20 minutes.

En conclusion, le film présentant les meilleures propriétés est celui issu d'un lavage piranha avec un solution à 0,6 M et un recuit d'une heure à l'air. Pourtant aux vues de notre application, il nous faut encore améliorer la qualité cristalline de ce dépôt. L'accès à la boite à gant sous atmosphère contrôlée fut une étape importante qui nous a permis de changer de solvant et d'intégrer une nouvelle étape dans le processus de création du film comme nous le verrons dans la section qui suit.

6.2.3 Création d'un film mince de pérovskite : méthode avec injection de chlorobenzène

Le passage en boite à gant a rendu possible l'utilisation du DMF comme solvant et l'introduction d'une étape d'injection d'un contre-solvant durant le spin-coating. Dans un premier temps, nous avons réitéré le même dépôt que précédemment mais avec une solution de pérovskite à 1 M dans le DMF. On obtient le même type de film, composé de micro-structures dispersées créant un film inhomogène et peu dense (image a) de la figure 6.7). En revanche, cette même procédure mais avec l'ajout d'une injection d'un contre-solvant donne des résultats très différents avec un dépôt homogène et dense (image b) de la figure 6.7).

6.2.3.1 Protocole de dépôt.

Tout d'abord en partant des résultats sur les tests de lavage faits dans la section 6.2.2, nous avons adopté un protocole permettant un compromis entre une surface avec de bonnes propriétés de mouillabilité et un temps de lavage acceptable. Nous avons donc établi la routine suivante : les substrats subissent trois bains successifs de 30 minutes sous ultrason à 60 °C : triton-X100 à 0.5%, eau déminéralisée et isopropanol, entre chaque bain les lames sont rincées à l'eau déminéralisée. Par ce lavage les substrats sont lavés efficacement, ce qui enlève les poussières mais aussi augmente leur mouillabilité de surface afin obtenir un étalement de la solution plus homogène. On place ensuite les lames dans un bêcher recouvert d'un film troué. On les passe sous vide pendant plusieurs minutes afin de les sécher et de les introduire dans la boite à gant. Nous déposons après cela entre 100 µL ou 200 µL (selon l'échantillon) d'une solution de précurseur de pérovskite dans le DMF et nous lançons la tournette. Quelques secondes après le début du spin-coating, 1 mL de chlorobenzène est injecté. Lors des premiers dépôts une étape de recuit de quelques minutes à 70 °C a été effectuée afin de sécher le film.

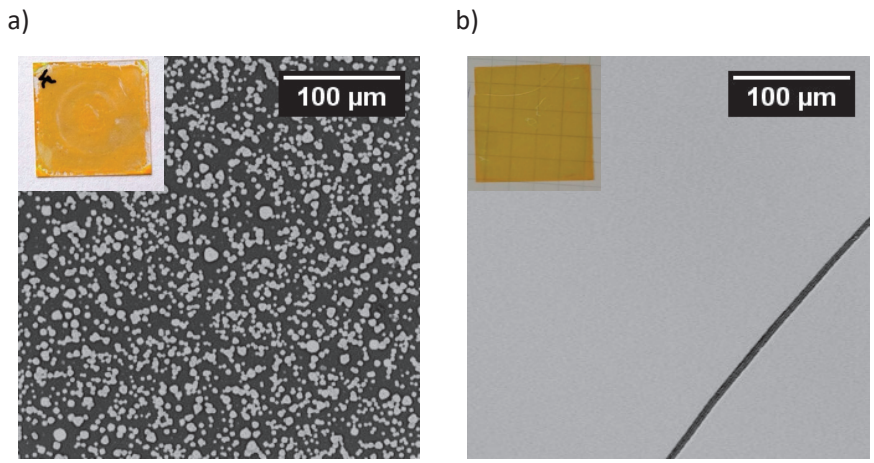


Figure 6.7 – Images MEB réalisées sur des films de pérovskite déposés en a) sans injection de chlorobenzène et en b) avec injection de chlorobenzène

L'injection de chlorobenzène permet de concevoir des films denses, peu rugueux et de haute cristallinité [181, 223, 224]. C'est ce que l'on observe clairement en comparant les images MEB des films de pérovskite déposés avec ou sans injection de chlorobenzène figure 6.7. On arrive avec cette étape à concevoir le type de film que l'on souhaitait. En revanche, en reproduisant le protocole, on observe que cette méthode est très sensible aux paramètres de dépôt. Nous avons donc poussé notre étude afin de contrôler et d'améliorer la méthode de création du film pour la rendre plus reproductible et avec des propriétés optimales. Par la suite, nous avons caractérisé les propriétés structurales et optiques des films formés. L'ensemble de ces résultats sera présenté dans les paragraphes suivants.

6.2.3.2 Effet des paramètres d'enduction centrifuge.

Lors du protocole de création du film avec injection de chlorobenzène, nous avons fait varier plusieurs paramètres :

— la vitesse de dépôt

— le temps entre le début du "spin-coating " et l'injection du chlorobenzène

— le volume de chlorobenzène injecté

— la concentration initiale de la solution de pérovskite

Nous avons pu montrer que le volume de chlorobenzène injecté avait peu d'influence sur le résultat final. En revanche, les trois autres paramètres modifient radicalement le film créé.

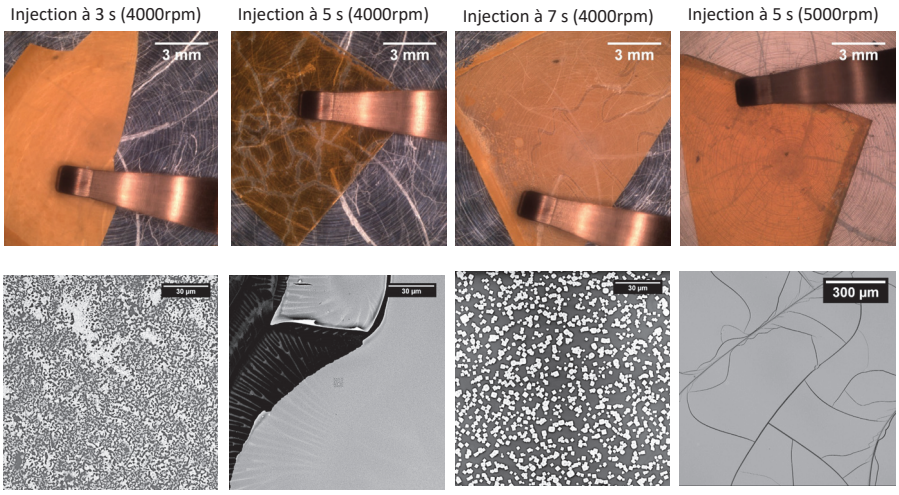


Figure 6.8 – Images MEB réalisées sur des films de pérovskite déposés avec injection de chlorobenzène montrant les différentes morphologies observées selon les paramètres de dépôt (voir texte pour les détails). La première ligne expose les images réalisées par le microscope optique présent au sein du MEB avant le passage en microscope électronique. La ligne du dessous montre les structures associées observées en microscopie électronique à balayage.

Comme on peut le voir figure 6.8, différentes morphologies sont observables. Les trois premières images sont issues d'un dépôt d'une solution de pérovskite à 1 M réalisé à 4000 rpm avec une injection de chlorobenzène à 3 secondes, 5 secondes et 7 secondes respectivement. Les images pour les injections à 3 s et 7 s sont visuellement opaques et/ou diffusants. Le premier (celui à 3 s) est constitué de micro-structures d'environ 1 µm dispersées de manière non-homogène donnant un film poreux et inhomogène. Le troisième (celui à 7 s) présente une structure encore moins dense avec des cristaux cubiques de taille variable dont la moyenne est d'environ 2 µm. Cette structure s'apparente à celle visualisée sans injection de chlorobenzène. On en déduit que si l'on attend trop longtemps avant l'injection, le film a déjà cristallisé et donc le chlorobenzène n'a aucun effet. En revanche, le deuxième film (celui à 5 s) se rapproche de la structure que l'on souhaite : dense et homogène. Cependant, le film mince a craqué sous la contrainte. Les paramètres de spin-coating optimaux que nous avons déterminés expérimentalement en

multipliant les essais sont les suivants : une vitesse de 5000 tours par minute avec une injection de chlorobenzène à 5 secondes après le lancement. Avec ces paramètres, nous obtenons un film transparent comme présenté sur la dernière colonne de la figure 6.8. Ce dépôt reprend toutes les caractéristiques du deuxième échantillon. En revanche, le film dans son intégralité montre quelques fissures sans pour autant avoir "craqué". On en conclut donc qu'il y a une épaisseur critique qui permet d'obtenir des films de bonne qualité. Néanmoins, ce protocole demande d'intégrer une certaine routine notamment pour maitriser le temps d'injection et la vitesse d'injection du chlorobenzène car cela se fait manuellement. De plus, nous avons remarqué que selon la température ambiante et la concentration de la solution mère de pérovskite, les paramètres de dépôt sont à ajuster.

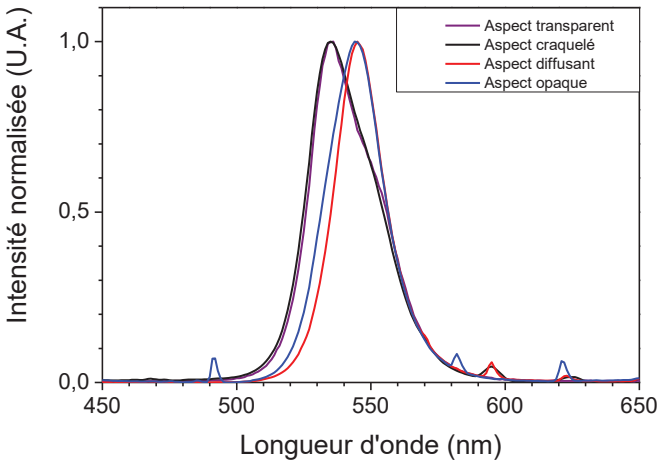


Figure 6.9 – Spectre de luminescence réalisé au FS5 sur les différents films de pérovskite montrés figure 6.8.

On s'intéresse maintenant à la luminescence de ces différentes structures. Pour cela, on mesure au FS5 les spectres de luminescence de ces films figure 6.9. On se place au centre de l'échantillon avec une zone de mesure millimétrique. Par cette mesure champ large, on pose l'hypothèse que la luminescence enregistrée est représentative de l'échantillon. On observe que l'ensemble de ces émissions est bimodale (figure 6.10). Les films composés de micro-structures ont une émission majoritaire vers 543 nm alors qu'à l'inverse les deux autres films ont un maximum d'émission à 533 nm. La composante à 543 nm n'est en revanche pas négligeable dans ces types de films. On note enfin que les films transparents formés ont deux sources d'émission dont l'une est identique à celle des micro-structures.

Après avoir déterminé les bons paramètres de dépôt, nous avons étudié plus précisément la morphologie des films adoptés, c'est-à-dire les dépôts homogènes et transparents.

6.2.3.3 Morphologie des films transparents.

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage permettant d'atteindre une meilleure résolution afin de connaitre plus précisément la morphologie du film. Nous avons également

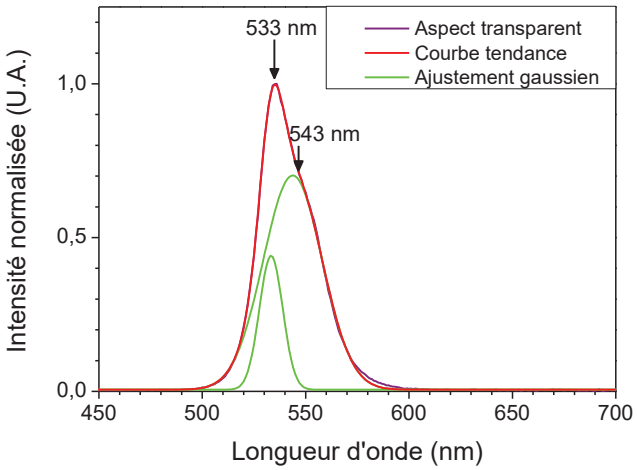


Figure 6.10 – Spectre de luminescence du film transparent (violet) avec une courbe d'ajustement du pic de luminescence (rouge) décrite par une double gaussienne (courbe verte).

réalisé des diffractogrammes de rayons X (figure 6.11) pour connaitre la structure cristalline des films synthétisés. On voit que même à cette échelle, les films sont très denses. Ils sont composés de structures allant de 300 nm jusqu'au micron imbriqués les unes aux autres. De plus, sur le diffractogramme, on identifie clairement la structure cubique de $MAPbBr_3$ [225]. La totalité des pics associés à cette structure est présente et a pu être indexée.

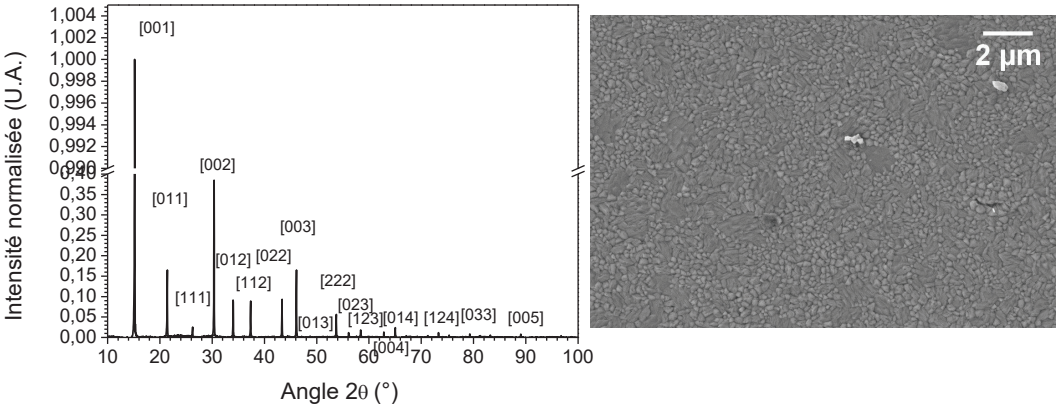


Figure 6.11 – Diffractogrammes de rayons X d'un film de pérovskite et image de ce film réalisée au MEB.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'épaisseur du film. Pour cela, des mesures avec un

microscope à force atomique (AFM) sur des craquelures ou des défauts au niveau des films de pérovskite ont été faites (figure 6.12). Pour les films créés avec une solution de précurseur de pérovskite à 1 M sur des lames de BK7 (verre), on mesure des épaisseurs moyennes de film de 250±12 nm. Grâce à cette méthode de dépôt, on crée des films minces d'épaisseur inférieure à 300 nm, ce qui est favorable pour la création de notre dispositif.

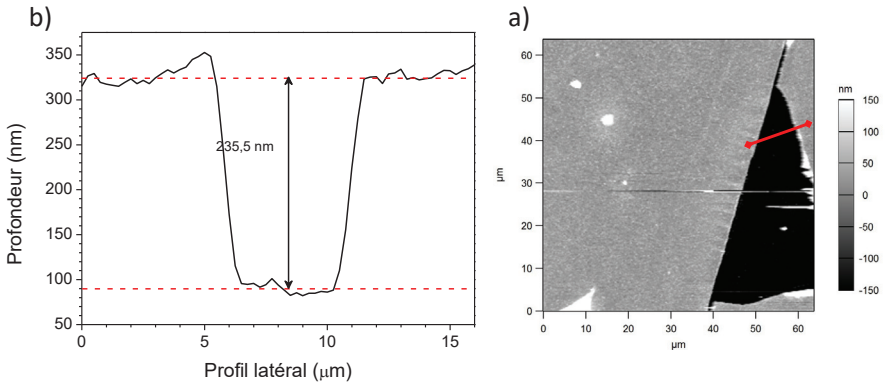


Figure 6.12 – a) Profil de l'épaisseur du film déterminé en suivant la ligne dessinée en rouge sur l'image b) réalisée avec un microscope à forme atomique.

Nous souhaitions obtenir des tailles de cristallite plus étendues, pour cela nous avons testé l'effet d'un recuit sur les films transparents adoptés.

6.2.3.4 Effet du recuit sur les films transparents.

Jusque là, nous réalisions toujours un recuit de quelques minutes à 70 °C afin de sécher nos films. Dans le but d'optimiser la structure de nos films, nous nous sommes intéressés à l'effet de ce recuit sur nos films et si nous pouvions améliorer leur propriétés en modifiant cette partie du protocole. Pour cela nous avons comparé trois dépôts, l'un sans étape de recuit, l'autre avec un recuit de quelques minutes à 70 °C et le dernier avec un recuit de 100 °C pendant 45 minutes. Les mesures des diffractogrammes de rayons X graphe a) figure 6.13 montrent un élargissement des pics du diffractogramme avec la température et également une perte d'orientation des cristallites lorsque l'on augmente la température. En effet, les pics des plans cristallographiques [001] et [002] sont plus intenses que les autres pics sans recuit, ce qui est une preuve d'une orientation préférentielle. A l'inverse, après un recuit à 100 °C pendant 45 minutes, cette orientation préférentielle disparait. De plus, en première approximation, la loi simplifiée de Scherrer nous permet de relier la largeur des raies avec la taille moyenne des cristallites. Cette loi est décrite par :

$$L_{\mathrm{hkl}} = \frac{K\lambda}{\beta\cos(2\theta/2)} \tag{6.1}$$

avec L_{hkl} la taille moyenne des cristallites, K une constante, λ la longueur d'onde monochromatique de la source, β la largeur de la raie de diffraction et θ l'angle de Bragg au sommet de la raie.

Ce calcul donne la tendance de l'évolution de la taille des cristallites selon la température de recuit. D'après le graphe b) figure 6.13, la taille des cristallites diminue plus on augmente la température.

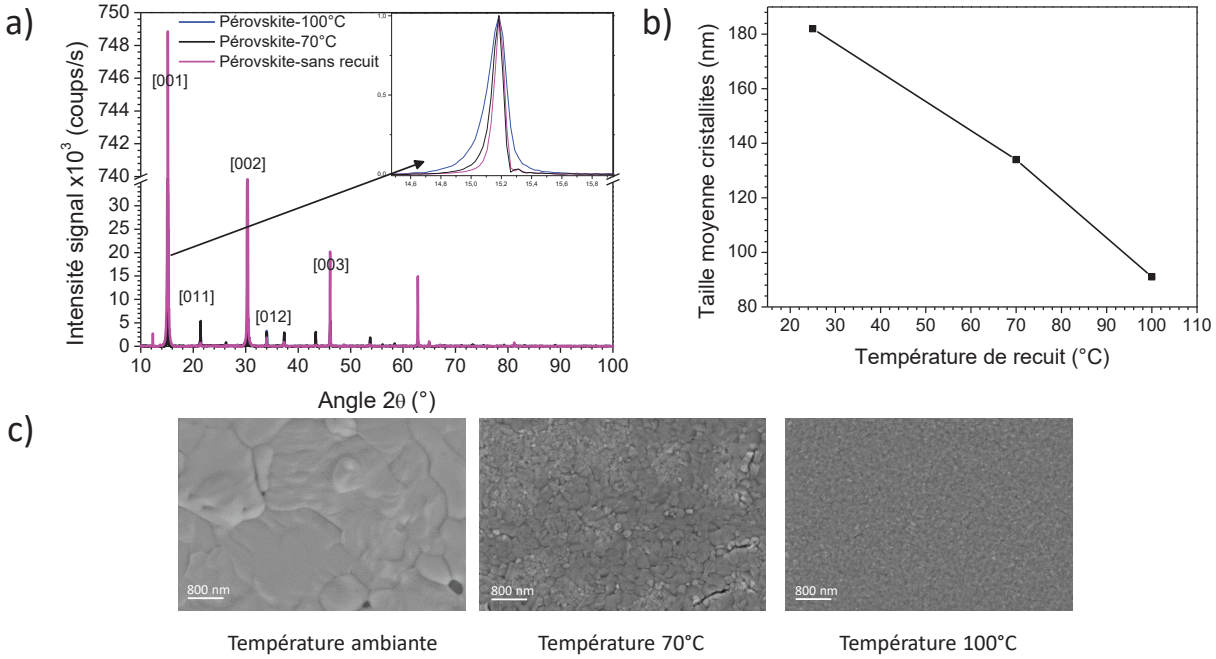


Figure 6.13 – a) Diffractogrammes des trois films de pérovskite ayant subis des recuits différents, b) courbe tendance des tailles des cristallites selon la température calculée à partir des diffractogrammes et grâce à la formule de Scherrer et c) images MEB de ces trois échantillons.

Par imagerie MEB, la différence de taille des structures observées est plus importante que ce qui a été déterminé par l'analyse DRX (image c) figure 6.13). A la même échelle, pour l'échantillon sans recuit, de larges structures de quelques microns sont mesurées alors qu'avec un recuit de 100 °C les cristallites ne sont pas visibles. Ces observations sont contre-intuitives car usuellement la température a tendance à améliorer la cristallinité et la taille des domaines cristallins. Notre hypothèse est que sans recuit, des traces de DMF sont encore présentes dans le film. Le recuit permet donc l'évaporation du DMF entrainant un changement de conformation et de structure. Afin d'éviter l'effet négatif de nombreuses interfaces dues à de petites structures, on travaillera préférentiellement sans recuit ou avec un recuit de 70 °C. Nous sommes allés analyser plus en détail les propriétés optiques de ces différents films.

Propriétés optiques des films transparents. Nous avons réalisé les études optiques des trois échantillons ayant subis des recuits différents (graphe a) figure 6.14). On observe comme précédemment deux types d'émission : une autour de 533 nm et l'autre vers 543 nm. Dans la

littérature, cette double émission a déjà été observée. L'émission à 533 nm est attribuée aux films de $MAPbBr_3$ avec une structure cristalline cubique alors que pour l'émission vers 543 nm deux hypothèses sont avancées. Cette émission serait causée soit par un changement de phase locale dans la structure cristalline [226], soit par l'émission de défauts [225]. A première vue, on attribuerait cette émission à la présence de défauts car le diffractogramme que nous avons mesuré ne présente aucunes autres phases visibles. La comparaison de l'émission du film sans recuit ou après un recuit à 70 °C ou 100 °C montrerait une diminution de l'émission des défauts. Cependant, lors de l'étude de certains films nous avons observé que les ratios entre ces deux émissions pouvaient varier selon l'endroit où l'on fait la mesure sur le film. Il est donc pour l'instant trop tôt pour conclure sur l'origine de cette double émission et sur les facteurs qui pourraient les influencer. Nous souhaitons donc par la suite pousser nos caractérisations afin de pouvoir connaitre au mieux la composition de notre film. En collaboration avec des chercheurs au sein de notre laboratoire, nous allons par exemple réaliser une cartographie simultanée en émission et en spectroscopie Raman afin de pouvoir conclure si cette émission à 543 nm est due à un changement de phase locale.

Cette deuxième émission vers 543 nm est bien séparée spectralement de l'émission des BQs. Elle n'est donc pas un frein à la conception de notre dispositif. Nous avons donc travaillé sans recuit afin de garder les avantages de cette structure dense et avec de larges cristallites. En revanche, comme nous l'avons déjà vu, la présence de nombreux défauts pourrait diminuer la longueur de diffusion des charges dans le film. C'est pour cela qu'il serait intéressant de multiplier les outils de caractérisation afin de connaitre au mieux notre matrice, et dans l'avenir modifier encore notre protocole de conception pour obtenir la matrice avec la meilleure qualité cristalline possible.

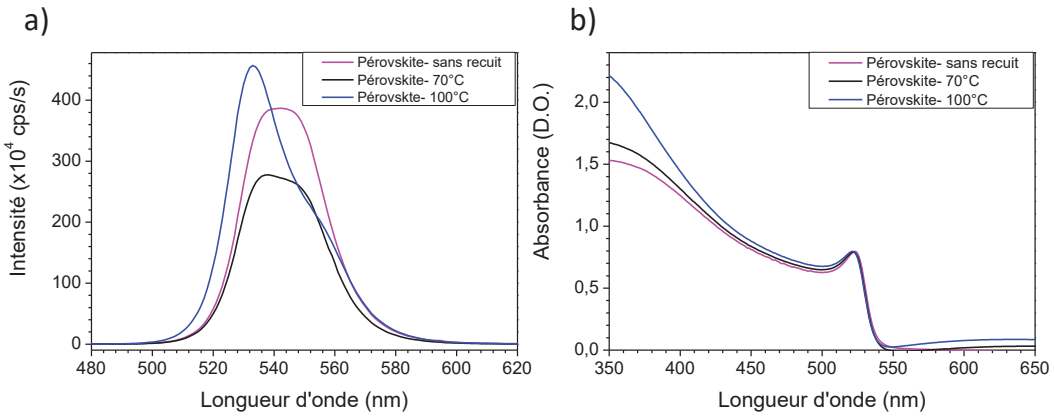


Figure 6.14 – a) Spectres d'émission de trois films ayant subis des recuits différents et b) spectres d'absorbance de ces trois mêmes films.

En ce qui concerne les spectres d'absorption graphe b) figure6.14, il est difficile de conclure.

En effet, leur absorbance est supérieure à 1 et l'on observe un phénomène d'interférence qui empêche d'avoir le fond à zéro. Nous avons tiré profit de cet effet pour estimer l'indice du milieu. Cette donnée pourrait être intéressante par exemple pour comparer les modifications des temps de déclin des BQs dans la pérovskite et à l'extérieur. En effet, ce temps va dépendre de l'indice du milieu [227]. Dans la littérature, l'indice de réfraction de $MAPbBr_3$ n'est pas encore bien défini. On trouve des valeurs allant de 1.9 à 2.5 [228–231]. Grâce à la méthode que nous avons utilisée, nous pouvons obtenir une première approximation de la valeur de l'indice de réfraction de notre film. Cette méthode consiste à calculer et à tracer le profil intensité créé par l'interaction de la lumière avec une couche mince de pérovskite. On définit l'amplitude complexe du champ électromagnétique transmis par $E_\mathrm{T} = TE_\mathrm{i}\frac{1}{1-R\exp(-i\phi)}$ avec T le coefficient de transmission à l'interface pérovskite/verre, R le coefficient de reflexion (T=1-R), E_i l'amplitude initiale et ϕ la phase. Pour connaître l'intensité théorique transmise, on calcule $I = |E_\mathrm{T}|^2$. On obtient :

$$I = I_0\frac{1}{1+\frac{4R}{T}\sin^2(\phi/2)} \qquad \text{avec} \qquad \phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \frac{4\pi ne}{\lambda} \qquad \text{en incidence normale} \tag{6.2}$$

On trace donc l'absorbance $A = -\log(I/I_0)$ en fonction de la longueur d'onde comme imagé figure 6.15 par la courbe rouge. On impose l'épaisseur de film que l'on a précédemment déterminée par mesure AFM. On fait ensuite varier l'indice du milieu pour faire correspondre un maximum d'absorbance (courbe rouge) avec les signaux détectés sur le spectre d'absorption du film de pérovskite correspondant (courbe noir). Nous avons réalisé cette procédure sur deux échantillons et l'on obtient un indice de réfraction moyen de nos films minces à 2,2±0.4. Cette méthode permet une estimation grossière de l'indice, une mesure par ellipsométrie serait nécessaire pour comparaison.

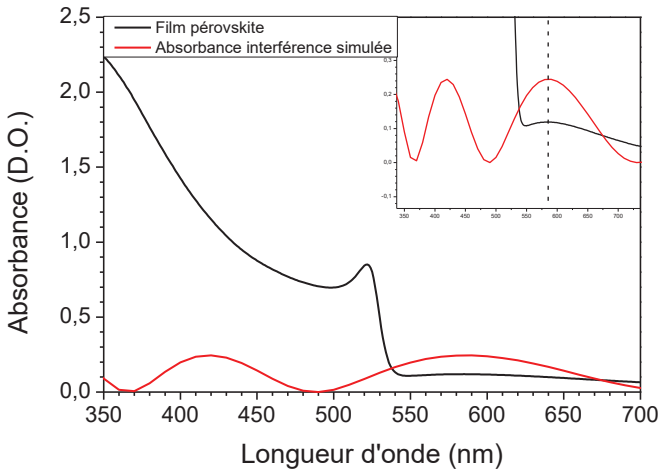


Figure 6.15 – Spectre d'absorbance d'un film de pérovskite et interférence simulée de la lumière d'excitation avec le film mince.

En conclusion, nous avons approfondi deux types de voies de dépôt pour la matrice de bromure de plomb methylammonium : l'approche séquencée avec le passage par une pérovskite lamellaire et l'approche monolithique qui donne directement un film de pérovskite 3D. L'approche séquencée ne sera pas retenue compte tenu de la structure poreuse du film. Les premiers tests avec l'approche monolithique nous ont permis de déterminer le protocole de lavage de nos lames, qui est une étape importante pour obtenir un film de bonne qualité. C'est plus particulièrement la dernière méthode de dépôt : l'approche monolithique avec l'injection d'un contre-solvant, qui présente les meilleures caractéristiques. En effet, les films sont minces, denses et de bonne qualité cristalline. Les épaisseurs de film sont contrôlés selon la concentration de la solution initiale de pérovskite et permettent de créer des films d'épaisseur inférieure à 500 nm. De plus, les films absorbent loin de la zone d'émission des BQs et aucune émission parasite du film n'a été détectée dans la gamme d'émission de longueur d'onde des BQs. Nous avons pu récolter les informations nécessaires pour l'application de ce type de film en tant que matrice pour les BQs. Nous avons également travaillé sur la reproductibilité du protocole afin que dans un second temps nous puissions avec ce protocole type incorporer des BQs. En parallèle de cela, nous avons testé d'autres voies que l'approche monolithique pour l'intégration des BQs dans une matrice de pérovskite. L'ensemble de ces résultats est exposé dans le chapitre suivant.

Chapitre 7

Film de MAPbBr3 dopé aux nanocristaux II-VI

A ce niveau du manuscrit, nous avons déjà montré que nous avions validé deux étapes importantes dans la réalisation de notre dispositif de contrôle du clignotement. En effet, nous avons développé une synthèse de BQs résistantes à l'incorporation dans une matrice de pérovskite cationique. Pour rappel, nous avons conçu des nanocristaux avec une coque à gradient d'alliage $Cd_xZn_{x-1}S$ limitant les échanges de cations avec la matrice par l'introduction de zinc. Malgré cette haute quantité de zinc, nous avons réussi à obtenir des nanocristaux avec de bonnes propriétés optiques : une émission vers 630 nm avec un haut rendement quantique (70%) et une bonne stabilité dans le temps. En plus de cela, nous avons trouvé une méthode de dépôt conduisant à la création d'un film mince de pérovskite dense et homogène.

Nous devons maintenant nous pencher sur la conception du composé hybride constitué de ces nanocristaux et d'une matrice de $MAPbBr_3$. Nous avons donc travaillé sur une incorporation efficace des nanocristaux dans la matrice, tout en gardant des propriétés optiques comparables pour les BQs après l'incorporation. Il faut également que les nanocristaux soient bien dispersés dans la matrice afin de pouvoir par la suite réaliser des études sur des boites quantiques uniques. Pour cela, nous avons envisagé quatre approches schématisées en figure 7.1.

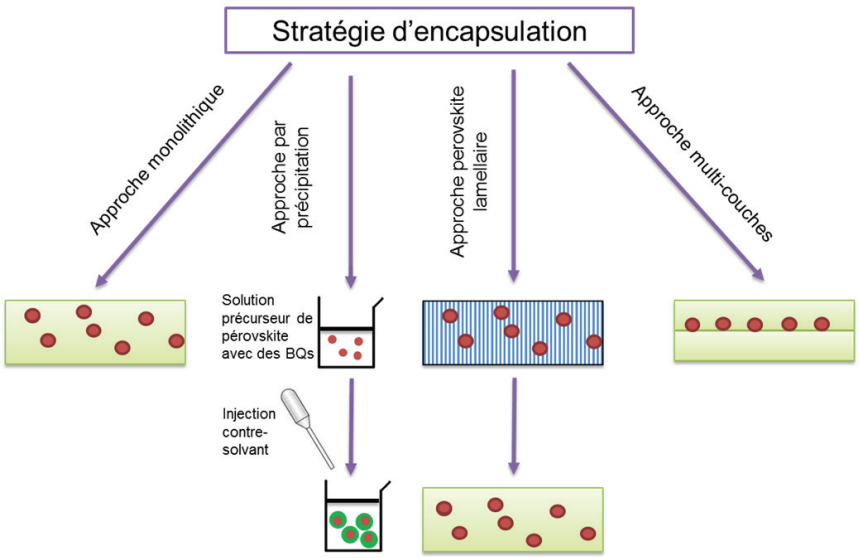


Figure 7.1 – Schéma montrant les différentes options pour l'incorporation des nanocristaux dans la matrice de pérovskite

Une première approche dite monolithique, consiste à intégrer les BQs directement dans une solution de précurseur de pérovskite, permettant après dépôt par enduction centrifuge d'avoir directement un film de pérovskite 3D. La deuxième approche est assez similaire, on introduit les nanocristaux dans une solution de précurseur de pérovskite mais qui donne dans un premier temps une matrice de pérovskite 2D. Une infiltration est réalisée par la suite pour obtenir une pérovskite 3D. La troisième approche est différente et se découpe en plusieurs étapes. Tout d'abord, on crée une couche de pérovskite 3D puis on vient déposer par dessus les BQs, pour au final les recouvrir d'une deuxième couche de pérovskite. Enfin la dernière possibilité consiste à introduire les précurseurs de pérovskite et les BQs dans une même solution et d'ajouter un contre-solvant. Par l'ajout de ce contre-solvant, on fait précipiter la pérovskite qui cristallise autour des nanocristaux. De manière plus imagée, on voudrait créer des BQs avec une coque de pérovskite très épaisse que l'on déposerait ensuite pour former un film mince.

L'approche par méthode de dépôt séquencé (ou approche pérovskite lamellaire) n'est pas la bonne approche pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les BQs restent en contact beaucoup plus longtemps dans la solution et les étapes de recuit sont propices à l'échange de cations entre la pérovskite et les BQs. Ces deux effets ont pour conséquence de dégrader les propriétés des BQs. En effet, sur les quelques essais que nous avons réalisés, la luminescence des BQs étaient peu ou pas visible. De plus, comme nous l'avons conclu dans le chapitre précédent, la structure du film obtenu par cette méthode n'est pas la plus favorable pour notre application. Le protocole des autres méthodes d'incorporation et les résultats de l'incorporation vous seront détaillés et commentés dans les paragraphes suivants. En conclusion, nous vous donnerons la méthode de synthèse retenue et utilisée pour les premières études de clignotement réalisées sur des nanocristaux uniques à base de cadmium dans une matrice semi-conductrice de pérovskite hybride d'halogénure de plomb.

7.1 Approche par précipitation

7.1.1 Principe

Le principe de cette méthode est assez simple. Par l'introduction d'un contre-solvant dans une solution de précurseur de pérovskite, on diminue la solubilité de ces précurseurs dans la solution. Cet effet entraine donc un phénomène de précipitation et la création de nanocristaux. C'est d'ailleurs une méthode répandue pour synthétiser des nanocristaux de pérovskite [179]. L'autre alternative est d'injecter la solution contenant les précurseurs dans une grande quantité de contre-solvant. Cela aura le même effet et on aura une cristallisation rapide. Quelque soit la méthode utilisée, notre idée serait d'ajouter des BQs dans la solution initiale qui serviraient de points de nucléation pour la pérovskite. La cristallisation de la pérovskite se ferait donc sur les nanocristaux déjà présents en créant une coque épaisse autour d'eux.

7.1.2 Protocole et résultats

Afin de nous donner une idée des ordres de grandeur des volumes et des concentrations à utiliser, nous avons calculé la quantité nécessaire pour doubler le volume du nanocristal par

croissance de pérovskite autour, comme nous l'avons schématisé dans la figure 7.2.

$$\left(\frac{R_f}{R_{BQs}}\right)^3 = 2 \qquad \text{d'où} \qquad R_f = 9.4\,nm \tag{7.1}$$

avec $R_{BQs} = 7.5$ nm le rayon des BQs synthétisées et R_f le rayon final du système : BQ entourée d'une couche de pérovskite.

Si l'on souhaite doubler le volume de la BQ par ajout d'une couche de pérovskite, il faut une épaisseur de pérovskite de $e_{\text{pérovskite}} = 1.9$ nm, d'où un volume de pérovskite de 3216 nm^3. En prenant le volume de maille élémentaire de la pérovskite (0.59 nm) et la multiplicité de un de cette maille, on en déduit que pour un volume de 1 mL de BQs à 0.6 µM, il faut ajouter 1 mL de solution de pérovskite à 0.09 M pour faire doubler le volume de toutes les BQs en solution.

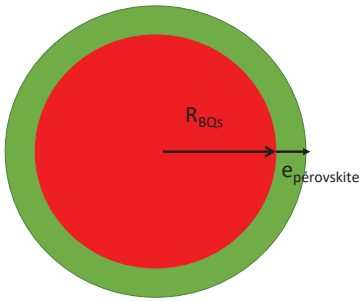


Figure 7.2 – Schéma montrant la structure d'une BQ entourée de pérovskite si on double son volume.

