



Hétérostructures, dopage et chimie de surface : contrôle de la structure et des propriétés optiques de nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium

Marion Dufour

► To cite this version:

Marion Dufour. Hétérostructures, dopage et chimie de surface : contrôle de la structure et des propriétés optiques de nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS487 . tel-02926283v2

HAL Id: tel-02926283

<https://theses.hal.science/tel-02926283v2>

Submitted on 31 Aug 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.

THESE DE DOCTORAT

Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des matériaux

*Préparée à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles – Paris
Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux (LPEM)*

Hétérostructures, dopage et chimie de surface : contrôle de la structure et des propriétés optiques de nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium

Par

Marion DUFOUR

Thèse de doctorat de Physico-Chimie des Matériaux

Dirigée par : Sandrine Ithurria et Nicolas Lequeux

Soutenue le 24 Septembre 2019

Devant le jury composé de :

M. Thierry GACOIN	Ecole Polytechnique	Rapporteur
M. Fabien DELPECH	INSA Toulouse	Rapporteur
M. Dmitry ALDAKOV	CEA Grenoble	Examineur
M. Benoit FLEURY	Sorbonne Université	Examineur
M. Nicolas LEQUEUX	ESPCI Paris	Directeur de thèse
M ^{me} Sandrine ITHURRIA	ESPCI Paris	Invitée

Table des matières

Table des matières.....	1
Liste des abréviations	5
Introduction.....	7
Chapitre I.....	9
Etat de l'art sur les nanocristaux semiconducteurs 2D	9
I.1. Semiconducteurs et confinement quantique.....	9
I.1.1. Semiconducteurs	9
I.1.2. Confinement quantique	10
I.1.3. Puits quantique infini	12
I.2. Les nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium.....	13
I.2.1. Chalcogénures de cadmium	13
I.2.2. Synthèse des nanoplaquettes	14
I.2.3. Description des objets	16
I.2.4. Propriétés des nanoplaquettes	17
I.3. Mécanisme de formation	21
I.4. Différents objets et propriétés basés sur les NPLs	23
I.4.1. Hétérostructures	23
I.4.2. Dopage	28
I.4.3. Chimie de surface.....	29
I.5. Applications envisagées des nanoplaquettes.....	31
I.6. Motivations du travail de thèse.....	33
Chapitre II.....	35
Hétérostructures cœur/couronne CdSe/CdSe_{1-x}Te_x	35
II.1. Synthèses de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x.....	36
II.1.1. CdSe _{1-x} Te _x de 3 MCs.....	36
II.1.2. CdSe/CdTe de 4MCs	37
II.1.3. Application aux CdSe/CdSe _{1-x} Te _x	39
II.2. Influence de la composition.....	39

II.2.1.	Propriétés optiques	40
II.2.2.	Influence de la taille de la couronne	42
II.2.3.	Morphologie.....	43
II.2.4.	Etude de la composition.....	47
II.2.5.	Diffraction des rayons X.....	48
II.2.6.	Bilan.....	49
II.3.	Caractérisation de la bi-émission pour $0.9 \geq x > 0.5$	49
II.3.1.	PLE	50
II.3.2.	Emission d'une particule unique.....	51
II.3.3.	Bilan.....	54
II.4.	Origine de la bi-émission	54
II.4.1.	Alignement de bande	54
II.4.2.	Temps de vie de photoluminescence.....	56
II.4.3.	Bilan.....	60
II.5.	Conclusion et ouverture.....	61
Chapitre III.....		63
Dopage à l'argent de nanoplaquettes de CdSe		63
III.1.	Echange cationique partiel	64
III.1.1.	Dopage à l'argent sur des dots	64
III.1.2.	Comparaison cuivre et l'argent	65
III.1.3.	Dopage au Cu^+ de NPLs de CdSe	66
III.2.	Echange partiel à l'Ag sur NPLs	67
III.2.1.	Choix du protocole.....	67
III.2.2.	Quantification du dopage	68
III.2.3.	Influence sur les propriétés optiques.....	69
III.2.4.	Contrôle.....	71
III.2.5.	Morphologie.....	71
III.2.6.	Nature de l'argent.....	72
III.2.7.	Application aux NPLs de CdS	74
III.2.8.	Bilan.....	74
III.3.	Caractérisation des deux émissions	75

III.3.1.	Homogénéité du dopage.....	75
III.3.2.	Temps de vie	76
III.3.3.	Rendement quantique.....	77
III.3.4.	Bilan.....	78
III.4.	Nature du piège d'argent.....	78
III.4.1.	Synthèse de nanoplaquettes de différentes épaisseurs	79
III.4.2.	Dopage des NPLs épaisses.....	79
III.4.3.	Evolution en $1/L$ de E_g	80
III.4.4.	Evolution de la position de l'émission liée à l'argent	81
III.5.	Influence de l'ajout d'argent sur le niveau de Fermi.....	82
III.5.1.	Transistor à effet de champ : principe de la mesure.....	82
III.5.2.	FET : résultats	84
III.5.3.	Photoémission	85
III.5.4.	Bilan.....	86
III.6.	Conclusion	86
Chapitre IV.....		89
Echange de ligands par des halogénures.....		89
IV.1.	Mise en contexte	90
IV.1.1.	Principe	91
IV.1.2.	Echange de ligands sur des nanoplaquettes zinc blende	92
IV.1.3.	Les halogénures.....	93
IV.2.	L'échange.....	95
IV.2.1.	Protocole	95
IV.2.2.	Influence sur les propriétés optiques.....	96
IV.2.3.	Echange sur CdTe	97
IV.2.4.	Rendement quantique.....	98
IV.2.5.	Temps de vie	99
IV.2.6.	Impact de la chimie de surface sur l'enroulement des nanoplaquettes	100
IV.2.7.	Diffractogrammes expérimentaux.....	102
IV.2.8.	Bilan.....	103
IV.3.	Caractérisation des nanoplaquettes obtenues	104

IV.3.1.	Composition.....	104
IV.3.2.	Nature de l'échange	105
IV.3.3.	Co-stabilisation des halogénures par l'oleylamine	106
IV.3.4.	Le rôle des amines.....	110
IV.3.5.	Chimie de surface : Bilan.....	112
IV.4.	Position des halogénures.....	113
IV.4.1.	Diffractogrammes théoriques.....	113
IV.4.2.	Position des halogénures.....	114
IV.4.3.	Bilan	117
IV.5.	Origine du décalage en absorption	117
IV.5.1.	Echange de ligands sur différentes épaisseurs de NPLs	117
IV.5.2.	Variation d'épaisseur lié aux contraintes	118
IV.5.3.	Influence sur le gap.....	120
IV.5.4.	Impact d'une délocalisation sur les ligands	121
IV.5.5.	Bilan.....	122
IV.6.	Conclusion	122
Conclusion		123
Perspectives		125
Publications et communications		127
Annexe 1 : Synthèse des précurseurs		129
Annexe 2 : Protocoles de synthèse		131
Annexe 3 : Méthodes de caractérisation		135
Références.....		141
Abstract.....		153
Résumé.....		154

Liste des abréviations

Ac : Acétate

AO : Acide Oléique

BE : Band edge i.e. bord de bande

BuOH : Butanol

c-ALD : Colloidal-Atomic Layer Deposition

Cd(Ac)₂ : Acétate de Cadmium

Cd(myrist)₂ : Myristate de Cadmium

Cd(prop)₂ : Propionate de Cadmium

DDT : dodécane-1-thiol

DRX : Diffraction des rayons X

EDT : éthane-1,2-dithiol

EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry

EtOH : Ethanol

FWHM : Full width at half maximum i.e. largeur à mi-hauteur

HAADF : High Angle Annular Dark Field scanning

HSAB : Hard and Soft Acids and Bases

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry

IR : Infra-rouge

LED : Light Emitting Diode

LiClO₄ : Perchlorate de Lithium

MEB : Microscope Électronique à Balayage

MeOH : Méthanol

MET : Microscope Électronique à Transmission

MC : Monocouche

NaBH₄ : Tétrahydroborate de sodium

NMF : N- méthylformamide

NPLs : Nanoplaquettes

OLAm : Oleylamine

ODE : 1-Octadécène

PEG : Polyéthylène Glycol

PL : Photoluminescence

PLE : Photoluminescence Excitation

QD : Quantum dot i.e. nanoparticules sphériques

STEM : Scanning transmission Electron Microscopy

TA : Température Ambiante

TBP : Tributylphosphine

TOP : Trioctylphosphine

TOPSe : Sélénure de Trioctylphosphine

TOPTe : Tellure de Trioctylphosphine

XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy

ZB : Zinc Blende

Introduction

Les semiconducteurs apparaissent dans de nombreux dispositifs liés à la transformation ou à la formation d'énergie lumineuse tels que les cellules photovoltaïques ou bien les LEDs mais bien plus généralement pour tous les dispositifs optoélectroniques. Ils sont caractérisés par une (ou des) bande de valence pleine et une bande de conduction vide d'électrons. Ces deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite dont l'énergie (E_g) est de quelques eV.

Depuis quelques années les nanocristaux de semiconducteurs, appelés quantum dots, sont introduits dans des dispositifs comme source de lumière par des industriels tels que Samsung dans les TVs QLED. La taille nanométrique de ces semiconducteurs permet, grâce au confinement quantique, un contrôle de l'énergie de bande interdite et donc un contrôle de la longueur d'onde absorbée et émise. La synthèse de nanocristaux est peu couteuse et leur mise en forme ou dépôt est plus simple que pour les semiconducteurs épitaxiés (spin-coating, dip-coating, etc). Les premières synthèses organométalliques en milieu organique de ces nanocristaux ont été proposées en 1993 par le groupe de Bawendi [1]. Depuis, de nombreux développements ont été réalisés en terme de synthèse et permettent maintenant d'obtenir une large gamme de compositions [1]–[3], de tailles mais également de morphologies [4] et donc une large gamme de propriétés optiques et de structures électroniques.

En 2008, des nanoplaquettes (NPLs) de chalcogénures de cadmium ont été développées au sein du laboratoire par Ithurria et al. [5]. Ces nanoplaquettes sont apparentées à des « puits quantiques colloïdaux ». Elles présentent de larges dimensions latérales et une épaisseur contrôlée à l'échelle de la monocouche atomique. Grâce à ce contrôle parfait de l'épaisseur, seule direction confinée, elles présentent de très intéressantes propriétés optiques. Notamment une très faible largeur à mi-hauteur en émission de l'ordre de $2k_B T$ (~ 40 meV). Ces nanoplaquettes ont également une grande section efficace d'absorption [6] ainsi qu'un temps de recombinaison radiatif plus court que les nanoparticules sphériques [7] qui les rendent très intéressantes pour de nombreux systèmes tels que les LEDs [8], la photo-détection [9] et les lasers [10].

Pour parvenir à de tels dispositifs, il est important de pouvoir étendre au maximum la gamme spectrale accessible pour ces matériaux et de comprendre les mécanismes qui les régissent. Il est également crucial de contrôler leur densité de porteurs afin d'avoir la meilleure intégration possible dans des dispositifs optoélectroniques. Pour cela, un effort synthétique reste encore à fournir.

Les propriétés optiques de ces nanoplaquettes peuvent être modulées en modifiant la composition [11], le dopage [12] ou bien la chimie de surface [13]. On peut également faire croître des hétérostructures pour contrôler les propriétés optiques des nanoparticules. Pour les nanoplaquettes, grâce à leur géométrie unique, deux types d'hétérostructures existent, les cœur/coque [14]–[16] similaires aux objets sphériques avec une

croissance suivant la direction de confinement et les cœur/couronne [17]–[20]. Ces dernières permettent de coupler deux semiconducteurs grâce à une croissance latérale tout en gardant un confinement constant [18]. L'étude de ces nouveaux systèmes est relativement récente et de nombreux paramètres restent à étudier.

L'objectif de cette thèse est, par le design de la particule inorganique et de la chimie de surface, de faire émerger de nouvelles propriétés optiques et notamment d'augmenter la gamme spectrale accessible aux nanoplaquettes. Un autre objectif est d'améliorer la compréhension de la structure cristalline, de la chimie de surface et des mécanismes de recombinaison qui jouent un rôle déterminant sur les propriétés optiques des nanoplaquettes.