Dans 10 mL de toluène, 100 µL d'une solution de pérovskite à 0.1 M dans le DMF ont été injectés. La solution change de couleur et on observe une fluorescence verte sous excitation UV, signe de la création de cristaux de pérovskite. Nous avons ensuite testé cette méthode avec l'ajout de BQs. De manière similaire, dans 10 mL de toluène, une solution contenant 50 µL d'une solution de pérovskite à 0.2 M dans le DMF et 50 µL de BQs-Br est incorporée. Dans le but d'augmenter la stabilité des cristaux en solution, on ajoute également quelques microlitres d'acide oléique. La fluorescence de la solution change de couleur et passe du jaune au vert pendant l'agitation. 100 µL de cette solution sont déposés sur une lame de verre à 2000 tours par minutes pendant 60 secondes.

Tout d'abord, sur les spectres de luminescence du dépôt graphe a) figure 7.3, on note que la luminescence de la pérovskite et des BQs sont à la même intensité. Il y a donc une quantité significative des deux espèces en solution. Nous avons également réalisés des spectres de photo-excitation ou PLE. Un spectre de PLE consiste à enregistrer l'intensité de luminescence à une longueur d'onde précise en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Sans couplage, le spectre d'excitation à 630 nm des BQs devrait être similaire à la courbe d'absorbance car aucun élément extérieur vient exciter le nanocristal. En revanche, s'il y a un couplage électronique par exemple, les charges créées au sein de la pérovskite sont transmises aux BQs. Le spectre d'excitation sera donc la superposition du spectre d'absorbance des BQs et de la pérovskite

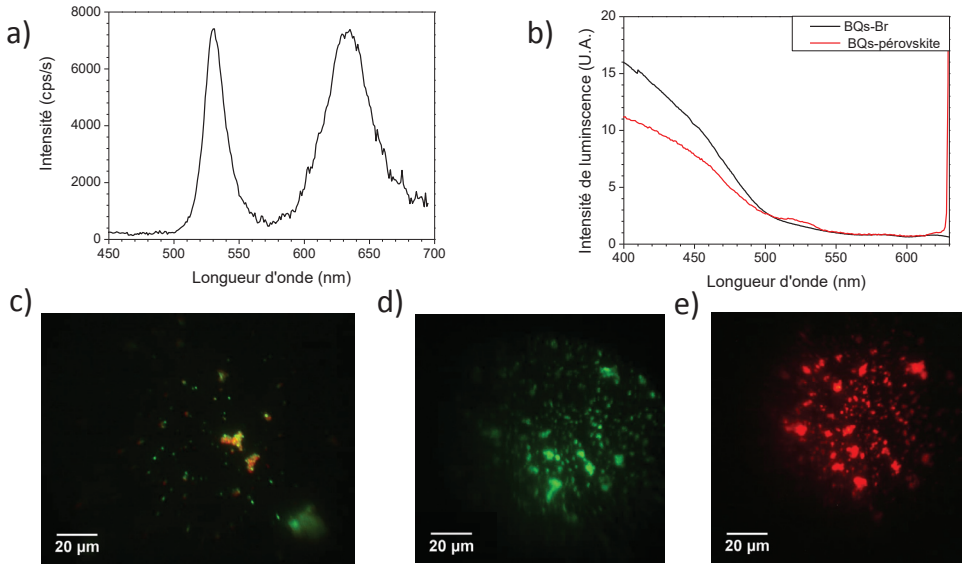


Figure 7.3 – a) Spectre de luminescence du dépôt obtenu par précipitation, b) spectre d'excitation de photoluminescence (PLE) centré sur l'émission des BQs (630 nm) pour les BQs-Br seules (noire) et pour les BQs avec la pérovskite (rouge) et images réalisées au microscope champ large : c) image du composite créé par précipitation obtenu avec une excitation à 405 nm et un filtre passe haut à 450 nm (Thorlabs, FELH0450) devant la détection, d) image de ce même composite obtenu avec une excitation à 405 nm et un filtre passe haut à 500 nm (Thorlabs, FELH0500) devant la détection et e) image de ce même échantillon et sur la même zone d'observation que d) réalisé avec une excitation à 570 nm et un filtre passe-bande à 650 nm (Thorlabs, FB650-40).

avec notamment un pic supplémentaire au niveau de l'exciton (520 nm) de la pérovskite. De la même manière, si le couplage est plutôt photonique, c'est-à-dire que les BQs réabsorbent de manière efficace l'émission de la matrice, on aurait une augmentation de signal dans la zone d'émission de la pérovskite vers 530 nm. Les spectres de PLE permettront donc de voir s'il y a du couplage entre les BQs et la pérovskite. En comparant les spectres de photo-excitation des BQs seules (noire) et des BQs en présence de pérovskite (rouge) sur le graphe b) de la figure 7.3, on distingue une élévation du signal entre 520 et 530 nm. Cette élévation de signal se situe au niveau du premier exciton de la pérovskite, cela montrerait un couplage photonique (excitation des BQs par réabsorption de la luminescence de la pérovskite), électronique (transfert de charge de la matrice aux BQs) ou énergétique (transfert d'énergie de la matrice au BQs type Förster) entre ces deux composés, sans plus de mesure il nous est difficile de conclure sur le type de couplage.

Les images champs large faites avec le microscope que nous avons développé montrent que les BQs et la pérovskite sont agrégées (images c), d) et e) figure 7.3). Sur les images d) et e) 7.3 permettant de voir séparément la luminescence des deux composés, on voit qu'il y a bien une corrélation entre la position des BQs et celle de la pérovskite. Sur l'image c) figure 7.3 avec une excitation à 405 nm et un filtre permettant de voir la luminescence de la pérovskite et des BQs en même temps, on voit sur l'agrégat central la luminescence des deux composés mais avec des zones où seule la luminescence des BQs est présente. Nous n'avons donc pas créé

le système souhaité constitué de BQs avec une coque épaisse de pérovskite.

Malgré cela, cet échantillon permet d'acquérir des informations intéressantes sur le comportement d'un système comprenant des BQs et de la pérovskite. La figure 7.4, relate l'évolution de la luminescence de la pérovskite avec le temps sous excitation et également l'influence de la puissance excitatrice. Tout d'abord, l'intensité de luminescence de la pérovskite augmente avec le temps sous excitation comme on le voit sur le graphe a) de la figure 7.4. De la même manière, le ratio entre la luminescence de BQs et celle de la pérovskite change avec l'intensité d'excitation (graphe b) de la figure 7.4). A faible puissance d'excitation (courbe noire), l'émission des BQs est du même ordre de grandeur que celle de la pérovskite, alors qu'à haute puissance (courbe bleue) la luminescence de la pérovskite est bien supérieure. Ces deux phénomènes s'expliquent par une augmentation du rendement quantique de fluorescence de la pérovskite. Avec le temps sous excitation ou lorsque l'on augmente la puissance, de plus en plus de défauts vont être comblés par les porteurs de charge photogénérés, ce qui aura pour effet d'augmenter le rendement quantique de fluorescence du film de pérovskite [232].

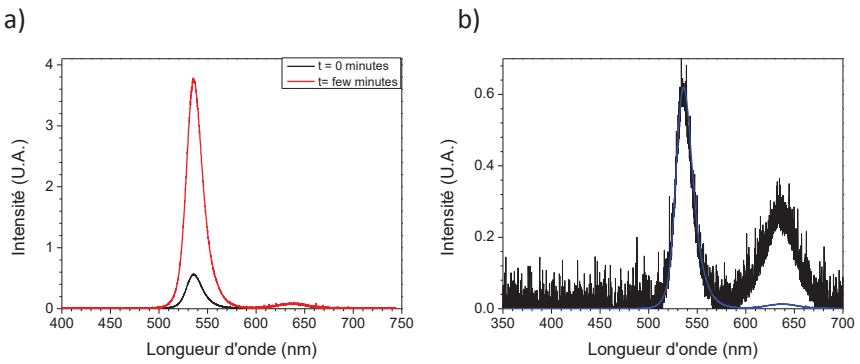


Figure 7.4 – a) Spectre d'émission selon le temps d'éclairement et b) spectre de luminescence du composite en fonction de l'intensité d'excitation : faible intensité (noir) et à plus forte intensité (bleu).

Cette première méthode d'encapsulation n'a pas été concluante mais elle nous a permis de mieux comprendre l'influence de la puissance d'excitation et les variations dans le temps des propriétés d'émission de notre matrice de pérovskite ainsi que de mettre en évidence une interaction entre les BQs et le film de pérovskite.

7.2 Approche multi-couches

7.2.1 Principe

Ce protocole de synthèse se découpe en quatre étapes comme présenté figure 7.5. Chaque phase doit répondre à plusieurs spécificités. La première couche doit être assez fine pour garder un dépôt d'épaisseur finale inférieure à 500 nm. Elle doit également être bien dense afin que les

nanocristaux restent en surface. Deuxièmement, en prévision du dépôt des boites quantiques sur la couche de pérovskite, le solvant dans lequel elles sont dispersées doit-être bien choisi. Le DMF, qui est le solvant habituellement utilisé pour l'échange de ligands bromure, n'est pas le meilleur candidat. La pérovskite étant soluble dans ce solvant, la couche du dessus sera directement dissoute. Par conséquent, nous avons opté pour un autre type de ligands : les ligands octylamine. En effet, avec ce type de ligands nous pouvons disperser les nanocristaux dans l'hexane. Or, la pérovskite n'est pas soluble dans ce solvant. De plus, les ligands octylamine sont plus volatiles que les ligands oléate. Nous espérons donc qu'avec un recuit ou une mise sous vide nous arriverons à nous en soustraire. La dernière étape soulève une question : comment déposer la deuxième couche de pérovskite sans dissoudre ou détériorer celle du dessous, tout en gardant la même morphologie que la première couche. Pour cela, la réponse la plus évidente est de saturer la solution avec les précurseurs de pérovskite, si la solution est déjà saturée elle ne pourra pas solubiliser la couche formée précédemment.

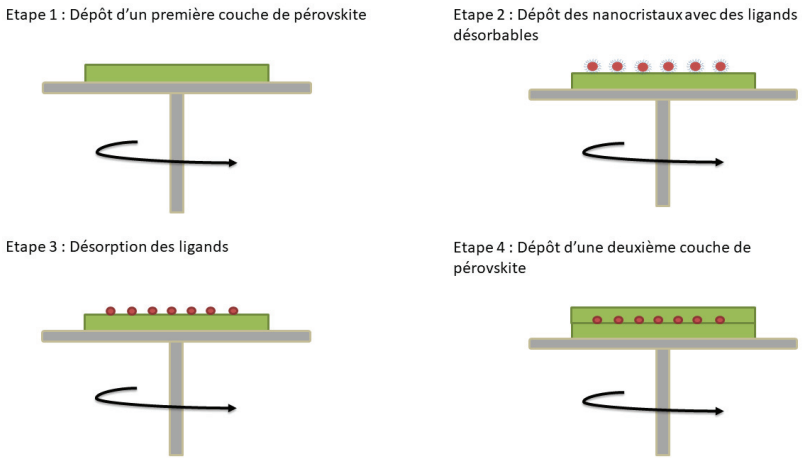


Figure 7.5 – Schéma représentatif des différentes étapes de la synthèse multi-couches.

7.2.2 Protocole et résultats

Nous allons dans un premier temps vous présenter l'échange de ligands que nous avons développé. Par la suite, nous vous exposerons les différents tests effectués pour créer le système multi-couches.

7.2.2.1 Échange de ligands.

Dans 1 mL de chloroforme 200 µL de BQs-OA , 10 mg de thioacétamide (TAA) et 100 µL d'octylamine sont injectés. L'ensemble est mis sous ultrasons pendant 5 minutes et chauffé à 65 °C pendant 15 minutes. La solution est ensuite lavée par une succession de précipitations par centrifugation et ajout d'isopropanol. Les nanocristaux sont au final repris dans de l'hexane. Nous avons réalisé des mesures en spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

afin de valider cet échange. Si l'on compare les courbes mesurées figure 7.6 pour les nanocristaux avant (rouge) et après l'échange (bleu), on observe que le pic à 1700 cm^{-1} caractéristique des carboxylates n'apparait plus après l'échange. Si on superpose la courbe de l'octylamine pure sur celle des BQs après l'échange, on retrouve la même forme et les mêmes pics de vibration. L'échange est donc efficace. Les premiers tests de mise sous vide des nanocristaux avec ligands octylamine ne montrent pas de désorption complète des ligands. Il faudra surement ajouter une étape de chauffage.

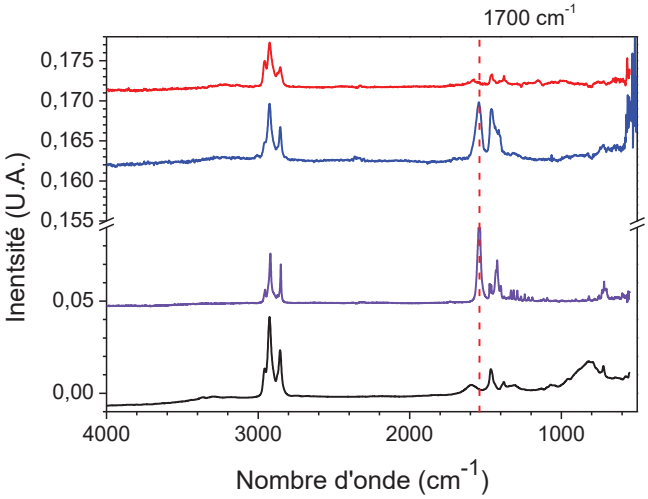


Figure 7.6 – Graphe réalisé en FTIR montrant les vibrations de différents composés : octylamine (noir), cadmium mysristate (violet), BQs avec les ligands oléate(bleu) et BQs avec les ligands octylatmines (rouge). Les courbes sont décalées pour plus de lisibilité.

7.2.2.2 BQs déposées sur une couche mince de pérovskite (étape 1 et 2 figure 7.5)

Nous créons d'abord une première couche avec une solution non saturée. Le protocole de synthèse séquencé a été utilisé pour la création de la première couche de pérovskite. Une première couche lamellaire est réalisée par dépôt d'une solution de MABr et $PbBr_2$ à 0.1 M, s'en suit un recuit de 20 minutes à 120 °C. On transforme la pérovskite lamellaire en une pérovskite 3D en imprégnant le film par une solution de MABr dans l'ispropanol. Un recuit de 2 minutes à 70 °C est ensuite effectué. L'ensemble des détails de ce protocole a été exposé à la section 6.1.2. Par la suite, sur ce film mince, 100 µL d'une solution de nanocristaux avec les ligands octylamine (avec comme solvant l'hexane ou le toluène) sont déposés. Visuellement sur la figure 7.7, on observe un dépôt homogène de pérovskite (image a)). Grâce aux images champ large avec les filtres adéquats et une excitation sélective (image b) et c)), nous avons pu visualiser la répartition de l'émission des BQs et de la pérovskite. Pour les deux composés, l'émission est répartie de manière homogène. De plus, si on observe attentivement la luminescence des BQs, on voit qu'il y a des zones où les spots rouges clignotent. Ce phénomène de clignotement est révélateur d'une faible densité de nanocristaux.

L'avantage de cette méthode est que l'on obtient une couche de BQs sur un même plan. De plus, on pourra facilement ajuster la concentration de la solution initiale de BQs pour

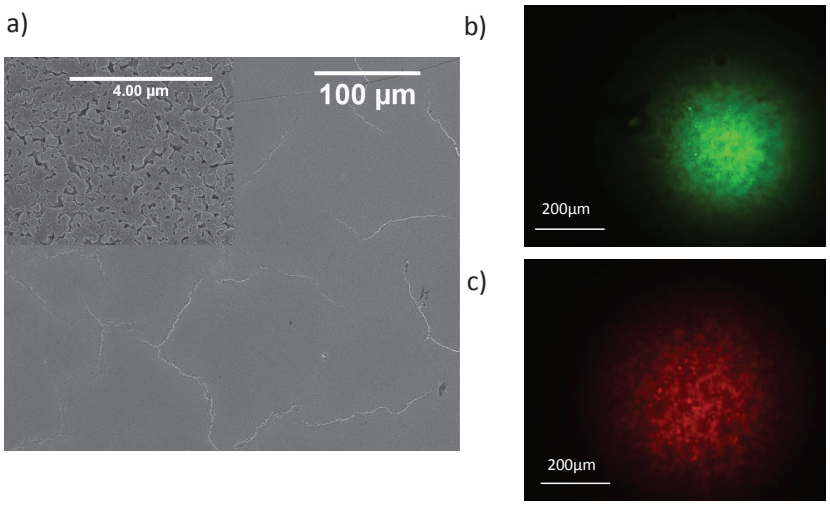


Figure 7.7 – a) Image MEB du premier dépôt de pérovskite avec un zoom sur une partie de l'échantillon. Image au microscope champ large de ce même dépôt mais avec des BQs déposées dessus avec une excitation à 410 nm et sans filtre devant la caméra CCD pour l'image b) et une excitation à 570 nm et un filtre FB650-40 (émission BQs) devant la caméra CCD pour l'image c).

obtenir la dispersion de nanocristaux que l'on souhaite. Il serait intéressant d'utiliser l'approche monolithique avec l'injection de chlorobenzène (dont le protocole est défini section 6.2.3) pour obtenir une couche inférieure plus dense. Nous nous sommes, à cette étape de la synthèse, intéressés aux propriétés optiques de cette structure.

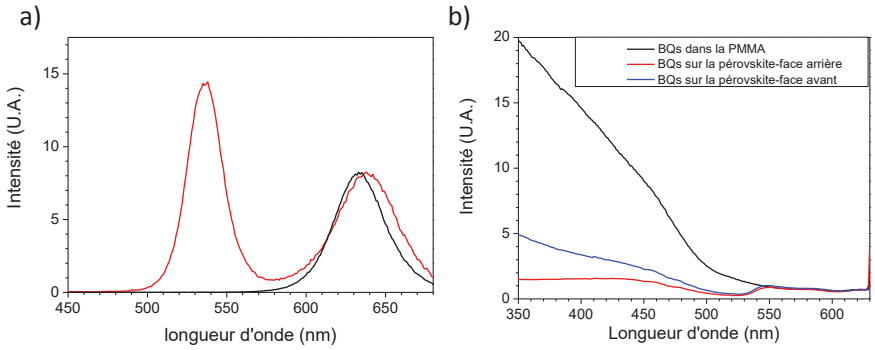


Figure 7.8 – a) Spectre de luminescence des BQs avec les ligands octylamine dans une matrice de PMMA (noir) ainsi que le spectre de luminescence de ces mêmes BQs déposées sur le film de pérovskite (rouge). b) Spectre de PLE avec une longueur d'onde de détection à 630 nm des BQs octylamine dans la PMMA (noir) et des BQs octylamine déposées sur la pérovskite avec une mesure en face avant (bleu) et face arrière (rouge).

Les spectres d'émission du graphe a) figure 7.8, montrent que l'émission des nanocristaux est conservée et de manière surprenante est légèrement décalée vers les basses énergies par rapport aux BQs avec les ligands octylamine encapsulées dans une matrice de poly(méthacrylate) de méthyle (PMMA). Les spectres de PLE graphe b) de cette même figure sont centrés à 630 nm donc sur l'émission des BQs. Ils mettent en évidence une chute significative du signal en dessous de 530 nm lorsque les nanocristaux sont en contact avec la pérovskite. Cette chute de signal au niveau du premier exciton de la pérovskite peut s'expliquer si l'on considère que la pérovskite absorbe la majorité de l'excitation avant qu'elle n'ait pu atteindre les BQs. Nous avons donc réalisé la même mesure sur la phase avant et arrière de l'échantillon. Dans le cas idéal si les BQs sont restées en surface de la couche de pérovskite, en face arrière l'excitation doit traverser toute la couche de pérovskite avant d'atteindre les BQs et dans l'autre cas en face avant, l'excitation est directe. Il y a bien une différence entre la mesure en face avant et face arrière. La mesure en face avant présente une intensité détectée plus importante aux faibles longueurs d'onde (graphe b) figure 7.8). Cependant, nous ne sommes pas dans un cas binaire où d'un côté la pérovskite absorbe toute l'excitation et de l'autre les BQs sont excitées comme si la couche de pérovskite n'était pas là. En effet, on voit que même avec une mesure en face avant, on a une diminution de l'intensité de luminescence des BQs. Cela pourrait s'expliquer si les BQs ont pénétré dans la matrice. Hypothèse envisageable au vu de la structure en nanocube de la pérovskite (zoom inséré sur l'image a) figure 7.7).

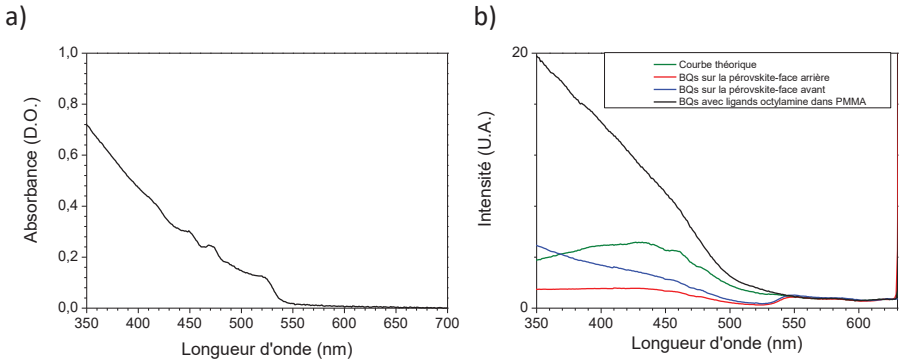


Figure 7.9 – a) Spectre d'absorbance de la première couche de pérovskite. b)Spectres de PLE présentés en figure 7.8 avec en plus le spectre de PLE théorique calculé pour des BQs déposées sur la pérovskite avec une mesure en face avant (pour plus de détails voir texte).

Nous avons donc poussé notre étude afin d'essayer de quantifier l'effet de la matrice de pérovskite. A partir du spectre d'absorption graphe a) figure 7.9, on peut calculer le coefficient de transmission de la lumière après la couche de pérovskite en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas simple où les BQs sont en surface de la pérovskite, si l'on considère que le rendement quantique de fluorescence des BQs est constant avec la longueur d'onde, l'intensité de

luminescence des BQs mesurées lors des spectres de PLE devrait être proportionnelle à l'intensité transmise après la pérovskite. La courbe verte dans le graphe b) figure 7.9 a été calculé en multipliant le spectre de PLE des BQs seules avec le coefficient de transmission déduit de la courbe d'absorbance de la pérovskite. Nous avons donc appliqué un facteur correctif qui prend en compte l'absorption de la couche de pérovskite. On voit que cette théorie n'explique que partiellement ce que l'on observe. En effet, la courbe verte dessine la même tendance que le cas expérimental (courbe rouge). Un autre phénomène doit intervenir, d'où l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales et l'observation faite en excitation face avant. Nous discuterons dans la section 7.4 d'un transfert de charges réversible entre la pérovskite et les BQs qui pourrait expliquer ces observations.

7.2.2.3 Étape 4 : Création de la deuxième couche de pérovskite

Dans un premier temps, dans le but d'employer une solution saturée de pérovskite, nous avons utilisé une poudre créée par précipitation. Pour cela, on crée une solution à 1 M de MaBr et $PbBr_2$ dans le DMF. 1 mL de tetrahydrofurane (THF) et 0.5 mL d'hexane sont ajoutés, ce qui entraine une précipitation immédiate et la création d'une poudre orange. La poudre est reprise dans un minimum de DMF en faisant en sorte que toute la poudre ne se dissolve pas. Cette solution saturée est déposée sur une lame de verre propre à 4000 rpm pendant 60 secondes. Nous avons déposé une deuxième couche de cette même solution dans les mêmes conditions. Des images MEB figure 7.10 ont été faites avant (image a) et b)) et après (image c) et d)) le dépôt de la deuxième couche afin de voir si l'utilisation de deux solutions saturées permet de créer successivement deux couches minces de pérovskite l'une sur l'autre. A chaque étape de ce protocole, les couches créées ne sont pas des films minces et denses mais des microcristaux de tailles et de formes variables déposés de manière inhomogène. En revanche, on observe que le deuxième dépôt de pérovskite permet de densifier la couche et de l'homogénéiser un peu lorsque l'on compare les images sur la tranche image b) et c) figure 7.10. On note également une diminution de l'épaisseur de la couche. On obtient au final une couche de pérovskite d'environ 3 µm d'épaisseur, ce qui est trop épais pour notre application.

Nous n'avons encore pas trouvé les bonnes conditions pour saturer la solution en pérovskite et créer une deuxième couche mince qui ne dissolve pas celle du dessous. Une alternative serait de faire le deuxième dépôt en chauffant la surface pour diminuer la solubilité de la pérovskite [233, 234]. Cependant, comme nous l'avons déjà remarqué, le fait de chauffer la pérovskite pourrait modifier sa morphologie. Cette méthode reste encore à approfondir afin de pouvoir créer notre système multicouche. Il faudrait dans un premier temps densifier la première couche, puis travailler sur la désorption des ligands octylamine et enfin créer la deuxième couche. Malgré les portes qui nous reste encore à déverrouiller pour finaliser la conception de ce système, ce protocole est très intéressant car il nous permettrait d'avoir un composite où les BQs seraient localisées dans la matrice sur un même plan. Elles verraient donc toute la même épaisseur de pérovskite.

Nous allons maintenant vous exposer les résultats obtenus avec l'approche monolithique qui est à ce jour la plus aboutie.

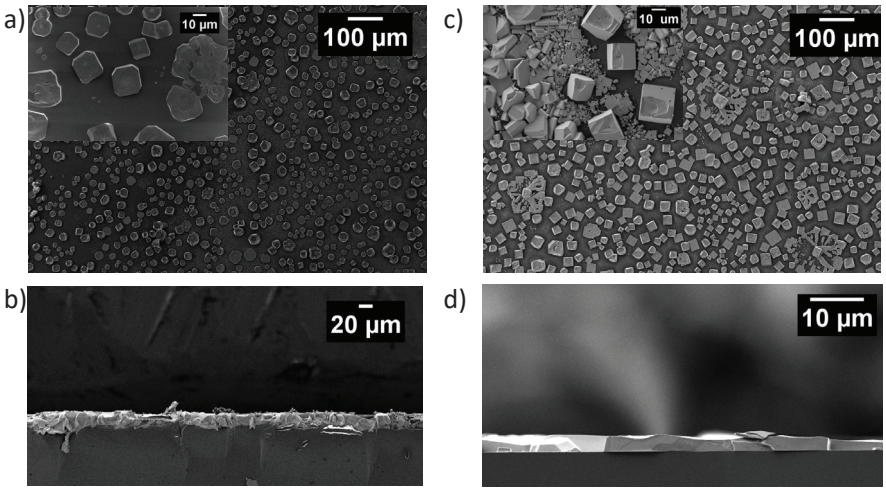


Figure 7.10 – a) Image MEB du premier dépôt de pérovskite avec un zoom sur une autre zone de l'échantillon, b) image MEB sur la tranche du premier dépôt, c) image MEB du dépôt de la deuxième couche de pérovskite avec un zoom sur une autre zone de l'échantillon et d) image MEB sur la tranche de la deuxième couche dépôt.

7.3 Approche monolithique

7.3.1 Principe et protocole

Dans cette partie, nous vous présenterons les résultats obtenus avec l'approche dite monolithique et plus spécifiquement les résultats obtenus avec l'injection de chlorobenzène.

7.3.1.1 Synthèse type

La procédure est similaire à celle adoptée dans la section 6.2.3. Les lames sont préalablement lavées (trois bains : triton-x100, eau et isopropanol). Sur ces lames propres, on dépose 100 µL d'un mélange contenant 50 µL d'une solution de pérovskite à 1 M dans le DMF et 50 µL d'une solution de BQs-Br. Une large gamme de concentrations est explorée pour la solution de nanocristaux afin de faire varier le pourcentage volumique de BQs dans la matrice de pérovskite de 0.001% à 14%.

Si l'on ajoute 50 µL de la solution de BQs issue de l'échange de ligands et présentant une concentration de 0.12 µM, on obtient un hybride avec 0.4 % de BQs. Pour les concentrations inférieures, il faudra diluer la solution de BQs. En revanche pour atteindre les hautes proportions de BQs dans la matrice de pérovskite, une étape de concentration de la solution de BQs sera obligatoire. Pour cela, la solution de BQs après l'échange de ligands est précipitée par centrifugation avec l'ajout de 1 mL d'isopropanol. Le précipité est ensuite repris dans une solution contenant la même proportion de MACl que celle après l'échange de ligands (33.3 mM). Le volume de solution de redispersion déterminera la concentration en BQs de la solution et donc le pourcentage de nanocristaux dans l'hybride. Nous souhaitions dans un premier temps obtenir un échantillon avec 50% de BQs et 50% de pérovskite. Pour cela il était nécessaire de concentrer cent fois la solution de BQs après l'échange de ligands. Lors de la resolubilisa-

tion de cette solution concentrée cent fois, le mélange est opaque mais avec visuellement une forte luminescence. Nous avons donc ajouté un volume connu de la solution de dilution afin de trouver la concentration maximale que l'on peut atteindre facilement permettant de garder une solution de BQs bien dispersées. Nous sommes arrivés à un facteur de concentration de trente-trois d'où un pourcentage maximum de 14% pour l'hybride BQs dans la pérovskite. En ce qui concerne, les paramètres de spin-coating utilisés ce sont ceux qui ont été retenus dans le chapitre précédent, soit 5000 tours par minute pendant 60 secondes avec une injection de chlorobenzène à 5 secondes. Seuls les échantillons transparents donc ayant les propriétés présentées dans la section 6.2.3 seront retenus et étudiés ici.

7.3.1.2 Modification de l'échange de ligands

Dans le but de supprimer l'étape de concentration de la solution de BQs qui limite le pourcentage de BQs accessible pour le composite. Nous avons essayé de modifier la quantité de BQs introduite pour l'échange de ligands. Pour cela, on augmente la quantité de BQs durant l'échange tout en gardant les volumes constants, on aura donc directement une solution de BQs-Br plus concentrée. Nous avons d'abord réalisé un premier essai en multipliant par dix la quantité de nanocristaux utilisés pour l'échange de ligands dont le protocole est détaillé section 5.3.1. En utilisant cet échange lors de la conception de notre composite on obtient un pourcentage de 4% en nanocristaux.

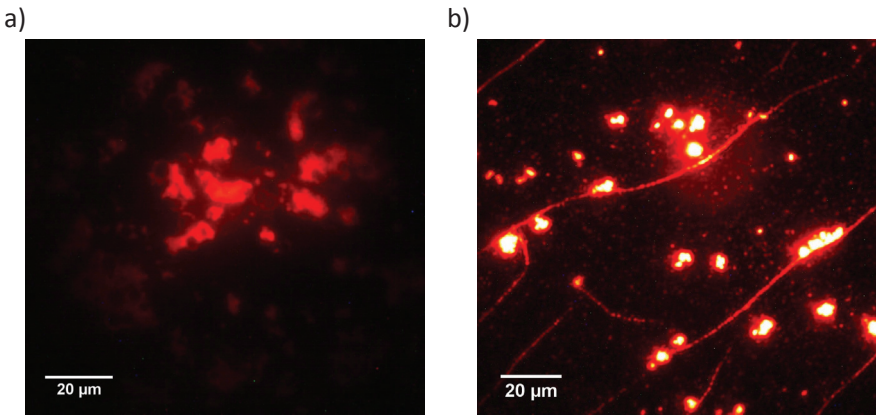


Figure 7.11 – Images de BQs en matrice de pérovskite réalisées au microscope champ large à une excitation de 570 nm et un filtre FB650-40 devant la caméra : a) solution de BQs avec un échange de ligands concentré et b) solution de BQs avec étape de concentration de la solution après l'échange de ligands.

La répartition de BQs est présentées sur l'image a) de la figure 7.11. Si nous comparons cette répartition à celle obtenue pour un échantillon avec la même proportion en BQs (4 %) mais ayant nécessité une étape supplémentaire de concentration de la solution de BQs-Br (image b) figure 7.11), on voit que concentrer la solution avant échange n'est pas la bonne solution

car nous avons beaucoup plus de gros agrégats. Nous avons donc décidé de garder le protocole d'échange identique et de rajouter une étape de concentration de la solution après l'échange.

7.3.1.3 Effet de la dispersion initiale de la solution de BQs

L'introduction des nanocristaux dans la solution de pérovskite est une étape importante. En effet, nous avons remarqué qu'il fallait tout d'abord limiter le temps de contact entre les deux composés, donc le spin-coating doit être fait rapidement. De plus, il est nécessaire de réaliser le dépôt juste après l'échange et notamment juste après un long temps de sonication des BQs dans le bain à ultrason. Le chauffage dans le bain à ultrasons permet d'avoir une solution de BQs uniques bien dispersées. Toutefois, les nanocristaux ont tendance à s'agréger, d'où l'intérêt de les ajouter rapidement après le bain ou de réitérer plusieurs fois l'étape de sonication pour avoir une solution de nanocristaux bien dispersés.

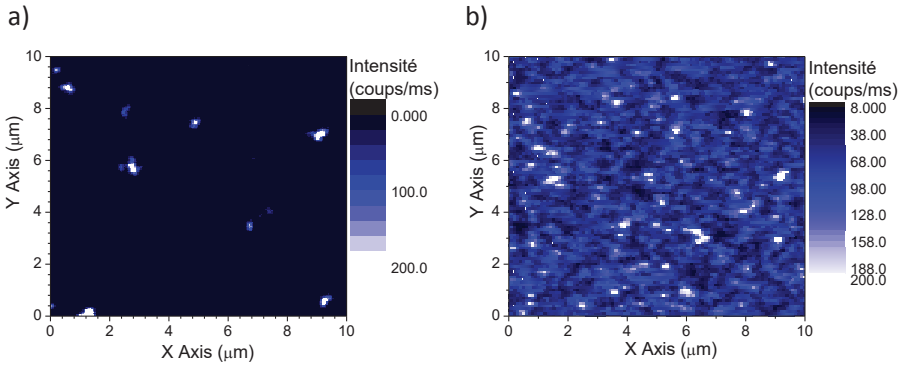


Figure 7.12 – a) Image confocale d'un échantillon de BQs dans la pérovskite à 0.4 % n'ayant pas subi une étape de sonication supplémentaire, réalisée sous une excitation de 560 nm à 0.9 µW avec deux filtres passe-bande à 650 nm avec une largeur spectrale de 40 nm (Thorlabs, FBH650-40 et FB650-40). b) Image confocale d'un échantillon de BQs dans la pérovskite à 0.4 % ayant subi une étape de sonication supplémentaire, réalisée sous une excitation de 560 nm à 1.8 µW avec les deux mêmes filtres.

En effet, comme on le voit sur la figure 7.12, l'état d'agrégation de la solution de BQs avant l'introduction dans la matrice va nous donner des résultats bien différents. Ces deux images sont celles de deux échantillons avec des nanocristaux issus du même échange de ligands et avec la même concentration en BQs (0.4%). Cependant, pour le dépôt image b) figure 7.12, un bain sous ultrasons de 25 minutes à 50 °C fut réalisé en plus. Nous avons également imagé au microscope confocal l'échantillon obtenu par le dépôt de 100 µL de cette solution de BQs pour s'assurer que les BQs étaient bien dispersées et uniques. Pour cet échantillon (image b) figure 7.12), les BQs sont réparties de manière homogènes dans toutes la matrice. A la différence, le premier dépôt n'ayant pas subi ce traitement (image a) figure 7.12, les nanocristaux sont en partie agrégés dans la matrice même si l'on mesure quelques BQs uniques. Ce que l'on

souhaite souligner ici, c'est l'importance de l'étape de sonication de la solution de BQs si l'on veut une répartition homogène des nanocristaux dans la matrice de pérovskite.

7.3.2 Propriétés structurales

7.3.2.1 Structure cristallographique d'un film de pérovskite contenant des BQs

Sur l'échantillon le plus concentré en nanocristaux, nous avons effectué une mesure de diffraction des rayons X, afin de vérifier que la structure n'est pas altérée par l'introduction des BQs. Sur la figure 7.13, on retrouve les pics caractéristiques des plans [001] et [002] de la structure cubique de la pérovskite. De plus, on note comme précédemment que sans étape de recuit, on a une orientation préférentielle de la structure, visible grâce à des intensités relatives très différentes selon les plans réticulaires. L'ajout de nanocristaux n'entraine donc pas un changement de la phase cristalline de la matrice de pérovskite.

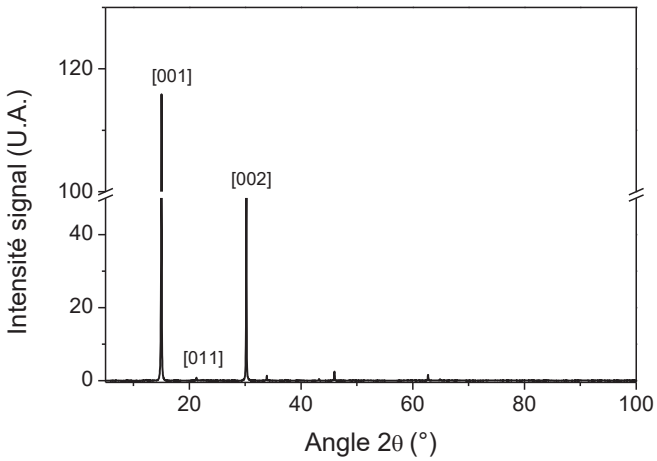


Figure 7.13 – Diffractogramme d'un échantillon de BQs dans une matrice de pérovskite avec un haut taux de nanocristaux de 14 %.

7.3.2.2 Effet de l'introduction de BQs sur la morphologie du film de pérovskite

Nous avons dans un second temps regardé l'effet du pourcentage de BQs dans la matrice sur la morphologie du film. Pour cela, nous nous sommes intéressés à des films présentant le même type de répartition de BQs dans la matrice (partiellement agrégées) mais avec des proportions différentes. Entre l'image a) et c) de la figure 7.14 la proportion en BQs a été multipliée par cent. En revanche, leur morphologie reste proche et est constituée d'un dépôt dense avec des structures généralement entre 400 et 200 nm. De manière identique, les autres concentrations présentées sur cette même figure sont assez similaires, cependant on met en évidence des différences dans la forme des structures.

On note qu'en comparaison aux résultats obtenus figure 6.13 sur les films de pérovskite seule dont on faisait varier la température de recuit, que la morphologie la plus observée même

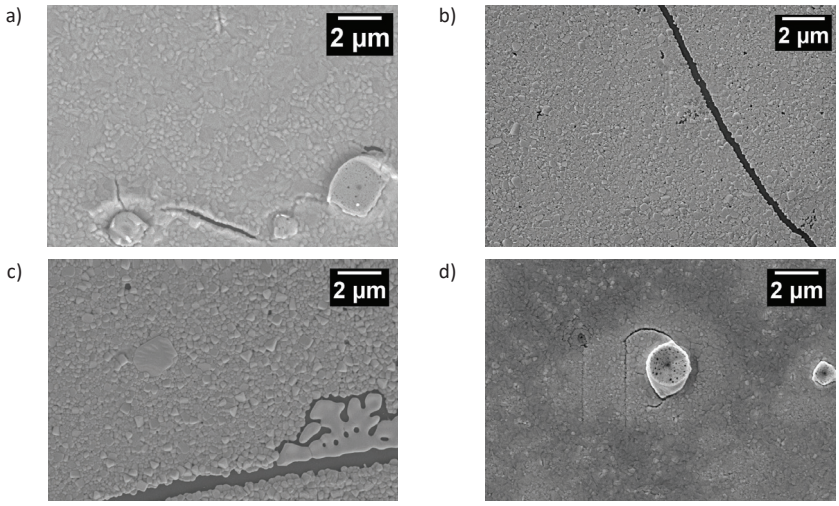


Figure 7.14 – Images MEB de films de pérovskite contenant des BQs avec différent pourcentage en BQs : a) 0.02%, b) 0.4%, c) 2% et d)14%.

sans recuit est celle annotée "Température 70 °C". Deux hypothèses sont envisagées. Les BQs introduites seraient des sites de nucléation, ce qui diminuerait la taille des cristallites. Si l'on fait le calcul de la taille des cristallites formées si l'on considère que chacun BQ est un site de nucléation, pour des échantillons à 0.4 % en nanocristaux cela donnerait des cristallites d'environ 50 nm. L'autre hypothèse est que l'atmosphère ou la température environnante se sont modifiées entrainant une évaporation du solvant plus importante et donc la formation de ce type de morphologie.

La première hypothèse acceptant les BQs comme site de nucléation pour la pérovskite est renforcée par l'observation faite sur les échantillons à 0.4 % en BQs montrant des dispersions de nanocristaux différentes. La figure 7.15 rappelle les dispersions observées dont le protocole a été détaillé dans le paragraphe 7.3.1. On voit que lorsque l'on a agrégation des nanocristaux (graphe a) et image c) figure 7.15) les structures de pérovskite sont supérieures à la centaine de nanomètres. Alors qu'avec un dépôt homogène de BQs (graphe d) et image b) figure 7.15), la matrice présente des structures beaucoup plus petites : seulement quelques nanomètres. Or si l'on a des nanocristaux bien séparés et dispersés, les sites de nucléation sont multipliés, ce qui expliquerait l'apparition de ces petites nanostructures qui sont dans les ordres de grandeur que nous avons calculé.

Cependant, on observe une grande variabilité dans la morphologie du film de pérovskite. Pour cela, nous avons comparé différents échantillons présentant la même pourcentage de BQs avec des dispersions semblables à celles décrites sur le graphe c) figure 7.15. C'est ce qui est présenté sur la figure 7.16. On constate donc différents types de morphologies. La densité des échantillons reste similaire, toutefois la taille des cristallites est très variable allant de quelques microns à seulement une centaine de nanomètres. Il nous est donc pour l'instant difficile de conclure sur la provenance de ces différentes morphologies et de valider notre hypothèse concernant les nanocristaux comme sites de nucléation.

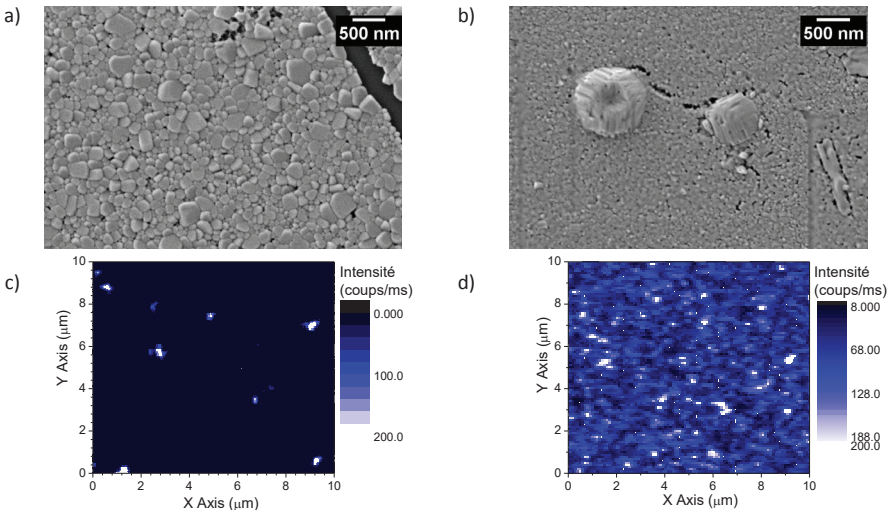


Figure 7.15 – A gauche, en a) image MEB d'un échantillon de BQs dans une matrice de pérovskite à 0.4% en BQs et l'image confocale associée en c) réalisée sous une excitation de 560 nm à 0.9 µW avec deux filtres passe-bande FBH650-40 et FB650-40 montrant des agrégats de nanocristaux. A gauche, en b) image MEB d'un échantillon de BQs dans une matrice de pérovskite à 0.4% en BQs et l'image confocale associée en d) réalisée sous une excitation de 560 nm à 0.9 µW avec deux filtres passe-bande FBH650-40 et FB650-40 montrant un dépôt homogène de BQs.

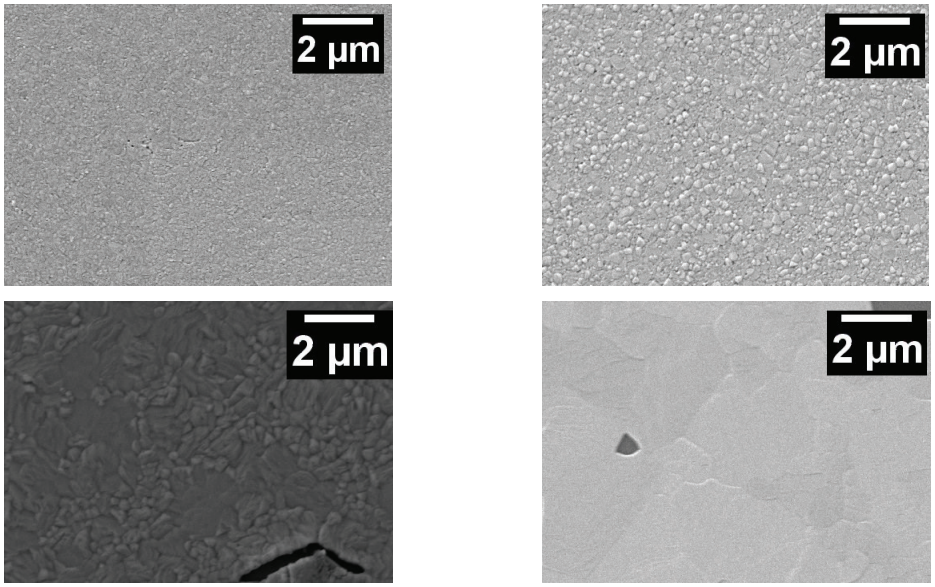


Figure 7.16 – Images MEB réalisées sur différents échantillons de BQs dans la pérovskite avec le même pourcentage de BQs (0.1%) et la même dispersions observée en imagerie confocale (agrégation partielle).

7.3.2.3 Épaisseur des films de pérovskite contenant des BQs

Enfin, afin de connaitre l'épaisseur des films réalisés avec le protocole décrit dans la première partie, nous avons procédé à une mesure AFM de l'un de ces échantillons. Le film choisi présente un pourcentage de BQs à 0.4 % et une concentration finale de pérovskite à 0.5 M d'après le protocole établi (50 µL de pérovskite à 1 M plus 50 µL de solution de BQs). On mesure sur le profil en z figure 7.17 une épaisseur moyenne de 150 nm. Cette mesure, en plus d'être dans les ordres de grandeur d'épaisseur que nous souhaitons, est logique par rapport aux mesures de 250 nm estimés pour les films de $MAPbBr_3$ seuls obtenus après spin-coating d'une solution à 1 M.

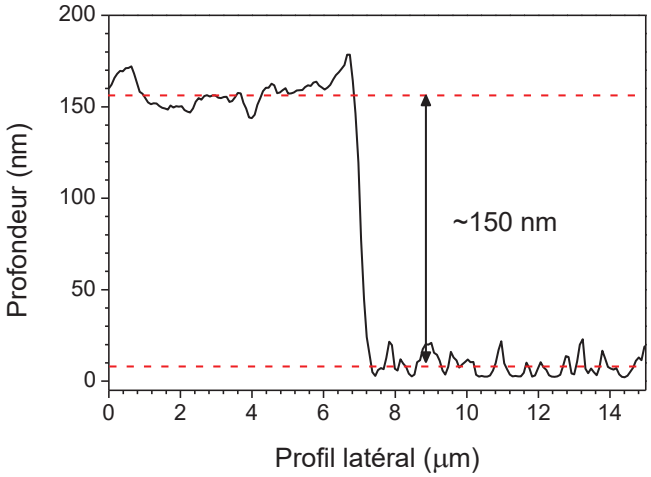


Figure 7.17 – Mesure AFM d'un échantillon de BQs dans une matrice de pérovskite (0.4 %).

7.3.3 Propriétés optiques d'ensemble

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés optiques de ces différents échantillons. Les résultats sont présentés en dissociant les mesures obtenues selon le pourcentage de BQs. Dans un premier temps, nous détaillerons les propriétés optiques observées pour les échantillons les plus concentrés à 14% et 2%. Ensuite nous exposerons celles-ci pour des échantillons avec moins de nanocristaux : 0.1% et 0.4%.

7.3.3.1 Échantillon concentré en BQs

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'échantillon le plus concentré, c'est-à-dire celui à 14 % en BQs. Grâce au microscope champ large développé, nous avons pu observer la répartition des nanocristaux au sein de la pérovskite. Comme on le voit sur les images a) et b) de la figure 7.18, il y a une corrélation entre la position des nanocristaux et celle de la pérovskite. En effet, on observe une zone sans luminescence de la pérovskite sur l'image a) qui se retrouve sur l'image b) montrant l'émission des BQs. Les nanocristaux ne sont donc pas éjectés et ils s'intègrent à la matrice même à cette concentration. On voit également que dans les zones où

la pérovskite est homogène les BQs sont aussi mieux réparties et dispersées. Cependant, on note la formation de gros agrégats (d'une quarantaine de microns pour les plus gros).

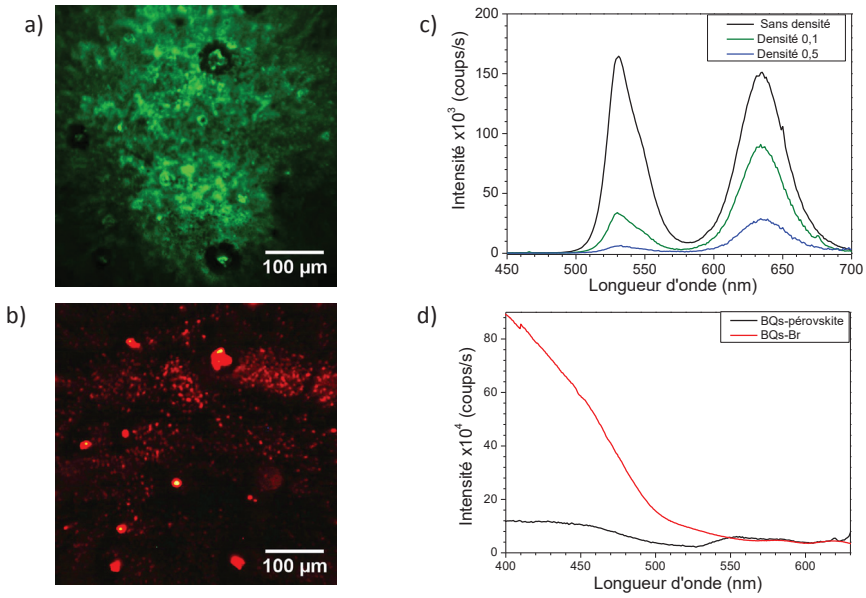


Figure 7.18 – a) Image d'un échantillon de BQs dans de la pérovskite avec un pourcentage de BQs à 14 %, réalisée grâce au microscope champ large sous excitation à 470 nm avec un filtre passe-bande à 520 nm (Semrock, FF02-520/28-25), b) image de ce même échantillon réalisée grâce au microscope champ large sous excitation à 570 nm avec un filtre passe haut à 650 nm (Thorlabs, FELH650), c) spectre de luminescence fait au FS5 avec différentes densités devant l'excitation : sans (noir), 0.1 (vert) et 0.5 (bleu) et d) spectre d'excitation centré sur l'émission des nanocristaux et réalisé sur des BQs-Br (rouge) et sur le composite BQs (à 14 %) dans la pérovskite (noir).

Si l'on s'intéresse maintenant aux propriétés optiques de ce composite mises en évidence sur les graphes c) et d) de la figure 7.18, on note tout d'abord que la luminescence des BQs est conservée. De plus, on reconnait l'émission typique d'un film mince de pérovskite avec sa double émission. On retrouve également des propriétés similaires à celle observées pour les méthodes de création par précipitation et en multicouche. En effet, pour la luminescence, comme pour l'échantillon créé par précipitation, nous avons un ratio entre la luminescence de la pérovskite et celle des BQs qui change selon la puissance excitatrice. Ce phénomène est explicable par une augmentation du rendement quantique de luminescence de la pérovskite en fonction de la puissance d'excitation [232]. C'est un puissance-mètre en couche mince. En ce qui concerne les spectres de photo-excitation (PLE) enregistrés, comme pour le dépôt multicouche, on observe une chute de signal après l'exciton de la pérovskite. La pérovskite a tendance à absorber une partie de l'excitation sans la transférer aux nanocristaux. C'est tout du moins une hypothèse qui n'explique que partiellement ce que l'on observe, comme nous l'avons démontré pour les graphes de la figure 7.9.

Nous avons également analysé des échantillons moins concentrés, notamment ceux avec 2 % de BQs.

On observe que l'utilisation d'une solution moins concentrée a été bénéfique. Les agrégats sont moins gros : seulement quelques microns et l'on distingue un tapis peu dense de BQs dont

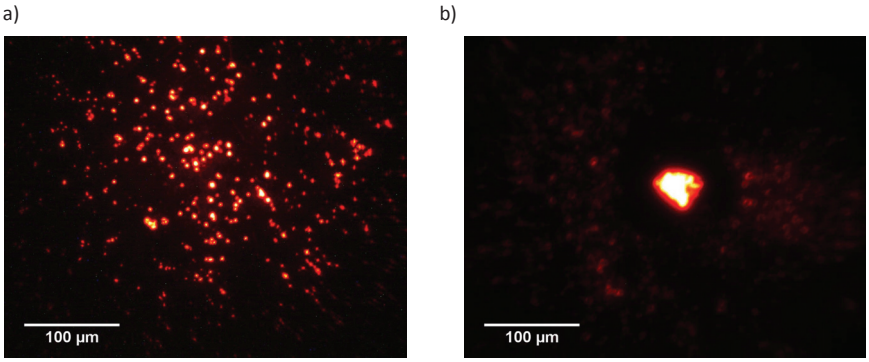


Figure 7.19 – a) Image d'un échantillon d'un film de pérovskite chargé à 2 % en BQs réalisée grâce au microscope champ large sous excitation à 480 nm avec deux filtres passe-bandes FB650-40 et FBH650-40, b) image d'un échantillon d'un film de pérovskite chargé à 14 % en BQs réalisée grâce au microscope champ large sous excitation à 570 nm avec un filtre passe haut à 650 nm (Thorlabs, FELH650)

certaines clignotent (image b) figure 7.19). Nous sommes donc allés analyser plus en détail les propriétés de cet échantillon.

On note tout d'abord des propriétés similaires à l'échantillon à 14 % avec une luminescence visible des BQs, un pic d'émission caractéristique d'un film mince de pérovskite transparent et une courbe de PLE présentant une chute de signal en dessous de 520 nm (graphe a) et b) figure 7.20). En poussant notre étude à l'objet unique, on observe un dépôt dense de BQs comme on peut le voir sur l'image c) de la figure 7.20. Au sein de ce dépôt, nous avons mesuré la courbe de coïncidence sur plusieurs de ces spots. Sur certains d'entre eux, le minimum de la courbe de coïncidence est inférieur à 0.5 ce qui caractéristique d'une source de photon unique. Malgré le fait que nous puissions visualiser des nanocristaux uniques dans cet échantillon, la plupart d'entre eux sont agrégés, ce qui rend une étude de la statistique de clignotement sur un grand nombre de nanocristaux compliquée. Nous avons donc utilisé des solutions de BQs moins concentrées afin d'obtenir des BQs uniques bien dispersées dans la matrice et avec une densité moins importante de nanocristaux.

7.3.3.2 Échantillon avec une concentration en BQs inférieure à 0.5 %

Dans le but de diminuer l'agrégation des BQs au sein de la matrice de pérovskite, nous avons donc diminué le pourcentage de BQs au sein de la matrice, ce qui a permis de supprimer complètement l'étape de concentration de la solution de BQs. Pour ce type d'échantillon, le pourcentage en BQs est de 0.4% ou inférieur si on dilue la solution. Comme nous l'avons vu dans la section 7.3.1 sur le protocole, en jouant sur l'étape de sonication, nous arrivons à avoir les deux types de dispersions de BQs présentés en figure 7.21. Sur cette même figure graphe b), on remarque que les spectres de luminescence sont les mêmes pour les deux composites. En revanche, les spectres de PLE graphe c) sont bien différents. Dans le cas des nanocristaux

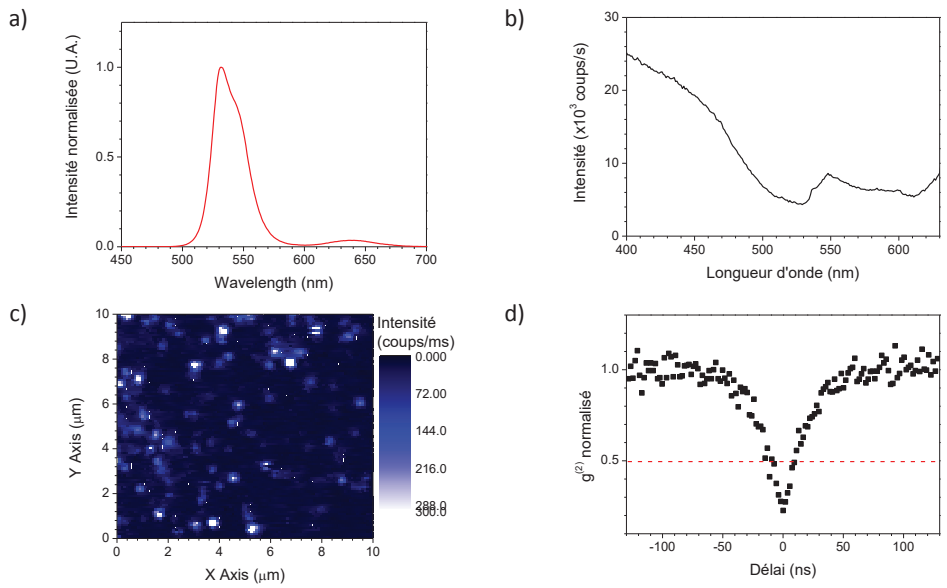


Figure 7.20 – a) Spectre de luminescence d'un film de pérovskite chargé à 2% en BQs, b) spectre d'excitation de ce même échantillon, c) image confocale de ce film à une excitation de 560 nm et des filtres passe-bandes FBH650-40 et FB650-40 devant la détection et c) courbe de coïncidence avec les filtres passe-bandes FBH650-40 et FB650-40 devant une des APD et FB655-40 devant l'autre.

agrégés (vert), on note une chute de signal au niveau de la longueur d'onde du premier exciton de la pérovskite. Au contraire, à cette même longueur d'onde, dans le cas où les BQs sont bien dispersées, on observe une hausse importante du signal (courbe noire). Les pics fins présents sur la courbes noire sont des artéfacts de mesures observés lors de certaines mesures sur films minces. Cette hausse de signal déjà observée sur l'échantillon créé par précipitation s'explique par un couplage entre les nanocristaux et leur matrice. Cependant, ce couplage pouvait être photonique, électronique ou énergétique. C'est-à-dire qu'il pouvait être dû soit à la réabsorption de l'émission de la matrice par les BQs, soit par les transferts de charge ou d'énergie créés dans la matrice aux nanocristaux. Nous avons dans une premier temps écarté le couplage photonique. En effet, si le couplage était photonique l'agrégation des nanocristaux ne devrait pas l'inhiber. Cela nous oriente donc sur un autre type de couplage entre les deux composants de notre système. Les boites, si elles sont bien encapsulées, sont entourées de manière homogène par la matrice que l'on pourrait assimiler à une coque épaisse. L'ajout de la pérovskite autour des BQs crée une zone d'absorption supplémentaire et donc une création importante de charge. Une vision simple de l'interaction entre les BQs et la pérovskite serait que la quantité importante de charge créées autour des BQs ont une probabilité non négligeable d'être transférées aux nanocristaux. C'est donc un couplage électronique qui expliquerait à première vue la hausse de signal observée sur les spectres de PLE. Cependant, d'autres types de couplage ne sont pas à écarter notamment le couplage par transfert d'énergie non radiatif. Il faudrait mener des expériences dynamiques à la fentoseconde afin de mesurer le temps caractéristique du processus de couplage mis en jeu pour conclure sur le type de transfert entre les BQs et leur matrice de pérovskite.

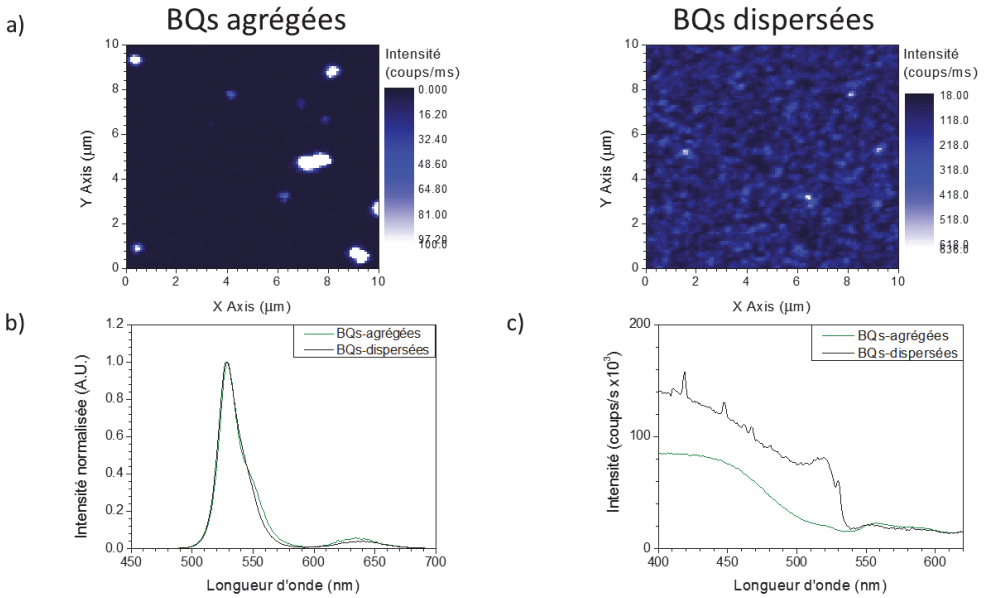


Figure 7.21 – a) Images confocales de deux échantillons de BQs dans la pérovskite à 0.4 % avec des états d'agrégat différents, réalisées à 560 nm avec deux filtres passe-bande à 650 nm et 655 nm (Thorlabs, FBH650-40 et Semrock, FF02-655/40-25, noté par la suite FB655-40), b) spectre de luminescence fait au FS5 pour les deux types de répartition de BQs et c) spectre de PLE centré sur les BQs fait sur les deux types de dispersion.

Afin vérifier que l'état d'agrégation joue un rôle important sur le couplage entre les BQs et la pérovskite, nous avons réalisé des spectres d'excitation au niveau local.

L'image a) de la figure 7.22 montre des structures de BQs de tailles diverses. Pour quatre éléments de tailles variables, nous avons retracé l'évolution de l'intensité de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Pour cela, manuellement, nous avons réalisé à puissance constante des images de la même zone mais avec différentes longueurs d'onde d'excitation. Avant de pouvoir exploiter ces résultats, il nous a fallu faire plusieurs vérifications. Tout d'abord, un grand travail de calibration a été réalisé afin d'avoir avec certitude la même puissance sur l'échantillon quelque soit la longueur d'onde d'excitation (section 4.3.5). De plus, les images enregistrées avec les filtres pour les BQs présentent un fond d'émission de pérovskite important plus l'on va vers les basses longueurs d'onde d'excitation. Cette luminescence parasite pourrait modifier artificiellement les résultats en créant une augmentation du signal à partir de l'absorbance de la pérovskite. Afin de s'affranchir de cet effet, nous mesurons le fond sur chaque image dans une zone sans BQs. Ensuite, nous soustrayons à la mesure de l'intensité sur les nanocristaux la valeur du fond d'émission de la pérovskite à la longueur d'onde correspondante. Par cette méthode, nous pouvons affirmer que les variations d'émissions observées sont attribuables à une modification de l'intensité de luminescence des BQs. Nous allons comparer les résultats obtenus pour les PLE sur les BQs dans la pérovskite à ceux mesurés sur des BQs seules faites suivant la même procédure avec le microscope confocal. Si l'on regarde les spectres de PLE locale mesurés pour les spots les plus petits graphe b) figure 7.22, c'est-à-dire les points 1 et 2, on note une augmentation du signal de luminescence très abrupte à partir de

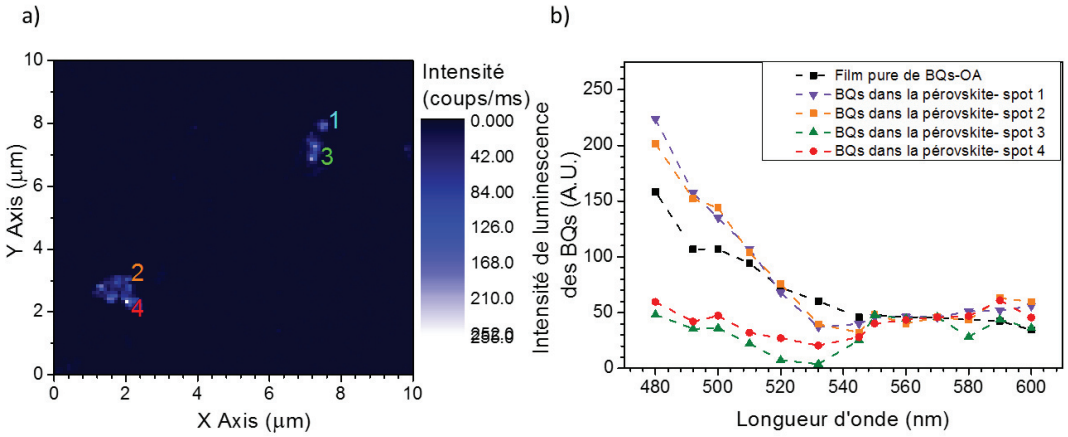


Figure 7.22 – a) Image confocale réalisée sous une excitation à 560 nm avec les filtres FBH650-40 et FB655-40 d'un échantillon de BQs dans la pérovskite. b) PLE locale réalisée au microscope confocal sur les quatre agrégats de tailles différents présentés dans l'image a) (violet, orange, vert et rouge) et PLE local d'un tapis de BQs seul (noir).

530 nm. Ce changement de comportement n'est pas visible pour les BQs seuls (courbe noire). De plus, pour les plus gros agrégats, on observe à l'inverse une chute importante du signal. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux trouvés lors les mesures d'ensemble.

On peut en revanche remarquer que l'on ne retrouve pas un pic de signal à la longueur d'onde du premier exciton de la pérovskite comme pour le spectre c) figure 7.21. Cette modification dans la forme de la courbe est facilement explicable par la largeur à mi-hauteur de l'excitation au microscope confocal. En effet, pour les mesures réalisées au FS5, la largeur de la bande d'excitation n'est que de 2 nm, alors que pour ces mesures au microscope confocal les filtres utilisés pour l'excitation ont des bandes passante de 10 nm. De plus, il y a une différence de "pas" entre ces deux mesures. Pour le FS5, on réalise une mesure tout les 2 nm alors que pour le confocal c'est environ tout les 10 nm. Si on convolue le spectre de PLE de l'échantillon avec un fort couplage réalisé au FS5 par la forme de l'excitation au confocal avec un binning de 10 nm, on obtient bien une courbe avec une intensité réduite pour le pic à 520 nm. De plus, dans notre cas nous n'observons pas le même type d'échantillon (bien dispersé) donc la réponse du couplage peut être différente.

Toutefois, ces mesures renforcent l'hypothèse d'un transfert de charges entre les BQs et la pérovskite lorsque celles-ci ne sont pas ou peu agrégées.

7.3.4 Preuves d'une encapsulation efficace des nanocristaux dans la matrice de pérovskite

Dans le but de contrôler l'état de charge à l'intérieur de nos nanocristaux par transfert de charges avec la matrice, il était primordial d'encapsuler efficacement les BQs et de créer une

relation d'épitaxie. Dans ce paragraphe, nous mettrons en avant tous les indices qui permettent d'envisager la présence d'une relation étroite entre nos deux composites.

7.3.4.1 Propriétés d'émission

Tout d'abord, si l'on regarde le graphe a) figure 7.23, on observe deux effets, un décalage d'environ 5 nm entre l'émission des BQs libres et celles encapsulées dans la pérovskite et une meilleure stabilité dans le temps des BQs. Le décalage en longueur d'onde s'explique si les BQs sont entourées par la pérovskite, c'est comme si on créait une coque de pérovskite autour des BQs. Ce comportement est identique à celui observé lors de la croissance d'une coque sur les cœurs de CdSe. Les nanocristaux encapsulés possèdent des ligands inorganiques, or comme nous l'avons vu précédemment, ce type de ligands ne leur confère pas une bonne stabilité dans le temps au contact de l'air. En effet, nous observions un décalage en longueur d'onde et un élargissement de l'émission pour les BQs-Br exposées à l'air pendant quelques jours. En revanche, ici on voit que l'émission des BQs au sein de la matrice reste identique après plusieurs mois d'exposition à l'air. Ces deux effets renseignent sur la qualité de l'encapsulation des BQs au sein de leur matrice. De plus, si on regarde le graphe b) figure 7.23, on remarque des décalages dans l'émission des BQs en fonction de la forme de l'émission de la pérovskite. Les BQs seraient donc sensibles aux changements d'environnement locaux de la pérovskite, ce qui mettrait en avant un lien étroit entre leur structure cristalline.

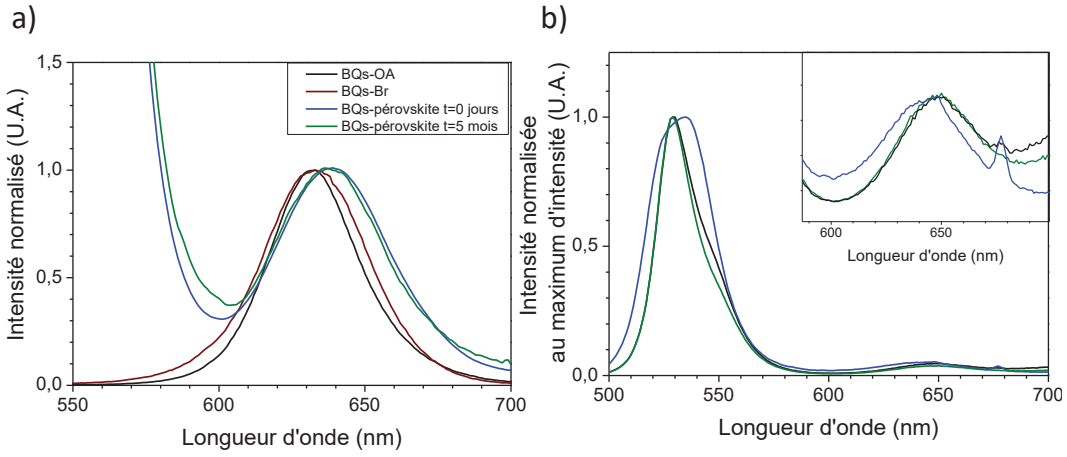


Figure 7.23 – a) Spectre d'émission des BQs-OA (noir), des BQs-Br(marron) et des BQs dans la pérovskite directe après l'introduction dans la matrice (bleu) et cinq mois après l'introduction (vert). b) Spectre d'émission d'un échantillon de BQs dans la pérovskite sur trois zones différentes de ce même échantillon avec un zoom sur l'émission des BQs (graphe en haut à droite).

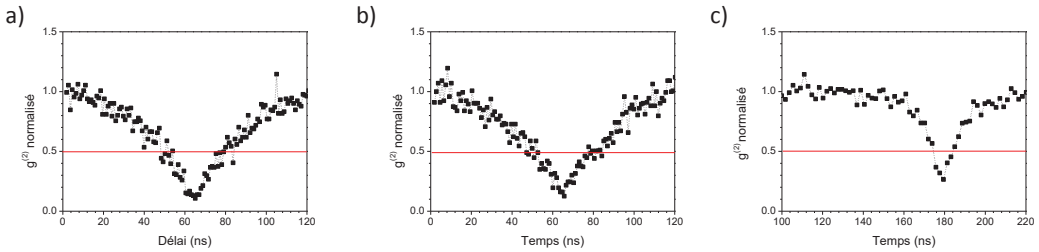
7.3.4.2 Temps de déclin de luminescence des BQs dans la matrice de pérovskite

Nous avons réalisé une étude comparative du clignotement des BQs au sein d'une matrice de pérovskite et sans la matrice. Ces résultats vous seront présentés dans le chapitre suivant. Cependant, cette étude sur des nanocristaux uniques nous a permis d'obtenir des informations autres que les statistiques de clignotement. Lorsque l'on veut étudier un objet unique, on enregistre généralement un histogramme des coïncidences afin de conclure si on est en présence d'un émetteur de photons uniques. Ces mesures de coïncidences ont été réalisées à une intensité de 1 kW/cm^2 avec une longueur d'onde excitatrice de 560 nm. Dans cette partie, les temps de déclin mesurés avec les histogrammes de coïncidence sont ajustés par une mono-exponentiel et sont attribués au temps de vie de l'exciton neutre. Pour cela, nous posons deux hypothèses. Pour cette étude la probabilité de créer des bi-excitons est réduite par l'utilisation d'une source continue qui présente une statistique d'émission poissonienne contrairement à l'excitation impulsionnelle qui envoie les photons par paquets comme dans les études menées sur les temps de déclin de luminescence dans la section 5.2.2. De plus, la détermination des temps de déclin de luminescence d'une entité par les courbes de coïncidence nécessite une probabilité au carré, c'est-à-dire qu'il faut deux photons successifs provenant d'une désexcitation X^- par exemple pour pouvoir mesurer un temps en coïncidence. En prenant en compte cette considération et au vu du pourcentage de photon engagé dans chaque transition (section 5.2.2), nous considérons que la contribution de X^- (et d'autant plus celle de X^+ et XX) est négligeable dans les temps de déclin mesurés avec les histogrammes de coïncidence.