Ce manuscrit est organisé en 4 parties :

- **Le chapitre 1** introduit dans un premier temps le confinement quantique et son effet sur l'énergie de bande interdite. La structure, la synthèse et les propriétés optiques des nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium sont détaillées dans un second temps. Finalement, les hétérostructures, la chimie de surface et le dopage sont présentés pour montrer leur impact sur les propriétés optiques et électroniques des nanoplaquettes et introduire les derniers développements réalisés sur les nanoplaquettes.
- **Le chapitre 2** est consacré à la synthèse et à l'étude d'hétérostructures de type cœur/couronne de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x. Des couronnes de différentes compositions sont synthétisées et les hétérostructures résultantes présentent des propriétés en émission variées. Notamment, pour certaines hétérostructures, une émission bi-couleur liée à un alignement de bande spécifique entre le cœur et la couronne a été observée et sera discutée dans la seconde partie du chapitre.
- **Le chapitre 3** traite du dopage de nanoplaquettes de CdSe par échange cationique partiel. Cet échange avec de l'argent permet de moduler continument les propriétés optiques en émission de la solution de nanoplaquettes du vert au rouge en modulant la quantité d'argent incorporée dans la nanoplaquette. Ce chapitre va donc présenter l'échange cationique sur nanoplaquettes de CdSe ainsi que les propriétés optiques qui en découlent. Afin d'améliorer la compréhension de la structure électronique et des propriétés optiques, la position du niveau d'argent dans la bande interdite sera étudiée ainsi que l'effet de l'incorporation d'argent sur la position du niveau de Fermi.
- **Le chapitre 4** se focalise sur la chimie de surface des nanocristaux. Un échange de ligands sur nanoplaquettes entre les carboxylates natifs et des halogénures co-stabilisés par une amine primaire sera présenté. Ceci induit un décalage, au-delà du confinement discret, de l'absorption et de l'émission vers le rouge ainsi qu'une augmentation du rendement quantique jusqu'à 75 % dans le cas du bromure de cadmium. Afin de comprendre l'origine de cette modulation de l'absorption et l'augmentation du rendement quantique, la surface de ces nanocristaux et l'évolution des contraintes de surfaces ont été étudiées.

Chapitre I

Etat de l'art sur les nanocristaux semiconducteurs 2D

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les semiconducteurs et les nanocristaux et de présenter plus en détail les objets de cette thèse, les nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium. Finalement, une dernière partie sera dédiée à une description de nanoparticules déjà développées à base de nanoplaquettes de CdSe ainsi qu'à leurs propriétés optiques et électroniques afin de mettre en contexte le travail réalisé au cours de la thèse.

I.1. Semiconducteurs et confinement quantique

I.1.1. Semiconducteurs

Un semiconducteur est un matériau constitué d'une bande de conduction vide et d'une bande de valence pleine d'électrons séparées par une bande d'énergie interdite comme représenté en Figure 1. Une particularité des semiconducteurs vis-à-vis des isolants est que l'énergie de cette bande interdite est réduite, i.e. de l'ordre de quelques eV. Cette faible énergie va permettre, sous certaines conditions, le passage d'électrons dans la bande de conduction laissant place à des trous dans la bande de valence. L'électron et le trou sont liés par une interaction coulombienne et forment une paire appelée exciton (Figure 1) qui peut se recombiner de façon radiative donnant lieu à de l'émission de lumière.

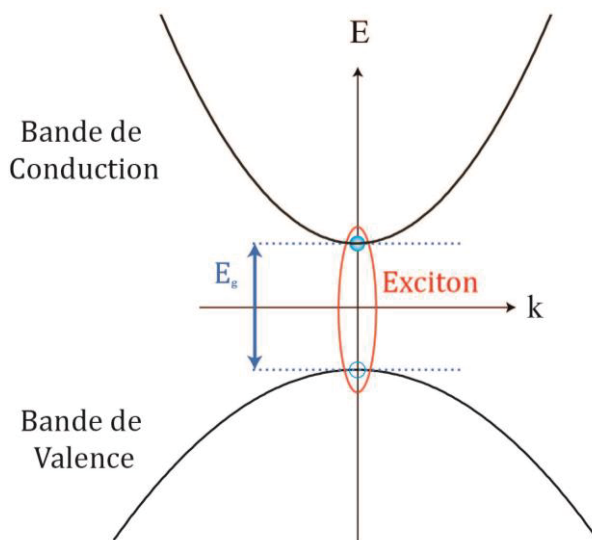


Figure 1 : Schéma simplifié de la structure de bande d'un semiconducteur massif.

I.1.2. Confinement quantique

Les nanocristaux de semiconducteurs sont de petits cristaux composés de quelques centaines jusqu'à quelques dizaines de milliers d'atomes. On parle de confinement quantique lorsqu'au moins une des dimensions (notée a) du semiconducteur est inférieure à la taille caractéristique de l'exciton du matériau massif, définie par le rayon de Bohr (a_0) de l'exciton. Il définit la distance moyenne entre l'électron et le trou et est donné par l'équation suivante [21] :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la constante diélectrique du matériau, $\hbar$ la constante de Planck réduite, m_h^* la masse effective du trou, m_e^* celle de l'électron et e la charge élémentaire.

Les valeurs de rayon de Bohr pour les chalcogénures de cadmium sont répertoriées dans le Tableau 1. Pour le CdSe, le rayon de Bohr est de 5.6 nm [22] ce qui signifie qu'il faut qu'au moins une des dimensions du nanocristal soit de l'ordre de 5.6 nm ou bien plus petite pour pouvoir observer le confinement.

Composition	CdS	CdSe	CdTe
Rayon de Bohr (nm)	2.8	5.6	7,5

Tableau 1 : Rayon de Bohr des différents chalcogénures de cadmium [23].

Quand l'une des tailles du nanocristal devient petite devant le rayon de Bohr, la fonction d'onde de la paire électron-trou est confinée sur une distance inférieure à sa taille caractéristique. Dans l'espace réciproque, cela revient à dire qu'il faut une impulsion minimum de $\frac{\pi}{a}$ afin de pouvoir faire passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Cela a donc pour conséquence d'augmenter l'énergie de la bande interdite comme représenté sur la Figure 2.

Ainsi, plus le cristal est petit, plus la bande interdite est grande. On peut donc moduler l'énergie de bande interdite du matériau en modifiant sa taille et non plus seulement sa composition comme pour les matériaux massifs.

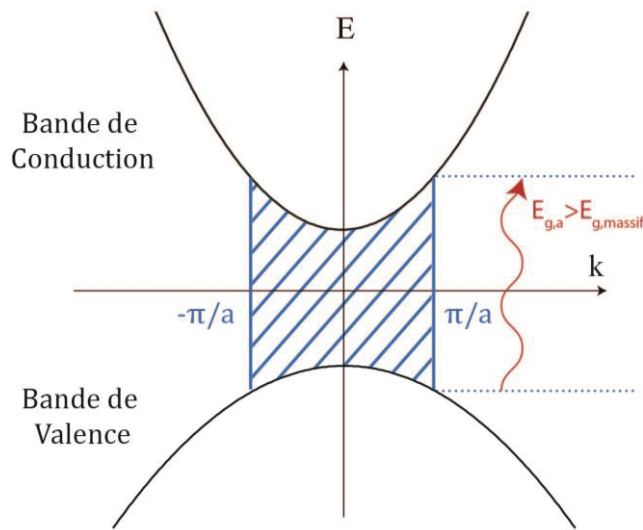


Figure 2 : Schéma simplifié de la structure de bande et de l'effet du confinement quantique

Une autre conséquence de la faible taille des nanocristaux est la discrétisation des niveaux d'énergie. En effet, les bandes de valence et de conduction d'un matériau massif se présentent comme un continuum d'énergie alors que pour des nanocristaux il s'agit de niveaux discrets. Ceci est lié au nombre fini d'atomes qui constituent le cristal [21]. Un nanocristal peut également être considéré comme un puits de potentiel où sont confinés les électrons et les trous. Trois catégories de nanocristaux peuvent être synthétisées :

- les particules sphériques (appelées quantum dots, QD ou dots) assimilables à des points quantiques (confinement dans 3 dimensions)
- les bâtonnets assimilables à des fils quantiques (deux dimensions confinées)
- les nanoplaquettes assimilables à des puits quantiques (une dimension confinée).

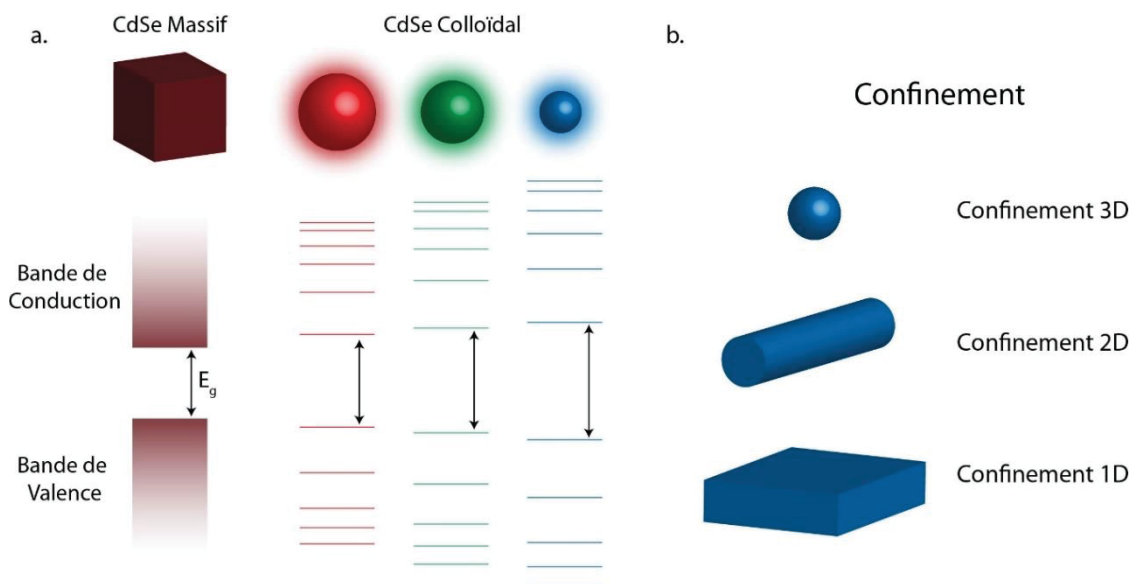


Figure 3 : (a) Schéma descriptif de l'effet de la faible taille sur la structure de bande montrant l'augmentation de l'énergie de bande interdite ainsi que le passage d'un continuum d'énergie à des niveaux discrets dont l'écartement varie avec la taille. (b) Schéma des trois catégories de confinement.

I.1.3. Puits quantique infini

Les nanoplaquettes colloïdales étudiées dans cette thèse sont confinées uniquement selon l'épaisseur et se rapprochent donc d'un puits quantique. Les puits quantiques sont plus fréquemment fabriqués par épitaxie (Molecular Beam Epitaxie ou Chemical Vapor Deposition) sur des substrats aux dimensions latérales plus grandes de quelques ordres de grandeur par rapport à l'épaisseur de confinement. Dans ce cas on peut, en première approximation, déterminer la position des différents niveaux d'énergie par le modèle du puits quantique infini.

L'hypothèse de base de ce modèle est que la densité de probabilité de présence d'une particule est nulle en dehors du puits ce qui donne deux conditions aux limites dans la direction z mais aucune dans les directions x et y . La fonction d'onde s'écrit alors :

$$\Psi(x, y, z) = \varphi(x, y)\psi(z) \text{ avec } \psi(z) = Ae^{ikz} + Be^{-ikz}$$

Les conditions aux limites nous donnent $\psi(z) = 0$ pour $z = 0$ et $z = a$. La première condition donne $A + B = 0$ donc, on a :

$$\psi(z) = \frac{A}{2i} \sin(kz)$$

La deuxième condition nous donne alors des conditions pour les valeurs de k :

$$k = n \frac{\pi}{a} \text{ avec } n \text{ entier}$$

En exprimant k en fonction de l'énergie (E) à partir de l'expression de l'énergie $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, on parvient à l'équation suivante concernant les niveaux d'énergie dans le puits quantique infini :

$$E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \text{ avec } n \text{ entier}$$

Ce calcul confirme donc la nature discrète des niveaux d'énergie quantique mais prédit aussi une évolution en $1/a^2$ de l'énergie et notamment de l'énergie de bande interdite avec l'épaisseur sur laquelle nous reviendrons plus tard dans le manuscrit. Dans le cas d'un semiconducteur, on peut considérer l'énergie de bande interdite comme la somme de l'énergie associée au trou et de celle associée à l'électron, l'électron et le trou étant considérés indépendants l'un de l'autre, on a donc :

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \right)$$

Où, m_h^* est la masse effective du trou, m_e^* celle de l'électron et E_g^{massif} l'énergie de bande interdite du matériau massif. A cette expression vient s'ajouter l'énergie coulombienne d'interaction entre le trou et

l'électron qui est considérée, dans ce cas, comme une perturbation et n'intervient qu'au second ordre. Pour des dots, l'équation est donnée par [24]:

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \right) - 1.8 \frac{e^2}{\kappa a}$$

Où κ est la constante diélectrique du semiconducteur.

I.2. Les nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium

La partie précédente avait pour objectif d'introduire les semiconducteurs, leur confinement et les propriétés optiques qui en découlent. Dans la suite de cette thèse, seules les nanoplaquettes colloïdales de chalcogénures de cadmium seront étudiées ainsi que leurs propriétés optiques, électroniques et structurales. Cette partie a pour objectif de présenter en détail les nanoparticules de base que nous utilisons ainsi que leurs caractéristiques principales.