Grâce au programme que nous avons développé, comme nous l'avons vu dans le section 5.2.2 et section 5.2.3, nous pouvons mesurer le temps de déclin de l'histogramme de coïncidence. Ce temps de déclin d'après les hypothèses que nous avons posées va dépendre du temps de déclin de l'exciton neutre et du taux de repompage. Nous avons d'abord étudié les mesures effectuées sur les boites quantiques avec les ligands organiques et inorganiques sur un même échantillon (graphe a) et b) figure 7.24), or comme on peut le voir le temps de déclin mesuré est similaire à ceux déterminés pour le temps de déclin de luminescence des BQs section 5.2.2. On considère donc le taux de repompage négligeable et on assimile les temps de déclin de l'histogramme à celui de l'exciton neutre. A partir de ces données, on peut donc remonter au temps de déclin de luminescence de l'objet unique avec son incertitude. Cela nous a permis d'avoir un ensemble de données comparatives sur les propriétés des boites quantiques avec et sans la matrice de pérovskite.

Le même type de mesure a été faite sur un panel d'échantillons de BQs dans la pérovskite (graphe c) figure 7.24). Afin de montrer de manière probante si les variations des temps mesurés sont significatives nous avons utilisé un critère statistique : le test-t de Welch qui est une variante du test de Student mais pour deux groupes indépendants avec des variances différentes, comme c'est notre cas ici. Nous donnerons dans cette partie les équations principales employées mais pour plus de détails sur les concepts statistiques et les calculs le lecteur intéressé peut trouver toutes ces informations dans [220]. On calcule d'abord le coefficient t et le nombre de degrés de liberté du système (d_{lib}) :

$$t = \frac{m_A - m_B}{\sqrt{\frac{S_A^2}{n_A} + \frac{S_B^2}{n_B}}} \qquad \text{et} \qquad d_{\text{lib}} = \frac{(\frac{S_A^2}{n_A} + \frac{S_B^2}{n_B})^2}{\frac{S_A^4}{n_A^2(n_A-1)} + \frac{S_B^4}{n_B^2(n_B-1)}} \tag{7.2}$$



d)

	Nombre de mesures	Moyenne des temps de déclin de luminescence (ns)	Déviation standard (ns)
BQs-OA	14	39	14
BQs-Br	6	29	12
BQs-pérovskite	47	12	4

Figure 7.24 – a) Courbe de coïncidence typique d'une BQ-OA, b) courbe de coïncidence typique d'une BQ-Br, c) courbe de coïncidence typique d'une BQ dans une matrice de pérovskite et d) tableau récapitulant les temps de déclin caractéristique de la courbe anti-corrélation (antibunching).

avec A et B les deux groupes comparés, n_x le nombre de mesures, S_{X} les écarts types aux moyennes m_{X}. On peut par la suite calculer, avec ces deux coefficients et le pack "statistique" sous Octave, le coefficient p. Si ce coefficient est inférieur à 0.05, alors on observe une différence significative entre ces deux groupes de mesure. Nous avons donc dans un premier temps pratiqué ce test sur les différents échantillons de BQs dans la pérovskite. On note que la différence entre tous ces temps mesurés n'est pas significative. Peu importe l'échantillon, les BQs encapsulées dans la pérovskite ont un temps de déclin de luminescence autour de 12 ns. Nous avons donc regroupé toutes les mesures afin d'avoir une statistique globale importante. Nous avons reporté la valeur moyenne et son incertitude dans la tableau comparatif d) de la figure 7.24. Nous avons par la suite comparé les valeurs trouvées selon l'environnement de la boite quantique.

Nous avons tout d'abord comparé les temps trouvés pour les BQs selon leur type de ligands. Ces temps sont les mêmes, une trentaine de nanosecondes, avec une différence qui n'est pas significative ($p = 0.13$). La statistique pour les nanocristaux avec les ligands organiques étant plus importante, nous avons donc utilisé ces données pour les comparer aux nanocristaux avec une matrice de pérovskite. On note que la différence entre les temps de déclin de luminescence entre les nanocristaux en matrice et les nanocristaux libres est importante et significative (p=0.000006). En effet, on passe d'un temps de 39±14 ns pour les nanocristaux "libres" à un temps de 12±4ns pour les nanocristaux en matrice. Cette différence peut s'expliquer par un changement d'indice du milieu. En effet, ce type d'émetteur va être sensible à l'environnement diélectrique de son milieu, le temps vie de l'état excité va donc dépendre de l'indice effectif du milieu environnant. Différents modèles permettent de relier le taux de dépopulation radiative

γ_r à l'indice de réfraction effectif du milieu $\bar{n}$ [214] :

$$\gamma_r(\bar{n}) = \begin{cases} \left(\frac{\bar{n}^2+2}{3}\right)^2 \bar{n}\,\gamma_{rv} & \text{pour le modèle de la cavité virtuelle} \\ \left(\frac{3\bar{n}^2}{2\bar{n}^2+1}\right)^2 \bar{n}\,\gamma_{rv} & \text{pour le modèle de la cavité vide} \\ \frac{\bar{n}^2+2}{3}\,\gamma_{rv} & \text{pour le modèle totalement microscopique} \end{cases} , \tag{7.3}$$

avec $\gamma_{rv} = \gamma_r(\bar{n} = 1)$ le taux de déclin radiatif dans le vide.

Le travail réalisé par Aubret et al. [227] met en évidence que le modèle permettant au mieux décrire l'effet de l'indice du milieu sur le temps de déclin de luminescence des BQs (CdSe/ZnS) est celui de la cavité virtuelle (CV). De plus, on accepte l'hypothèse faite que le taux de relaxation non-radiative γ_{nr} ne va pas être affecté par le changement d'indice du milieu environnant. Cette hypothèse reste valable dans notre cas, si nous n'avons pas ouvert de nombreux canaux non-radiatifs lors des différentes étapes d'encapsulation. Or, nous mesurons pour une BQ unique en matrice de pérovskite une émission de saturation à environ 500 kHZ, ce qui montre que nous avons pas modifié drastiquement nos BQs.

Comme pour l'étude que l'on vient d'évoquer, l'indice effectif du milieu va être calculé en suivant l'approche du milieu effectif de Bruggeman, aussi appelé l'approximation du milieu effectif (AME). Le modèle AME traite chaque phase constitutive d'un milieu mixte de manière égale comme une inclusion dans le milieu effectif lui-même [235]. Nous appliquons donc cette approche pour des BQs déposées sur un substrat. Aubret et al. définissent la BQ comme un dipôle centré sur son cœur avec une sphère d'interaction avec son milieu de rayon $R = 50$ nm. Cette sphère est composée d'un milieu comprenant de l'air et du substrat. La partie substrat est caractérisée par une calotte sphérique. On définit donc la fraction volumique du substrat dans la sphère d'intégration f_s en divisant le volume de la calotte sphérique $V_s = \pi h_s^2 \left(R - h_s/3\right)$ par le volume de la sphère d'intéraction $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. La hauteur h_s de la calotte sphérique est égale à $h_s = R - d$, avec d la distance entre le centre du dipôle d'émission et la surface du substrat. Ici, d est égale à 7.5 nm, le rayon de la BQ. L'indice effectif du milieu $\bar{n}$ est la solution réelle et positive [236] de l'équation suivante :

$$f_s \cdot \frac{n_s^2 - \bar{n}^2}{n_s^2 + 2\bar{n}^2} + \left(1 - f_s\right) \cdot \frac{n_{air}^2 - \bar{n}^2}{n_{air}^2 + 2\bar{n}^2} = 0 \quad , \tag{7.4}$$

avec n_s et n_{air} les indices respectifs du substrat et de l'air.

Dans le cas des BQs déposées sur les lames de BK7, $n_s = n_{BK7} = 1.473$, on calcule une fraction volumique de $f_{BK7} = 0.388$, d'où un indice effectif $\bar{n} = 1.176$. Nous pouvons à partir de là estimer γ_{rv} pour les BQs avec les ligands organiques et inorganiques. Pour cela, on prend en compte le rendement quantique de chacune (Φ) en solution. La densité d'excitation pour les mesures de rendement quantique au FS5 est environ huit ordres de grandeur inférieure aux densités d'excitation accessibles au microscope confocal. On pose comme hypothèse que dans ces conditions la probabilité de créer des entités multi-chargées est négligeable et que la contribution des états OFF dans la mesure du rendement l'est également. La mesure du rendement quantique en solution est donc une bonne approximation du rendement quantique de l'état ON ou tout du moins défini une borne inférieure valable. On calcule donc γ_r et γ_{nr}

grâce au temps de déclin τ mesuré expérimentalement ($\gamma_r = \frac{\Phi}{\tau}$). Les résultats sont présentés dans le tableau 7.25 ci-dessous.

Type de ligands	Rendement quantique (%)	Temps déclin expérimentale (ns)	γ_r (ns^{-1})	γ_{nr} (ns^{-1})
BQs-OA	70	39	0.018	0.0077
BQs-Br	54	29	0.019	0.016

Figure 7.25 – Résultats obtenus pour les taux de recombinaison radiatifs et non-radiatifs à partir des données expérimentales pour les deux types de ligands.

En utilisant le modèle CV, on peut remonter jusqu'au taux de déclin radiatif dans le vide de chaque BQ selon le type de ligands. On trouve respectivement $0.012\,ns^{-1}$ pour les BQs-OA et $0.013\,ns^{-1}$ pour les BQs-Br. On s'intéresse maintenant aux BQs au sein de la matrice de pérovskite. On peux distinguer deux cas : les BQs sont en surface de la matrice ou les BQs sont bien encapsulées à l'intérieur de la matrice. Dans ces deux cas, l'indice effectif vu par les BQs est différent. Dans le cas 1 schématisé 7.26, le milieu se divise en une calotte sphérique de pérovskite et de l'air. Alors que pour le cas 2, l'indice effectif est celui de la pérovskite.

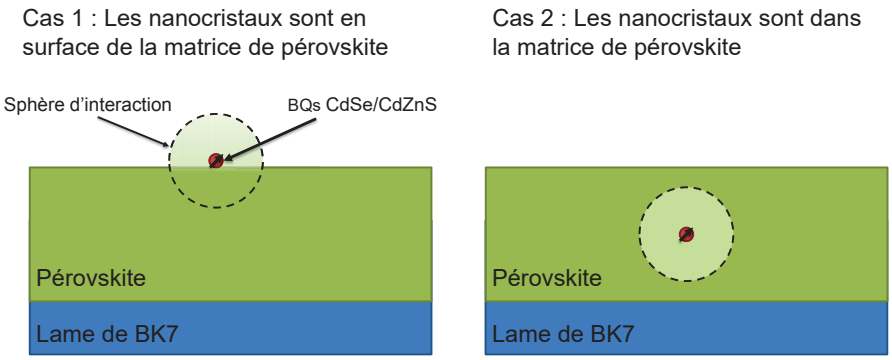


Figure 7.26 – Schéma représentant les différents cas traités pour la position des BQs au sein de la matrice de pérovskite.

Comme nous l'avons vu, l'indice effectif de la pérovskite n'est pas encore bien défini dans la littérature. Nous allons donc distinguer plusieurs cas : les cas extrêmes avec l'indice minimal trouvé dans la littérature pour la pérovskite (1.9) et l'indice maximal (2.5). Nous avons également réalisés les calculs avec l'indice du milieu expérimental calculé sur notre film (2.2) dans section 6.7 grâce à la figure 6.15. Le tableau 7.27 suivant retrace les temps de déclin théoriques estimés grâce à l'équation 7.3 pour le modèle de la cavité virtuelle selon la position des BQs-Br dans le film.

	$n_{\text{eff,min}}$	$n_{\text{eff,max}}$	$n_{\text{eff,exp}}$	$\gamma_{\text{r,min}}$ (ns^{-1})	$\gamma_{\text{r,max}}$ (ns^{-1})	$\gamma_{\text{r,exp}}$ (ns^{-1})	τ_{min} (ns)	τ_{max} (ns)	τ_{exp} (ns)
Cas 1	1.3	1.5	1.4	0.026	0.039	0.032	24	18	21
Cas 2	1.9	2.5	2.2	0.083	0.24	0.14	10	4	6

Figure 7.27 – Résultats obtenus pour les taux de recombinaison radiatif et les temps de déclin pour les deux cas envisagés figure 7.26 selon l'indice de la pérovskite considéré.

Lorsque l'on compare les résultats expérimentaux et les résultats théoriques, on voit que le cas 2 où les BQs sont encapsulées dans la pérovskite est le plus favorable. En effet, avec un indice de réfraction de pérovskite faible vers 1.9, on a un temps de déclin de luminescence théorique vers 10 ns, ce qui est dans l'intervalle de la mesure expérimentale (12±4 ns). C'est un premier argument qui nous permet d'affirmer que les nanocristaux sont bien encapsulés dans la matrice de pérovskite. La mise en matrice réduit le temps de déclin de luminescence des boites quantiques, vous verrez en revanche dans le chapitre suivant que la statistique de clignotement va dépendre de l'échantillon BQs dans le pérovskite considéré.

7.3.4.3 Indice d'un couplage entre les deux composites

D'autre part, nous avons pu mettre en évidence des indices de couplage entre des BQs et leur matrice grâce à plusieurs techniques. Nous avons mesuré des spectres d'excitation avec une hausse importante du signal à partir de la longueur d'onde d'absorption de la pérovskite (520 nm) comme le rappel le graphe a) figure 7.28.

On explique cette observation comme étant le résultat du transfert des charges crées dans la pérovskite (lors de la photo-excitation) vers les BQs. Nous avons également réalisé des mesures d'ensemble des temps de vie de luminescence de la pérovskite pour un échantillon de pérovskite pur et pour un échantillon de pérovskite contenant des BQs et présentant une PLE similaire à la courbe noir du graphe a) figure 7.28. Les résultats de cette étude sont transcrits sur le graphe b) figure 7.28. Ce graphe est composé de quatre courbes. Les courbes violettes et oranges ont été faites sur un même échantillon de pérovskite pur, elles sont les temps de déclin maximums et minimums que nous avons enregistré. De l'autre les courbes bleues et vertes définissent la même chose pour les mesures faites sur un échantillon de pérovskite contenant 0.4 % de BQs. On note clairement une diminution du temps de vie de recombinaison de la pérovskite en présence des nanocristaux. Sargent et al. [18] explique cette diminution du temps vie dans ces structures composées de nanocristaux de PbS et d'une matrice de $MAPbI_3$ par un transfert de charges de la pérovskite vers les BQs.

Lors de notre étude, nous avons également réalisé une cartographie en temps de vie (FLIM) de deux échantillons : un présentant des BQs agrégées en matrice de pérovskite et l'autre avec des BQs bien dispersées. Ces scans sont réalisés sur des surfaces de 50x50 μm^2 avec un laser impulsionnel à 405 nm à 2 MHz. Les cartographies obtenues sont présentées figure 7.29. Avant de pouvoir discuter des résultats, il nous faut présenter l'échelle que nous avons adoptée. On présente les temps de déclin en deux couleurs choisies pour rendre le contraste maximum avec en bleu les temps rapides et en rouge les temps longs. Les bornes pour chaque image sont précisées dans la légende figure 7.29. Les images sont également modulées en intensité avec une

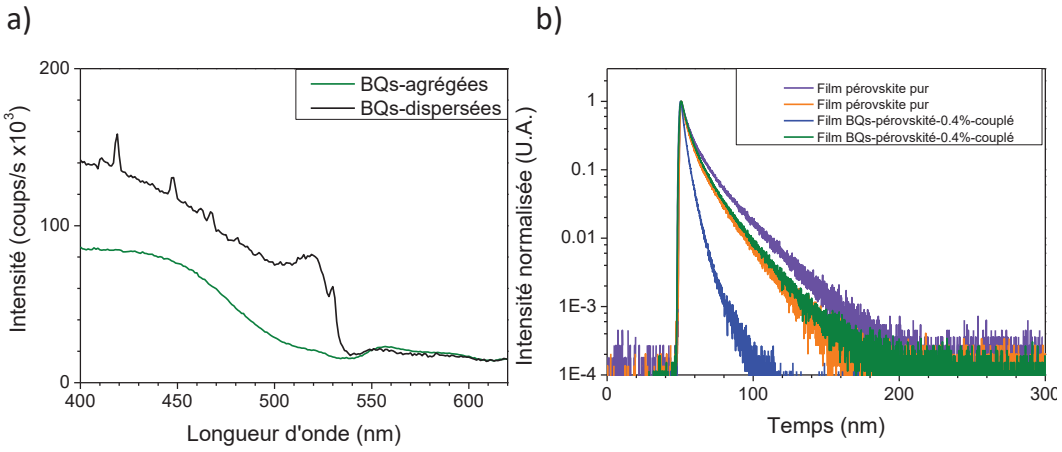


Figure 7.28 – a) Spectre de PLE fait au FS5 sur deux échantillons de BQs dans la pérovskite. b) Graphe présentant les temps de déclin maximum et minimum de luminescence de la pérovskite pour un film de pérovskite pur (violet et orange) et pour un film de pérovskite contenant 0.4 % de BQs dispersée (bleu et vert).

intensité en échelle log normalisée au maximum de l'intensité. Nous avons donc une échelle en saturation de couleur. Les zones blanches ("dé-saturée") signifient qu'il y a peu de coups dans cette région ou que les coups sont insuffisants pour avoir un temps de déclin exploitable. Plus les couleurs sont saturées, plus le nombre de coups est important dans cette zone.

A partir de là, nous pouvons déjà distinguer deux comportements. Pour l'échantillon où les BQs sont bien dispersées, le temps de déclin de la pérovskite est homogène ainsi que son intensité de signal. En revanche, pour l'échantillon où les BQs sont agrégées, on voit une "structuration" de la pérovskite en temps de déclin qui suit la localisation des BQs (image b) figure 7.29). En effet, on voit une corrélation entre l'emplacement des BQs et une modification du temps de déclin et de l'intensité de luminescence de la pérovskite (image c) figure 7.29). La pérovskite présente un temps court (10 ns) dans les zones périphériques aux agrégats de BQs, symbolisées par les zones bleues dans les images b) et c) figure 7.29. A l'inverse, on mesure un temps long (20 ns) avec une hausse du signal pour la pérovskite au niveau des agrégats (zones rouges). Nous avançons deux hypothèses : les zones bleues avec les temps courts montreraient un transfert de charges de la pérovskite vers les BQs qui diminuerait le temps de déclin de la pérovskite. Cet échange ne se ferait que sur les BQs à la périphérie de l'agrégat. Ces BQs sont plus en contact avec la pérovskite que les BQs centrales. Cette hypothèse serait appuyée par le fait que si l'on regarde les images a) et b) figure 7.29, on voit que les petits agrégats de BQs se traduisent dans l'image pour les temps de déclin de la pérovskite par des zones bleues. On voit également une hausse du signal de pérovskite lors de la présence des BQs. Si l'on considère que les BQs sont des sites de nucléation pour la pérovskite, cette augmentation de signal expliquerait une meilleure cristallinité induite par les BQs. Cette

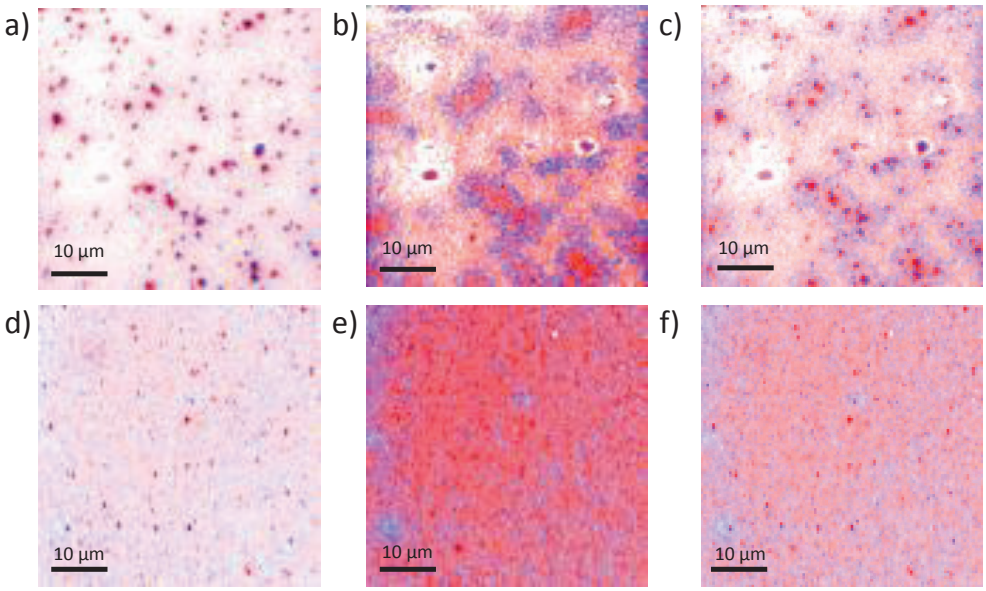


Figure 7.29 – En haut, images d'un échantillon de BQs dans la pérovskite avec des BQs agrégées, réalisées avec une excitation pulsé à 405 nm, un taux répétition de 2 MHz et les filtres suivants devant la détection : a) FB655-40 avec un échelle de temps de >25 ns (bleu) à <35 ns (rouge), b) F520-14 avec une échelle de temps de >10 ns (bleu) à <20 ns (rouge) et c) superposition des images a) et b). En bas, images d'un échantillon de BQs dans la pérovskite avec des BQs dispersée de manière homogène, réalisées avec une excitation pulsé à 405 nm, un taux répétition de 2 MHz et les filtres suivants devant la détection : d) FB655-40 avec une échelle de temps de >20 ns (bleu) à <25 ns (rouge), e) F520-14 >20 ns (bleu) à <25 ns (rouge) et f) superposition des images d) et e).

étude nous montre clairement un couplage entre la pérovskite et les BQs, pour l'instant nous n'avons pas une observation quantitative du phénomène de couplage. Cependant, cet outil offre de belles perspectives pour étudier les interactions entre les BQs et la pérovskite. D'autres mesures permettraient également de valider notre hypothèse de transfert de charges entre le pérovskite et les BQs. Notamment nous souhaiterions réaliser une mesure de la longueur de diffusion des charges dans la pérovskite pour un film pur de pérovskite et un film contenant des BQs. Par cette mesure, si l'on observe une diminution de la longueur de diffusion des charges en présence de BQs, cela s'expliquerait par un piégeage des charges de la pérovskite dans les BQs.

L'ensemble de ces mesures mettent en avant une encapsulation efficace des BQs dans la matrice de pérovskite grâce à l'approche monolithique. Nous allons dans le chapitre suivant regarder les différents couplages observés selon les différentes approches afin d'établir un modèle permettant d'expliquer ces comportement divers.

7.4 Couplage entre la pérovskite et les BQs

Nous avons observé différents comportements sur les spectres de PLE selon le degré d'encapsulation et de la dispersion des BQs dans la pérovskite. Nous avons attribué ces différentes observations à un couplage entre les BQs et la pérovskite, et plus spécifiquement à un transfert de charges entre ces deux composés. Nous nous intéressons dans cette partie à expliquer les différents mécanismes potentiellement mis en jeu dans le but notamment de comprendre la chute de signal observé sur certaines PLE à une excitation de 520 nm. Tout d'abord, nous avons noté différents comportements sur les spectres de PLE lors de la création des premiers échantillons par l'approche par précipitation et par multi-couches. Nous souhaitons, à partir de ces deux premières méthodes, discuter de l'interaction entre les BQs et la pérovskite sur ces structures, afin de pouvoir établir un modèle qui nous permettra par la suite de discuter des résultats obtenus pour l'approche monolithique. Pour rappel, nous observons ces deux comportements : une chute de signal à partir d'environ 520 nm ou une augmentation du signal à cette même longueur d'onde illustrés par les courbes bleue et rouge de la figure 7.30. La légère augmentation de signal a été observé dans l'échantillon créé par précipitation qui donne des agrégats de BQs, dont certains sont entourés par de la pérovskite, comme schématisé sur figure 7.30. En première approximation, nous attribuons cette augmentation à un couplage entre les BQs et la pérovskite. En revanche, pour l'échantillon fabriqué par l'approche multi-couches, on observe une chute de signal. Cet échantillon a été obtenu en déposant des BQs sur une couche de pérovskite. Les BQs sont donc soit restées en surface sur les nanocristaux cubiques d'une centaine de nanomètres, soit elles se sont infiltrées pour se retrouver coincées entre ces nanocristaux, comme l'illustrent les schémas présentés figure 7.30.

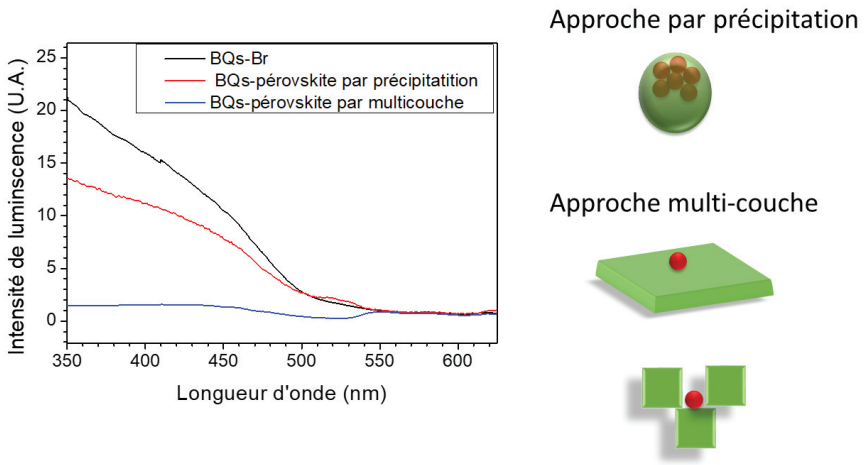


Figure 7.30 – Cette figure est constituée d'un graphe montrant les spectres de PLE obtenus pour des BQs seules (noir), pour un échantillon BQs avec de la pérovskite obtenu par l'approche par précipitation (rouge) et pour un échantillon BQs avec de la pérovskite obtenu par l'approche dite multi-couches (rouge) mais également des schémas permettant d'illustrer les composites obtenus pour chacune de ces approches.

L'une des premières explication que nous avons envisagé pour interpréter cette chute de

signal est une absorption importante de la pérovskite qui diminuerait l'intensité d'excitation qui arrive aux BQs. Cependant, comme nous l'avons vu dans la section 7.2.2, cette hypothèse n'explique que partiellement nos observations mais surtout elle ne résout pas l'importante chute de signal observé à 520 nm. Nous nous sommes donc intéressés au mécanisme mis en jeu lors de l'excitation qui pourrait expliquer ces observations. Si l'on reprend l'alignement de bande de ce composite BQs avec une coque à gradient d'alliage au contact d'une pérovskite $MAPbBr_3$, on obtient le schéma théorique présenté pour le cas 2 et 3 sur la figure 7.31.

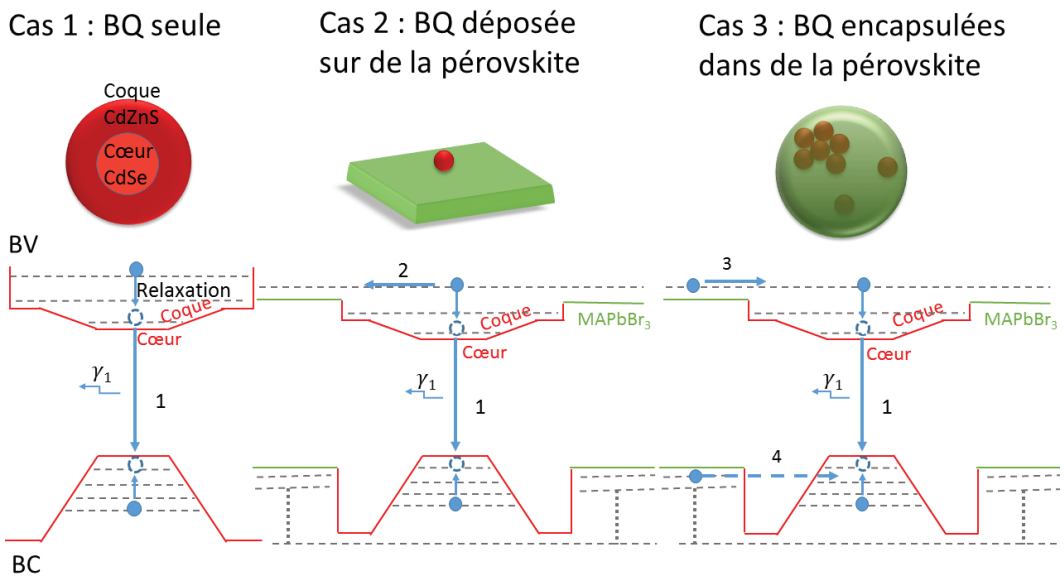


Figure 7.31 – Schéma de principe de l'alignement de bande du composite BQs en contact avec de la pérovskite de $MAPbBr_3$ montrant les mécanismes possiblement mis en jeu lors d'une excitation résonante avec la pérovskite à 520 nm.

Lorsque l'on va exciter les nanocristaux seuls à une longueur d'onde de 520 nm, les porteurs de charges vont relaxer et aller se recombiner radiativement en bord de bande donnant l'émission d'un photon γ_1. En reprenant les schémas des différents composites obtenus selon l'approche de synthèse utilisée figure 7.30, on voit que les caractéristiques principales qui changent sont : la surface de contact BQs-pérovskite et la qualité de l'encapsulation des BQs dans la pérovskite. Nous avons donc différencié deux cas : les BQs sont juste en surface de la pérovskite ou les BQs sont entourées de pérovskites. Si la zone de contact avec la pérovskite est réduite, la matrice ressent peu l'influence de la BQ (cas 2 figure 7.31). A l'inverse une BQ isolée sur un film de pérovskite va être sensible à la présence de la matrice. Au vu de l'alignement de bande notamment au niveau de la bande de conduction, nous envisageons donc deux comportements possibles pour l'électron. Ces deux comportements sont schématisés pour la cas 2 de la figure 7.31 par la voie 1 et 2. Pour la voie 1, l'électron va relaxer à l'intérieur de la BQs pour aller se recombiner. L'autre voie envisagée est la voie 2 où l'électron sera transféré à la matrice. Les charges vont donc avoir tendance à être captées par la matrice d'où la chute de signal observé dans les spectres de PLE.

En revanche, si la surface de contact est plus importante donc avec une encapsulation efficace, (cas 3 de la figure 7.31) la matrice devient sensible à la présence des nanocristaux. Comme des impuretés dans une matrice cristalline, les charges de la pérovskite vont être captées par les BQs. De plus, le transfert de charges par effet tunnel augmente avec la zone de contact. Deux voies de transfert de la pérovskite vers les BQs s'ouvrent d'où une augmentation de signal dans les spectres de PLE.

Les observations faites avec ces deux procédés de fabrication expliquent également les propriétés observées et décrites dans le paragraphe précèdent pour l'approche dite monolithique. En effet, selon le taux d'agrégation, les BQs sont plus au moins couplées à leur matrice. Les échantillons fortement agrégés présentent une chute de signal dans le spectre de PLE alors qu'à l'inverse l'échantillon présentant une dispersion de BQs bien homogène dans la matrice montre la plus haute hausse de signal dans le spectre de PLE que nous avons observé. Nous avons également observé des spectres de PLE mixtes assez similaires aux spectres obtenus par l'approche par précipitation.

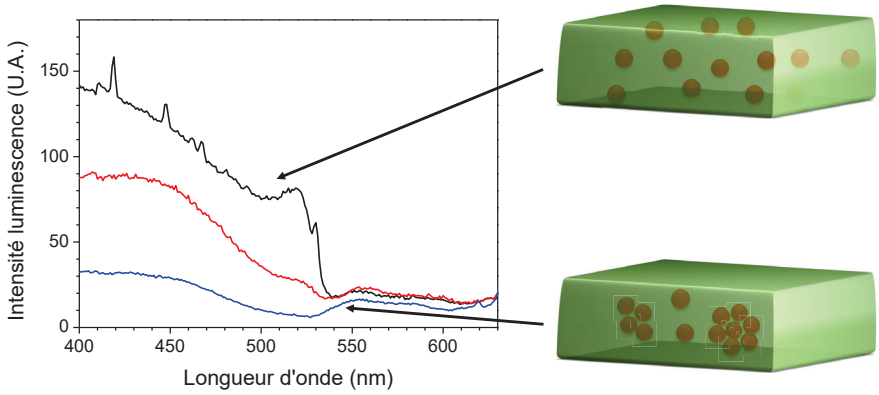


Figure 7.32 – Cette figure est constituée d'un graphe montrant les spectres de PLE obtenus pour les échantillons créés par l'approche monolithique selon l'état d'agrégation des BQs : bien dispersés (noir) et agrégées (rouge et bleu) mais également de schémas permettant d'illustrer les composites obtenus pour chacune de ces situations.

Nous en concluons qu'il y a un couplage plus au moins efficace selon le taux d'agrégation. Cette observation va dans le sens des conclusions faites précédemment. Plus les BQs sont en contact avec la pérovskite et sont bien intégrées à cette matrice, plus les transferts de la pérovskite vers les BQs sont efficaces. Les BQs deviennent des puits dans la matrice qui captent les charges créées dans celle-ci. Lorsque les BQs sont bien incluses dans la matrice, les voies de transfert 4 et 5 deviennent majoritaires, d'où l'augmentation de l'émission des BQs.

En conclusion, pour notre dispositif de contrôle du clignotement, il était important d'encapsuler efficacement les BQs dans leur matrice. En effet, si l'on veut transférer efficacement les charges en excès de la BQ à la matrice, un couplage entre ces matériaux est nécessaire. Pour cela, nous avons développé des nanocristaux stables en solution sans ligands organiques à leur surface. D'autre part, nous avons mis au point un procédé de dépôt permettant d'obtenir des films homogènes et denses de pérovskite, ce qui augmente les chances d'avoir une incorporation efficace des BQs. De plus, nous avons testé plusieurs méthodes d'incorporation. L'approche par précipitation et par multi-couches ne donne pas une encapsulation efficace de nos BQs dans la pérovskite. En revanche, ces expériences nous ont permis de mieux comprendre les propriétés de notre composite et ont mis en évidence une interaction entre les deux composants : BQs et pérovskite. L'approche dite monolithique présente quant à elle une encapsulation efficace des nanocristaux dans la pérovskite. En effet, plusieurs arguments nous permettent de valider cette hypothèse, notamment une stabilité accrue des BQs dans la matrice, un temps de déclin de luminescence réduit mais aussi la mise en évidence d'un couplage entre ces deux matériaux. Cependant, nous observons une diversité morphologique pour nos matrices de pérovskite, qu'il sera nécessaire de comprendre et maitriser pour obtenir toujours le même composite d'étude. Toutefois, c'est cette méthode de conception que nous retiendrons pour créer notre dispositif de contrôle et mener nos études sur les statistiques de clignotement.

Il est également intéressant de noter que l'on peut contrôler la quantité de BQs introduite dans la matrice. En améliorant la dispersion des BQs à haute concentration, en jouant sur la composition de la matrice ou bien en appliquant un champs électrique, on pourrait maximiser la couplage entre les BQs et leur matrice. Ce type de dispositif serait intéressant pour des applications type concentrateurs solaires. En effet, cette technique nécessite une absorption dans une grande gamme de longueur et une émission la plus décalée possible. Ici la matrice de pérovskite serait le matériau absorbant et les BQs les émetteurs. Si le couplage est efficace, on aurait un décalage de 100 nm entre l'absorption et l'émission, ce qui limiterait les effets de réabsorption et permettrait d'atteindre de meilleurs rendements pour ce type d'application.

Nous avons, à cette étape, le composite nécessaire avec des BQs uniques encapsulées dans une matrice de pérovskite pour créer notre dispositif de contrôle du clignotement. Nous allons dans un premier temps analyser le clignotement des BQs uniques au sein de cette matrice de pérovskite.

Chapitre 8

Étude du clignotement des BQs dans une matrice de pérovskite : premier pas vers un dispositif de contrôle du clignotement

Après avoir trouvé les synthèses nous permettant d'obtenir les nanocristaux et la matrice de pérovskite avec les propriétés souhaitées, nous avons développé avec succès une méthode d'encapsulation de ces nanocristaux dans la matrice. La méthode retenue et celle dite monolithique avec une étape d'injection d'un contre-solvant. Vous trouverez tous les détails sur le protocole de cette méthode dans la section 7.3.1. L'incorporation des BQs dans la matrice avec ce processus se fait sans dégradation notable de leur propriétés optiques d'ensemble. De plus, plusieurs indices nous orientent vers la création d'une relation hétéro-épitaxie entre ces structures donnant lieu à un couplage entre ces deux composites. Nous avons donc regroupé toutes les conditions favorables à la création de notre dispositif de contrôle du clignotement. Dans cette partie, nous exposerons les résultats obtenus sur l'étude du clignotement des BQs au sein de la matrice de pérovskite, obtenue par l'approche monolithique avec injection de chlorobenzène, en la comparant aux résultats obtenus sur ces mêmes nanocristaux en dehors de la matrice. Nous allons également vous montrer les premiers tests réalisés dans le but de concevoir l'ensemble du dispositif de contrôle du clignotement, notamment les électrodes et les contacts électriques nécessaires à l'application d'un champs électrique.

8.1 Étude du clignotement

8.1.1 Les BQs avec les ligands organiques

8.1.1.1 Préparation des échantillons

Dans le but d'étudier la statistique de clignotement des boites quantiques avec des ligands organiques, nous déposons ces nanocristaux sur une lame de verre (lame à base de verre borosilicaté, 24x24 mm, épaisseur n°1, Menzel Gläser). Pour cela, il nous faut dans un premier temps trouver la dilution et les paramètres de "spin-coating" pour obtenir un dépôt de BQs uniques dispersées de manière homogène sur le substrat. La dilution doit être assez importante pour que les BQs soient dispersées et séparées d'une distance assez importante pour être identifiables et étudiables de manière individuelle. Pour cela, on dilue par un facteur cinquante milles la solution initiale de BQs-OA à 6 µM. 200 µL de cette solution sont déposés par enduction centrifuge à 4000 tours par minutes pendant 60 secondes. On place ensuite l'échantillon dans le microscope confocal avec son objectif à huile (une goutte d'huile est déposée sur la face sans BQs avant l'installation). Nous enregistrons ensuite l'intensité de luminescence en fonction du temps de ces nanocristaux uniques grâce au microscope confocal.

8.1.1.2 Étude de la statistique de clignotement

Les boites quantiques sont soumises à une excitation centrée sur 560 nm filtrée spectralement grâce à un filtre passe-bande avec une largeur spectrale de 10 nm centré à 560 nm (Thorlabs, FB560-10). Dans le but d'étudier le comportement de luminescence ainsi que d'établir une statistique sur les temps ON et OFF pour les BQs avant et après encapsulation dans la pérovskite, il nous faut une longueur d'onde d'excitation utilisable dans chaque cas envisagé. Nous avons donc choisi 560 nm car cette longueur d'onde nous permet à la fois d'étudier les BQs avec les différents types de ligands mais aussi d'exciter les BQs dans la pérovskite sans que la matrice interfère. En effet, à cette longueur d'onde, la matrice n'absorbe pas ou peu donc elle ne va pas émettre une quantité importante de photons parasites. Nous allons pouvoir exciter sélectivement les BQs et donc les étudier à l'intérieur de notre matrice. De plus, afin de pouvoir réaliser des études comparatives, nous avons également réalisé toutes les mesures à une même intensité de 1 kW/cm^2, et suivi toujours la même procédure de prise de mesure et de traitement des données enregistrées. En ce qui concerne la prise de mesure, après avoir positionné l'échantillon, réglé la puissance d'excitation et vérifié le taux de couplage du microscope, nous réalisons une image de l'échantillon. Nous mesurons ensuite l'émission de tous les spots visibles sur l'image. Sur chaque spot, nous enregistrons la courbe de coïncidence correspondante grâce à un interféromètre Hanbury Brown-Twiss, afin de déterminer si l'on est en présence d'une BQ unique.

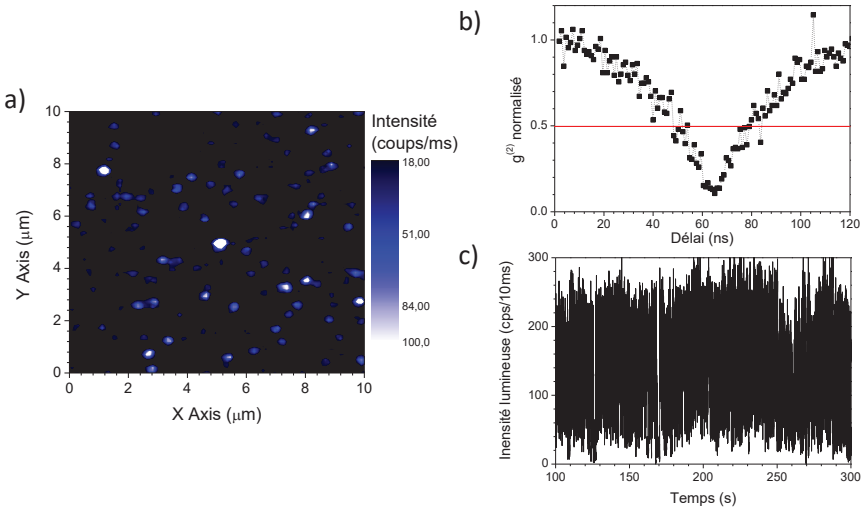


Figure 8.1 – a) Image en intensité réalisée au microscopie confocale d'un dépôt de BQs-OA 10x10 µm^2, avec deux filtres de détection passe-bande à 650 nm avec une largeur spectrale de 40 nm (Thorlabs, FBH650-40 et FB650-40). b) Courbe de coïncidence réalisée avec les filtres FBH650-40 et FB650-40 sur la photodiode 1 et un filtre passe-bande à 655 nm avec un largeur spectrale de 40 nm (Semrock, FF02-655/40-25, noté par la suite FB655-40) sur la photodiode 2 ; si le minimum du l'histogramme est inférieur à 0.5, on est en présence d'une BQ unique, symbolisé ici par une ligne rouge. c) Intensité lumineuse en fonction du temps de cette même BQ (avec devant la détection les filtres FBH650-40 et FB650-40).

A la suite de cette mesure, nous enregistrons l'intensité lumineuse en fonction du temps de cette BQ unique sur une durée de mesure de 300 secondes avec un bin temporel de 10 ms.

Sur les BQs avec les ligands organiques, nous obtenons les courbes caractéristiques présentées figure 8.1 avec en a) une image confocale montrant une dispersion typique de BQs, en b) un histogramme de coïncidence associé à une BQ unique et en c) une trace représentative des BQs-OA très stables. Lorsque les courbes de coïncidence présentent un minimum de signal inférieur à 0.5, cela signifie que l'on est présence d'un nanocristal unique, nous pouvons traiter les traces en intensité. Le programme permettant de traiter ces traces sera détaillé en annexe A.5. Nous donnerons ici les grandes étapes de la méthode utilisée. A partir de la trace enregistrée graphe a) figure 8.2, nous traçons l'histogramme en intensité correspondant comme illustré sur cette même figure par le graphe b). Si l'on considère que l'on est dans le cas simple d'un système à deux niveaux, on aura deux états possibles pour la BQ : l'état ON (émissif) et l'état OFF (non-émissif). Lors de cette étude, nous ne prenons pas en compte la présence possible d'un troisième état émissif. Or, comme nous l'avons noté dans la section 5.2.2, ces nanocristaux à coque épaisse à gradient d'alliage présentent une émission à trois niveaux. Nous attribuons principalement cette émission au trion chargé négativement, qui voit son rendement quantique augmenter à cause de la diminution du taux de recombinaison par effet Auger [15]. Cependant, nous souhaitons réaliser une étude comparative des propriétés d'émission des nanocristaux avec et sans matrice de pérovskite. Si l'on utilise les mêmes considérations pour les BQs dans le pérovskite, cette étude comparative reste donc tout à fait valable. Sur l'histogramme graphe b) figure 8.2, cette émission à deux niveaux se traduit par deux pics : l'un à faible intensité et l'autre à haute intensité. Notre programme va aller chercher le premier maximum local, qui correspondra donc au maximum du premier pic à basse intensité. Il trace ensuite la distribution poissonnienne qui décrit au mieux ce premier pic dans la distribution d'intensité. Il déduit ensuite le seuil permettant de discriminer l'état ON et l'état OFF sur la trace en intensité à un niveau de signification p=0.05 et il calcule la fraction de temps où la BQ est dans un état ON sur la durée du temps d'analyse.

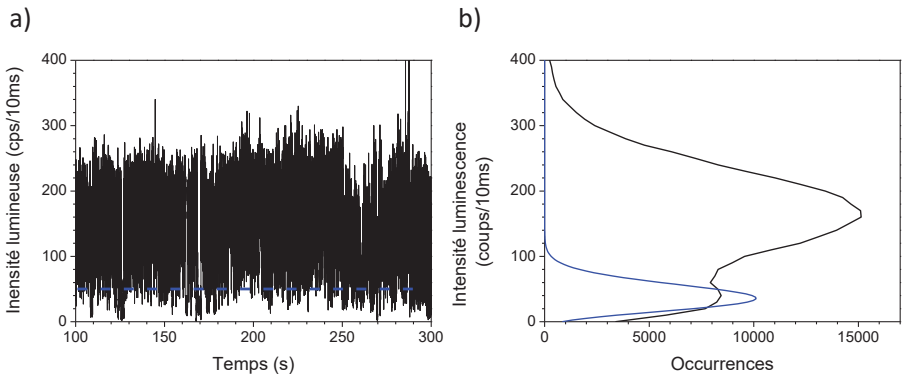


Figure 8.2 – a) Intensité lumineuse en fonction du temps d'une BQ-OA unique (filtre FBH650-40 et FB650-40 placés devant la détection du signal). La ligne en pointillé bleu indique le seuil qui permet de discriminer les états ON et OFF. b) La distribution en intensité associée avec la courbe d'ajustement poissonnienne de l'état OFF (bleu).

Lors de l'analyse des BQs, nous avons pu noter que certains nanocristaux n'émettaient plus avant la fin de la durée de mesure, notamment pour les BQs-Br dont les résultats vous sont présentés dans le paragraphe suivant. Or, ce mécanisme de photo-blanchiment ou "photo-bleaching" [73] ne met pas en cause les mêmes processus que le phénomène de clignotement. Dans un souci de décorréler ces deux phénomènes, nous réalisons l'étude explicitée précédemment sur la partie du signal où les BQs sont encore émissives. On notera également le temps de "survie" des nanocristaux sous excitation, cela nous donnera une information supplémentaire sur la stabilité des BQs étudiées.

	Nombre de BQs étudiées	Mesure moyenne	Déviation standard	Médiane
Fraction des temps ON	21	0.77	0.15	0.81
Temps d'émission des BQs (en s) sur 300 s	21	300	0	300

Figure 8.3 – Résultats obtenus sur le traitement des traces d'intensité de luminescence sur des BQs-OA sous excitation à 560 nm.

On voit grâce à ces mesures (figure 8.3) que les BQs avec les ligands organiques sont dans un état ON environ 80 % du temps et qu'elles émettent durant toute la durée de la mesure.

L'incorporation de ces nanocristaux dans la pérovskite nécessite de passer par une étape d'échange des ligands organiques par des ligands inorganiques. Nous avons donc réalisé la même étude sur les nanocristaux avec les ligands inorganiques avant passer aux nanocristaux dans la matrice de pérovskite.

8.1.2 Les BQs avec les ligands inorganiques

8.1.2.1 Préparation des échantillons

Afin d'obtenir un dépôt homogène de nanocristaux individuels, on dilue par cent la solution après l'échange présentant une concentration à 0.12 µM, que l'on étale à 4000 rpm sur une lame de verre propre.

8.1.2.2 Étude statistique de clignotement

Nous avons réalisé une étude statistique sur le clignotement de luminescence des BQs(Br) dans les mêmes conditions expérimentales que celles exposées dans la section 8.1.1 pour les BQs avec les ligands organiques. Nous avons dissocié les résultats obtenus selon le nombre de jours après le dépôt donc le nombre de jours où les nanocristaux sont restés en contact avec l'air, comme on peut le voir sur le tableau de la figure 8.4. En effet, la stabilité de l'émission des BQs semblait varier avec le temps. Nous avons décidé de mener des analyses séparées afin de voir si ces changements étaient significatifs. Nous souhaitions avoir une valeur statistique nous permettant de quantifier la différence entre ces diverses distributions et de voir si cette différence était significative. Dans notre cas, on a des déviations standards d'environ 20% sur la fraction des états ON mesurée (tableau figure 8.4), ce qui montre une variabilité importante du comportement des BQs dans un même échantillon. De plus, on observe des

résultats présentant dans certains cas des distributions asymétriques avec des cas extrêmes très éloigné du centre de la distribution. C'est pour cela que la valeur médiane est plus représentatif du comportement global de l'échantillon. Nous n'utiliserons donc pas ici le test-t de Welch comme dans la section 7.3.4.2 qui fait appelle à la valeur moyenne de la distribution. On appliquera plutôt le test de Kolmogorov-Smirnov qui permet directement de comparer des distributions entre elles en utilisant les distributions cumulatives. Grâce à ce test, on calcule la différence absolue entre deux fonctions de distributions cumulatives afin de déduire une valeur p de signification. Si p est inférieure à 0.05 les distributions sont significativement bien différentes. Vous retrouverez tous les détails sur ce test dans [220], nous avons quant à nous utilisé la routine du test de Kolmogorov-Smirnov (`kolmogorov-smirnov-test-2`) déjà implémentées sous octave.

	Nombre de jours après le dépôt	Nombre de BQs étudiées	Mesure moyenne	Déviation standard	Médiane
Fraction des temps ON	Jour 1	12	0.83	0.18	0.90
	Jour 2	24	0.65	0.24	0.65
	Jour 3	10	0.60	0.20	0.57
Temps d'émission (en s) des BQs sur 300 s	Jour 1	12	124	99	120
	Jour 2	24	283	59	300
	Jour 3	10	275	60	300

Figure 8.4 – Tableau présentant les résultats obtenus sur le traitement des traces d'intensité de luminescence des BQs-Br sous excitation continue à 560 nm selon le jour de mesure.

A partir de ce test statistique, nous nous sommes intéressé à évaluer si les résultats trouvés selon le nombre de jours de contact avec l'air étaient significativement différents. Les mesures réalisées le premier jour présentées dans la tableau de la figure 8.4 montrent que les BQs n'émettent plus après seulement 2 minutes. Sur ce même jour, les dernières mesures réalisées après environ 3 heures présentaient déjà une meilleur stabilité (les BQs émettaient sur toute la durée de la mesure 300 s). Les analyses effectuées les jours suivants vont dans la continuité avec des BQs qui émettent sur la quasi-totalité de la mesure (300s). Le temps de survie des BQs-Br changent donc de manière significatifs entre le premier jour de mesure et les autres (p=0.00005). Nous avions déjà noté dans la section 5.3.2 que les propriétés d'émission des BQs avec les ligands inorganiques évoluait avec le temps au contact de l'air. Nous avons dans cette partie attribué les différences observées à l'oxydation de surface des BQs ou à un effet de couplage entre elles. Nous pouvons encore émettre l'hypothèse ici que l'oxydation crée une couche oxydée qui améliore la stabilité des BQs sous éclairement. Cependant, cette oxydation semble avoir un deuxième effet. On constate que la fraction temporelle des états ON calculée diminue avec le temps. Nous avons donc calculé la valeur de p dans le but de voir si cette différence était significative. Entre le deuxième jour de mesure et le troisième ont à une valeur de p=0.8, donc la statistique de clignotement ne change pas de manière importante. En revanche, si l'on compare le premier jour de mesure aux autres jours, la valeur de p est de 0.01, nous avons donc bien une diminution significative de la fraction des états ON avec le temps. C'est durant les premières heures de contact avec l'air que la surface des BQs est modifiée.

L'oxydation rendrait donc les BQs plus résistantes au "photo-bleaching" mais serait aussi la source de création de défauts favorisant le clignotement.

8.1.3 Comparaison des statistiques de clignotement selon le type de ligands qui entourent les BQs

On note tout d'abord une différence dans le comportement de BQ avec le temps selon leurs ligands. Pour les BQs avec les ligands organiques, les mesures sont faites sur plusieurs jours, comme pour les BQs avec les ligands inorganiques. Cependant à la différence des BQs-Br, leur statistique de clignotement reste similaire quelque soit le jour de mesure. De plus, le temps de survie des BQs-OA reste le même, et est égale à la durée de la mesure (figure 8.5).

Tableau 1	Nombre de mesures	Médiane de la fraction en temps des états ON	Temps médian d'émission (en s) des BQs sur 300s
BQs-OA	24	0.81	300
BQs-Br (Jour 1)	12	0.90	120
BQs-Br (sans Jour 1)	36	0.63	300

Tableau 2	BQs-Br (Jour 1)	BQs-Br (sans Jour 1)
BQs-OA - Fraction ON	p = 0.1	p = 0.00005
BQs-OA - Temps de "survie"	p = 0.03	p = 0.8

Figure 8.5 – Le premier tableau rappelle les valeurs médianes obtenues de la fraction temporelle des états ON et du temps de "survie" des BQs selon le type de ligands. Le deuxième tableau expose la valeur du coefficient p calculée grâce au test de Kolmogorov-Smirnov selon le type de BQs permettant de voir si les statistiques de clignotement sont significativement différentes.

De plus, grâce à cette étude statistique, nous pouvons affirmer deux choses. Tout d'abord, si l'on compare sur le tableau 2 de la figure 8.5 la fraction temporelle des états ON des BQs-OA et des BQs-Br directement après l'échange (jour 1), on voit que la différence n'est pas significative (p=0.1). L'échange de ligands en lui même ne semble pas avoir une influence significative sur la statistique de clignotement des BQs. Cependant, cet échange rend nos BQs plus sensibles aux influences extérieures. En effet, au contact de l'air (H_2O et O_2), l'état de surface de nos nanocristaux va être modifié, ce qui se traduit par une diminution de la fraction des états ON et une augmentation du temps de luminescence sous éclairement. C'est pour cela que l'introduction des BQs au sein de la matrice de pérovskite se fait rapidement après l'échange. Nous allons par la suite comparer les propriétés des BQs au sein de la matrice avec les statistiques relevées pour les BQs-OA et pour les BQs-Br lors du premier jour de mesure.

8.1.4 Les BQs après incorporation

Dans le chapitre précédent, nous avons trouvé le protocole à adopter pour obtenir un hybride boite quantique dans une matrice de pérovskite (section 7.3.1). L'ensemble des résultats présentés dans cette partie ont été réalisés en suivant ce même protocole. Nous avons réalisé la même analyse statistique que pour les BQs-OA et les BQs-Br sur des échantillons différents de BQs dans la pérovskite. Les mesures sont aussi faites dans les mêmes conditions expérimentales. Nous vous présenterons dans un premier temps les résultats obtenus sur deux échantillons présentant la même morphologie que l'on nommera "échantillons typiques". On discutera par la suite de la diversité morphologique observée pour la matrice de pérovskite et son influence sur les statistiques de clignotement des BQs. En perspective, nous vous montrerons les résultats obtenus sur un échantillon ayant subi un recuit.

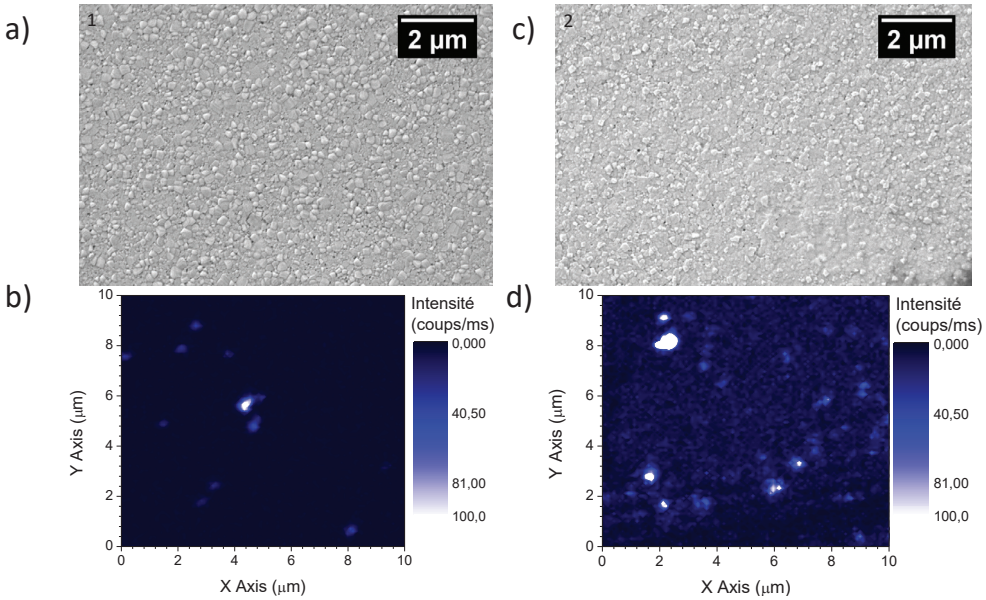
8.1.4.1 Protocole de création du système BQs dans la matrice de pérovskite

Pour rappel, nous avons effectué tout d'abord un échange de ligands sur les nanocristaux synthétisés, dont le protocole a été établi en la section 5.3.1, afin d'obtenir des BQs avec des ligands inorganiques. On introduit ensuite 50 µL de la solution de BQs-Br dans 50 µL d'une solution contenant les précurseurs de pérovskite à 1 M. On ajoute une quantité égale en volume de pérovskite et en volume de solution de BQs afin d'avoir toujours une concentration de pérovskite à 0.5 M. On dépose ensuite rapidement par enduction centrifuge cette solution sur une lame de verre propre à 5000 rpm puis on injecte à 5 secondes 1 mL de chlorobenzène. L'ensemble de la procédure de l'échange de ligands jusqu'à l'introduction dans la matrice et même la conservation des échantillons est faite en boite à gant.

8.1.4.2 Échantillons typiques

Nous vous présentons d'abord les résultats des deux premiers échantillons de la figure 8.6. Comme vous pouvez le voir sur les images MEB a) et c) en ce qui concerne la morphologie du film, on retrouve un dépôt très dense avec des structures d'une centaine de nanomètres imbriquées. En microscopie confocale (image b) et d) figure 8.6), avec les filtres adéquats permettant d'assurer la visualisation des BQs seulement, on voit que la densité de BQs est assez faible mais permet quand même l'étude de boite quantique unique. En effet, sur une même image, nous avons enregistré la courbe de coïncidence de chaque spot d'émission afin de confirmer la présence de BQs uniques. Par exemple, sur l'image b) de la figure 8.6, l'ensemble des spots avec des intensité autour de 20 coups/ms sont des BQs uniques. Les deux spots centraux avec un nombre de coups/ms supérieur à 40 sont de petits agrégats de nanocristaux, il y a donc bien formation d'agrégats dans ces films.

Lorsque l'on regarde les statistiques calculées à partir de ces échantillons et présentées dans le tableau e) de la figure 8.6, on voit que la fraction de temps médian des états ON est très importante : vers 95% pour les deux échantillons. En revanche, l'échantillon 1 présente une valeur moyenne plus basse et surtout une déviation standard plus importante. Si l'on compare directement grâce au test de de Kolmogorov-Smirnov les distributions des fractions ON obtenues pour les BQs dans la pérovskite avec les distributions pour les nanocristaux avec les ligands organiques et inorganiques illustrés dans le tableau figure 8.7, on note que la différence entre elle est significative, c'est-à-dire que $p < 0.05$ dans trois cas sur quatre. La fraction des



e)	Nombre de mesures	Médiane de la fraction en temps des états ON	Moyenne de la fraction en temps des états ON	Déviation standard de la fraction des états ON	Temps médian d'émission (en s) des BQs sur 300 s	Temps moyen d'émission (en s) des BQs sur 300 s	Déviation standard sur le temps d'émission (en s)
Ech.1	15	0.94	0,84	0.25	300	193	126
Ech.2	11	0.96	0,91	0.12	300	248	116

Figure 8.6 – a) Image MEB de l'échantillon 1 de BQs dans une matrice de pérovskite. b) Image en intensité fait par imagerie confocale de l'échantillon 1 avec les filtres FBH650-40 et FB655-40. c) Image MEB de l'échantillon 2 de BQs dans une matrice de pérovskite. d) Image en intensité réalisée en imagerie confocale de l'échantillon 2 avec les filtres FBH650-40 et FB655-40. e) Tableau donnant les valeurs médianes obtenues de la fraction temporelle des états ON et du temps d'émissions de BQs pour les deux échantillons présentant la même morphologie de matrice.

états ON est donc de manière générale supérieure pour les BQs en pérovskite (dans un cas elle est comparable). On en conclut que les BQs dans la pérovskite sont plus souvent dans un état ON donc elles clignotent moins. Cette encapsulation ne fait pas que conserver les propriétés de luminescence, elle les améliore. Si l'on regarde maintenant la résistance des BQs à l'éclairement (tableau figure 8.7), on voit que pour l'échantillon 2 son temps de survie est comparable aux BQs-OA (p=1) et significativement supérieur aux BQs-Br (p=0.02). L'encapsulation a donc amélioré la stabilité des BQs. En revanche, pour l'échantillon 1, il est difficile de conclure car la distribution des temps de survie n'ai pas significativement différent des temps mesurés pour les BQs-OA et les BQs-Br (p=0.1). Sur le tableau e) figure 8.6, on voit une différence d'environ 30 % entre la valeur médiane et la valeur moyenne et une déviation standard à la moyenne de 126 s. Cette échantillon présente donc une grande variabilité dans sa stabilité en temps.

	BQs-OA	BQs-Br (Jour 1)
Échantillon 1 - Fraction ON	p = 0.02	p = 0.4
Échantillon 1 - Temps d'émission	p = 0.1	p = 0.1
Échantillon 2 - Fraction ON	p = 0.01	p = 0.03
Échantillon 2 - Temps d'émission	p = 1	p = 0.02

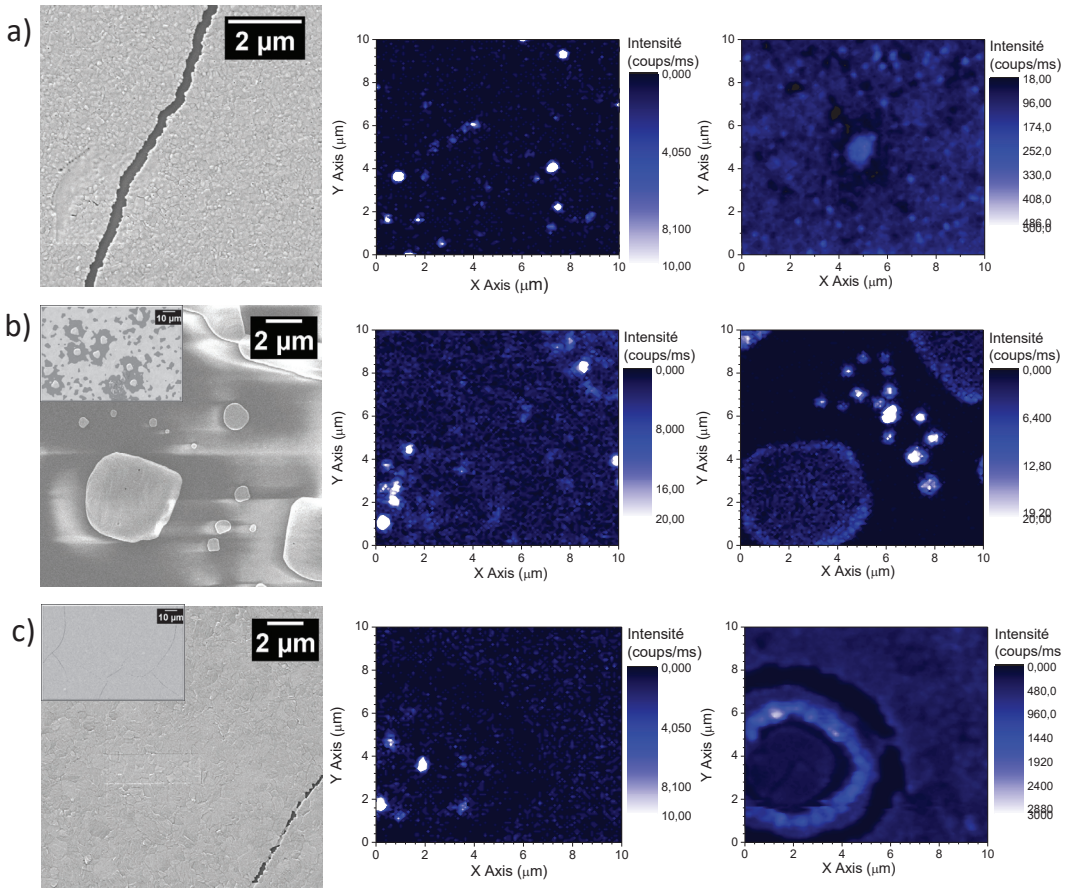
Figure 8.7 – Tableau exposant la valeur du coefficient p calculée grâce au test de Kolmogorov-Smirnov selon l'environnement des BQs permettant de voir si les statistiques de clignotement sont significativement différentes.

On en conclut que l'ensemble du processus qui mène à l'encapsulation des boites quantiques dans la pérovskite permet de diminuer le phénomène de clignotement et d'améliorer le temps de survie par rapport aux BQs-Br. De manière générale, nous avons des mesures médianes qui montrent une fraction d'état ON autour de 95 % et un temps de survie de 300 s. Malgré une plus grande variabilité, la moitié des BQs présentent des propriétés au minimum similaires aux BQs-OA. Ce résultat est un résultat marquant de cette thèse, nous avons réussi à créer un nouvel hybride : boites quantiques inorganique dans une matrice de pérovskite organique-inorganique, qui conserve les propriétés de chacun. Ces premiers résultats sont très encourageant pour notre application. Cependant, en poussant notre étude nous avons vu apparaitre d'autres types de comportements selon la morphologie de l'échantillon.

8.1.4.3 Variabilité du composite obtenu

La figure 8.8, et plus précisément les images MEB a), b) et c) ainsi que leur image confocale associée, résume l'ensemble des morphologies pour la matrice et la répartition des BQs à l'intérieur de celle-ci que nous avons pu observer. On souhaite rappeler que le même protocole de dépôt à été utilisé pour l'ensemble de ces échantillons. Toutefois, ils n'ont pas tous été réalisés le même jour.

Le premier échantillon illustré en l'image a) de la figure 8.8 montre une structure dense de nanostructures. Si l'on compare cet échantillon aux deux autres présentés précédemment, on note que les structures qui le composent, sont dans l'ensemble plus petites et plus homogènes en taille. Lors de l'étude avec le microscope confocal de cet échantillon, on n'observe que des BQs uniques isolées avec une bonne densité et sans agrégats comparé aux autres échantillons. Cependant, les nanocristaux sont peu stables. En effet, leurs temps de survie médian sous éclairement n'est que de 27 secondes. Une des premières hypothèses envisagées est la dégradation de leurs propriétés pendant l'échange de ligands. Cependant, d'autres échantillons créés avec le même échange de ligands présentent une très bonne stabilité à l'éclairement. La dégradation des BQs est donc due à l'étape d'incorporation dans la matrice. Les BQs sont peut-être restées trop longtemps en contact avec la solution de pérovskite ou bien cette cristallisation en nanostructure éjecte les BQs de la pérovskite. L'ensemble des mesures présentées ont été réalisées le même jour. Une étude dans le temps de la statistique de clignotement pourrait nous amener des précisions. En effet, si l'on retombe sur le même type de comportement que les BQs-Br libres, cela sera révélateur de l'éjection des BQs de la matrice. Cependant, les études menées sur les histogrammes de coïncidence présentées dans la section 7.3.4.2 qui permettent



	Nombre de mesures	Médiane de la fraction en temps des états ON	Moyenne de la fraction en temps des états ON	Déviation standard de la fraction des états ON	Temps médian d'émission (en s) des BQs sur 300 s	Temps moyen d'émission (en s) des BQs sur 300 s	Déviation standard sur le temps d'émission (en s)
Échantillon a)	15	0.82	0,77	0.20	27	113	134
Échantillon b)	16	0.96	0,76	0.32	300	192	140
Échantillon c)	11	0.99	0,93	0.12	300	289	36

Figure 8.8 – a), b) et c) Image MEB avec l'imagerie confocale associée de différents échantillons de BQs dans la pérovskite réalisés en suivant le même protocole de création. Les images confocales sont arrangées dans cet ordre : en haut une mesure réalisée à 560 nm avec les filtres pour visualiser les BQs (FBH650-40 et FB655-40) et en bas une mesure réalisée à 490 nm avec les filtres pour visualiser la matrice de pérovskite(Semrock, FF02-520/28-25, noté par la suite FB520-28) et un filtre passe-bande à 535 nm avec une bande passante de 10 nm, (Edmund industrial optics, CWL-535nm noté par la suite FB535-10) ainsi qu'un filtre neutre de densité optique 1 pour les échantillons b) et c) et un filtre neutre de densité optique 2 pour l'échantillon a). Cette figure est aussi composée d'un tableau récapitulant les statistiques de clignotement de chacun de ces échantillons.

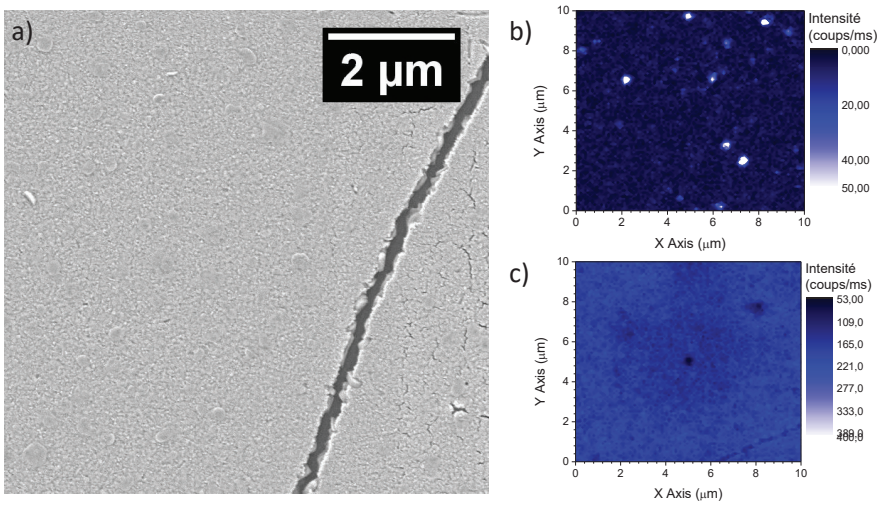
de déterminer le temps de vie de luminescence des BQs dans la pérovskite, ne montraient pas de comportement différent pour cet échantillon. Le temps de déclin mesuré est de 12±4 ns pour les nanocristaux dans cette matrice. Ce temps est dans la gamme de temps mesurée pour tous les autres échantillons de BQs dans la pérovskite, ce qui est une preuve indirecte que les BQs sont bien entourées de pérovskite. Nous n'avons donc pas d'explication concluante pour l'instant sur ce comportement qui reste toutefois atypique. Pour les autres échantillons (b) et c)) présenté en la figure 8.8, la stabilité sous éclairement est maximale mais sera plus variable pour l'échantillon b). Cet échantillon n'adopte pas la morphologie dense et homogène que l'on souhaite. En effet, le film présente plusieurs structures différentes très dispersées. Il montre toutefois des statistiques d'émission typique avec une fraction temporelle médian des états ON à 0.96. De plus, on note que les BQs sont présentes au niveau des cristaux de la pérovskite et sont plutôt situées dans les structures micrométriques. Malgré cela, ce type de morphologie ne sera pas retenu car cette structuration de film poreuse rend difficile la création de contacts électriques sans court-circuit. L'échantillon c), réalisé le même jour que le b) avec le même échange de ligands et le même protocole de dépôt, montre une morphologie bien différente. Le film est très dense et homogène avec les domaines microcristallins. De plus, les statistiques sont remarquables avec une fraction d'état ON a 0.93±0.12 (et une valeur médiane proche à 0.99) et un temps de survie médian à 300 s. Si on compare l'écart entre la valeur moyenne et la médiane ainsi que les déviations standards sur le tableau de la figure 8.8 entre les échantillons a), b) et c), on voit que a) et b) présente de plus grande variabilité dans leur statistique que ce soit pour la fraction d'état ON que le temps de survie que le dernier échantillon c). Cet échantillon présente donc les meilleures caractéristiques pour notre application. Cependant les BQs sont peu nombreuses dans le dépôt et nous n'avons réussi à obtenir ce type de dépôt que lors d'une seule session.