I.2.1. Chalcogénures de cadmium

- Différentes phases

Les cristaux massifs de CdSe se présentent sous deux structures cristallines différentes : une structure hexagonale de type « wurtzite » et une structure cubique de type « zinc blende » comme représentées Figure 4. La structure zinc blende est celle qui sera étudiée dans le cadre de ce manuscrit. La maille élémentaire est constituée par des Cd^{2+} aux sommets du cube ainsi qu'au centre des faces (cfc). Les ions Se^{2-} occupent un site tétraédrique sur 2 comme représenté sur la Figure 4. Le groupe d'espace de cette structure est $F\bar{4}3m$. Un semiconducteur massif de type CdSe en structure zinc blende possède une énergie de bande interdite de 1.66 eV, elle est de 1.74 eV pour la structure wurtzite [25].

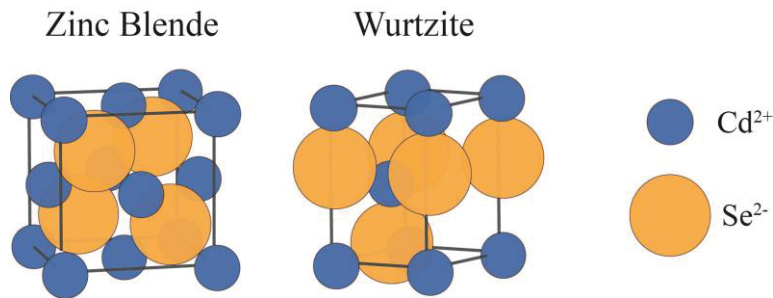


Figure 4 : Schéma des mailles élémentaires des structures zinc blende et wurtzite des chalcogénures de cadmium.

Le reste de cette thèse portera sur les nanoplaquettes de type zinc blende car elles peuvent être synthétisées avec un contrôle très précis de l'épaisseur, homogène à l'échelle de la nanoplaquette, mais également dans toute la solution. Un tel contrôle de l'épaisseur n'est pas encore possible pour la structure wurtzite. Néanmoins, des synthèses permettant la formation de nanofeuillets de CdSe de type wurtzite ont été développées par les équipes de Buhro et Hyeon [26], [27].

- **Structure électronique**

Dans l'approximation des masses effectives, la structure de bande de CdSe peut être décrite par des paraboles d'équation :

$$E_k^C = \frac{\hbar^2}{2m_{eff}^C} k^2 + E_g^{massif} \text{ et } E_k^V = \frac{\hbar^2}{2m_{eff}^V} k^2$$

La bande de conduction est constituée d'une seule bande qui résulte principalement d'une hybridation des électrons 5s du cadmium. La bande de valence résulte principalement de l'hybridation des électrons 4p du sélénium. Elle est divisée en 2 bandes pour $k=0$ (couplage spin-orbite) et en 3 bandes pour $k \neq 0$. Ces trois bandes sont nommées trou lourd (hh, heavy hole), trou léger (lh, light hole) et spin-orbite (so) comme représenté sur la Figure 5.

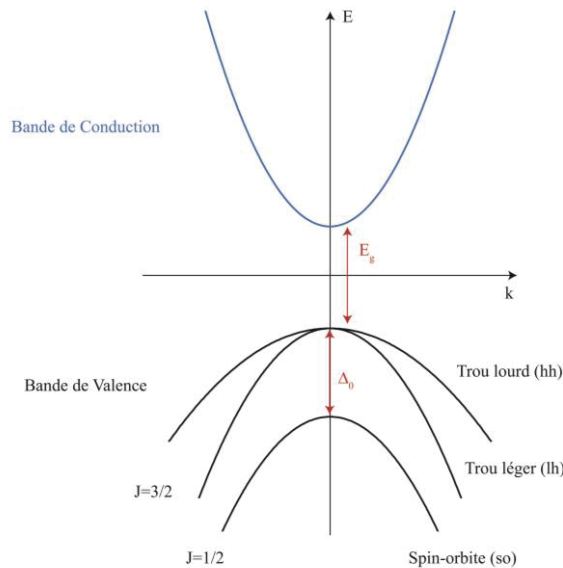


Figure 5 : Schéma de la structure de bande du CdSe massif. E_g est l'énergie de bande interdite et Δ_0 l'énergie de couplage spin-orbite.

1.2.2. Synthèse des nanoplaquettes

La première synthèse de nanocristaux monodisperses a été introduite par Bawendi en 1993 en utilisant la décomposition à haute température de précurseurs organométalliques [1]. Par la suite, un effort synthétique a été produit pour utiliser des précurseurs plus stables et obtenir un meilleur contrôle de la réaction.

La synthèse des nanoplaquettes de CdSe est très similaire à celle des particules sphériques. Elle se fait dans un solvant non coordonnant à haut point d'ébullition ($\sim 300^\circ\text{C}$) et sous atmosphère inerte (Ar ou N_2). La réaction se fait par la mise en présence à haute température ($150\text{-}300^\circ\text{C}$) de précurseurs de chalcogénure et de cadmium. Des ligands (acides carboxyliques à longues chaînes carbonées) sont également ajoutés dans

le milieu réactionnel pour stabiliser et limiter la croissance des particules formées en milieu apolaire. Afin de former des nanoplaquettes, il est nécessaire d'ajouter un acide carboxylique ou un carboxylate à courte chaîne de type acétate ou propionate.

En fin de synthèse, les NPLs sont précipitées par centrifugation. Cette étape à plusieurs rôles, elle permet la suppression de réactifs en excès, la suppression du solvant de synthèse souvent « gras » et éventuellement une séparation des différents objets en se basant sur leur taille. Des dots peuvent être formés au cours de la synthèse. Etant moins volumineux que les nanoplaquettes ils précipitent plus difficilement et restent en suspension. Une fois extraites, les nanoplaquettes sont resuspendues dans un solvant apolaire (hexane ou toluène).

La première synthèse de NPLs de CdSe a été développée en 2008 au sein du laboratoire par Sandrine Ithurria [5]. Pour cette synthèse, du sélénium en poudre et du myristate de cadmium (Myr, $C_{14}H_{27}O_2$) sont mélangés dans un solvant non coordonnant, l'octadécène (ODE, $C_{18}H_{36}$). Ce mélange est dégazé pour enlever toute trace d'air puis mis sous argon. Le mélange est ensuite chauffé à 240°C . Cette synthèse, en l'état, conduirait à la formation de particules sphériques de CdSe. Pour former des nanoplaquettes, de l'acétate de cadmium ($\text{Cd}(\text{Ac})_2$) est ajouté au début de la formation des particules sphériques, au cours de la montée en température. Le mélange est gardé à 240°C pendant 10 minutes puis la solution est refroidie. Le mélange obtenu est composé de particules sphériques et de plaquettes qui peuvent être séparées par précipitation. Le schéma du montage expérimental est présenté sur la Figure 6.

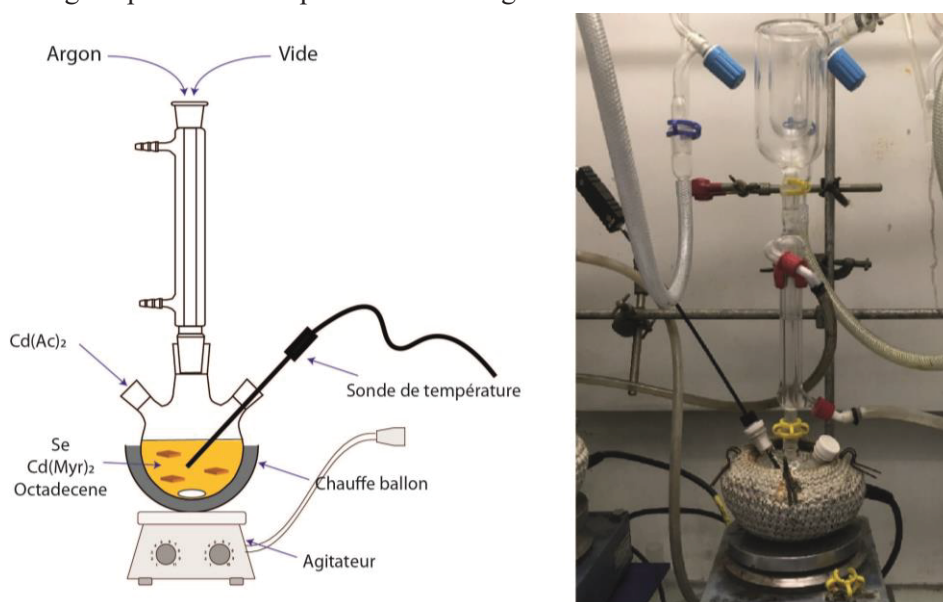


Figure 6 : Schéma et photo du montage expérimental pour la synthèse de nanoplaquettes de CdSe.

Ce protocole permet d'obtenir des NPLs présentant toutes la même épaisseur. Il est possible d'obtenir des nanoplaquettes de différentes épaisseurs en variant la température de réaction. D'autres synthèses développées à partir de 2011 [28] permettent également la synthèse de NPLs de CdS [29] et de CdTe [30] mais le contrôle de l'épaisseur est parfois moins précis et plusieurs populations différentes peuvent être obtenues simultanément, en particulier pour CdTe.

1.2.3. Description des objets

- **Définition de la taille**

Les nanoplaquettes ont leur épaisseur suivant la direction cristallographique [001]. Elles sont ainsi composées d'une alternance de plans de cadmiums et de plans de séléniums comme représenté sur la Figure 7. Les nanoplaquettes sont définies en termes de monocouches (MCs), une plaquette de n MCs aura n plans de Se et $n+1$ plans de Cd comme représenté sur la figure, le Cd se trouvant sur les faces supérieures et inférieures des nanoplaquettes. En variant la température de 150 °C à 250 °C, on obtient des nanoplaquettes de 2 à 5 MCs.

Sur la Figure 7 b-e. sont présentées les images MET de ces nanoplaquettes. Pour les nanoplaquettes de 4 et 5 MCs, on peut observer des NPLs rectangulaires à plat d'une dizaine de nm de côté. En ce qui concerne les NPLs de 3 MCs, celles-ci sont plus fines et plus étendues (100 nm) ce qui conduit à leur enroulement en présence de contraintes à leur surface. Finalement, les nanoplaquettes de 2 MCs sont très fines, elles se dégradent rapidement sous le faisceau électronique et le contraste est trop faible pour pouvoir les observer proprement.

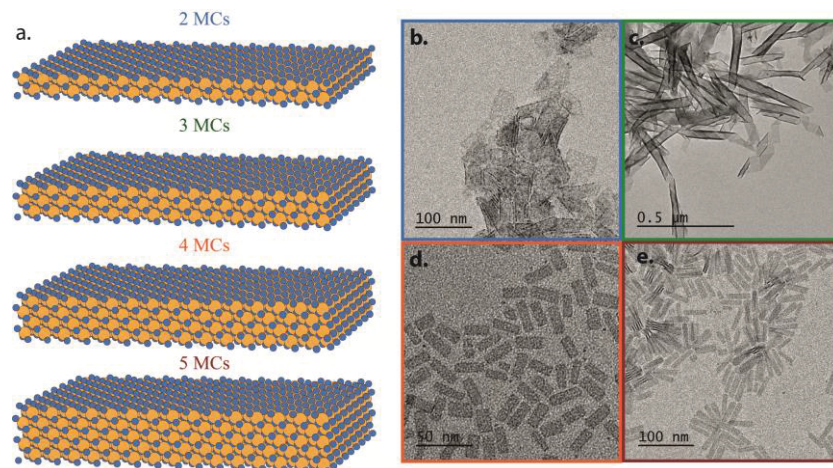


Figure 7 : Description des nanoplaquettes, définition de leur taille (a) et images MET correspondantes : 2MCs (b), 3 MCs (c), 4 MCs (d) et 5 MCs (e).

- **Passivation**

Telles que décrites précédemment, les nanoplaquettes ont un plan de cadmium excédentaire ce qui signifie qu'en l'état, elles ne sont pas neutres. Afin d'assurer leur neutralité, elles sont passivées par des ligands. Ces ligands doivent être chargés négativement mais ils doivent également posséder une chaîne apolaire afin de permettre une stabilité colloïdale en solvant apolaire. Les ligands utilisés pour ces nanoplaquettes sont les carboxylates de différentes tailles qui viennent des précurseurs de métal. Une étude plus détaillée de cette surface en termes d'arrangement et de nature exacte des liaisons est difficile à mettre en place et la surface exacte de ces nanoplaquettes reste encore à déterminer plus en détail.

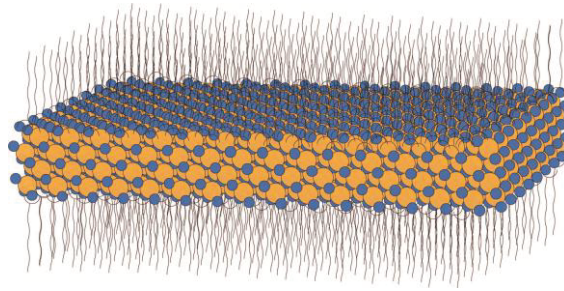


Figure 8 : Schéma d'une nanoplaquette passivée par des ligands.