Comme vous pouvez le constater, les résultats sur les statistiques de clignotement vont dépendre de la morphologie du film. Nous ne pouvons pour le moment pas conclure sur des facteurs précis qui influencent les propriétés optiques des BQs et les modifications morphologiques de la matrice. La reproductibilité de fabrication reste à travailler afin de pouvoir utiliser toujours le même dispositif. Je tenais tout du moins à souligner que lorsque l'on prend en compte l'ensemble des mesures réalisées sur soixante huit BQs uniques encapsulées dans de la pérovskite, on trouve une fraction temporelle des états ON à 96±6% avec un temps de survie médian à 300±122 s sur les 300 s de mesure. Ces résultats prouvent que de manière générale ce processus d'encapsulation permet d'atteindre une robustesse des nanocristaux qui est comparable à celle des nanocristaux avec les ligands organiques, et d'augmenter celle des nanocristaux avec les ligands inorganiques.

8.1.4.4 Perspectives pour le protocole de création du composite

On souhaite également, en guise de perspective, vous montrer les résultats obtenus avec un dernier échantillon (figure 8.9). Lors de sa conservation dans la boite à gant, cet échantillon a subi un recuit non contrôlé dû à une élévation importante de la température au sein de la boite à gant. Cependant, malgré cette étape involontaire, on voit que ce film présente des propriétés intéressantes. Tout d'abord, un film très dense et homogène avec visuellement une luminescence de la pérovskite bien plus intense que les autres échantillons. Ce haut rendement quantique de luminescence est le signe d'une structure avec peu de défauts. De plus, les BQs

sont intégrées et bien dispersées dans cette matrice. Elles ont également résisté à un recuit au sein de la matrice. Les nanocristaux présentent même de bonnes performances avec une fraction temporelle des états ON à 0.81±0.15 et une bonne résistance à l'éclairement avec un temps d'émission médian égale au temps de mesure. L'ajout d'une étape de recuit est donc envisageable et permettrait peut-être d'avoir une matrice de meilleure qualité tout en gardant les propriétés de nos nanocristaux intactes. Il faudrait pousser l'analyse de nos films minces notamment mesurer la longueur de diffusion des charges et le rendement quantique de l'ensemble de ces films afin de déterminer la meilleure morphologie à adopter pour la suite de notre étude.



	Nombre de mesures	Médiane de la fraction en temps des états ON	Moyenne de la fraction en temps des états ON	Déviation standard de la fraction des états ON	Temps médian d'émission des BQs sur 300 s
Échantillon	19	0.81	0,81	0.15	300

Figure 8.9 – a) Image MEB de l'échantillon 6 : BQs dans une matrice de pérovskite, b) Imagerie confocale de ce même échantillon excité à 560 nm avec les filtres suivants : FBH650-40 et FB655-40, c) Imagerie confocale de ce même échantillon excité à 490 nm avec les filtres suivants : FB520-28 et FB535-10 ainsi qu'une densité 2 et un tableau montrant les mesures statistiques sur les propriétés de luminescence de cet échantillon.

L'ensemble de ces mesures sont des preuves de principe importantes qui nous permettent de continuer notre étude dans cette direction. En effet, l'incorporation de nanocristaux à base de cadmium dans une matrice elle même cationique semblait difficile à mettre en œuvre. Par ce travail, nous avons montré que cela été possible. Malgré la diversité de morphologies observées pour la matrice, les nanocristaux présentent dans l'ensemble des propriétés remarquables avec

un haut taux pour la fraction des états ON et une haute résistance à l'éclairement. Nous essayerons évidemment de palier à cette diversité morphologique afin d'avoir une matrice bien maitrisée et connue. Mais si cela est trop complexe, nous pouvons quand même continuer notre étude en développant un dispositif de contrôle afin de voir l'influence d'un champ électrique sur l'émission des BQs. Pour cela, nous devons transférer toute cette étude sur des lames d'oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO (SPI supplies, ITO CTD COVERSLIPS, 30-60Ω, 22x22 mm) qui serviront de première électrode transparente. Ensuite, nous devrons contacter le dispositif en créant une seconde électrode avec un dépôt d'or par exemple. Nous avons déjà réalisé quelques tests préliminaires dont les résultats vous sont exposés dans les paragraphes suivants.

8.2 Dispositif de contrôle du clignotement de luminescence des BQs

8.2.1 Passage sur ITO

Tout d'abord, nous avons transféré le protocole de dépôt d'un film mince de pérovskite sur lame d'ITO. Nous avons donc reproduit le même protocole de lavage et de dépôt sur ces lames. Pour rappel, les lames sont lavées par trois bains sous ultrason successifs et dans cet ordre : triton-X100 (5%), eau déminéralisée et isopropanol. On dépose ensuite une solution contenant les précurseurs de pérovskite à 1 M dans le DMF par enduction centrifuge à 5000 tours par minutes. On injecte à 5 secondes après le début du "spin-coating" 1 mL de chlorobenzène sur le dépôt. Nous avons réalisé les mêmes tests que précédemment qui comprend une imagerie MEB, une étude optique et une mesure AFM de l'épaisseur, présentés figure 8.10.

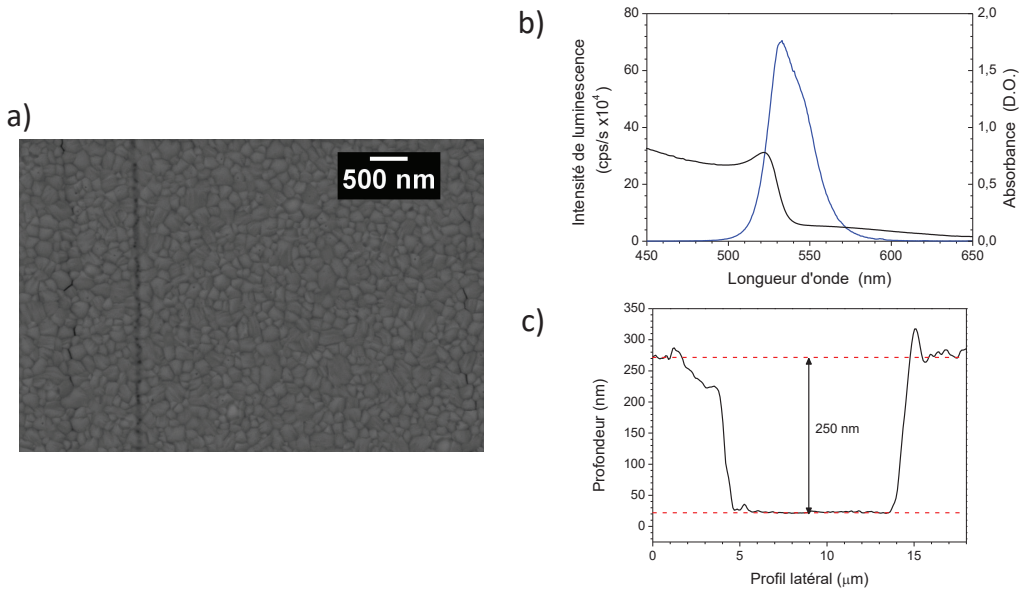


Figure 8.10 – a) Image MEB d'un dépôt de pérovskite sur ITO, b) spectre d'absorbance (noir) et de luminescence de ce dépôt (bleu) et c) mesure AFM de l'épaisseur du film.

On obtient des résultats similaires à ceux sur lame de verre avec une morphologie qui a déjà été identifié pour les dépôts sur verre, une luminescence avec deux émissions une vers 530 nm et l'autre à 545 nm, et une épaisseur de 250 nm. Le passage sur ITO se fait donc sans modification de la matrice, nous pourrons donc en dégageant un bord avoir notre première électrode. Il faut maintenant nous pencher sur la création de la deuxième électrode.

8.2.2 Création du dispositif

Nous avons dans un premier temps réalisé des premiers dépôts d'or directement sur la couche de pérovskite. Nous utilisons une technique de pulvérisation cathodique présente au sein d'une plateforme dans le laboratoire. Nous avons choisi cette technique car elle n'entraine pas d'élévation de la température au niveau de l'échantillon, ce qui est un point important car comme on a pu le voir, la morphologie du film change avec la température. Cependant, cette technique nécessite un vide poussé de l'ordre du millibar. Une vérification préalable a donc été réalisée en laissant un dépôt de pérovskite sur ITO plusieurs heures sous cette pression. Aucune diminution d'épaisseur n'a été observée, la mise sous vide ne dégrade donc pas le film mince de pérovskite. Dans un second temps, nous avons dessiné un masque permettant d'obtenir sur une lame 9 plots de 3 mm de diamètre séparés par 3 mm. Nous avons décidé d'opter pour cette configuration car comme nous l'avons vu, les dépôts sont en général craquelés. En créant, des électrodes sous forme de plot, et non un dépôt de couche, nous évitons de court-circuiter l'ensemble si l'or touche à un endroit l'ITO. De plus, il fallait un masque le plus fin possible afin de diminuer les effets ombrages causés par le positionnement de la source avec un angle. Dans un premier temps, nous avons réalisé un dépôt d'or simple par pulvérisation avec deux épaisseurs différentes. Le but étant d'atteindre une épaisseur limite permettant d'avoir un dépôt d'or dense et homogène mais le plus fin possible. En effet, dans l'idée, si le dépôt d'or est fin, il est envisageable qu'au niveau des craques il n'y est pas de contact entre l'or déposé au fond et celui sur la surface.

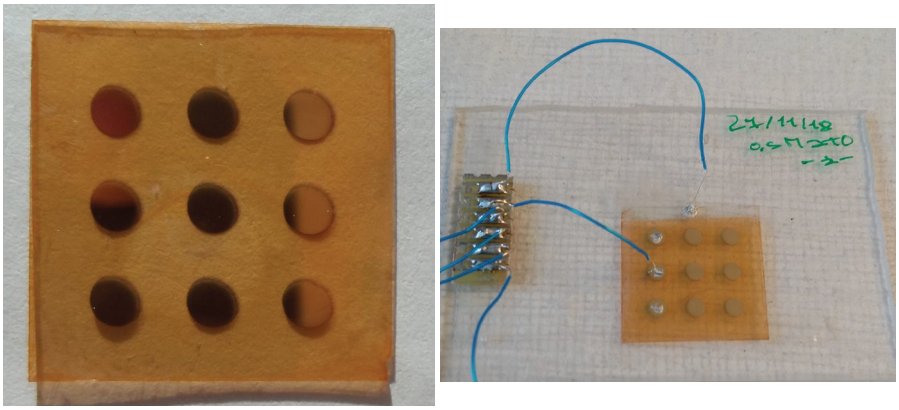


Figure 8.11 – Photo des dépôts d'or réalisés sur le film mince de pérovskite ainsi que de l'ensemble du dispositif de contact.

Nous avons donc testé 45 nm et 20 nm d'or. Comme on le voit sur la figure 8.11, le dépôt d'or est bien homogène malgré un léger effet d'ombrage. Nous réalisons ensuite les contacts, comme montré sur cette même figure, en dégageant un bord de la pérovskite avec un coton imbibé d'eau et en venant contacter avec de la laque d'argent l'ITO et le plot d'or. On note sur ces premiers tests que le dépôt d'or est fragile et adhère peu à la pérovskite. En effet, un simple contact des fils suffit à arracher le dépôt. De plus, on mesure à l'ohmmètre une résistance faible (une centaine de ohms) qui nous indique qu'il y a un court-circuit au niveau des contacts. Or pour notre application il est nécessaire de ne pas avoir un courant intense qui circule dans notre dispositif. Il nous faudrait plutôt un système avec une haute résistance afin de pouvoir appliquer un champ électrique intense. En s'inspirant des articles suivants [237–240], nous avons décidé de rajouter une couche entre la pérovskite et l'or afin d'augmenter l'adhérence et de combler les craquelures du film mince de pérovskite. Nous avons donc testé deux sous-couches : un film de spiro-OMETAD et un dépôt de nanocristaux de ZnO.

8.2.2.1 Dépôt d'une couche de ZnO

Pour la synthèse des nanocristaux de ZnO, nous avons testé deux protocoles.

Un premier où 0.02 M de zinc d'acétate sont dissous dans 100 mL d'éthanol. Après dissolution, une quantité équimolaire d'hydroxide de tétrammethylammonium methanolique (TMAOH) est ajoutée. L'ensemble est précipité par ajout d'hexane et centrifugation. Pour plus de détails, référez-vous à [239]. Avec cette méthode, la précipitation n'a pas aboutie et nous n'obtenons pas de nanocristaux de ZnO.

Nous avons donc testé une deuxième méthode à chaud [241]. Dans un ballon de 250 mL, 100 mL d'éthanol, 5.8 mmol de zinc acétate et 210 µL d'eau déminéralisée sont insérés. Le tout est mis sous agitation forte et à une température de 50 °C jusqu'à dissolution complète de l'acétate de zinc. Le volume de solvant pourra être ajusté afin de faciliter la dissolution du zinc acétate. On ajoute ensuite une solution d'hydroxide de tétramethylammonium (11.6 mmol) dissout dans du méthanol. L'ensemble est ensuite précipité avec ajout d'hexane et centrifugation à haute vitesse. Après centrifugation, peu de précipités sont observables. On mesure un premier exciton à 335 nm comme le montre la courbe rouge sur le graphe a) de la figure 8.12. Nous avons donc testé un recuit à 60 °C afin d'accélérer la précipitation. La solution se trouble et devient blanche, signe que la précipitation a lieu. On mesure un premier exciton plus intense à 350 nm (courbe verte graphe a) figure 8.12). Les nanocristaux sont donc plus gros que précédemment. La solution est ensuite centrifugée et le précipité est solubilisé dans 10 mL d'isopropanol. On observe que lors de la précipitation on perd une partie des nanocristaux. On réalise une filtration (PTFE, 0.2 µm) afin de se soustraire des gros agrégats. On note que cette étape n'entraîne pas une perte de nanocristaux de ZnO. On dépose ensuite 100 µL de la solution contenant ces nanocristaux de ZnO sur un film mince de pérovskite à 2000 tours par minutes pendant 60 secondes.

On regarde par microscopie électronique à balayage la morphologie de dépôt de ZnO (image b) et c) de la figure 8.12). On n'observe pas une couche bien homogène sur le dépôt de pérovskite mais plutôt la croissance de nano-tiges qui doivent suivre la rugosité du dépôt de pérovskite. Nous n'arrivons pas visuellement à déterminer l'épaisseur de la couche déposée. Nous avons donc poursuivi notre étude avec les dépôts de spiro-OMETAD afin de voir si avec cette solution le dépôt était plus homogène.

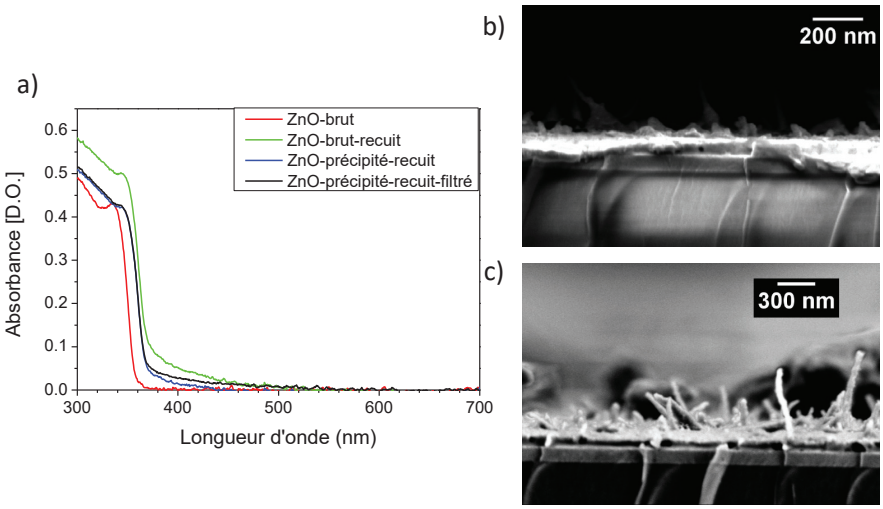


Figure 8.12 – a) Spectre d'émission selon les différents traitements appliqués durant la synthèse des nanocristaux de ZnO : solution après centrifugation (rouge), solution après un recuit (vert), précipité créé après le recuit centrifugé et resolubilisé (bleu) et après filtration de ce précipité (noir). b) et c) images MEB du dépôt des nanocristaux de ZnO sur une couche de pérovskite.

8.2.2.2 Dépôt d'une couche de spiro-OMETAD

Pour le dépôt de la couche de spiro, le protocole suivant est adopté. On prépare une solution de lithium en ajoutant 260 mg de Li-bis(trifluoromethylsufphonyl) à 0.5 mL d'acetonitrile. Puis 144.6 mg de spiro-OMETAD, 60 µL de 2,6-lutidine et 35 µL de la solution de lithium sont injectés dans 2 mL de chlorobenzène. Dans la littérature [237], pour obtenir un couche de 300 nm d'épaisseur on dépose par "spin-coating" 100 µL de la solution précédente à 4000 tours par minute pendant 30 secondes. On dépose avec ces conditions une couche de spiro sur un dépôt de pérovskite réalisé à 5000 tours par minute avec une solution à 0.5 M en pérovskite et une injection de chlorobenzène à 5 secondes.

On observe spectralement sur le graphe a) de la figure 8.13 que nous avons bien déposé une couche de spiro-OMETAD (spiro). Les spectres d'émissions réalisés montrent une deuxième émission après le dépôt de la couche de spiro. On attribut celle-ci à l'émission d'une couche mince de spiro. On observe également que l'émission de la pérovskite est visible et a toujours lieu vers 530 nm. Nous n'avons donc pas dissous ou modifié le film de pérovskite. De plus, nous avons testé visuellement sa résistance à l'eau. On note que le film avec la couche de spiro se dissout après plusieurs secondes après le dépôt de la goutte d'eau, alors que sans spiro la dissolution est immédiate. Le dépôt d'une couche de spiro sur notre dépôt de pérovskite, nous permettrait d'isoler la pérovskite de l'environnement extérieur (humidité de l'air). Si l'on regarde au microscope électronique à balayage image b) de la figure 8.13, on distingue bien séparément les différentes couches. On mesure une épaisseur de pérovskite d'environ 100 nm et une épaisseur de spiro similaire.

Nous avons ensuite déposé deux types différents de plots sur ces films. Dans un cas nous avons pulvérisé 30 nm d'or et dans l'autre 4 nm de titane comme couche d'accroche puis 30 nm d'or. Cet ajout nous a effectivement permis d'augmenter l'adhérence de la couche d'or. De

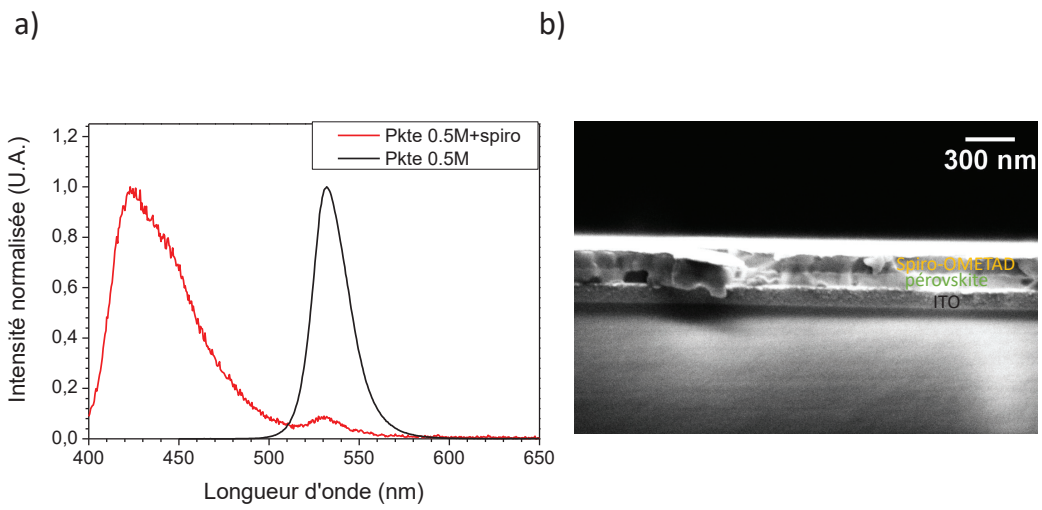


Figure 8.13 – a) Spectre d'émission de ce même système avant (noir) et après (rouge) le dépôt de la couche de spiro et b) image MEB d'un système ITO/$MAPbBr_3$/Spiro.

plus, l'utilisation de fil d'or plus souple donc moins agressif nous a conduit à des contacts de meilleure qualité. Nous avons mesuré des contacts avec des résistances allant jusqu'à 20 kΩ. Cependant lorsque l'on mesure la courbe courant en fonction de la tension, on observe un comportement résistif (figure 8.14). Si la résistante était très grande (infini), on devrait observer un comportement capacitif.

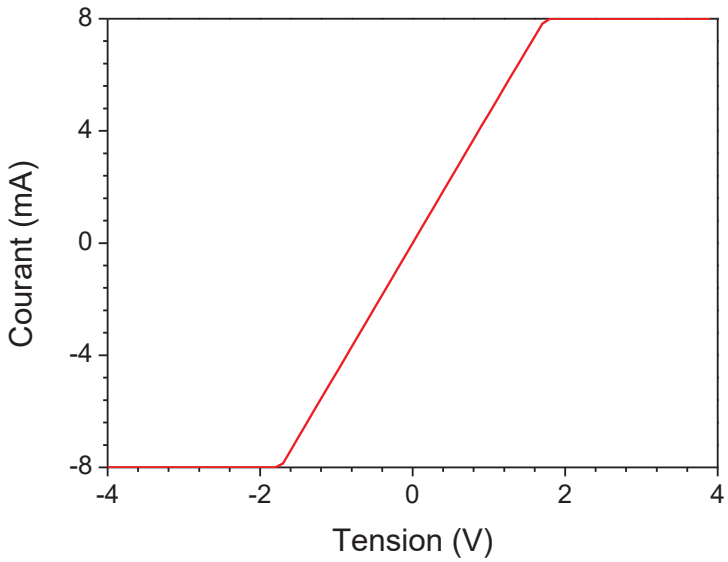


Figure 8.14 – Courbe de la tension en fonction du courant mesuré sur notre échantillon contacté.

Le spiro-OMETAD est un transporteur de trou présentant une haute mobilité des charges. Lorsque l'on va appliquer une tension, on crée donc un courant de trou qui court-circuite le système. Nous avons donc plusieurs possibilités pour résoudre ce problème. Nous pouvons modifier la synthèse du spiro, notamment en enlevant le lithium qui améliore les propriétés de transport des trous [242, 243]. Plus efficace encore, nous souhaiterions rajouter une couche d'isolant sous le dépôt d'or comme une couche de PMMA par exemple.

En conclusion, nous avons montré que l'encapsulation des BQs dans la pérovskite permettait de conserver leurs propriétés d'émission. De plus, à travers l'étude sur les statistiques de clignotement nous avons pu montrer que l'étape d'encapsulation ne dégradait pas significativement les propriétés des BQs. En effet, les chiffres médians exposent une résistance sous éclairement égale à la durée de la mesure et une fraction temporelle de temps ON autour de 0.9. Les BQs sont donc assez stables mais avec un clignotement toujours visible. Les différentes morphologiques observées pour la matrice montrent des statistiques de clignotement différentes selon l'échantillon, il serait donc intéressant de comprendre cette diversité pour la relier aux statistiques mesurées. Toutefois, dans chaque échantillon nous avons observé des BQs uniques stables et robustes, qui nous permettrons d'étudier l'effet d'un champ électrique après création du dispositif de contrôle. Nous avons par conséquent réalisé les premières électrodes et les premiers contacts électriques, qui n'ont pas été concluants. Nous avons ensuite modifié la composition même du dispositif de contrôle en rajoutant des couches que nous souhaitions non-actives pour limiter les court-circuits. Pour le moment, nous n'avons pas trouvé le design adéquat pour pouvoir appliquer un champ électrique. Cependant, cette étude nous ouvre des perspectives intéressantes pour la composition de notre dispositif de contrôle du clignotement, comme notamment l'ajout d'une couche fine d'isolant entre la pérovskite et l'électrode.

Chapitre 9

Conclusions et perspectives

Dans le but de concevoir un dispositif de rétro-contrôle du clignotement pour des nanocristaux à base de cadmium, nous avons dû dans un premier temps concevoir un composite à l'état solide. Pour cela, il nous fallait encapsuler nos nanocristaux dans une matrice avec des propriétés adaptées. Nous avons choisi la pérovskite hybride de bromure de plomb car elle répondait à l'ensemble de nos critères. En effet, afin de pouvoir extraire efficacement les charges en excès, qui sont la source du clignotement, il nous fallait : une matrice cristalline avec une différence de paramètre de maille faible par rapport à ceux des nanocristaux, une largeur de bande interdite accordable avec celle des boites quantiques (BQs) et une longueur de diffusion importante pour évacuer les charges extraites. Cependant, l'un des défis à relever était d'insérer efficacement les BQs à l'intérieur de cette matrice de pérovskite sans dégrader les propriétés de luminescence des nanocristaux. Or, les BQs à base de cadmium vont être sensibles aux échanges de cations avec la matrice à base de plomb (Pb^{2+}). Nous avons donc dans un premier temps travaillé à synthétiser des nanocristaux résistants à l'encapsulation.

Pour cela, nous avons utilisé une synthèse permettant d'obtenir des nanocristaux avec un coeur de CdSe et une coque à gradient d'alliage CdZnS présentant une émission finale vers 630 nm. Les premières couches de coque sont riches en cadmium ce qui permet de diminuer la différence de maille entre le coeur et la coque, et donc minimiser les défauts en interfaces. Nous avons observé un décalage dans l'émission de nos nanocristaux lors des premières couches de coque riches en cadmium. Ce décalage est dû à une délocalisation des fonctions d'onde des charges sur ces premiers nanomètres de coque. De plus, cela nous a permis d'avoir un temps de recombinaison par effet Auger long d'où la présence de l'émission d'un état gris. Pour les couches suivantes, le pourcentage de zinc augmente graduellement plus l'on fait croitre la coque. Au final, nous avons un nanocristal avec un coeur de 3.6 nm de diamètre et une épaisseur de coque d'environ 5 nm. La création d'une couche épaisse avec un pourcentage de zinc croissant nous a permis de réduire la sensibilité des nanocristaux aux effets de surface. Cette affirmation est déjà visible lors de la synthèse des nanocristaux eux mêmes avec une émission qui est peu sensible à la dispersion en épaisseur de la coque et dont la largeur à mi-hauteur est définie par la distribution en taille des cœurs. De plus, nous avons au final des nanocristaux qui ont un rendement quantique de luminescence à 70 % et une fraction temporelle d'états émissifs ou états ON (sans distinction entre état gris et état ON) atteignant 0.8.

Pour mener à bien notre dispositif, il faut qu'un transfert de charges entre les nanocristaux et la matrice soit possible. Pour cela, il est nécessaire de créer une relation d'hétéro-épitaxie entre les BQs et la matrice. Dans ce but, il nous a fallu soustraire les ligands organiques de surface présents en fin synthèse. Nous avons donc développé une méthode permettant d'échanger les ligands organiques type oléates par des ligands inorganiques. Ces ligands sont des ions Cl^- et Br^-. Ces ions sont des constituants des pérovskites hybrides d'halogénure de plomb ce qui

peut favoriser l'introduction des BQs(Br) dans ces matrices. A la fin de cette échange, nous obtenons des nanocristaux avec des ligands inorganiques stables dans une solution de DMF. De plus, les propriétés de luminescence et d'absorption n'ont pas été modifiées par l'échange. En revanche, on note une diminution de la stabilité des BQs au contact de l'air et une diminution du rendement quantique qui progresse avec le temps. Nous avons ensuite réalisé la première étude de clignotement sur BQs(Br) uniques. A travers cette étude de la statistique de clignotement, nous observons deux effets sur les BQs avec le contact à l'air. Tout d'abord, une diminution de la stabilité sous éclairement qui va s'améliorer avec le temps, et à l'inverse, une diminution accrue de la fraction temporelle des états ON avec le temps. Nous avons attribué l'ensemble de ces observations à un effet d'oxydation des BQs. En conclusion, cet échange permet de conserver les propriétés de luminescence des BQs mais il faut les intégrer rapidement à la matrice de pérovskite car elles sont sensibles aux effets de l'environnement.

Une fois que nous avions des BQs résistantes avec des ligands inorganiques, nous avons travaillé sur la matrice de pérovskite. Il nous fallait une matrice dense afin de s'assurer que les BQs sont bien encapsulées dans la matrice et non localisées à des interfaces ou dans des porosités. De plus, cette matrice devait présenter une haute cristallinité et de grands domaines cristallins, afin d'optimiser la longueur de diffusion des charges qui est sensible au pourcentage de défauts dans la matrice. Enfin, elle ne devait mesurer qu'une centaine de nanomètres pour pouvoir appliquer un champ raisonnable (100 kV/cm) lors de l'extraction des charges. Nous avons testé plusieurs approches. Une approche de dépôts séquencés qui donnait des matrices nanostructurées et poreuses. Une approche monolithique avec laquelle nous avons d'établi le protocole de lavage à adopter mais qui n'a pas donné la structure de film attendue. Cependant, cette même approche avec injection d'un contre-solvant nous a permis de créer les films minces de pérovskite avec les propriétés souhaitées. Ces films sont denses avec des cristallites d'une centaine de nanomètres. Leurs épaisseurs font environ 150 nm pour des solutions de pérovskite à 0.5 M dans le DMF et des paramètres d'enduction centrifuge à 5000 tours par minutes et une injection de chlorobenzène à 5 secondes. Les films de pérovskite formés sont à base de bromure et ont une émission bimodale à 533 nm et 543 nm.

Nous nous sommes ensuite penchés sur les méthodes d'incorporation des BQs au sein de la matrice. Pour cela nous avons testé plusieurs voies en parallèle. Les trois premières approches : l'approche pérovskite lamellaire, l'approche par précipitation et l'approche multicouche n'ont pas abouti. Cependant, elles nous ont permis de mieux comprendre les propriétés de notre matrice et d'entrevoir l'interaction entre les BQs et la matrice. L'approche multicouche reste à approfondir. Il faudrait trouver une méthode efficace pour créer la dernière couche de pérovskite. Cette solution pourrait être intéressante notamment car les BQs sont toutes localisées sur un même plan, ce qui entrainerait moins de variation d'environnement d'une BQ à l'autre. L'approche monolithique avec création du film de pérovskite par l'ajout d'un contre-solvant présente les meilleurs résultats. Pour l'ensemble des échantillons créés, la luminescence des BQs était conservée et présentait un décalage en émission de 5 nm, ce qui nous oriente vers la création d'une hétéro-structure. De plus, sur l'ensemble des mesures réalisées sur des nanocristaux uniques en matrice de pérovskite, les temps de déclin des courbes de coïncidences présentent des temps divisés par trois si on les compare aux nanocristaux seuls. Cette différence sur les temps de déclin s'explique si l'on considère que les nanocristaux sont entourés par la pérovskite et donc situés à l'intérieur de film. Cette étude à pu être réalisée car avec cette méthode d'encapsulation, nous pouvons étudier des BQs uniques au sein de la matrice de pérovskite

avec une excitation sélective à 560 nm. En travaillant sur la dispersion des BQs dans la solution initiale, nous avons obtenu un film mince de pérovskite avec des BQs bien dispersées à l'intérieur. Grâce à cette dispersion homogène, nous avons pu observer un couplage entre les BQs et la matrice, notamment par une augmentation du signal de luminescence des BQs à partir de l'absorbance de la matrice de pérovskite (visible sur des spectres de PLE d'ensemble et localisés). Nous avons également observé par des mesures de FILM un couplage entre les BQs en leur matrice. En première approximation, nous attribuons ce couplage à un transfert de charges de la matrice de pérovskite vers les BQs. L'ensemble de ces mesures sont des preuves pour affirmer que nos nanocristaux sont bien ecapsulés dans la matrice de pérovskite. Les premières études de statistique de clignotement menées ont montré une bonne conservation des propriétés des BQs. En effet, on mesure des temps médians de survie sous éclairement égaux aux temps d'observation et une fraction temporelle des états ON autour de 0.9. Cependant, nous avons pu observer une grande diversité morphologique pour la matrice de pérovskite. Il faudra donc remédier à cette variabilité afin d'obtenir toujours le même système d'étude.

Nous avons, lors de cette thèse, mené à bien la conception d'un nouveau composite : nanocristaux de CdSe/CdZnS dans une pérovskite hybride de bromure de plomb. Comme pour tout nouveau composite, de nombreuses études restent encore à entreprendre afin d'avoir une maîtrise et une compréhension fine de chaque étape de conception. Tout d'abord, nous avons pu réaliser des nanocristaux à gradient d'alliage. Il serait intéressant d'étudier la composition de la coque, couche par couche, pour connaitre précisément l'alignement de bande dans le but de l'optimiser. De plus, il faudrait travailler sur la reproductibilité de la synthèse pour avoir toujours le même objet d'étude, même si nous utilisons deux synthèses différentes. Nous avons également développé un nouveau protocole d'échange de ligands qui nous a permis d'obtenir des nanocristaux sans ligands organiques. Les études de stabilité et de comportement en BQ unique sur ce type d'objet sont rares et sont un sujet d'étude en soi. Nous souhaiterions pousser ces recherches afin de comprendre l'interaction de ces nanocristaux avec leur milieu environnant et de quantifier les effets qui sont mis en jeu lors de leur vieillissement. Nous voulons tout particulièrement comprendre les comportements atypiques observés avec le temps et au contact de l'air : une luminescence qui se décale vers le rouge et qui s'élargit, une stabilité au photo-blanchiment accrue et une fraction temporelle des états ON qui diminue, et valider les hypothèses avancées pour ces observations. Le deuxième matériau synthétisé est un film mince de pérovskite de $MAPbBr_3$. De nombreuses études sur les propriétés des pérovskites $MAPbI_3$ ont été publiées. En revanche les informations sur $MAPbBr_3$ sont plus limitées. Nous souhaiterions pousser notre exploration sur la matrice de pérovskite, notamment afin de comprendre la double émission observée dans ces films. Pour le moment, nous attribuons cette double émission soit à la présence de défauts soit à celle d'une autre phase cristalline pour la pérovskite. L'idée serait de mener des études complémentaires afin de pouvoir trancher sur ces deux hypothèses. Nous envisageons de faire une cartographie en luminescence et en Raman afin de voir des potentiels changements de phase. Nous projetons également de mesurer l'indice de réfraction de notre matrice et la longueur de diffusion des charges sur les différentes morphologies obtenues, ceci afin de mieux connaitre les propriétés de notre matrice et de conclure sur la matrice à adopter pour notre dispositif de contrôle. Une analyse approfondie des propriétés de cette matrice nous permettrait également de trouver les facteurs induisant les différentes morphologies et de mieux maitriser la conception du film.

En ce concerne le composite lui même, les perspectives sont encore plus grandes. Nous avons observé de nombreuses preuves de couplage que l'on attribue en première approximation à un transfert de charges entre les BQs et la pérovskite. Nous souhaiterions mesurer la longueur de diffusion des charges dans la matrice et voir si l'ajout de BQs diminue cette longueur. Cela constituerait une preuve que notre hypothèse de transfert de charges est correcte. En plus de cela, des études dynamiques à la femtosenconde des processus de transfert vont être menées afin de mesurer les temps caractéristiques des processus mis en jeu pour conclure sur le type de transfert. Nous envisageons plusieurs voies d'étude pour ce composite. Tout d'abord, on peut s'orienter plus sur la matrice et voir si le dopage par ces nanocristaux peut améliorer les propriétés de la matrice comme par exemple la cristallinité. D'autre part, nous avons pu observer une corrélation entre l'émission des BQs et la forme de l'émission de la matrice de pérovskite. Les BQs pourraient donc servir de sonde locale pour connaitre l'environnement cristallin autour d'elle. De plus, ce composite à concentration variable en BQs serait un bon candidat pour des applications types concentrateurs solaires, étant donné le décalage en longueur d'onde entre l'absorbance de la matrice de pérovskite (élément absorbeur) et l'émission des BQs (élément émetteur). Pour cela, il faudrait que l'on travaille à optimiser le couplage entre les BQs et la pérovskite. Enfin, en plus de toutes ces études parallèles qu'ouvrent la création de ce nouveau composite, l'objectif principal est de finir le dispositif de contrôle pour pouvoir étudier l'effet d'un champ électrique sur ces nanocristaux en matrice et d'obtenir la source de photons uniques à la demande que l'on souhaite créer.

En conclusion, il nous reste encore de nombreuses expériences à mener pour mieux comprendre le nouveau composite que nous avons créé. Cependant nous avons amené une belle preuve de principe montrant qu'il était possible d'encapsuler des nanocristaux à base de cadmium dans une matrice cristalline de pérovskite hybride de bromure de plomb en conservant les propriétés de luminescence des nanocristaux. Il nous reste encore quelques verrous technologiques à lever, notamment sur la création de nos électrodes pour arriver à notre dispositif de rétro-contrôle, mais nous avons déjà le matériau de base pour y arriver.

Annexe A

Annexe

A.1 Liste des produits chimiques utilisés

- 1-dodecanethiol, 98%, CAS : 112-55-0, Sigma Aldrich
- acetonitrile, CAS : 75-05-08, Carlo Erba
- cadmium bromide, anhydrous 99%, CAS : 7789-42-6, Strem
- cadmium oxide, 99.99%, CAS : 1306-19-0, Strem
- chlorobenzene, anhydrous 99.8%, CAS : 108-90-7, Sigma-Aldrich
- Chloroforme, 99%, CAS : 67-66-3, Sigma-Aldrich
- Dimethyl sulfoxide, CAS : 67-68-5, Fisher chemical
- hexane, CAS : 110-54-3, Carlo Erba
- isopropanol, 99.9%, CAS : 67-63-0, VWR
- lead(II) bromide, 99.99%, CAS : 10031-22-8, Alfa-aesar
- methylamine hydrochloride, CAS : 593-51-1, Sigma-Aldrich
- methylammonium bromide, CAS : 6876-37-5, Sigma-Aldrich
- myristic acid, 98%, CAS : 544-63-8, Sigma-Aldrich
- N,N-dimethylformamide, 99.8% , CAS : 68-12-2, Sigma-Aldrich
- oleic acid, 90%, CAS : 112-80-1, Alfa-aesar
- oleylamine, 80-90%, CAS : 112-90-3, Acros
- Selenium, 99.99%, CAS : 7782-49-2, Strem
- tetrahydrofurane THF, 99.9%, CAS : 109-99-9, Sigma-Aldrich
- toluene, 99.9%, CAS : 108-88-3, VWR
- trioctylphosphine, 97%, CAS : 4731-53-7, Sigma-Aldrich
- Trioctylphosphine, 97%, CAS : 4731-53-7, Sigma-aldrich
- trioctylphosphine oxide, 90%, CAS : 78-50-2,Sigma-Aldrich
- triton X-100, CAS : 9002-93-1, Sigma-Aldrich
- Zinc Sulfide, 99.99%, CAS : 1314-98-3, Sigma-Aldrich

A.2 Synthèse avec croissance des coeurs

A.2.1 Synthèse des précurseurs

Avant de pouvoir réaliser la synthèse des nanocristaux, il nous faut synthétiser la plupart des précurseurs directement au laboratoire voici les protocoles qui ont été suivis :

— Cadmium mysriste : 1.23 g de Cd(NO)3,4H2O est dissout dans 40 mL de méthanol. Séparément 3.13 g de Na(myristate) est dissout dans 250 mL de méthanol (sous agitation pendant 1 h). Les deux solutions sont mélangées donnant une précipitation immédiate. Le tout est encore agité 1 h pour être ensuite rincé avec du méthanol, filtré et séché sous vide pendant plusieurs jours.

— Se-ODE à 0.1 M : Dans un ballon, 140 mL d'ODE est introduit et dégazé sous vide pendant 30 min ($P < 3.0 \cdot 10^{-1}$ mbar). Une solution contenant 1.18 g de Se (15 mmol) en poudre dans 10 mL d'ODE est préparé. La solution d'ODE est chauffé sous Argon à 170 °C. La suspension de Se est ajouté petit à petit en attendant après chaque ajout de le Se soit dissout. Pendant l'injection la température est montée à 205 °C. Après dissolution complète du Se, la solution est recuit 30 min à 205 °C. A température ambiante la solution est jaune claire.

— $Cd(OA)_2$ à 0.5M : Dans un ballon, 100 mL d'acide oléique et 6.42 g de CdO sont introduits. La solution est ensuite dégazée avec un piège à azote et sous forte agitation. Le mélange est chauffé à 180 °C sous argon. La solution devienne jaune claire en fin de réaction. Le mélange est alors refroidi rapidement sous forte agitation et dégazé sous vide partiel afin d'éliminer toute trace d'eau.

A.2.2 Protocole de synthèse

La synthèse première synthèse que nous avons testé consistait consistait à synthétiser des petits cœurs [62] dont la longueur d'onde était ajustable grâce à une étape de croissance de ce coeur. Cette étape présentait une bonne monodispersité en taille. Le protocole de cette synthèse est le suivant. Premièrement, 20 mL d'octadécène (ODE), 350 mg de cadmium myristate. La solution est dégazée pendant 30 minutes sous vide à 90 °C. Puis elle est chauffée sous Argon à 270 °C, 24 mg de sélénium dans 2 mL ODE sont introduits dans un ballon. Le toute est chauffé pendant 10 minutes. On obtient des cœurs de petite taille émettant vers 580 nm. On fait donc ensuite croître le coeur. La solution est chauffé sous Argon à 305 °C puis refroidit à 280 °C. A cette température une seringue contenant 10 mL Se-ODE et 2 mL de $Cd(OA)_2$ est injecté grâce à des pousses seringues. Le volume injecté a été déterminé expérimentalement en faisant des prélèvement régulier et en arrêtant l'injection Lorsque l'émission atteint 650 nm. Afin que la solution soit monodisperse, des tests ont été réalisé pour déterminer la vitesse d'injection optimal. On obtient une courbe expérimentale donnant la largeur à mi-hauteur du pic d'émission (représentatif de la dispersion en taille) en fonction de la vitesse d'injection. On détermine que la vitesse optimal était de 60 mL/h. On fait ensuite croître une coque à gradient d'alliage CdZnS inspiré par la synthèse de Mulvaney [95]. Cette synthèse avait plusieurs avantages, notamment une émission ajustable et une bonne monodispersité mais le rendement quantique de luminescence des BQs synthétisées était peu élevé.

A.3 Calibration des sources et alignement du microscope confocal

Dans le but de réaliser des PLE locales, il nous a fallu travailler sur la calibration des sources et sur l'alignement du microscope pour s'assurer qu'à chaque longueur d'onde d'excitation et pour différents échantillons les conditions expérimentales soient identiques. Cette annexe retrace les tests effectués.

A.3.1 Calibration des sources

Sur le chemin optique entre l'excitation et l'échantillon se trouve un miroir dichroïque (Thorlabs, DLMP-505). Elle permet d'envoyer une partie de l'excitation vers l'échantillon, d'en transmettre une partie vers la photo-diode pour une mesure de puissance et de laisser passer le signal retour de nos émetteurs. Comme vous pouvez le voir sur la courbe données par le constructeur figure A.1, le comportement de la lame dichroïque change radicalement entre 380 et 490 nm et 520 et 800 nm. Aux vues des données du constructeur qui présentées des coefficients de transmission (T) et de reflexion (R) de plus de 100 % pour certaines longueur d'onde ainsi que les valeurs pour ces coefficient dépendant de la polarisation de la lumière, nous avons décidé de mesurer expérimentalement ces coefficients dans nos conditions expérimentales. Pour cela, nous avons mesuré la puissance envoyée par le SuperK donc le puissance en sortie de fibre et la puissance reçue par la photodiode de contrôle de la puissance insérée dans la microscope. Par cette mesure comme on peut le voir sur le schéma figure A.1, nous déterminons le coefficient T de transmission. On peut par la suite en déduire R sachant que R=1-T

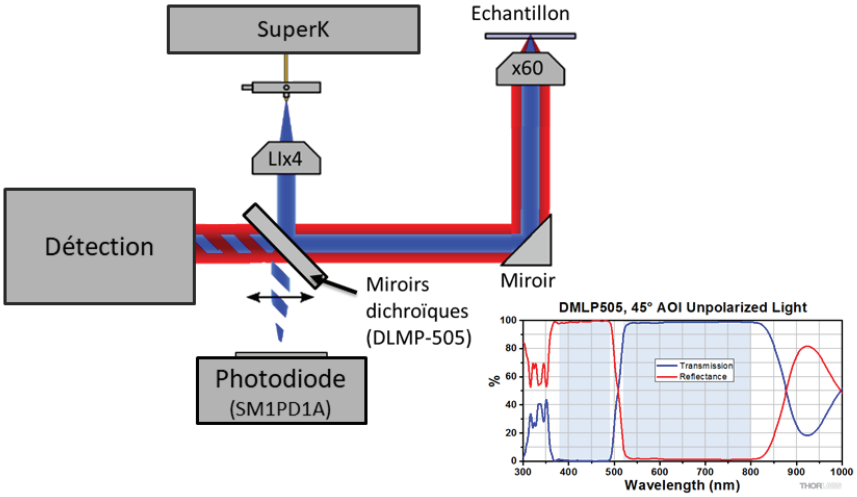


Figure A.1 – Courbes du pourcentage de lumière transmise ou réfléchie selon la longueur d'onde par la lame dichroïque DMLP505 données par le constructeur

D'après les données du constructeur et les mesures de R et T que nous avons nous même réalisées, nous avons calculé la puissance à mesurée sur la photodiode de contrôle à toute

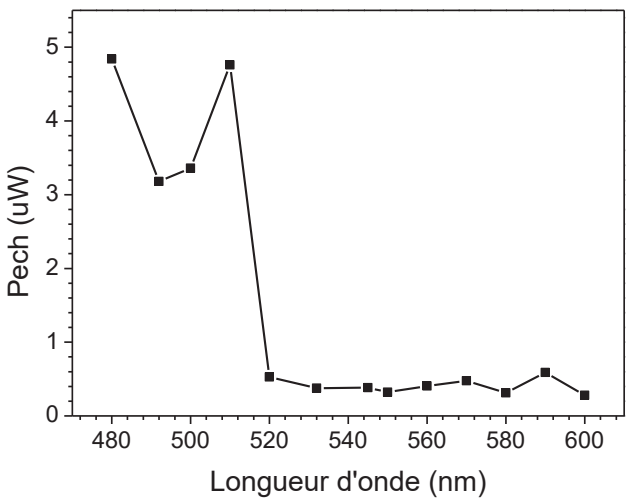


Figure A.2 – Courbe de la puissance reçue au niveau de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde en utilisant les mesures expérimentales des coefficients R/T

les longueurs d'onde d'excitation pour avoir toujours sur l'échantillon la même puissance qui arrive.

Afin de vérifier l'exactitude de nos calculs et de nos mesures des coefficients des R et T, nous avons enregistré la puissance arrivant à l'échantillon avec un détecteur de puissance (Newport, 918D-UV-OD3R UV avec un puissance-mètre 1936-R Newport) en fonction de la puissance de consigne que nous avions déterminée. Si nos mesures et nos calculs sont exacts, nous devrions mesurer toujours la même puissance au niveau de l'échantillon à toute les longueurs d'onde. La figure A.2, montre le résultat obtenu. Comme vous pouvez le voir la puissance mesuré au niveau de l'échantillon suit toujours le comportement de la lame dichroïque, donc les mesures des coefficient en R et T sont erronés Il nous est apparu que de nombreux facteurs pouvaient biaiser notre estimation de la puissance au niveau de l'échantillon : comme par exemple la non-linéarité de la photodiode en puissance et en longueur d'onde ou bien une mauvaise estimation des pertes au niveau de la DMLP-505. Nous avons testé la méthode de calibration présenté en section 4.3.5 qui nous permet d'assurer une même puissance au niveau de l'excitation.

A.3.2 Protocole d'alignement

De la même manière qu'il est important de contrôler précisément la puissance transmise à l'échantillon grâce à une mesure indirecte, il nous faut aussi conserver les mêmes conditions de couplage en détection. Il nous semblait alors primordial d'atteindre un haut taux de couplage et d'installer une routine de contrôle permettant de s'assurer que ce taux reste constant. En effet, notre étude porte sur la comparaison des propriétés de luminescence entre de BQs libres et des BQs encapsulées dans une matrice semi-conductrice dans un premier temps (avant de pouvoir passer au développement d'un dispositif de contrôle du clignotement). Pour pouvoir réaliser cette comparaison, il est nécessaire de rester dans les mêmes conditions expérimentales. Pour estimer le taux de signal détecté, nous devons prendre en compte les différentes pertes à chaque optique ainsi que l'efficacité quantique des détecteurs. En plaçant une lame de verre au

niveau de l'échantillon ou un dépôt de BQs sur lame de verre, nous avons obtenu un couplage maximal de 30% que nous avons toujours maintenu constant. De plus, afin de s'assurer d'une bonne focalisation de l'excitation et d'une bonne superposition des faisceaux de détection et d'excitation, nous utilisions un échantillon témoin pour vérifier que l'on conserve toujours le même niveau de signal des BQs déposées. Ces BQs sont des BQs avec des ligands oléates que nous avons synthétisées et qui sont très stables dans le temps. C'est ce qui nous permet de l'utiliser comme référence.

Nous avons détaillé en cette annexe les difficultés rencontrées et les précaution d'alignement prises afin qu'un futur utilisateur puisse prendre la mesure des tests à réalisés pour obtenir des spectres de PLE locales fiables mais également dans le but que le lecteur puisse juger de la fiabilité de ces mesures.

A.4 Programme d'ajustement des courbes de déclin de luminescence et des histogrammes de coïncidence : Maximum-Likelihood Analysis

Cette annexe décrit l'analyse par la méthode de maximum de vraisemblance ou "maximum-likelihood" (ML). Cela permet d'identifier le jeu de paramètres menant au meilleur accord entre une fonction modèle dépendante de ces paramètres et le jeu de données mesuré. Ces données sont composées d'un ensemble $\{c_i\}$ de coups détectés dans les n canaux différents de détection, et elles doivent être comparées au modèle de prédiction correspondant $\{g_i(\boldsymbol{\theta})\}$. Ce modèle est défini par une fonction modèle g_i dépendant d'un vecteur de m paramètres ajustables, $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \ldots, \theta_m)$.

Dans notre cas, l'indice $i = 1, \ldots, n$ d'un canal de détection représente le temps écoulé entre la détection du photon correspondant et d'un événement déclencheur ("start") antécédent. Cette événement est un pulse du laser d'excitation pour la mesure de temps de déclin de fluorescence ou bien un photon précédemment détecté pour l'histogramme de coïncidence de photons. Dans la suite de cette partie, nous allons d'abord présenter le principe générale de l'analyse par "maximum-likelihood" et nous discuterons ensuite de l'application des différents modèles utilisés pour l'analyse de nos données.

A.4.1 Identification de l'accord entre les données et le modèle : fonction de vraisemblance ("Likelihood") et déviance poissonienne

L'analyse par "maximum-likelihood" (ML) [219, 244–247] est une approche efficace et non-biaisée d'estimation de paramètres. Celui-ci est préférable à l'analyse de minimisation du χ^2, notamment pour un faible nombre de comptage de photons [248]. Comme décrit ci-dessus, nos données sont composées d'histogramme de n canaux, où chaque canal $i = 1, \ldots, n$ contient le nombre c_i de coups détectés avec un délai entre $(i-1)\,t_\mathrm{b}$ et $i\,t_\mathrm{b}$ relative à l'événement "start", t_b étant la résolution temporelle de l'histogramme. Un modèle donné g_i a un vecteur associé $\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \ldots, \theta_m)$ de m paramètres comme le taux de déclin et les amplitudes. Cette fonction de vraisemblance $\mathcal{L}$ est la probabilité jointe d'observer une certaine séquence de coups dans

chaque canaux $\{c_i\}$ et peut être écrit comme suit [219] :

$$\mathcal{L}\big(c_1, \ldots, c_n|\boldsymbol{\theta}\big) = \prod_{i=1}^{n} p(c_i|\boldsymbol{\theta}) \qquad , \tag{A.1}$$

où $p(c_i|\boldsymbol{\theta})$ est la probabilité conditionnelle de détecter c_i coups dans le i-ème canal pour un choix donné des paramètres $\boldsymbol{\theta}$ du modèle.

Le vecteur de paramètres spécifique $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ qui maximise la fonction de vraisemblance $\mathcal{L}$ représente l'estimation du maximum de vraisemblance (MLE) des paramètres modèles pour le jeu de données $\{c_i\}$. Pour des raisons pratiques, c'est le plus souvent $\ln(\mathcal{L})$ qui est maximisé par variation des m paramètres, puisque la transition vers le logarithme permet de réécrire le produit de l'équation Eq. (A.1) comme la somme de termes $\ln(p_i)$. Une expression analytique pour $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ peut-être déterminée dans certain cas en dérivant $\ln(\mathcal{L})$, par rapport aux paramètres θ_i, en mettant toutes ces dérivées à zéro et en résolvant le système d'équations résultant pour m paramètres inconnus. D'autre part, une recherche numérique pour le maximum dans l'espace $\boldsymbol{\theta}$ de dimension m est envisageable si le modèle donné ne convient à la résolution analytique des conditions ML.

La probabilité multinominal d'observer le jeu de donné $\{c_i\}$ pour n canaux de comptage de photons est donnée par [247] :

$$P(c_1, \ldots, c_n|\boldsymbol{\theta}) = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{n} c_i!} \prod_{i=1}^{n} p_i(\boldsymbol{\theta})^{c_i} \qquad , \tag{A.2}$$

où $N = \sum_{i=1}^{n} c_i$ est le nombre total de photons détectés et $p_i(\boldsymbol{\theta})$ la probabilité que n'importe quel photon tapera dans un canal de détection i. Ces probabilités doivent être normalisées en tenant compte de la fenêtre de détection pour que $\sum_{i=1}^{n} p_i(\boldsymbol{\theta}) = 1$.

La relation entre la fonction modèle $g_i(\boldsymbol{\theta})$ décrite ci-dessus et la probabilité $p_i(\boldsymbol{\theta})$ dans Eq. (A.2) est directe, $g_i(\boldsymbol{\theta}) = N \cdot p_i(\boldsymbol{\theta})$. Nous avons utilisé le modèle multinominal de Eq. (A.2) car il offre certain avantage par rapport à une approche basée sur une distribution de Poisson [247]. Les probabilités $p_i(\boldsymbol{\theta})$ peuvent être calculé pour un modèle de déclin donné comme [247] :

$$p_i(\boldsymbol{\theta}) = \int_{\Delta_i} R(t|\boldsymbol{\theta})\, dt \qquad , \tag{A.3}$$

où $\Delta_i = [(i-1)\, t_\mathrm{b},\, i\, t_\mathrm{b}]$ est l'intervalle temporel associé avec le i-ème canal de comptage et $R(t|\boldsymbol{\theta})\, dt$ est la probabilité de détecter un photon émis entre t et $t + dt$ après l'événement "start". Les modèles spécifiques $R(t|\boldsymbol{\theta})$ et la résultante $p_i(\boldsymbol{\theta})$ pour ajuster nos données sont décrite dans la partie suivante. Après avoir calculé la probabilité p_i selon Eq. (A.3), nous avons utilisé la routine "fast-Fourier-transform" `fftconv` de GNU Octave (www.octave.org) pour convoluer le modèle avec la fonction de réponse instrumentale (IRF) pour obtenir les probabilités ajustés $\tilde{p}_i$ pour notre montage expérimental. Cette procédure de convolution ne conserve pas la normalisation, nous renouvelons alors le normalisation des probabilités pour assurer que $\sum_{i=1}^{n} \tilde{p}_i(\boldsymbol{\theta}) = 1$ avant de calculer $g_i(\boldsymbol{\theta}) = N \cdot \tilde{p}_i(\boldsymbol{\theta})$ et de procéder à l'analyse. Les IRFs des détecteurs utilisées pour les modèles décrits dans la section A.4.2.1 – A.4.2.2

ont été mesurées en atténuant les pulses d'excitation laser réfléchis. La réponse (IRF) des deux détecteurs combinés nécessaires pour les histogrammes de coïncidence de photons de la section A.4.2.3 ont été obtenu par la convolution des IRFs des deux détecteurs individuels.

Au lieu de maximiser le fonction de vraisemblance $\mathcal{L}$ nous avons utilisé une approche équivalente qui consiste à trouver $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ par minimisation de la mesure statistique de $D(\boldsymbol{\theta})$ qui quantifie le désaccord entre le jeu de données $\{c_i\}$ et prédiction correspondante $\{g_i(\boldsymbol{\theta})\}$ du modèle. Étant donné que les données des histogrammes de comptage de photon suivent une distribution de Poisson, nous avons utilisé la déviance poissonienne [219],

$$D_{\text{Poiss}}(\boldsymbol{\theta}) = 2\sum_{i=1}^{n}\Big\{c_i\ \ln\big[c_i/g_i(\boldsymbol{\theta})\big] - \big[c_i - g_i(\boldsymbol{\theta})\big]\Big\} \tag{A.4}$$

comme étant une mesure statistique approprié, que nous minimisons par `fminunc` qui est une routine standard de GNU Octave (basée sur une recherche par gradient numérique) pour identifier le vecteur des paramètres MLE $\hat{\boldsymbol{\theta}}$.

A.4.2 Modèle pour les données de comptage de photons

A.4.2.1 Déclin mono-exponentiel

La densité de probabilité $R(t|\gamma, T)$ du déclin mono-exponentiel sans bruit de fond avec un taux γ est défini par [247] :

$$R(t|\gamma, T) = \gamma\exp\big(-\gamma t\big)\,\frac{1}{1-\exp(-\gamma T)} \qquad , \tag{A.5}$$

renormalisé par la largeur temporelle globale T de la fenêtre de détection, qui est dans notre cas identique au temps de répétition T_{rep} des pulses d'excitation laser. Les données d'acquisition ayant n canaux de largeur (durée) égale $t_{\text{b}} = T/n$, cela signifie que la probabilité qu'un photon détecté se trouve dans le canal i, Eq. (A.3), prenne la forme suivante [247] :

$$p_i(\gamma, T, n) = \int\limits_{(i-1)T/n}^{iT/n} R(t|\gamma, T)\,dt = \exp\big(-i\gamma T/n\big)\,\frac{\exp(\gamma T/n) - 1}{1-\exp(-\gamma T)} \tag{A.6}$$

En pratique un paramètre ajustable additionnel est nécessaire, un temps de délai $\delta > 0$ pour prendre en compte le décalage entre l'événement déclencheur ("start") et le moment $t = 0$ de la fenêtre de mesure. Ce délai décale les bornes d'intégration dans Eq. (A.6), qui prend maintenant la forme :

$$p_i(\gamma, \delta, T, n) = \int\limits_{(i-1)T/n-\delta}^{iT/n-\delta} \tilde{R}(t|\gamma, T)\,dt = \frac{\gamma}{1-\exp(-\gamma T)}\int\limits_{(i-1)T/n-\delta}^{iT/n-\delta}\exp\big[-\gamma\cdot\text{mod}\,(t, T)\big] \qquad , \tag{A.7}$$

où la densité de probabilité modifiée $\tilde{R}(t|\gamma, T)$ a été obtenue en remplaçant $t \to \text{mod}\,(t, T)$ dans Eq. (A.5) dans le but d'interpréter correctement les temps négatifs, qui correspondent au bout de la courbe de déclin déclenché par le pulse d'excitation précédent. (Pour rappel $T = T_{\text{rep}}$

dans notre montage.) En conséquence l'expression de $p_i(\gamma, \delta, T, n)$ devient significativement plus complexe que Eq. (A.6) sachant que l'on doit distinguer les canaux couvrant les temps avant, pendant et après la transition du pulse précédent au pulse actuel d'excitation„

$$p_i(\gamma, \delta, T, n) = C \cdot \begin{cases} \left(e^{\gamma T/n} - 1\right) e^{\gamma[\delta - T(1+i/n)]} & \text{pour } i \leqslant \lfloor n\delta/T \rfloor \\ \left[\left(e^{\gamma T(1/n-1)} - 1\right) e^{\gamma(\delta - Ti/n)} + 1 - e^{-\gamma T}\right] & \text{pour } i = \lfloor n\delta/T \rfloor + 1 \\ \left(e^{\gamma T/n} - 1\right) e^{\gamma(\delta - Ti/n)} & \text{pour } i \geqslant \lfloor n\delta/T \rfloor + 2 \end{cases} , \tag{A.8}$$

où $\lfloor \cdot \rfloor$ dénote un d'arrondissement vers le bas à l'entier le plus proche ("floor" en anglais) et la constante de normalisation est $C = [1 - \exp(-\gamma T)]^{-1}$.

Pour les déclins mono-exponentiel avec un bruit de fond non nul, la probabilité de détecter un photon dans un canal i change en [247] :

$$p_i(\gamma, b, \delta, T, n) = \frac{b}{n} + \left(1 - b\right) p_i(\gamma, \delta, T, n) \quad , \tag{A.9}$$

où b est le contribution relative du bruit de fond.

A.4.2.2 Déclin Bi- et Tri-exponentiel

La probabilité de détecter un photon dans le i-ème canal pour les courbes de déclin bi-exponentiel avec un bruit de fond non-nul est [247] :

$$p_i(\gamma_1, \gamma_2, a, b, \delta, T, n) = \frac{b}{n} + \left(1 - b\right) \left[a\, p_i(\gamma_1, \delta, T, n) + \left(1 - a\right) p_i(\gamma_2, \delta, T, n)\right] \quad , \tag{A.10}$$

où γ_1 et γ_2 sont les deux taux de déclin, a est la contribution relative de la composante γ_1, et b la fraction de coups attribuée au bruit de fond. L'expression analogue pour le déclin tri-exponentiel est :

$$\begin{aligned} p_i(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, a_1, a_2, b, \delta, T, n) = \frac{b}{n} + \left(1 - b\right) \Big[& a_1\, p_i(\gamma_1, \delta, T, n) + a_2\, p_i(\gamma_2, \delta, T, n) \\ & + \left(1 - a_1 - a_2\right) p_i(\gamma_3, \delta, T, n)\Big] \quad , \end{aligned} \tag{A.11}$$

avec les trois taux de déclin γ_1, γ_2 et γ_3, les contributions relatives a_1 et a_2 des deux premières composantes, et b la fraction de coups attribuée au bruit de fond.

A.4.2.3 Histogrammes de coïncidence de photons (mesure Hanbury Brown - Twiss)

Le type de nanocristaux étudiés durant cette thèse sont connus pour présenter une anti-corrélation en fluorescence à temps court dans les mesures de coïncidence de photon au niveau de la BQ unique [104]. Lors d'une expérience idéale considérée sans bruit de fond sur une BQ individuelle, la probabilité de détecter un second photon (événement stop) immédiatement après que le premier a été mesuré (événement start) est égale à zero, comme chaque

cycle excitation-émission nécessite un laps de temps, lequel cause un trou d'anti-corrélation ("antibunching") en forme exponentielle dans la courbe de coïncidence [104]. Pour des raisons pratiques un délai δ d'environ la moitié de la largeur de la fenêtre de détection est imposé sur le canal "stop" (méthode de coïncidence retardée ou "delayed-coincidence method"), ce qui mène à une symétrie miroir de l'histogramme de coïncidence autour $t = \delta$. La zone $t < \delta$ zone de la courbe d'anti-corrélation correspond aux événements pour lequel les deux détecteurs inversent leurs rôles (l'événement "stop" devient l'événment "start"). La fonction modèle correspondante est :

$$R(t|\gamma, \delta, T) = \frac{\gamma}{e^{\gamma(\delta-T)} + e^{-\gamma\delta} + \gamma T - 2} \cdot \Big[1 - \exp\big(-\gamma \cdot |t - \delta|\big)\Big] \qquad , \tag{A.12}$$

normalisée pour la durée T de la fenêtre de détection. La probabilité d'observer un délai "start-stop" dans l'intervalle temporel enregistré par le canal i est donnée par :

$$p_i(\gamma, \delta, T, n) = \int_{(i-1)T/n}^{iT/n} R(t|\gamma, \delta, T)\, dt \qquad . \tag{A.13}$$

Dû à la valeur absolue $|t - \delta|$ de l'expression $R(t|\gamma, \delta, T)$ de Eq. (A.12), le résultat de p_i a différentes expressions en fonction du canal i considéré : avant, pendant et après le renversement de tendance (le canal contenant le moment $t = \delta$),

$$p_i(\gamma, \delta, T, n) = C \cdot \begin{cases} \big[\gamma T/n - \big(1 - e^{-\gamma T/n}\big)\, e^{\gamma(iT/n-\delta)}\big] & \text{pour } i \leqslant \lfloor n\delta/T \rfloor \\ \big[\gamma T/n + e^{\gamma(\delta - iT/n)} + e^{\gamma[(i-1)T/n-\delta]} - 2\big] & \text{pour } i = \lfloor n\delta/T \rfloor + 1 \\ \big[\gamma T/n + \big(1 - e^{\gamma T/n}\big)\, e^{\gamma(\delta - iT/n)}\big] & \text{pour } i \geqslant \lfloor n\delta/T \rfloor + 2 \end{cases} , \tag{A.14}$$

où la constante de normalisation est $C = [e^{\gamma(\delta-T)} + e^{-\gamma\delta} + \gamma T - 2]^{-1}$.

A.4.3 Incertitude des paramètres d'ajustement : méthode du Bootstrap

Nous utilisons la méthode du bootstrap [220] pour estimer l'incertitude des paramètres que nous obtenons à partir des analyses MLE que nous avons menées. L'approche bootstrap consiste à créer des jeux de données synthétiques à partir d'un ensemble de mesures données $\{c_i\}$ en sélectionnant aléatoirement n points à partir des données expérimentales. Ce procédé de sélection est implémenté par tirage avec remplacement, ce qui signifie que chaque donnée à la même probabilité d'être choisit dans chaque tirage, sans tenir compte du tirage précédent. Chaque jeux de données synthétiques dérivées de cette manière aura donc une fraction aléatoire de la donnée original manquante ($\sim$ 37 % en moyenne), alors que le nombre de point de donnée inclut est dupliqué comme la longueur globale n du jeu de donnée originel est conservé. L'ensemble des jeux de données synthétiques ainsi obtenu est ensuite soumis à la même analyse que les données mesurées. Les distributions résultantes de ces paramètres ajustés fournissent une bonne estimation avec quelle précision les paramètres peuvent être connus à partir des données, à condition que les points de données mesurés peuvent être présumés indépendantes et est distribués de manière identique [220]. Les incertitudes de tous les paramètres MLE rapportés dans cette thèse ont été déterminés de cette manière, typiquement basés sur 100 bootstrap.

A.4.4 Comparaison quantitative des modèles : Test du rapport de vraisemblances ("Likelihood-Ratio")

S'il existe plus d'un candidat modèle pour interpréter les données, l'analyse par le maximum de vraisemblance peut être combinée à un test statistique permettant d'établir le modèle qui ajuste au mieux les données. Si un candidat est un cas special du modèle alternatif, le test statistique de "likelihood-ratio" peut être utilisé afin d'établir si le modèle plus compliqué permet un amélioration statistiquement significative de la description des données [219]. Dans le contexte de cette thèse, ce critère a été utilisé pour décider si l'introduction d'un temps de déclin supplémentaire était justifiable : par exemple un déclin mono-exponentiel Eq. (A.9), est un cas special du déclin bi-exponentiel, Eq. (A.10), avec $a = 0$ ou $a = 1$. Exprimé en terme de déviance poissonnienne, Eq. (A.4),on peut formuler un critère de décision comme suit [219] : si le modèle avec m paramètres ajustables est un cas special du modèle alternatif avec $m + k$ paramètres, alors le modèle plus complexe permettra toujours un meilleur ajustement des données dû aux k degrés de liberté supplémentaires. Si le modèle plus simple est suffisant, on s'attend à ce que la différence dans la déviance poissonienne des deux modèles suive une distribution χ^2 avec k degrés de liberté,

$$\big(D_m - D_{m+k}\big) \sim \chi^2_k\big(D_m - D_{m+k}\big) \qquad . \tag{A.15}$$

On peut alors calculer la valeur p pour l'amélioration observée de l'accord entre les données et le modèle,

$$p = 1 - Q_k\big(D_m - D_{m+k}\big) \qquad , \tag{A.16}$$

où $Q_k(x) = \int_0^x \chi^2_k(x')\,dx'$ est la fonction de distribution cumulée associée à $\chi^2_k(x)$. Pour un seuil de signifiance donné, par exemple $p = 0.05$, on peut ensuite décider si le modèle plus complexe est justifiable. Afin de donner un exemple pratique, pour savoir si une composante supplémentaire dans le déclin est nécessaire pour décrire les courbes de temps de vie de fluorescence, on a $k = 2$ correspondant à deux paramètres ajustables, une constante de déclin additionnelle et sa contribution relative (amplitude). En choisissant un seuil de signifiance de $p = 0.01$, on constate une amélioration d'au moins $(D_m - D_{m+2}) = 9.2$ peut être acceptée comme significatif. En adoptant ce critère, on admet en moyenne l'occurrence d'un faux positif (accepter à tort le modèle plus complexe) tous les 100 événements.

A.5 Analyse des traces d'intensité

L'analyse des traces d'intensité de fluorescence en fonction du temps commence en créant un histogramme du nombre de coups mesurés par bin dans ces traces. Si cet histogramme montre un niveau OFF clairement séparé d'un niveau ON (ou plus) par un trou intermédiaire dans l'histogramme de comptage, la partie de l'histogramme sous ce trou est ajustée par une distribution poissonienne pour obtenir le niveau moyen de l'état OFF. S'il n'y a pas de trou discernable dans l'histogramme alors le front montant du pic principal est utilisé pour l'ajustement de Poisson. Après avoir déterminé un nombre moyen de coups OFF, un seuil pour identifier un bin ON à un niveau de signification statistique donnée, typiquement $p = 0.05$, peut-être déterminé à partir de la fonction cumulative de probabilité de Poisson

correspondante. Le nombre de fraction temporelle atteignant ou dépassant ce seuil sont divisés par le nombre total de bins pour obtenir la fraction de temps passé dans l'état ON. Nous tenons à mentionner que les valeurs déterminées sont attendues comme étant heuristique et une estimation prudente sur la contribution de l'état ON dont le principal objectif est de fournir une mesure relative pour la comparaison des différents échantillons, c'est-à-dire avant et après un échange de ligands et/ou encapsulation dans la matrice.

Bibliographie

[1] Daniel Loss et David P. DiVincenzo, *Physical Review A* **57** (1998) 120–126.

[2] Gaëtan Messin, *Light sources for quantum information*, Habilitation à diriger des recherches, Université Paris Sud - Paris XI (2008).

[3] Nicolas Gisin et Rob Thew, *Nature Photonics* **1** (2007) 165–171.

[4] Romain Alléaume, *Experimental realization of single photon sources, characterization and application to quantum cryptography*, Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2004).

[5] Charles H. Bennett, François Bessette, Gilles Brassard, Louis Salvail et John Smolin, *Journal of Cryptology* **5** (1992) 3–28.

[6] Christian Maurer, Christoph Becher, Carlos Russo, Jürgen Eschner et Rainer Blatt, *New J. Phys.* **6** (2004) 94–94.

[7] J. McKeever, *Science* **303** (2004) 1992–1994.

[8] Charles Santori, Matthew Pelton, Glenn Solomon, Yseulte Dale et Yoshihisa Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1502–1505.

[9] P. Michler, *Science* **290** (2000) 2282–2285.

[10] Christian Kurtsiefer, Sonja Mayer, Patrick Zarda et Harald Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 290–293.

[11] Rosa Brouri, Alexios Beveratos, Jean-Philippe Poizat et Philippe Grangier, *Opt. Lett.* **25** (2000) 1294.

[12] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8706–8715.

[13] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris et L. E. Brus, *Nature* **383** (1996) 802–804.

[14] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrück, Milan Sykora, Jennifer A. Hollingsworth, Victor I. Klimov et Han Htoon, *Nature* **479** (2011) 203–207.

[15] Benoit Mahler, Piernicola Spinicelli, Stéphanie Buil, Xavier Quelin, Jean-Pierre Hermier et Benoit Dubertret, *Nature Materials* **7** (2008) 659.

[16] Carlo Motta, Fedwa El-Mellouhi et Stefano Sanvito, *Sci Rep* **5** (2015) 12746.

[17] Laura M. Herz, *ACS Energy Lett.* **2** (2017) 1539–1548.

[18] Zhijun Ning, Xiwen Gong, Riccardo Comin, Grant Walters, Fengjia Fan, Oleksandr Voznyy, Emre Yassitepe, Andrei Buin, Sjoerd Hoogland et Edward H. Sargent, *Nature* **523** (2015) 324–328.

[19] Zhenyu Yang, Alyf Janmohamed, Xinzheng Lan, F. Pelayo García de Arquer, Oleksandr Voznyy, Emre Yassitepe, Gi-Hwan Kim, Zhijun Ning, Xiwen Gong, Riccardo Comin et Edward H. Sargent, *Nano Lett.* **15** (2015) 7539–7543.

[20] Cristian Matea, Teodora Mocan, Flaviu Tabaran, Teodora Pop, Ofelia Mosteanu, Cosmin Puia, Cornel Iancu et Lucian Mocan, *IJN* **Volume 12** (2017) 5421–5431.

[21] Rebecca C. Somers, Moungi G. Bawendi et Daniel G. Nocera, *Chem. Soc. Rev.* **36** (2007) 579.