En 2014, Szemjonov et al. ont proposé un arrangement des carboxylates à la surface des nanoplaquettes grâce à un calcul de type DFT (density functional theory) [31]. La structure déterminée par ce calcul prédit un arrangement plus complexe qu'attendu avec des cadmius de surface ayant un environnement pentavalent avec 2 Se venant de la couche du dessous et 3 oxygènes au niveau de la surface. Deux des oxygènes viennent d'un même carboxylate et un des oxygènes de chaque carboxylate est pontant entre deux Cd comme représenté Figure 9.

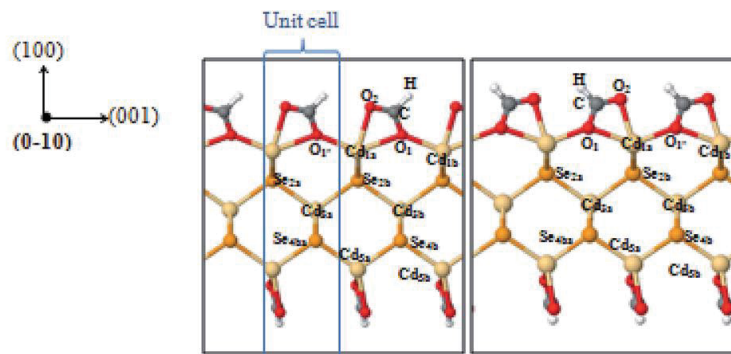


Figure 9 : Organisation des carboxylates à la surface des nanoplaquettes calculée par DFT. Reproduit de [31].

Plus récemment, Singh et al. [32] se sont intéressés à l'énergie de liaison des ligands en fonction de leur localisation à la surface des nanoplaquettes et ont montré que les ligands se situant sur les bords des nanoplaquettes sont liés moins fortement que ceux situés au centre. Ils ont également mis en évidence le lien fort entre la passivation de la surface et le rendement quantique. En effet, un faible déplacement des ligands de surface peut introduire une forte diminution du rendement quantique.

I.2.4. Propriétés des nanoplaquettes

- **Propriétés optiques**

Le spectre d'absorption des nanoplaquettes est constitué de 3 pics caractéristiques correspondant à des transitions entre les trois sous bandes de la bande de valence vers la bande de conduction (hh-e, lh,e et so-e). Ces différentes transitions sont indexées sur la Figure 10. L'émission observée correspond à la recombinaison de l'exciton entre le niveau le plus bas de la bande de conduction et le niveau le plus haut de la bande de valence.

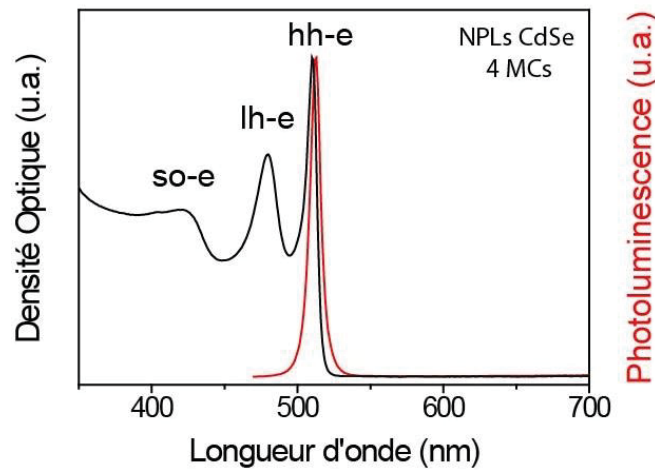


Figure 10 : Spectre d'absorption et d'émission de NPLs de CdSe de 4 MCs avec attribution des différentes transitions.

Une des particularités des nanoplaquettes vis-à-vis des nanoparticules sphériques est la très faible largeur à mi-hauteur ($2k_B T$) de leurs pics en absorption et en émission. Ceci résulte du très bon contrôle dans l'épaisseur des nanoplaquettes qui ne présentent donc pas d'élargissement inhomogène. Autrement dit, pour les nanoplaquettes, la largeur à mi-hauteur d'un ensemble de nanoplaquettes est la même que celle d'une particule unique [7] ce qui n'est pas le cas pour les particules sphériques pour lesquelles une dispersion de tailles est observée.

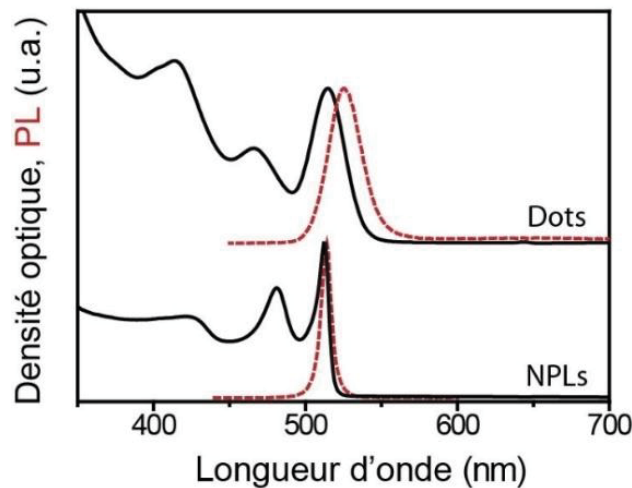


Figure 11 : Comparaison des spectres d'absorption et d'émission entre nanoplaquettes et particules sphériques (dots) dans la même gamme de longueur d'onde

Sur la Figure 11, on peut également constater un plus faible décalage de Stokes entre le pic d'émission et le premier pic d'absorption (hh-e) pour les nanoplaquettes. Dans les deux cas, ce décalage est la conséquence d'une faible désexcitation de l'exciton vers une état plus faible en énergie [33]. Ces deux états sont liés à une dégénérescence en énergie de l'exciton qui est donc plus grande pour les particules sphériques.

Finalement, le rendement quantique de fluorescence, défini comme le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, des nanoplaquettes (~20-40%) [34] est du même ordre de grandeur que celui des quantum dots avec une chimie de surface adéquate sans coque et dans la même gamme de longueur d'onde (10%) [1].

- **Temps de vie**

Une autre particularité des nanoplaquettes vis-à-vis des particules sphériques est que leur temps de vie de photoluminescence est plus rapide. Cela signifie qu'une fois formé, un exciton va se désexciter plus rapidement dans une nanoplaquette comme représenté Figure 12. Cette diminution du temps de vie de désexcitation de l'exciton est une conséquence directe de la plus forte énergie de liaison de l'exciton dans le cas des nanoplaquettes [35] : ~250 meV pour les nanoplaquettes [36] et ~25 meV pour les dots [37]. La grande énergie de liaison de l'exciton dans les nanoplaquettes est une conséquence de la faible épaisseur des nanoplaquettes. L'interaction entre l'électron et le trou est alors fortement augmentée par l'interaction de l'exciton avec des charges images à l'extérieur des nanoplaquettes [38].

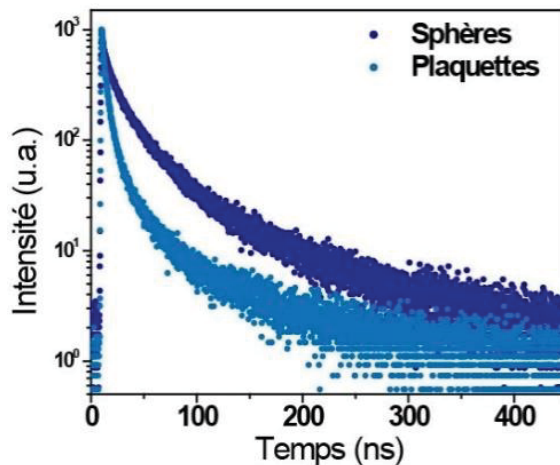


Figure 12 : Comparaison des temps de vie de photoluminescence entre plaquettes et nanoparticules sphériques.

- **Influence de l'épaisseur**

Quatre populations de nanoplaquettes de CdSe de 2 à 5 MCs peuvent être obtenues par synthèse directe. L'augmentation de l'épaisseur d'une monocouche implique l'ajout d'un plan de sélénium et un plan de cadmium. Cet ajout de deux plans permet de diminuer progressivement l'énergie de bande interdite et donc de décaler les spectres d'absorption et d'émission vers les grandes longueurs d'onde comme représenté Figure 13.

Pour toutes les épaisseurs, on peut constater la présence d'une seule population de nanoplaquettes et une émission avec une faible largeur à mi-hauteur ce qui confirme le bon contrôle de l'épaisseur à l'échelle de la nanoplaquette mais également à l'échelle de la solution. On a donc un contrôle précis de la position des pics en absorption et en émission. Des nanoplaquettes de 2 MCs ont leur premier pic excitonique (hh-e) à

390 nm (3.17 eV), il se décale ensuite à 462 nm (2.69 eV) pour les 3 MCs, 512 nm (2.42 eV) pour les 4 MCs et enfin 555 nm (2.25 eV) pour les 5 MCs. Ce contrôle précis de l'épaisseur est l'un des grands avantages des nanoplaquettes mais est également un inconvénient. En effet, les spectres d'absorption et d'émission se décalent de façon discrète par ajout d'une monocouche, ceci limite donc la gamme de longueur d'onde accessible. Ce problème sera adressé dans le Chapitre 4 dans lequel il sera montré qu'un échange de surface permet de décaler la longueur d'onde d'absorption pour une épaisseur de nanoplaquette donnée.

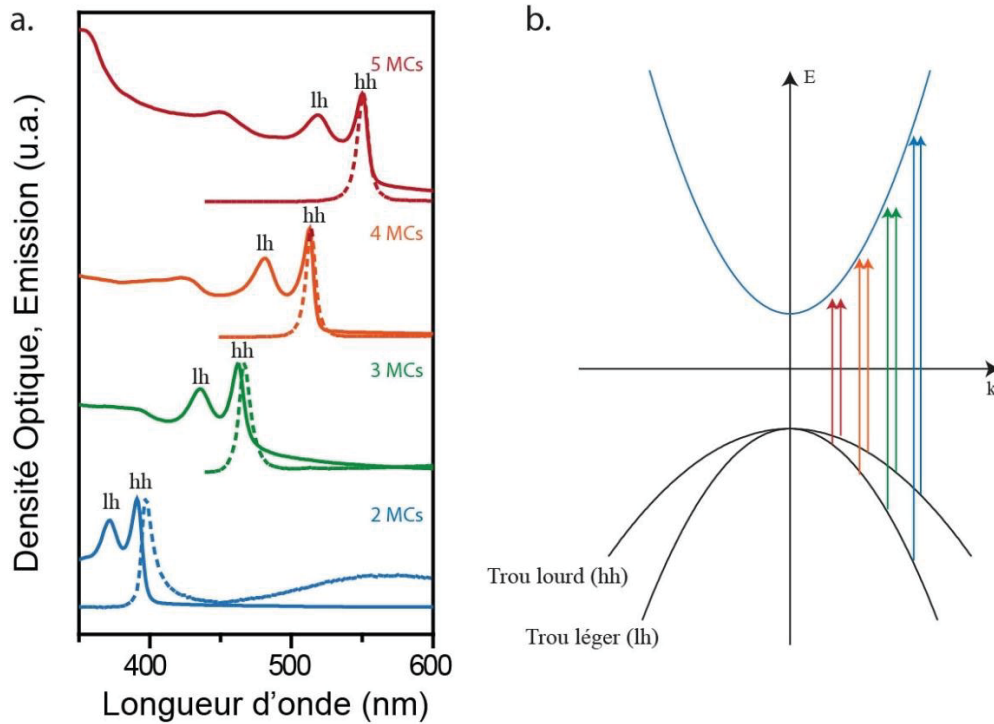


Figure 13 : (a) Evolution de l'absorption et de l'émission des nanoplaquettes avec l'épaisseur et (b) schéma représentant cette évolution d'un point de vue énergétique.

- **Synthèse de nanoplaquettes plus épaisses**

En 2018, les équipes de Talapin et de Moreels ont démontré la possibilité de synthétiser des nanoplaquettes de CdSe plus épaisses grâce à l'utilisation de chlorure de cadmium [39], [40]. L'équipe de Talapin a démontré une croissance de NPLs de 6 MCs grâce à une légère modification de la synthèse classique pour former les nanoplaquettes de 5 MCs. Une solution aqueuse de chlorure de cadmium est progressivement ajoutée après l'injection de l'acétate de cadmium et donc après le début de la formation des NPLs de 5 MCs. Le protocole développé par l'équipe de Moreels utilise aussi l'ajout d'un précurseur de chlorure de cadmium mais une fois que les nanoplaquettes de 4 MCs sont formées. A ce stade, la température est montée entre 280-320 °C et un mélange de chlorure de cadmium, d'oxyde de cadmium et d'acide oléique est ajouté. Ce mélange est alors laissé à haute température entre 2 et 5 heures. En variant la température de recuit, il est possible de moduler la taille des nanoplaquettes entre 5 et 8 MCs comme représenté Figure 14.