[22] Mark Howarth, Wenhao Liu, Sujiet Puthenveetil, Yi Zheng, Lisa F Marshall, Michael M Schmidt, K Dane Wittrup, Moungi G Bawendi et Alice Y Ting, *Nat Methods* **5** (2008) 397–399.

[23] Yanming Miao, Jinzhi Lv, Yan Li et Guiqin Yan, *RSC Adv.* **6** (2016) 109009–109022.

[24] *Nature Photon* **7** (2013) 933–933.

[25] Polina O. Anikeeva, Jonathan E. Halpert, Moungi G. Bawendi et Vladimir Bulović, *Nano Lett.* **7** (2007) 2196–2200.

[26] Zhijun Ning, Haopeng Dong, Qiong Zhang, Oleksandr Voznyy et Edward H. Sargent, *ACS Nano* **8** (2014) 10321–10327.

[27] A.J Nozik, *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **14** (2002) 115–120.

[28] X Brokmann, G Messin, P Desbiolles, E Giacobino, M Dahan et J P Hermier, *New J. Phys.* **6** (2004) 99–99.

[29] Brahim Lounis et Michel Orrit, *Rep. Prog. Phys.* **68** (2005) 1129–1179.

[30] Charles Kittel, *Physique de l'état solide*, n° 8e edition dans Science up, Dunod (2007).

[31] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin, *Solid state physics* (Philadelphia Pa. Saunders collège, 1996).

[32] M. G. Bawendi, dans Elias Burstein et Claude Weisbuch (réds.), *Confined Electrons and Photons*, t. 340 (Springer US, Boston, MA, 1995) p. 339–356.

[33] Charles Kittel, *Quantum theory of solids,*, t. chapter 14 de *Wiley* (New-York, 1987).

[34] R. G. Wheeler et J. O. Dimmock, *Physical Review* **125** (1962) 1805–1815.

[35] Al. L. Efros et M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** (2000) 475–521.

[36] Oleg Zakharov, Angel Rubio, X. Blase, Marvin L. Cohen et Steven G. Louie, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10780–10787.

[37] Akiko Kobayashi, Otto F. Sankey, Stephen M. Volz et John D. Dow, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 935–945.

[38] T. K. Bergstresser et Marvin L. Cohen, *Phys. Rev.* **164** (1967) 1069–1080.

[39] A. Ekimov, *Journal of Luminescence* **70** (1996) 1–20.

[40] Sameer Sapra et D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 125304.

[41] Sotirios Baskoutas et Andreas F. Terzis, *Journal of Applied Physics* **99** (2006) 013708.

[42] H. H. von Grünberg, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 2293–2302.

[43] J. M. Luttinger et W. Kohn, *Phys. Rev.* **97** (1955) 869–883.

[44] P. Pfeffer et W. Zawadzki, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1561–1576.

[45] Soline Richard, *Modélisation physique de la structure électronique, du transport et de l'ionisation par choc dans les matériaux IV-IV massifs, contraints et dans les puits quantiques*, Theses, Université Paris Sud - Paris XI (2004).

[46] C. R. Pidgeon et R. N. Brown, *Phys. Rev.* **146** (1966) 575–583.

[47] S. Xu, A. A. Mikhailovsky, J. A. Hollingsworth et V. I. Klimov, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 045319.

[48] Victor Klimov (réd.), *Nanocrystal Quantum Dots, Second Edition* (CRC Press, 2010).

[49] Peter REISS et Frédéric CHANDEZON, *Techniques de l'ingénieur Les grands événements de l'année* **base documentaire : TIB625.** (2015), fre.

[50] AL EFROS et AL EFROS, *SOVIET PHYSICS SEMICONDUCTORS-USSR* **16** (1982) 772–775.

[51] Xavier Brokmann, *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI (2004).

[52] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris et M. Bawendi, *Phys. Rev. B* **54** (1996) 4843–4856.

[53] Clémentine Javaux (2012) .

[54] Victor I. Klimov et Duncan W. McBranch, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4028–4031.

[55] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R13349–R13352.

[56] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 13740–13749.

[57] V. I. Klimov, *Science* **290** (2000) 314–317.

[58] Alexey I Ekimov et Alexei A Onushchenko, *Jetp Lett* **34** (1981) 345–349.

[59] S. H. Xin, P. D. Wang, Aie Yin, C. Kim, M. Dobrowolska, J. L. Merz et J. K. Furdyna, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3884–3886.

[60] S. Fafard, Z. Wasilewski, J. McCaffrey, S. Raymond et S. Charbonneau, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 991–993.

[61] Guiquan Pan, Martin E. Kordesch et P. Gregory Van Patten, *Chem. Mater.* **18** (2006) 3915–3917.

[62] Yongan Andrew Yang, Huimeng Wu, Kathryn R. Williams et Y. Charles Cao, *Angew. Chem.* **117** (2005) 6870–6873.

[63] Victor K. LaMer et Robert H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4847–4854.

[64] Jörg Polte, *CrystEngComm* **17** (2015) 6809–6830.

[65] P. W. Voorhees, *J Stat Phys* **38** (1985) 231–252.

[66] Xiaogang Peng, Liberato Manna, Weidong Yang, Juanita Wickham, Erik Scher, Andreas Kadavanich et A. P. Alivisatos, *Nature* **404** (2000) 59–61.

[67] J. Jack Li, Y. Andrew Wang, Wenzhuo Guo, Joel C. Keay, Tetsuya D. Mishima, Matthew B. Johnson et Xiaogang Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 12567–12575.

[68] Renguo Xie, Ute Kolb, Jixue Li, Thomas Basché et Alf Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 7480–7488.

[69] S. Pokrant et K.B. Whaley, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* **6** (1999) 255–267.

[70] Gregory Kalyuzhny et Royce W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 7012–7021.

[71] Andrea M. Munro, Ilan Jen-La Plante, Marsha S. Ng et David S. Ginger, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 6220–6227.

[72] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin et A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4109–4117.

[73] Wilfried G. J. H. M. van Sark, Patrick L. T. M. Frederix, Ageeth A. Bol, Hans C. Gerritsen et Andries Meijerink, *ChemPhysChem* **3** (2002) 871–879.

[74] B. C. Hess, I. G. Okhrimenko, R. C. Davis, B. C. Stevens, Q. A. Schulzke, K. C. Wright, C. D. Bass, C. D. Evans et S. L. Summers, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 3132–3135.

[75] Wilfried G. J. H. M. van Sark, Patrick L. T. M. Frederix, Dave J. Van den Heuvel, Hans C. Gerritsen, Ageeth A. Bol, Joost N. J. van Lingen, Celso de Mello Donegá et Andries Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 8281–8284.

[76] Margaret A. Hines et Philippe Guyot-Sionnest, *The Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 468–471.

[77] Wennuan Nan, Yuan Niu, Haiyan Qin, Fan Cui, Yu Yang, Runchen Lai, Wanzhen Lin et Xiaogang Peng, *Journal of the American Chemical Society* **134** (2012) 19685–19693.

[78] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen et M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 9463–9475.

[79] Xiaogang Peng, Michael C. Schlamp, Andreas V. Kadavanich et A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 7019–7029.

[80] Dmitri V. Talapin, Jong-Soo Lee, Maksym V. Kovalenko et Elena V. Shevchenko, *Chemical Reviews* **110** (2010) 389–458.

[81] He Huang, Lakshminarayana Polavarapu, Jasmina A Sichert, Andrei S Susha, Alexander S Urban et Andrey L Rogach, *NPG Asia Mater* **8** (2016) e328–e328.

[82] W. William Yu, Y. Andrew Wang et Xiaogang Peng, *Chemistry of Materials* **15** (2003) 4300–4308.

[83] Antoine Chassin de kergommeaux Chassin de Kergommeaux, *Synthesis of new type of semiconductors nanocrystals for third generation photovoltaics*, Theses, Université de Grenoble (2012).

[84] Dmitry N. Dirin, Sébastien Dreyfuss, Maryna I. Bodnarchuk, Georgian Nedelcu, Paris Papagiorgis, Grigorios Itskos et Maksym V. Kovalenko, *Journal of the American Chemical Society* **136** (2014) 6550–6553.

[85] Angang Dong, Xingchen Ye, Jun Chen, Yijin Kang, Thomas Gordon, James M. Kikkawa et Christopher B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 998–1006.

[86] M. V. Kovalenko, M. Scheele et D. V. Talapin, *Science* **324** (2009) 1417–1420.

[87] Angshuman Nag, Maksym V. Kovalenko, Jong-Soo Lee, Wenyong Liu, Boris Spokoyny et Dmitri V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 10612–10620.

[88] Michael A. Boles, Daishun Ling, Taeghwan Hyeon et Dmitri V. Talapin, *Nature Mater* **15** (2016) 141–153.

[89] Hao Zhang, Jaeyoung Jang, Wenyong Liu et Dmitri V. Talapin, *ACS Nano* **8** (2014) 7359–7369.

[90] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, William L. Wilson et L. E. Brus, *The Journal of Chemical Physics* **96** (1992) 946–954.

[91] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen et M. G. Bawendi, *The Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997) 9463–9475.

[92] Andrew B. Greytak, Peter M. Allen, Wenhao Liu, Jing Zhao, Elizabeth R. Young, Zoran Popović, Brian J. Walker, Daniel G. Nocera et Moungi G. Bawendi, *Chem. Sci.* **3** (2012) 2028.

[93] Peter Reiss, Myriam Protiére et Liang Li, *Small* **5** (2009) 154–168.

[94] Sandrine Ithurria, Philippe Guyot-Sionnest, Benoit Mahler et Benoit Dubertret, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 265501.

[95] Klaus Boldt, Nicholas Kirkwood, Gary A Beane et Paul Mulvaney, *Chemistry of Materials* **25** (2013) 4731–4738.

[96] Jaehoon Lim, Byeong Guk Jeong, Myeongjin Park, Jai Kyeong Kim, Jeffrey M. Pietryga, Young-Shin Park, Victor I. Klimov, Changhee Lee, Doh C. Lee et Wan Ki Bae, *Adv. Mater.* **26** (2014) 8034–8040.

[97] Yongfen Chen, Javier Vela, Han Htoon, Joanna L. Casson, Donald J. Werder, David A. Bussian, Victor I. Klimov et Jennifer A. Hollingsworth, *Journal of the American Chemical Society* **130** (2008) 5026–5027, pMID : 18355011.

[98] Dan Oron, Miri Kazes et Uri Banin, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 035330.

[99] Angela Vasanelli, *Transitions optiques interbandes et intrabandes dans les boites quantiques simples et couplées verticalement*, Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2002).

[100] D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 16347–16354.

[101] Benoit Mahler, *Synthesis and characterization of colloidal core/shell II-VI semiconductor nanocrystals. Control of crystallinity and emission properties.*, Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2009).

[102] Han Htoon, Paris J. Cox et Victor I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 187402.

[103] P. Michler, A. Imamoğlu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse et S. K. Buratto, *Nature* **406** (2000) 968–970.

[104] B. Lounis, H.A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos et W.E. Moerner, *Chemical Physics Letters* **329** (2000) 399–404.

[105] P. Michler, A. Imamoglu, A. Kiraz, C. Becher, M.D. Mason, P.J. Carson, G.F. Strouse, S.K. Buratto, W.V. Schoenfeld et P.M. Petroff, *physica status solidi (b)* **229** (2002) 399–405.

[106] Rosa Brouri, Alexios Beveratos, Jean-Philippe Poizat et Philippe Grangier, *Phys. Rev. A* **62** (2000) 063817.

[107] H. J. Kimble, M. Dagenais et L. Mandel, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 691–695.

[108] Frank Diedrich et Herbert Walther, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 203–206.

[109] Lucio Claudio Andreani, Francesco Tassone et Franco Bassani, *Solid State Communications* **77** (1991) 641–645.

[110] R. Hanbury Brown et R. Q. Twiss, *Nature* **177** (1956) 27–29.

[111] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret et J.-P. Hermier, *Physical Review Letters* **102** (2009).

[112] Praket P. Jha et Philippe Guyot-Sionnest, *ACS Nano* **3** (2009) 1011–1015.

[113] Young-Shin Park, Wan Ki Bae, Jeffrey M. Pietryga et Victor I. Klimov, *ACS Nano* **8** (2014) 7288–7296.

[114] Gabriele Rainò, Thilo Stöferle, Iwan Moreels, Raquel Gomes, John S. Kamal, Zeger Hens et Rainer F. Mahrt, *ACS Nano* **5** (2011) 4031–4036.

[115] Joel van Embden, Jacek Jasieniak et Paul Mulvaney, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 14299–14309.

[116] Polina O. Anikeeva, Jonathan E. Halpert, Moungi G. Bawendi et Vladimir Bulović, *Nano Lett.* **9** (2009) 2532–2536.

[117] P. O. Anikeeva, C. F. Madigan, J. E. Halpert, M. G. Bawendi et V. Bulović, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 085434.

[118] Jialong Zhao, Julie A. Bardecker, Andrea M. Munro, Michelle S. Liu, Yuhua Niu, I-Kang Ding, Jingdong Luo, Baoquan Chen, Alex K.-Y. Jen et David S. Ginger, *Nano Lett.* **6** (2006) 463–467.

[119] V. I. Klimov, *Science* **290** (2000) 314–317.

[120] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan et J. P. Hermier, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 712–714.

[121] M-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J. A. Prieto et L. Samuelson, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 10725–10729.

[122] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 205316.

[123] Pavel Frantsuzov, Masaru Kuno, Boldizsár Jankó et Rudolph A. Marcus, *Nature Phys* **4** (2008) 519–522.

[124] Rob Zondervan, Florian Kulzer, Sergei B. Orlinskii et Michel Orrit, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 6770–6776.

[125] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 3301–3304.

[126] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 117401.

[127] Todd D. Krauss et Louis E. Brus, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4840–4843.

[128] Todd D. Krauss et Jeffrey J. Peterson, *Nature Materials* **11** (2012) 14–16.

[129] C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, Al. L. Efros, D. R. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Quelin et J-P. Hermier, *Nature Nanotechnology* **8** (2013) 206–212.

[130] Alexander L. Efros, *Nature Materials* **7** (2008) 612.

[131] Yuan Gao et Xiaogang Peng, *Journal of the American Chemical Society* **137** (2015) 4230–4235.

[132] Guillermo Muñoz-Matutano, Jordi Gomis, Benito Alén, Juan Martínez-Pastor, Luca Seravalli, Paola Frigeri et Secondo Franchi, *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40** (2008) 2100–2103.

[133] Brent Fisher, Jean Michel Caruge, Don Zehnder et Moungi Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 087403.

[134] Xingsheng Xu, *Sci Rep* **3** (2013) 3228.

[135] Alexander L. Efros et David J. Nesbitt, *Nature Nanotechnology* **11** (2016) 661–671.

[136] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo et M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 205316.

[137] *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **184** (1945) 365–389.

[138] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher et D. J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* **115** (2001) 1028–1040.

[139] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud et M. Dahan, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 120601.

[140] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher et D. J. Nesbitt, *The Journal of Chemical Physics* **112** (2000) 3117–3120.

[141] Fernando D Stefani, Jacob P Hoogenboom et Eli Barkai, *Phys. Today* **62** (2009) 34–39.

[142] G. Margolin et E. Barkai, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 080601.

[143] Catherine H. Crouch, Orion Sauter, Xiaohua Wu, Robert Purcell, Claudia Querner, Marija Drndic et Matthew Pelton, *Nano Lett.* **10** (2010) 1692–1698.

[144] Nicole Amecke, André Heber et Frank Cichos, *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014) 114306.

[145] Lucas P. Watkins et Haw Yang, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 617–628.

[146] Rogier Verberk, Antoine M. van Oijen et Michel Orrit, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 233202.

[147] Matthew Pelton, David G. Grier et Philippe Guyot-Sionnest, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 819–821.

[148] Julien Houel, Quang T. Doan, Thomas Cajgfinger, Gilles Ledoux, David Amans, Antoine Aubret, Agnès Dominjon, Sylvain Ferriol, Rémi Barbier, Michel Nasilowski, Emmanuel Lhuillier, Benoît Dubertret, Christophe Dujardin et Florian Kulzer, *ACS Nano* **9** (2015) 886–893.

[149] Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai et Tsutomu Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 6050–6051.

[150] Hailong Huang, Fangchao Zhao, Lige Liu, Feng Zhang, Xian-gang Wu, Lijie Shi, Bingsuo Zou, Qibing Pei et Haizheng Zhong, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 28128–28133.

[151] Sung Jin Kim, Jinwoo Byun, Taewoo Jeon, Hyeong Min Jin, Hye Rim Hong et Sang Ouk Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 2490–2495.

[152] Matthew R. Leyden, Lingqiang Meng, Yan Jiang, Luis K. Ono, Longbin Qiu, Emilio J. Juarez-Perez, Chuanjiang Qin, Chihaya Adachi et Yabing Qi, *J. Phys. Chem. Lett.* **8** (2017) 3193–3198.

[153] Feng Hao, Constantinos C. Stoumpos, Duyen Hanh Cao, Robert P. H. Chang et Mercouri G. Kanatzidis, *Nature Photon* **8** (2014) 489–494.

[154] Taisuke Matsui, Ji-Youn Seo, Michael Saliba, Shaik M. Zakeeruddin et Michael Grätzel, *Adv. Mater.* **29** (2017) 1606258.

[155] Qi Chen, Nicholas De Marco, Yang (Michael) Yang, Tze-Bin Song, Chun-Chao Chen, Hongxiang Zhao, Ziruo Hong, Huanping Zhou et Yang Yang, *Nano Today* **10** (2015) 355–396.

[156] Neil L. Allan, Mark J. Dayer, Daniel T. Kulp et William C. Mackrodt, *J. Mater. Chem.* **1** (1991) 1035.

[157] G.C. Papavassiliou, *Progress in Solid State Chemistry* **25** (1997) 125–270.

[158] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **14** (1926) 477–485.

[159] David B. Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 1–12.

[160] D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison et A. M. Guloy, *Nature* **369** (1994) 467–469.

[161] D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess et A. M. Guloy, *Science* **267** (1995) 1473–1476.

[162] David B. Mitzi, Kangning Liang et Shumin Wang, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 321–327.

[163] CHR. KN. MØLLER, *Nature* **182** (1958) 1436–1436.

[164] Dieter Weber, *Zeitschrift für Naturforschung B* **33** (1978) 1443–1445.

[165] Jun Hong Noh, Sang Hyuk Im, Jin Hyuck Heo, Tarak N. Mandal et Sang Il Seok, *Nano Letters* **13** (2013) 1764–1769.

[166] Mark T. Weller, Oliver J. Weber, Paul F. Henry, Antonietta M. Di Pumpo et Thomas C. Hansen, *Chem. Commun.* **51** (2015) 4180–4183.

[167] Guangda Niu, Xudong Guo et Liduo Wang, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015) 8970–8980.

[168] Laurent Pedesseau, Jean-Marc Jancu, Alain Rolland, Emmanuelle Deleporte, Claudine Katan et Jacky Even, *Optical and Quantum Electronics* **46** (2014) 1225–1232.

[169] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Jean-Marc Jancu et Claudine Katan, *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (2013) 2999–3005.

[170] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Jean-Marc Jancu et Claudine Katan, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **8** (2014) 31–35.

[171] YH Chang, CH Park et K Matsuishi, *Journal-Korean Physical Society* **44** (2004) 889–893.

[172] Loredana Protesescu, Sergii Yakunin, Maryna I. Bodnarchuk, Franziska Krieg, Riccarda Caputo, Christopher H. Hendon, Ruo Xi Yang, Aron Walsh et Maksym V. Kovalenko, *Nano Lett.* **15** (2015) 3692–3696.

[173] Qianqian Lin, Ardalan Armin, Ravi Chandra Raju Nagiri, Paul L. Burn et Paul Meredith, *Nature Photonics* **9** (2015) 106–112.

[174] Valerio D'Innocenzo, Giulia Grancini, Marcelo J. P. Alcocer, Ajay Ram Srimath Kandada, Samuel D. Stranks, Michael M. Lee, Guglielmo Lanzani, Henry J. Snaith et Annamaria Petrozza, *Nature Communications* **5** (2014).

[175] Wei Zhang, Michael Saliba, Samuel D. Stranks, Yao Sun, Xian Shi, Ulrich Wiesner et Henry J. Snaith, *Nano Letters* **13** (2013) 4505–4510.

[176] Wan-Jian Yin, Tingting Shi et Yanfa Yan, *Adv. Mater.* **26** (2014) 4653–4658.

[177] Michele Saba, Michele Cadelano, Daniela Marongiu, Feipeng Chen, Valerio Sarritzu, Nicola Sestu, Cristiana Figus, Mauro Aresti, Roberto Piras, Alessandra Geddo Lehmann, Carla Cannas, Anna Musinu, Francesco Quochi, Andrea Mura et Giovanni Bongiovanni, *Nature Communications* **5** (2014) 5049.

[178] Ian L. Braly, Dane W. deQuilettes, Luis M. Pazos-Outón, Sven Burke, Mark E. Ziffer, David S. Ginger et Hugh W. Hillhouse, *Nature Photon* **12** (2018) 355–361.

[179] He Huang, Andrei S. Susha, Stephen V. Kershaw, Tak Fu Hung et Andrey L. Rogach, *Adv. Sci.* **2** (2015) 1500194.

[180] Carolin M. Sutter-Fella, Yanbo Li, Matin Amani, Joel W. Ager, Francesca M. Toma, Eli Yablonovitch, Ian D. Sharp et Ali Javey, *Nano Letters* **16** (2016) 800–806.

[181] Riccardo Comin, Grant Walters, Emmanuel Sol Thibau, Oleksandr Voznyy, Zheng-Hong Lu et Edward H. Sargent, *Journal of Materials Chemistry C* **3** (2015) 8839–8843.

[182] Atsuhiko Miyata, Anatolie Mitioglu, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Jacob Tse-Wei Wang, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith et Robin J. Nicholas, *Nature Phys* **11** (2015) 582–587.

[183] Krzysztof Galkowski, Anatolie Mitioglu, Atsuhiko Miyata, Paulina Plochocka, Oliver Portugall, Giles E. Eperon, Jacob Tse-Wei Wang, Thomas Stergiopoulos, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith et Robin J. Nicholas, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 962–970.

[184] Paolo Umari, Edoardo Mosconi et Filippo De Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (2018) 620–627.

[185] Teruya Ishihara, *Journal of Luminescence* **60-61** (1994) 269–274.

[186] M. Hirasawa, T. Ishihara, T. Goto, K. Uchida et N. Miura, *Physica B : Condensed Matter* **201** (1994) 427–430.

[187] Miao Hu, Cheng Bi, Yongbo Yuan, Zhengguo Xiao, Qingfeng Dong, Yuchuan Shao et Jinsong Huang, *Small* **11** (2015) 2164–2169.

[188] Ye Yang, Mengjin Yang, Zhen Li, Ryan Crisp, Kai Zhu et Matthew C. Beard, *J. Phys. Chem. Lett.* **6** (2015) 4688–4692.

[189] S. B. Nam, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. J. Almassy, T. C. Collins et C. M. Wolfe, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 761–767.

[190] Michael Grätzel, *Nature Materials* **13** (2014) 838.

[191] Jacky Even, Laurent Pedesseau et Claudine Katan, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 11566–11572.

[192] Satyaprasad P. Senanayak, Bingyan Yang, Tudor H. Thomas, Nadja Giesbrecht, Wenchao Huang, Eliot Gann, Bhaskaran Nair, Karl Goedel, Suchi Guha, Xavier Moya, Christopher R. McNeill, Pablo Docampo, Aditya Sadhanala, Richard H. Friend et Henning Sirringhaus, *Sci. Adv.* **3** (2017) e1601935.

[193] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza et H. J. Snaith, *Science* **342** (2013) 341–344.

[194] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gratzel, S. Mhaisalkar et T. C. Sum, *Science* **342** (2013) 344–347.

[195] Qingfeng Dong, Yanjun Fang, Yuchuan Shao, Padhraic Mulligan, Jie Qiu, Lei Cao et Jinsong Huang, *Science* **347** (2015) 967–970.

[196] Octavi E. Semonin, Giselle A. Elbaz, Daniel B. Straus, Trevor D. Hull, Daniel W. Paley, Arend M. van der Zande, James C. Hone, Ioannis Kymissis, Cherie R. Kagan, Xavier Roy et Jonathan S. Owen, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7** (2016) 3510–3518.

[197] Giselle A. Elbaz, Daniel B. Straus, Octavi E. Semonin, Trevor D. Hull, Daniel W. Paley, Philip Kim, Jonathan S. Owen, Cherie R. Kagan et Xavier Roy, *Nano Letters* **17** (2017) 1727–1732.

[198] W. Nie, H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, A. J. Neukirch, G. Gupta, J. J. Crochet, M. Chhowalla, S. Tretiak, M. A. Alam, H.-L. Wang et A. D. Mohite, *Science* **347** (2015) 522–525.

[199] Joseph S. Manser, Makhsud I. Saidaminov, Jeffrey A. Christians, Osman M. Bakr et Prashant V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **49** (2016) 330–338.

[200] Thierry PAUPORTÉ, *Techniques de l'ingénieur Innovations en énergie et environnement* **base documentaire : TIB503DUO.** (2016).

[201] Hui-Seon Kim, Chang-Ryul Lee, Jeong-Hyeok Im, Ki-Beom Lee, Thomas Moehl, Arianna Marchioro, Soo-Jin Moon, Robin Humphry-Baker, Jun-Ho Yum, Jacques E. Moser, Michael Grätzel et Nam-Gyu Park, *Sci Rep* **2** (2012) 591.

[202] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami et H. J. Snaith, *Science* **338** (2012) 643–647.

[203] Spencer T. Williams, Fan Zuo, Chu-Chen Chueh, Chien-Yi Liao, Po-Wei Liang et Alex K.-Y. Jen, *ACS Nano* **8** (2014) 10640–10654.

[204] Manda Xiao, Fuzhi Huang, Wenchao Huang, Yasmina Dkhissi, Ye Zhu, Joanne Etheridge, Angus Gray-Weale, Udo Bach, Yi-Bing Cheng et Leone Spiccia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** (2014) 9898–9903.

[205] Guangda Niu, Wenzhe Li, Fanqi Meng, Liduo Wang, Haopeng Dong et Yong Qiu, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 705–710.

[206] Jarvist M. Frost, Keith T. Butler, Federico Brivio, Christopher H. Hendon, Mark van Schilfgaarde et Aron Walsh, *Nano Letters* **14** (2014) 2584–2590.

[207] Seigo Ito, Soichiro Tanaka, Kyohei Manabe et Hitoshi Nishino, *The Journal of Physical Chemistry C* **118** (2014) 16995–17000.

[208] Ping-Ping Sun, Lichun Bai, Devesh R. Kripalani et Kun Zhou, *npj Computational Materials* **5** (2019).

[209] Seungchan Ryu, Jun Hong Noh, Nam Joong Jeon, Young Chan Kim, Woon Seok Yang, Jangwon Seo et Sang Il Seok, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 2614–2618.

[210] Lung-Chien Chen, Jia-Ren Wu, Zhong-Liang Tseng, Cheng-Chiang Chen, Sheng Chang, Jun-Kai Huang, King-Lien Lee et Hsin-Ming Cheng, *Materials* **9** (2016) 747.

[211] Ting Zhang, Jiang Wu, Peng Zhang, Waseem Ahmad, Yafei Wang, Mahdi Alqahtani, Hao Chen, Chunming Gao, Zhi David Chen, Zhiming Wang et Shibin Li, *Advanced Optical Materials* **6** (2018) 1701341.

[212] Philip Schulz, Eran Edri, Saar Kirmayer, Gary Hodes, David Cahen et Antoine Kahn, *Energy & Environmental Science* **7** (2014) 1377.

[213] Hobeom Kim, Kyung-Geun Lim et Tae-Woo Lee, *Energy & Environmental Science* **9** (2016) 12–30.

[214] Antoine Aubret, *Semiconductor and plasmonic nanoparticles as local probes of the dielectric environment*, Theses, Université Claude Bernard - Lyon I (2015).

[215] M. Minsky, *Scanning* **10** (1988) 128–138.

[216] Fabien Dubois, Benoît Mahler, Benoît Dubertret, Eric Doris et Charles Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 482–483.

[217] Haitao Liu, Jonathan S. Owen et A. Paul Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 305–312.

[218] Zhengtao Deng, Li Cao, Fangqiong Tang et Bingsuo Zou, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 16671–16675.

[219] Z. Bajzer, T. M. Therneau, J. C. Sharp et F. G. Prendergast, *European biophysics journal with biophysics letters (eur biophys j biophy)* **20** (1991) 247–262.

[220] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery, *Numerical recipes : the art of scientific computing* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007), 3 éd.

[221] Jiabin Cui, Yossef E. Panfil, Somnath Koley, Doaa Shamalia, Nir Waiskopf, Sergei Remennik, Inna Popov, Meirav Oded et Uri Banin, *arXiv :1905.06065 [cond-mat, physics :physics]* (2019).

[222] Duyen H. Cao, Constantinos C. Stoumpos, Omar K. Farha, Joseph T. Hupp et Mercouri G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **137** (2015) 7843–7850.

[223] Bin Xia, Zhaoxin Wu, Hua Dong, Jun Xi, Wen Wu, Ting Lei, Kai Xi, Fang Yuan, Bo Jiao, Lixin Xiao, Qihuang Gong et Xun Hou, *J. Mater. Chem. A* **4** (2016) 6295–6303.

[224] E. Lafalce, C. Zhang, Y. Zhai, D. Sun et Z. V. Vardeny, *J. Appl. Phys.* **120** (2016) 143101.

[225] Kai-Hung Wang, Liang-Chen Li, Muthaiah Shellaiah et Kien Wen Sun, *Sci Rep* **7** (2017) 13643.

[226] Feng Chen, Can Zhu, Chunxiang Xu, Peng Fan, Feifei Qin, A. Gowri Manohari, Junfeng Lu, Zengliang Shi, Qingyu Xu et Anlian Pan, *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 7739–7745.

[227] A. Aubret, A. Pillonnet, J. Houel, C. Dujardin et F. Kulzer, *Nanoscale* **8** (2016) 2317–2325.

[228] Mohd Sharizal Alias, Ibrahim Dursun, Makhsud I. Saidaminov, Elhadj Marwane Diallo, Pawan Mishra, Tien Khee Ng, Osman M. Bakr et Boon S. Ooi, *Opt. Express* **24** (2016) 16586.

[229] Chongjun He, Guoan Zha, Chenguang Deng, Yang An, Rong Mao, Youwen Liu, Yuangang Lu et Ziyun Chen, *Crystal Research and Technology* **54** (2019) 1900011.

[230] Sarah Brittman et Erik C. Garnett, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 616–620.

[231] Aurélien M. A. Leguy, Pooya Azarhoosh, M. Isabel Alonso, Mariano Campoy-Quiles, Oliver J. Weber, Jizhong Yao, Daniel Bryant, Mark T. Weller, Jenny Nelson, Aron Walsh, Mark van Schilfgaarde et Piers R. F. Barnes, *Nanoscale* **8** (2016) 6317–6327.

[232] Felix Deschler, Michael Price, Sandeep Pathak, Lina E. Klintberg, David-Dominik Jarausch, Ruben Higler, Sven Hüttner, Tomas Leijtens, Samuel D. Stranks, Henry J. Snaith, Mete Atatüre, Richard T. Phillips et Richard H. Friend, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 1421–1426.

[233] Makhsud I. Saidaminov, Ahmed L. Abdelhady, Banavoth Murali, Erkki Alarousu, Victor M. Burlakov, Wei Peng, Ibrahim Dursun, Lingfei Wang, Yao He, Giacomo Maculan, Alain Goriely, Tom Wu, Omar F. Mohammed et Osman M. Bakr, *Nature Communications* **6** (2015).

[234] Makhsud I. Saidaminov, Ahmed L. Abdelhady, Giacomo Maculan et Osman M. Bakr, *Chemical Communications* **51** (2015) 17658–17661.

[235] D. E. Aspnes, *American journal of physics (amer j phys)* **50** (1982) 704–709.

[236] A. Pillonnet, P. Fleury, A. I. Chizhik, A. M. Chizhik, D. Amans, G. Ledoux, F. Kulzer, A. J. Meixner et C. Dujardin, *Optics express (opt express)* **20** (2012) 3200–3208.

[237] Feng Hao, Constantinos C. Stoumpos, Duyen Hanh Cao, Robert P. H. Chang et Mercouri G. Kanatzidis, *Nature Photonics* **8** (2014) 489–494.

[238] Bohee Hwang et Jang-Sik Lee, *Scientific Reports* **7** (2017).

[239] Benjamin S. Mashford, Tich-Lam Nguyen, Gerard J. Wilson et Paul Mulvaney, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 167–172.

[240] Warda Hadouchi, *Study of the use of ZnO as an n-type contact in hybrid perovskite photovoltaic devices*, Theses, Université Paris-Saclay (2017).

[241] Anthony J Morfa, Gary Beane, Benjamin Mashford, Birendra Singh, Enrico Della Gaspera, Alex Martucci et Paul Mulvaney, *The Journal of Physical Chemistry C* **114** (2010) 19815–19821.

[242] Zafer Hawash, Luis K. Ono et Yabing Qi, *Advanced Materials Interfaces* **5** (2018) 1700623.

[243] Teddy Salim, Shuangyong Sun, Yuichiro Abe, Anurag Krishna, Andrew C. Grimsdale et Yeng Ming Lam, *Journal of Materials Chemistry A* **3** (2015) 8943–8969.

[244] P. Hall et B. Selinger, *Journal of physical chemistry (j phys chem-us)* **85** (1981) 2941–2946.

[245] P. Hall et B. Selinger, *Zeitschrift fur physikalische chemie neue folge (z phys chem neue fol)* **141** (1984) 77–89.

[246] M. Köllner, *Institute of physics conference series (inst phys conf ser)* **1992** (1992) 151–154.

[247] M. Köllner et J. Wolfrum, *Chemical physics letters (chem phys lett)* **200** (1992) 199–204.

[248] J. Kim et J. Seok, *Optics express (opt express)* **21** (2013) 6061–6075.

Résumé : Dans le but de concevoir un dispositif de contrôle du clignotement des nanocristaux, il était nécessaire de créer un composite à l'état solide pouvant s'intégrer dans ce dispositif. Nous avons donc encapsulé des boites quantiques (BQs) à base de cadmium dans une matrice cristalline de pérovskite hybride de bromure de plomb. Ce manuscrit retrace l'ensemble des étapes qui ont été validé pour atteindre la création de ce nouveau composite. Nous avons développé avec succès une synthèse de BQs résistantes à l'encapsulation dans une matrice ionique mais également un échange de ligands inorganiques qui nous a permis d'intégrer de manière efficace les nanocristaux au sein de leur matrice en conservant leurs propriétés de luminescence. Après encapsulation, nous avons pu mettre en avant des preuves montrant une encapsulation efficace et un couplage entre les BQs et la matrice. Ces deux critères sont favorables à l'utilisation de ce composite dans le dispositif de contrôle. Ce dispositif consiste in fine à suivre optiquement la luminescence des BQs et à appliquer un champ électrique pour extraire et évacuer les charges en excès, qui sont à l'origine de l'état non émissif. Le développement de cette partie nous permettra dans le futur d'étudier le phénomène de clignotement mais surtout d'obtenir une source de photons uniques stable et à la demande.

Encapsulation de nanocristaux II-IV dans une matrice semiconductrice de pérovskite hybride d'halogènure de plomb en vue de la création d'un dispositif de contrôle du clignotement

Abstract: To construct a device for controlling the blinking of nanocrystals, it was necessary to create a solid-state active material that can be integrated in such an apparatus. To this end, we have encapsulated cadmium-based quantum dots (QDs) in a crystalline matrix of a hybrid lead-bromide perovskite. This manuscript describes all the steps that have been undertaken to achieve the creation of this new composite. We have developed a synthesis of QDs that are resistant to encapsulation in an ionic matrix by means of an organic-inorganic ligand exchange that allowed us to integrate nanocrystals into the matrix while conserving their luminescence properties. We were thus able to document efficient encapsulation and a coupling between the QDs and the matrix. These two characteristics are favorable for using this composite in a control device which ultimately aims at optically following the luminescence of the BQs and applying an electric field to extract and evacuate the excess charges responsible for the non-emissive state. The successful completion of this step will enable us in the future to study the phenomenon of blinking and, more importantly, to construct a stable on-demand single-photon source.

Disciplines : Synthèse chimique de nanocristaux, création de film mince et spectroscopie de nanoparticules uniques.

Mots-clés : Luminescence, boites quantiques colloïdale, film mince de pérovskite hybride d'halogénure de plomb, encapsulation des BQs dans une matrice semi-conductrice et cristalline, statistique de clignotement.

Intitulé et adresse du laboratoire
Institut Lumière matière, UMR 5306 CNRS
Université Claude Bernard, Lyon 1
Campus LyonTech – La doua
Bâtiment Alfred Kastler, 10 rue Ada Byron
69622 Villeurbanne CEDEX, France