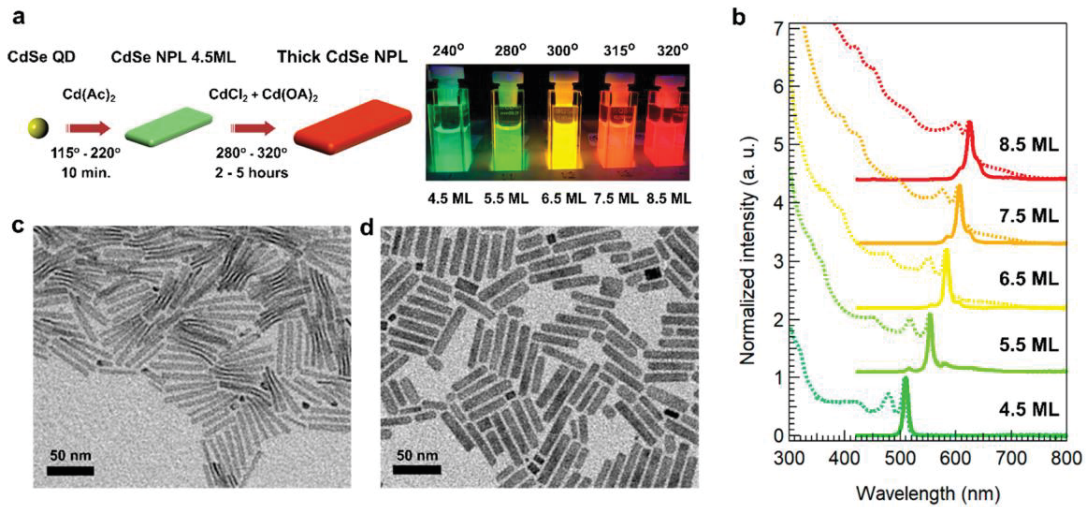


Figure 14 : (a) Schéma de réaction pour former de nanoplaquettes de différentes épaisseurs à partir de NPLs de 4 MCs et les photos associées. (b) spectres d'absorption et d'émission des différentes épaisseurs de NPLs. Images MET de NPLs de 4 MCS (c) et 7 MCs (d). Reproduit de [40].

I.3. Mécanisme de formation

Les synthèses ont été mises au point et permettent l'obtention de NPLs homogènes en taille, mais le mécanisme de formation n'est toujours pas complètement compris à l'heure actuelle. Les NPLs ont une structure cristalline cubique, ce qui conduirait préférentiellement à la formation de nanoparticules cubiques et non à des nanoplaquettes ayant 3 dimensions différentes. Une dizaine d'années se sont écoulées entre les premières synthèses et les travaux de Peng [41] et Norris [42] permettant une meilleure compréhension de la morphologie observée.

- **Premier mécanisme proposé**

Un premier mécanisme pour décrire la formation de ces nanoplaquettes a été proposé en 2011 par Ithurria et al. [43]. Grâce à un suivi de la réaction de formation des nanoplaquettes de 3 monocouches en absorption, émission et MET, ils ont pu déterminer différentes étapes de la formation des nanoplaquettes. Une première étape consiste en la formation de nanoparticules (germes) de faible extension latérale (jusqu'à 2 nm) observables en MET. La formation des nanoplaquettes vient alors dans un second temps sans changement d'épaisseur. Plusieurs options ont été étudiées : (i) l'assemblage de ces briques élémentaires, (ii) la croissance latérale progressive de ces germes par apport de nouveaux monomères, et enfin (iii) la formation par assemblage de briques élémentaires puis assemblage des petites nanoplaquettes formées.

Le mécanisme retenu par ce travail a été la croissance latérale des briques élémentaires comme représenté Figure 15. Une expérience réalisée en ajoutant progressivement les précurseurs au cours de la synthèse des nanoplaquettes a permis de montrer la possible extension latérale de nanoplaquettes sans formation de nouvelles briques élémentaires visibles en MET ce qui tend à confirmer ce mécanisme.

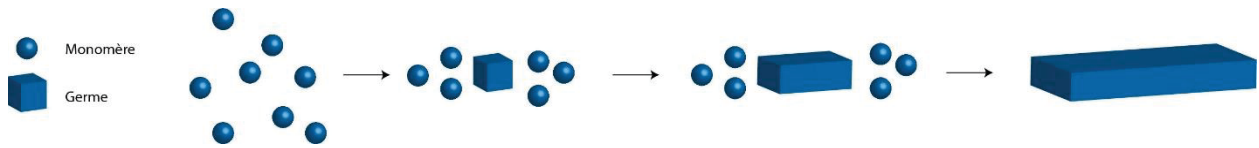


Figure 15 : Schéma représentant les étapes de formation des nanoplaquettes selon le mécanisme de croissance proposé par Ithurria et al [43].

- **Murissement et attachement orienté**

Le mécanisme précédent permet une meilleure compréhension de la formation expérimentale des nanoplaquettes cependant il ne permet pas d'expliquer la brisure de symétrie. En 2017, le groupe de Peng a proposé un nouveau modèle expliquant les deux brisures de symétries [41]. Ils ont cherché à prouver que les deux brisures de symétrie provenaient d'un attachement orienté de germes de CdSe. Pour leur étude, ils utilisent donc des germes sphériques préformés et purifiés. Ces germes sont alors mélangés à de l'acétate et du stéarate de cadmium sans précurseur de sélénium et chauffés à haute température.

Le mécanisme proposé est décrit en Figure 16. Dans un premier temps, les nanoparticules sphériques préformées vont subir un murissement qui va diminuer leur épaisseur et former des faces inférieures et supérieures polaires de type $\{001\}$ et non réactives car passivées par des ligands à longue chaîne carbonée. Dans un second temps, ces dots intermédiaires vont fusionner grâce à leurs faces réactives de type $\{110\}$ afin des former des « 2D embryos ». Cette première brisure de symétrie est possible car l'aplatissement de la face $\{001\}$ a une cinétique plus rapide que l'attachement orienté de germes entre eux. La suite de la croissance se passe par attachement progressif des dots intermédiaires sur ces objets. Cet attachement est possible grâce aux acétates qui se désorbent facilement des faces réactives de type $\{110\}$. Finalement, un second murissement intra particulaire apparait sur les côtés des nanoplaquettes transformant des côtés réactifs de type $\{110\}$ en côtés de type $\{001\}$. Cette réorganisation étant lente, elle ne se fait pas au même moment sur les quatre côtés ce qui est à l'origine de la forme rectangulaire des nanoplaquettes.

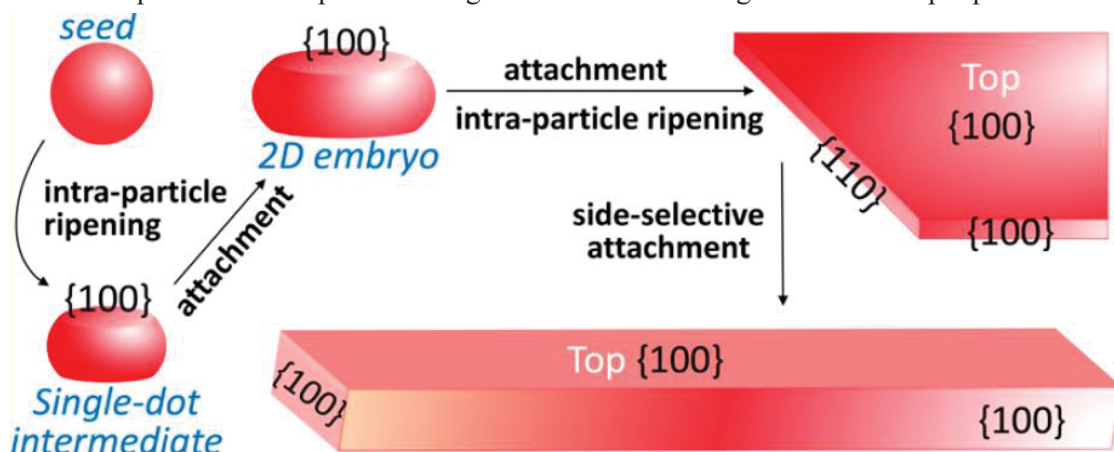


Figure 16 : Mécanisme d'attachement orienté pour la formation de nanoplaquettes expliquant les 2 brisures de symétrie. Figure reproduite de [41].

- **Approche énergétique**

En 2017, l'équipe de Norris s'est également intéressée au mécanisme de formation des nanoplaquettes [42]. Ils se sont basés sur une approche énergétique comparant l'énergie de formation d'îlots pour créer une nouvelle surépaisseur ou bien pour étendre latéralement une plaquette. Trois types d'énergies sont considérés pour leur calcul : (i) une énergie de volume fixée grâce à la limitation à 5 MCs des nanoplaquettes obtenues expérimentalement par synthèse directe, (ii) une énergie de surface et (iii) une énergie de création de nouvelle arête. La Figure 17 b. compare les énergies calculées pour faire croître un îlot dans l'épaisseur (courbe noire en pointillé) et dans les dimensions latérales (courbes de couleur) en fonction de l'aire des îlots. En ce qui concerne la croissance dans l'épaisseur, l'évolution de l'énergie avec la taille des îlots correspond aux modèles classiques de croissance avec l'existence d'une taille critique. L'énergie de formation d'îlots stables est plus faible dans les dimensions latérales (représenté par les points). Ainsi, les nanoplaquettes vont nécessiter moins d'énergie pour s'étendre latéralement ce qui explique l'anisotropie en supposant la vitesse de nucléation comme limitante.

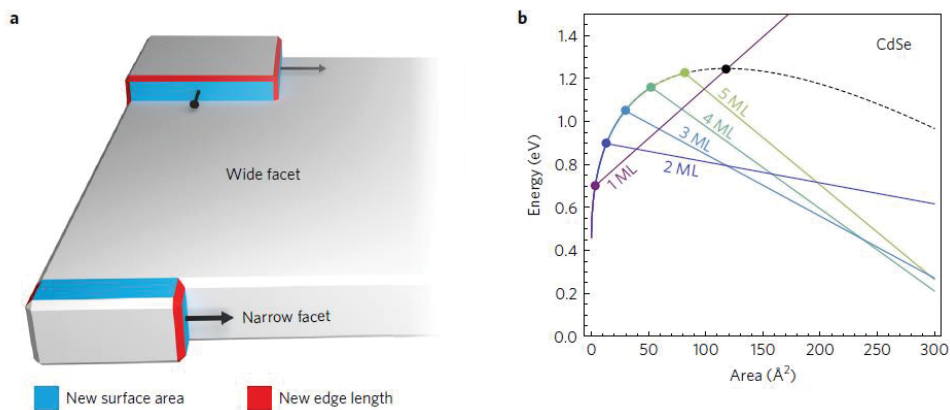


Figure 17 : (a) Schéma illustrant les deux types de formation d'îlots possibles. (b) Énergie des îlots en fonction de leur aire. La courbe noire en pointillé correspond à l'énergie pour la formation d'un îlot dans l'épaisseur. Les courbes colorées correspondent à l'énergie de l'îlot pour la croissance dans les dimensions latérales. Reproduit de [42].

I.4. Différents objets et propriétés basés sur les NPLs

Telles que présentées précédemment, les nanoplaquettes sont des objets intéressants du fait de leur contrôle parfait de l'épaisseur, de leur faible largeur de bande en émission et de leur grande section efficace d'absorption. Pour moduler les propriétés optiques, plusieurs approches sont développées et brièvement présentées dans la suite de ce chapitre.

I.4.1. Hétérostructures

L'une des premières approches étudiées est la formation d'hétérostructures. Comme pour des nanoparticules sphériques [44], un second semiconducteur peut être cru épitaxialement sur un premier

semiconducteur pour en moduler les propriétés optiques. Trois types d'hétérostructures existent, comme représenté Figure 18, en fonction de l'alignement de bande entre les deux semiconducteurs. La première, appelée hétérostructure de type I, consiste à confiner les électrons et les trous dans le matériau de plus faible énergie de bande interdite, souvent le cœur comme représenté Figure 18. Ce genre d'hétérostructure est très utile pour augmenter le rendement quantique des semiconducteurs car il permet la passivation d'une partie des pièges de surface à l'origine de désexcitations non-radiatives [45]. Ce sont d'ailleurs les premières hétérostructures proposées par Guyot Sionnet et al. en 1996 avec CdSe/ZnS [46]. Le second type d'hétérostructure, appelé quasi type II, consiste à localiser l'un des porteurs sur l'un des deux semiconducteurs alors que l'autre est libre de se délocaliser dans l'ensemble de la nanoparticule, typiquement CdSe/CdS [14]. Enfin, on parle d'hétérostructures de type II lorsque le trou et l'électron sont localisés dans deux semiconducteurs différents comme pour CdSe/CdTe [20].

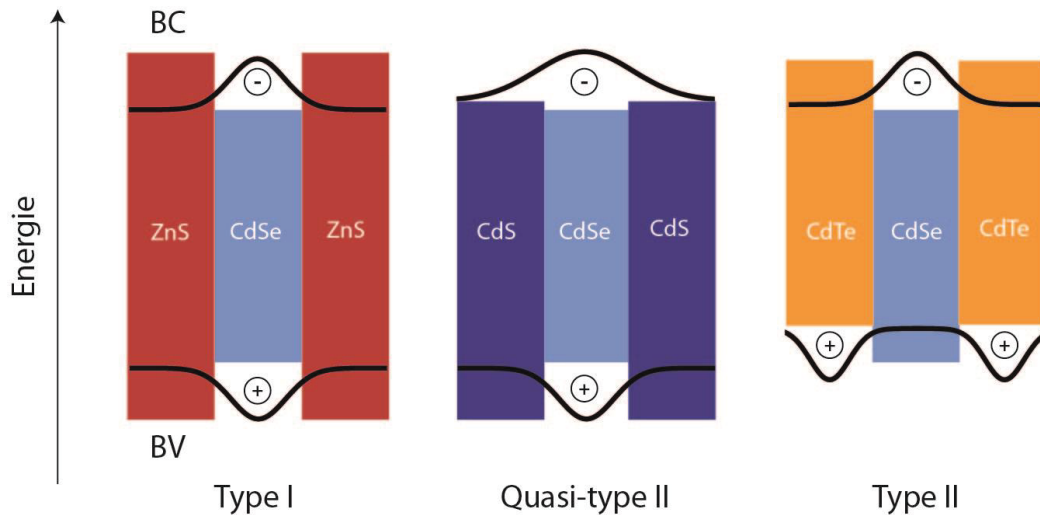


Figure 18 : Schéma représentant les 3 différents types d'hétérostructures. Les courbes noires représentent la délocalisation du porteur sur l'hétérostructure.

Pour effectuer une croissance épitaxiée, la différence de paramètre de maille entre les deux semiconducteurs doit être faible. En effet, si la différence de paramètre de maille est trop grande, l'un de ces matériaux se retrouve contraint ce qui complique la formation de l'hétérostructure. A titre d'exemple, la différence de paramètre de maille entre CdSe et ZnS est de l'ordre de 11 % et ne permet la croissance que de 2 couches avant d'induire des défauts dans la coque.

Les nanoplaquettes, du fait de leur géométrie, permettent la croissance de deux types d'hétérostructures comme représenté sur la Figure 19. Dans la première géométrie appelée cœur/coque [14] comme pour les nanoparticules sphériques, la direction de croissance du second semiconducteur est parallèle à la direction de confinement. L'exemple présenté Figure 19 correspond à une hétérostructure de type cœur/coque avec un cœur de CdSe et une coque de CdS. Sur les spectres d'absorbance et d'émission on peut voir que l'ajout de la coque décale les propriétés optiques vers les grandes longueurs d'onde induit par une diminution du confinement. Sur l'image MET associée, on peut observer un cœur de CdSe plus foncé au centre et la coque de CdS plus épaisse autour.

Dans la seconde géométrie cœur/couronne, la croissance est effectuée perpendiculairement à la direction de confinement. Ce type d'hétérostructure ne peut être obtenu que pour les nanoplaquettes colloïdales [18] ou des TMDC (Transition metal dichalcogenide) [47]. En effet, les puits quantiques épitaxiés ne permettent pas la formation d'une telle hétérostructure. Le spectre d'absorption de cette hétérostructure se caractérise par une superposition des spectres d'absorption des deux semiconducteurs pris séparément. L'émission quant à elle dépend fortement de l'alignement de bande. L'exemple présenté Figure 19 correspond à un alignement de type I avec l'électron et le trou confinés dans le cœur de CdSe. L'émission observée correspond donc dans ce cas à celle observée pour des CdSe confirmant par la même occasion l'absence de modification dans l'épaisseur des nanoplaquettes. Sur l'image MET en champ sombre associée à cette hétérostructure, on peut facilement distinguer le cœur (clair) de la couronne (plus foncée).

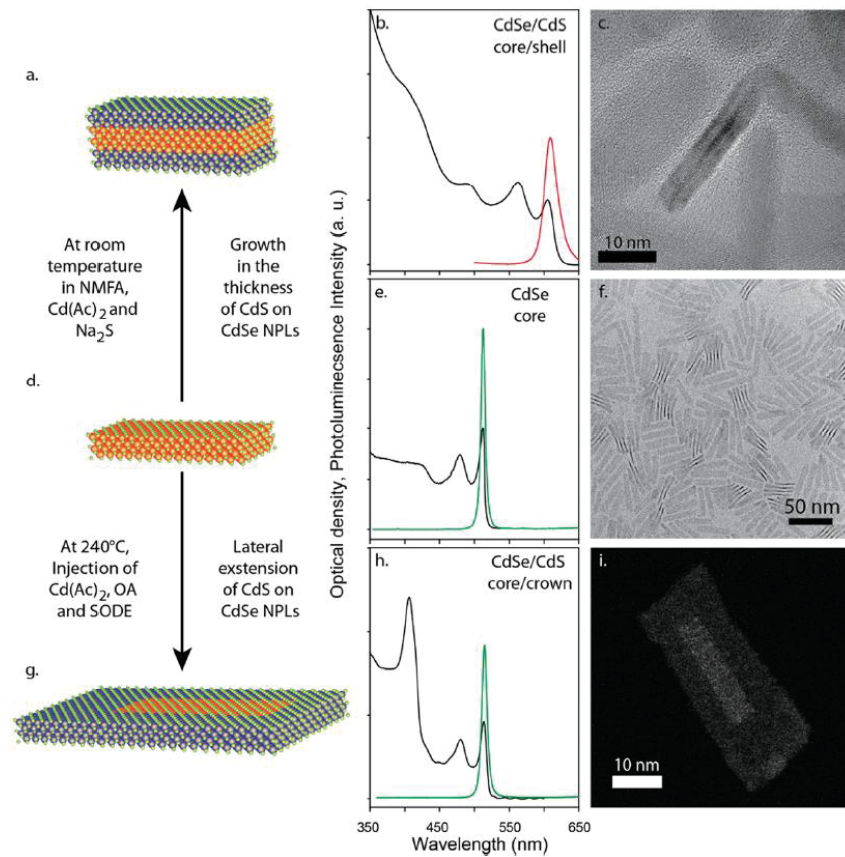


Figure 19 : a.) Schéma d'une hétérostructure cœur/coque CdSe/CdS avec les spectres d'absorption et d'émission associés (b.) et son image MET (c.). (d., e., f.) Schéma, Abs, PL et images MET de cœur de CdSe seul. (g., h., i.) Schéma, Abs, PL et images MET d'une hétérostructure cœur/couronne de CdSe/CdS. Reproduit de [48].

Les premières synthèses d'hétérostructures de type cœur/coque ont été développées en 2012 par deux groupes différents [14],[15]. Ces deux synthèses de type couche par couche sont réalisées à température ambiante par ajout successifs de précurseurs de soufre et de cadmium. Le protocole développé par Ithurria et al. [14] appelé « Colloidal atomic layer deposition » (c-ALD) consiste à ajouter en excès un précurseur de soufre de type K_2S . Le S^{2-} vient se fixer à la surface des nanoplaquettes en supprimant la couche de carboxylates. Les nanoplaquettes obtenues sont donc recouvertes de part et d'autre d'une couche de S^{2-} et se transfèrent dans la phase polaire. Un décalage de l'absorption vers le rouge est également observé due à

l'augmentation de l'épaisseur comme illustré Figure 20. Les nanoplaquettes sont précipitées, centrifugées et resuspendues en solvant polaire afin d'éliminer l'excès de précurseur de soufre. Les nanoplaquettes peuvent ensuite être transférées dans la phase apolaire grâce à l'ajout d'un ammonium quaternaire, le DDAB (bromure de didodecyldiméthylammonium). Similairement à la couche de soufre, une couche de cadmium est formée par ajout d'acétate de cadmium. Le cadmium se fixe en surface et crée ainsi des nanoplaquettes avec une couche de soufre et une couche de cadmium de chaque côté. Similairement à l'ajout de soufre, l'ajout de cadmium est à l'origine d'un décalage vers les grandes longueurs d'onde de l'absorption. Ces deux étapes peuvent être répétées afin de former des nanoplaquettes avec des coques de différentes épaisseurs.

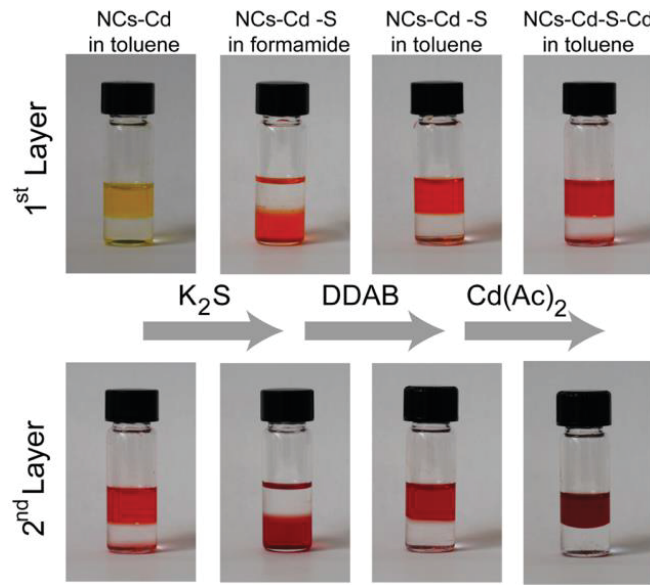


Figure 20 : Photographies représentant les différentes étapes de la croissance dans l'épaisseur de NPLs de CdSe/CdS. Reproduit de [14].

La Figure 21 montre l'évolution des spectres d'absorption de nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs auxquelles sont ajoutées 1 à 9 MCs de CdS avec le protocole de c-ALD décrit. On observe un décalage progressif de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde. De plus, les images MET associées permettent de confirmer l'augmentation de l'épaisseur grâce à des plaquettes positionnées sur la tranche. Notons que par cycle, l'épaisseur de la nanoplaquette augmente de 2 MCs.

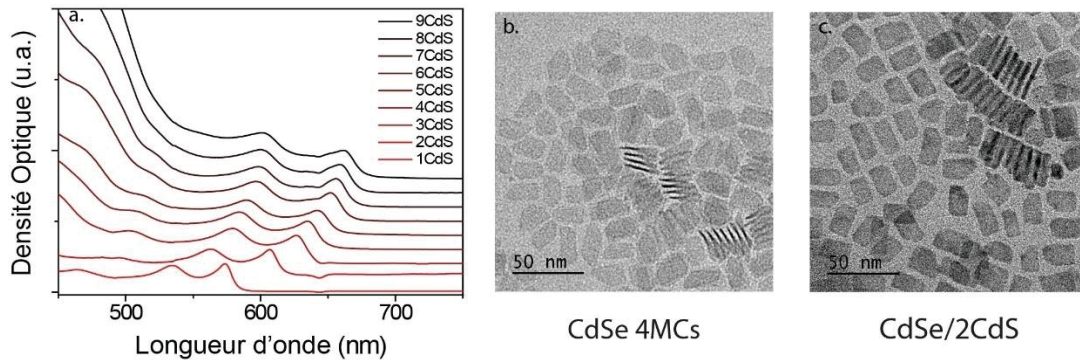


Figure 21 : (a) Evolution de l'absorption avec l'ajout de plusieurs couches de CdS. (b) Image MET de NPLs de CdSe 4MCs et (c) Image MET de CdSe/2CdS montrant l'augmentation en épaisseur.

Ce type de synthèse permet également de faire des coques d'autres chalcogénures de cadmium ou de zinc. Cependant, la croissance se fait à température ambiante et la cristallinité de la coque reste moins bonne qu'à haute température ce qui conduit à un rendement quantique peu élevé. Plus récemment, des synthèses de nanoplaquettes de CdSe/CdS [45] et CdSe/ZnS [16],[49] ont été développées à haute température (300°C) par ajout d'octanethiol et d'oléate de cadmium ou de zinc en présence de nanoplaquettes préalablement synthétisées. Ces nanoplaquettes présentent un haut rendement quantique de l'ordre 50-60% pour CdS et proche de 100% pour ZnS. Elles n'ont plus une épaisseur contrôlée à la monocouche atomique mais gardent une faible largeur à mi-hauteur en émission (~ 15 nm).

Les synthèses de nanoplaquettes de CdSe/CdS de type cœur/couronne ont été développées en 2013 [18],[17]. Ces nanoplaquettes sont obtenues en ajoutant progressivement du soufre et du cadmium à haute température à des nanoplaquettes préalablement synthétisées dispersées dans de l'ODE en présence de sel d'acétate. Dans ces deux références, des prélèvements au cours de l'injection permettent de voir progressivement apparaître l'absorption de nanoplaquettes de CdS de la même épaisseur que les nanoplaquettes de CdSe de cœur utilisées (i.e. même nombre de monocouches). Les nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdS présentent un alignement de type I induisant une recombinaison de l'exciton dans CdSe ainsi qu'une augmentation du rendement quantique de fluorescence.

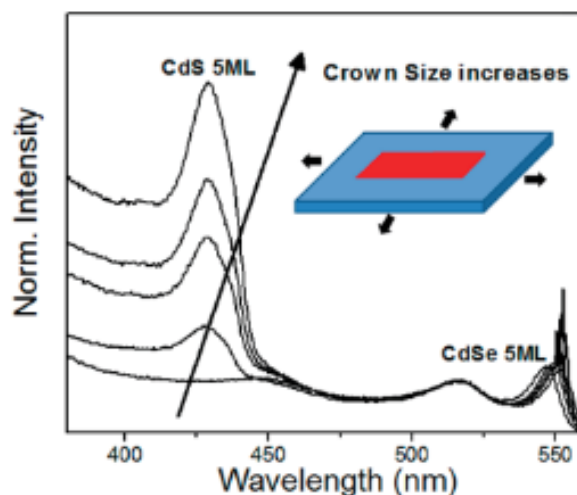


Figure 22 : Evolution de l'absorption en fonction de la taille de la couronne de CdS. Reproduit de [18].

Des hétérostructures cœur/couronne de CdSe/CdTe ont été proposées en 2014 [20],[19],[50] et sont synthétisées par ajout progressif de précurseurs de Te et de Cd à des nanoplaquettes préformées dispersées dans les l'ODE et chauffées à haute température.

Ces hétérostructures présentent aussi une absorption constituée de la somme des contributions des deux matériaux. En revanche, l'émission est décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à l'absorption ce qui est caractéristique d'une hétérostructure de type II avec une recombinaison de l'exciton à l'interface entre le cœur et la couronne. Ces hétérostructures, du fait d'un long temps de vie en émission, de leur rendement quantique de l'ordre de 50 % et de leur grande section efficace d'absorption sont des candidats

prometteurs pour de nombreuses applications comme la formation de multi-excitons et donc pour des applications comme les lasers [51]. Elles seront développées plus en détails dans le Chapitre II.

1.4.2. Dopage

Le dopage des nanocristaux peut également permettre de moduler leurs propriétés optiques et électroniques. Doper un nanocristal consiste à ajouter une impureté à l'intérieur du nanocristal. Deux types de dopages existent, le dopage optique qui consiste à ajouter des pièges dans la bande d'énergie interdite du nanocristal et ainsi créer des photons de plus faible énergie et le dopage électronique qui consiste à ajouter des atomes de valence différente qui vont apporter un électron ou un trou. Les nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs mesurant environ 10x20 nm sont constituées d'environ 10000 atomes. L'ajout de quelques impuretés correspond donc directement à des taux de dopages élevés (~0.01%) comparé à ce qui est utilisé pour le dopage des matériaux massifs mais qui restent faibles par rapport à des quantum dots et des alliages.

L'un des exemples les plus courants de dopage isovalent est le dopage au manganèse [52] car l'environnement local du dopant (surface/cœur du nanocristal) peut être caractérisé par résonance paramagnétique électronique (RPE). La technique la plus utilisée pour doper les nanocristaux avec du Mn est l'ajout d'un précurseur de Mn durant la synthèse des nanocristaux à chaud. Cependant, l'incorporation par cette technique ne se fait pas toujours efficacement et les quantités de dopant mesurées restent faibles vis-à-vis de la quantité ajoutée à cause de phénomènes d'auto-purification [53]. L'ajout de manganèse permet l'augmentation du rendement quantique jusqu'à environ 50 % [54] ainsi que le transfert d'énergie des états du semiconducteur vers les états 3d du Mn^{2+} qui permet de moduler la longueur d'onde d'émission [55].

En 2012, Wills et al. ont dopé électriquement des nanocristaux de CdSe avec de l'indium (In^{3+}) et de l'aluminium (Al^{3+}) afin de moduler la conductivité des nanocristaux [56]. Les nanocristaux dopés à l'aluminium ont été caractérisés en utilisant un transistor électrolytique et présentent une légère augmentation de leur caractère n (i.e. les nanocristaux sont plus riches en électrons) ainsi qu'une augmentation de leur mobilité. Ils n'ont en revanche pas pu conclure clairement sur l'effet réel du dopant. Les charges apportées pouvant être piégées et le décalage observé pourrait uniquement venir d'une variation du champ électrostatique local.

Dans le cas des nanoplaquettes, le dopage peut se faire à température ambiante par échange cationique partiel [57], ou bien à haute température par injection du dopant au cours de la synthèse [12]. Dans le cas d'hétérostructures, le dopant peut également être incorporé avec un contrôle de sa position pendant la croissance de coque par c-ALD [58].

Le groupe de Demir a récemment dopé au cuivre des nanoplaquettes de CdSe de 3 et 4 MCs [12]. Le dopage est réalisé à haute température par ajout d'un précurseur de cuivre au cours de la formation des nanoplaquettes. De ce dopage résulte une émission présentant un important décalage de Stokes vis-à-vis de l'absorption. Ce type d'émission a été observé précédemment à de nombreuses reprises pour des particules

sphériques [59]. Elle résulte d'une recombinaison entre un électron dans la bande de conduction et un trou situé sur un niveau de cuivre au milieu de la bande d'énergie interdite comme représenté Figure 23 b. Ce fort décalage est très intéressant pour des applications de type concentrateur solaire qui consistent à absorber la lumière du soleil et à la réémettre de façon plus concentrée dans une direction donnée. En ce sens, le fort décalage de Stokes et le faible recouvrement entre l'absorption et l'émission obtenu pour les nanoplaquettes sont très intéressants car ils limitent la réabsorption. De plus, les nanoplaquettes synthétisées par Demir ont un rendement quantique proche de l'unité, bien plus haut que pour les nanoparticules sphériques, ce qui permet un meilleur rendement global.

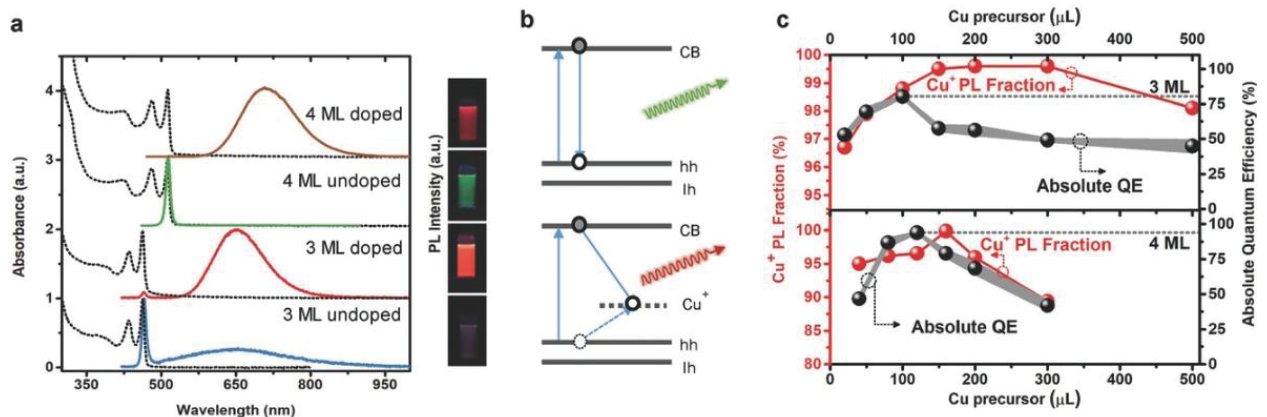


Figure 23 : (a) Absorption et Emission des nanoplaquettes de 3 et 4 MCs dopées et non dopées avec les photographies associées. (b) Schéma du mécanisme de recombinaison. (c) Evolution du rendement quantique avec la quantité de cuivre ajoutée. Reproduit de [12].

Le dopage à l'argent par échange cationique partiel de nanoplaquettes de CdSe sera présenté dans le chapitre III de ce manuscrit.

I.4.3. Chimie de surface

En fin de synthèse, la surface des nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium est essentiellement constituée des cadmiums passivés par des carboxylates. La nature exacte de cette surface est difficile à caractériser précisément, cependant un nombre important de propriétés ont été associés à la nature de la surface.

Premièrement, il a été montré à plusieurs reprises qu'une mauvaise passivation de surface introduit des liaisons pendantes et donc des pièges de surface qui réduisent fortement le rendement quantique [32], [60], [61]. Sans changer les propriétés des nanoplaquettes, il peut être important de changer la nature des ligands à la surface des nanoparticules pour des applications spécifiques. Les applications comme marquage en biologie nécessitent des ligands permettant une stabilisation des nanoplaquettes dans un milieu aqueux et donc polaire [62].

Pour les applications optoélectroniques, les ligands à longues chaînes carbonées sont également un problème car ce sont des barrières qui limitent le transport de charges dans un film de nanocristaux et

limitent le couplage inter particules. En 2009, Kovalenko et al. [63] ont montré que les ligands isolants à longue chaîne carbonée pouvaient être remplacés par des ligands anioniques. Ceci permet une nette augmentation de la conductivité dans les films de nanocristaux.

Pour le transport électronique, les films de nanocristaux sont perçus comme une succession de sites localisés, les particules, séparés par des barrières tunnel, les ligands. Le mécanisme de transport dans les nanocristaux se fait par saut de particule en particule qui doit franchir la barrière tunnel que représentent les ligands. Les ligands tels que les carboxylates à longue chaîne carbonée sont des barrières tunnel larges (quelques nm) et de grande énergie (quelques eV) qui limitent fortement la mobilité des porteurs dans les nanocristaux. Il est donc nécessaire de réduire la longueur de chaîne des ligands ou bien d'utiliser des ions ($\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$, S^{2-} , Se^{2-} , SCN^- , halogénures...) en surface des nanocristaux afin d'augmenter la conductivité d'un film de nanocristal.

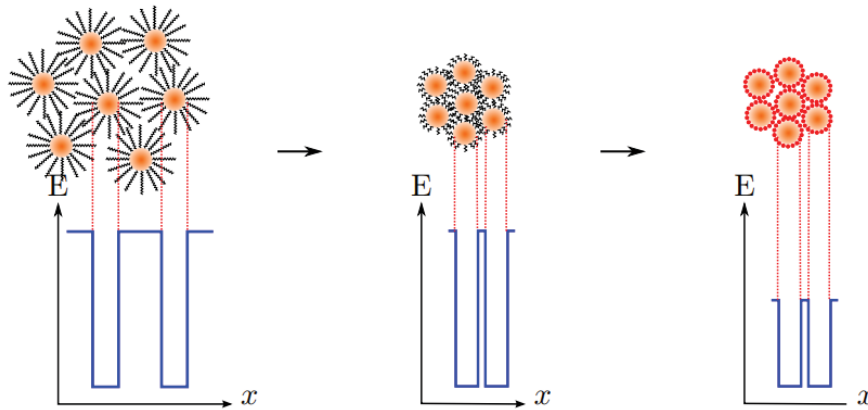


Figure 24 : Evolution de la hauteur et de la largeur de la barrière tunnel en fonction de la taille et de la nature des ligands. Gauche : longue chaîne carbonée. Milieu chaîne plus courte. Droite : ligands anioniques. Reproduit de [64].

Deux techniques différentes existent pour échanger les ligands. L'échange se fait en solution ou bien sur film. En solution, l'échange peut se faire par un protocole de type c-ALD décrit précédemment. Une solution polaire contenant l'anion est ajoutée. Le mélange biphasique formé est agité jusqu'à fixation de l'anion à la surface et transfert des nanoplaquettes dans la phase polaire (formamide, N-méthylformamide, ...) [65].

En ce qui concerne l'échange de ligands sur film, un film de nanocristaux est formé puis plongé dans une solution contenant des ligands organiques courts ou anioniques en fort excès. Ce type d'échange peut former des fissures dans le film de nanocristaux à cause de la réduction de volume. Il est donc nécessaire de faire plusieurs couches suivies d'un échange afin de combler les fissures et de permettre la meilleure percolation possible. Les nanoplaquettes, ayant de grandes dimensions latérales devant les dots, sont très prometteuses d'un point de vue du transport car elles permettent de limiter le nombre de sauts à effectuer entre deux électrodes.

Enfin, les nanoplaquettes qui présentent une épaisseur très fine sont aussi très sensibles à toute modification mettant en jeu cette dimension et donc aux ligands. Ainsi, Antanovich et al. se sont intéressés à l'effet d'un

échange des carboxylates par des thiols et des acides phosphoniques sur les déformations structurales des nanoplaquettes [66]. Ce travail met en évidence l'influence des ligands et de leur nature sur les contraintes à la surface des nanoplaquettes. Ces contraintes induisent des déformations et donc un changement d'épaisseur dans les nanoplaquettes qui peut moduler leur absorption. Si l'on regarde plus précisément les raies de diffraction des NPLs, on peut constater deux composantes. Une fine qui correspond aux axes cristallins perpendiculaires à l'épaisseur (dans les dimensions latérales) et une composante plus large pour les directions qui contiennent une composante dans la direction de l'épaisseur comme représenté Figure 25. Ces deux contributions sont souvent décalées l'une par rapport à l'autre, la maille n'est donc pas parfaitement cubique.

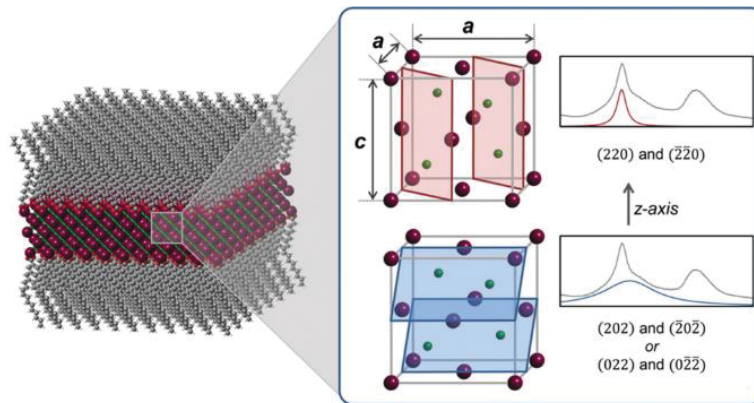


Figure 25 : Schéma illustrant la déformation tétragonale de la maille des nanoplaquettes de CdSe et le décalage des pics de diffraction résultant. Reproduit de [66].

I.5. Applications envisagées des nanoplaquettes

Les propriétés optiques, électroniques et structurales des nanoplaquettes ont été décrites dans les parties précédentes. Comme les particules sphériques, les nanoplaquettes jouissent de techniques de mise en forme rapides et peu coûteuses telles que le spin coating ou bien le deep coating. Il s'agit désormais de montrer les intérêts que présentent ces nanoplaquettes d'un point de vue applicatif en décrivant brièvement certaines applications envisagées pour ces NPLs.

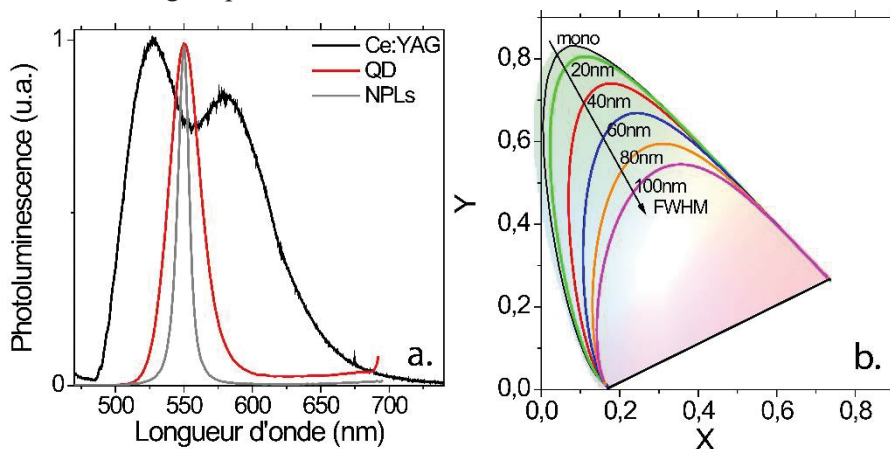


Figure 26 : (a) Comparaison de la largeur à mi-hauteur de trois émetteurs dans le vert. (b) Influence de la largeur à mi-hauteur de l'émission (vert) sur la gamme spectrale accessible.

Compte tenu de leur faible largeur à mi-hauteur en émission, les nanoplaquettes présentent un grand intérêt pour l'émission de lumière avec une grande pureté spectrale. En effet, comme représenté sur la Figure 26, la largeur à mi-hauteur de l'émetteur vert joue un rôle crucial sur la gamme spectrale accessible une fois couplé avec une source bleue et une source rouge. Les nanoplaquettes, grâce à leur largeur à mi-hauteur de l'ordre de 10 nm, sont donc des candidats prometteurs pour des systèmes tels que les LEDs [8], [67], [68]. Ces LEDs sont constituées de plusieurs couches afin de pouvoir injecter des électrons et des trous. Elles nécessitent également une électrode transparente ou semi-transparente afin de pouvoir extraire les photons émis.

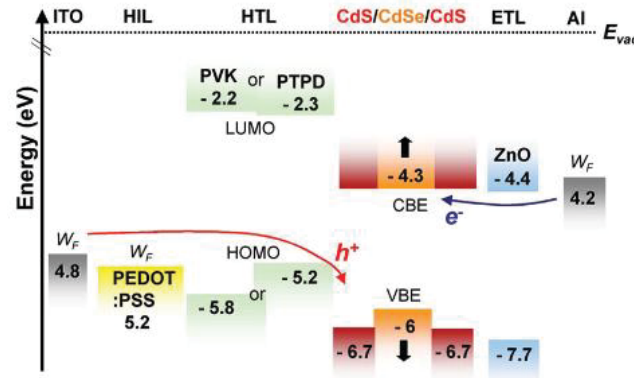


Figure 27 : Schéma des niveaux d'énergie et des différentes couches nécessaires à la formation d'une LED. Reproduit de [8].

L'utilisation de nanoplaquettes pour des lasers est également envisagée. Cette application nécessite une inversion de population dans la nanoparticule qui va par la suite se recombiner. Cette recombinaison est difficile à obtenir pour les nanoparticules sphériques à cause de recombinaisons non-radiatives de type Auger se faisant plus rapidement. Une puissance de pompage importante est donc nécessaire pour obtenir une émission spontanée amplifiée avec des nanoparticules sphériques. En revanche, plusieurs études ont montré que l'utilisation de nanoplaquettes permettait de réduire considérablement la puissance minimale nécessaire pour obtenir une émission amplifiée [10], [69], [70]. Cette diminution du seuil s'explique par une diminution de recombinaison de type Auger dans les nanoplaquettes. Ces recombinaisons peuvent être davantage réduites avec une diminution du recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou [71].

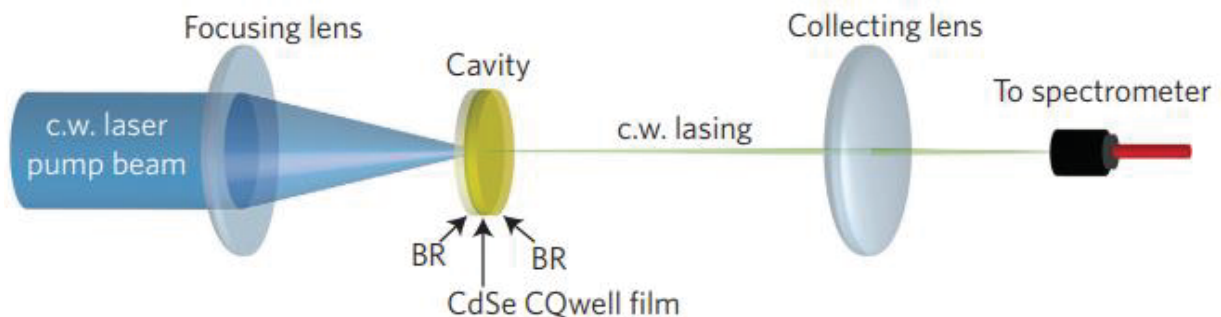


Figure 28 : Schéma de principe d'un laser avec deux réflecteurs de Bragg. Reproduit de [71].

Comme décrit précédemment, les nanoplaquettes, grâce à leurs grandes dimensions, présentent également un intérêt du point de vue du transport électronique en diminuant le nombre de sauts nécessaires au transport des porteurs. Elles sont donc de bon candidats pour des applications de type transistor [72], [73] ou photo-détecteurs [9].

De manière plus générale, d'autres applications sont envisagées comme :

- Le marquage pour des applications en biologie [62]
- L'utilisation de la chiralité induite pour de la catalyse asymétrique, de l'optique quantique, de la spintronique [74] ou bien pour la détection du plomb [75]
- La concentration de lumière : « luminescent solar concentrator » qui consiste à absorber la lumière du soleil et à la réémettre de façon plus concentrée dans une direction donnée [12]
- L'émission de lumière polarisée grâce à l'émission linéairement polarisée des nanoplaquettes [76], [77]

I.6. Motivations du travail de thèse

Les nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium et leurs hétérostructures présentent un intérêt grandissant du fait de leurs propriétés optiques originales à fort potentiel applicatif. Cependant, il reste encore des challenges, notamment des développements en termes de synthèse et d'analyse peuvent encore être réalisés afin de développer, mieux contrôler et mieux comprendre leurs propriétés optiques et structurales.

L'objectif de ma thèse est, par le design de la particule inorganique et de la chimie de surface, de développer de nouveaux objets se basant sur les nanoplaquettes de CdSe afin d'en contrôler les propriétés optiques. Je me suis plus particulièrement intéressée au contrôle de la composition dans des hétérostructures de type cœur/couronne, au dopage de nanoplaquettes et au contrôle de la chimie de surface pour faire émerger de nouvelles propriétés optiques, une meilleure compréhension des nanoplaquettes et étendre leur gamme spectrale accessible.

Chapitre II

Hétérostructures cœur/couronne CdSe/CdSe_{1-x}Te_x

Articles

- “Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning”, **Marion Dufour**, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, Sandrine Ithurria. *The Journal of Physical Chemistry C* 121:24816-24823 (2017).
- “Exciton–Phonon Interactions Govern Charge-Transfer-State Dynamics in CdSe/CdTe Two-Dimensional Colloidal Heterostructures”, Raj Pandya, Richard Y. S. Chen, Alexandre Cheminal, **Marion Dufour**, Johannes M. Richter, Tudor H. Thomas, Shahab Ahmed, Aditya Sadhanala, Edward P. Booker, Giorgio Divitini, Felix Deschler, Neil C. Greenham, Sandrine Ithurria, Akshay Rao. *Journal of the American Chemical Society* 140 (43), pp 14097–14111 (2018).

Communications

- “Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning”, **Marion Dufour**, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, Sandrine Ithurria. NanoGe Fall meeting 2018, Sol2D, Torremolinos, Espagne.

Posters

- “Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning”, **Marion Dufour**, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, Sandrine Ithurria. GRC Colloidal semiconductor nanocrystals, 2018, Bryant university, Smithfield, Etats-Unis.
- “Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning”, **Marion Dufour**, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, Sandrine Ithurria. Workshop sur les nanocristaux colloïdaux, Paris.
- “Nanoplatelet heterostructures”, **Marion Dufour**, Eva Izquierdo, Gilles Patriarche, Sandrine Ithurria. Ecole d’été 2017, Exciting nanostructures, Bad Honnef, Allemagne.

Les premières nanoplaquettes de type cœur/couronne ont été synthétisées en 2013 [17], [18]. Il s'agit de nanoplaquettes de CdSe/CdS ayant un alignement de bande de type I et dont la recombinaison se fait uniquement dans le cœur de CdSe. Depuis, des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe [19], [20] et des nanoplaquettes cœur/couronne/coque de CdSe/CdS/CdS [78] ont également été développées. La gamme de composition disponible et donc de propriétés optiques est à ce jour limitée. Nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanoplaquettes de cœur/couronne alliage de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x. Je vais montrer dans ce chapitre que cet alliage permet de faire varier le décalage en énergie entre les bandes de conduction et permet, pour la première fois, l'observation d'une émission bi-couleur pour des nanoplaquettes.

Dans ce chapitre, je vais décrire dans un premier temps les propriétés optiques des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe et de CdSe_{1-x}Te_x. Dans un second temps, la synthèse des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x sera présentée ainsi que l'influence de la composition sur les propriétés optiques des nanoplaquettes. Finalement, l'émission bi-couleur observée pour des compositions riches en Te sera davantage étudiée et un mécanisme permettant de l'expliquer sera proposé. Je vais montrer qu'une recombinaison à l'interface cœur/couronne et une recombinaison directe dans la couronne peuvent être obtenues à l'échelle de la nanoplaquette unique et que cette bi-émission est le résultat d'un équilibre entre l'énergie de liaison de l'exciton (plus forte pour les nanoplaquettes) qui attire l'électron vers la couronne et du décalage entre les bandes de conduction qui tend à le localiser à l'interface.

II.1. Synthèses de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x

II.1.1. CdSe_{1-x}Te_x de 3 MCs

En 2016, S. Pedetti a développé la synthèse de nanoplaquettes de CdSe_{1-x}Te_x de 3 MCs [79]. Pour cette synthèse, un mélange de TOP Se et de TOP Te en différentes proportions est ajouté goutte à goutte dans un mélange de myristate de cadmium, d'acétate de cadmium et de propionate de cadmium à haute température (voir Annexe pour les détails).

La Figure 29 présente l'évolution des spectres d'absorption et d'émission en fonction de la composition. Les spectres de NPLs de CdSe et CdTe pures présentent des pics excitoniques très fins. Les pics s'élargissent lorsqu'on forme l'alliage et cela particulièrement pour les compositions riches en Se. Un décalage de Stokes plus important allant jusqu'à 60 nm est également observé pour ces compositions. Comme pour un matériau massif, l'énergie de bande interdite ne varie pas nécessairement linéairement avec la composition [80]. Cette évolution non linéaire est caractéristique des alliages et peut être caractérisée par la formule suivante :

$$E_{gap}(x_{Te}) = (1 - x_{Te})E_{CdSe} + x_{Te}E_{CdTe} - bx_{Te}(1 - x_{Te}) \quad (\text{eq II.1})$$

Où b est le paramètre de bowing, E_{CdSe} l'énergie de bande interdite de NPLs de CdSe de 3 MCs et E_{CdTe} celle de nanoplaquettes de CdTe de 3 MCs. Dans le cas de ces nanoplaquettes, le paramètre b est égal à 0.76 eV.

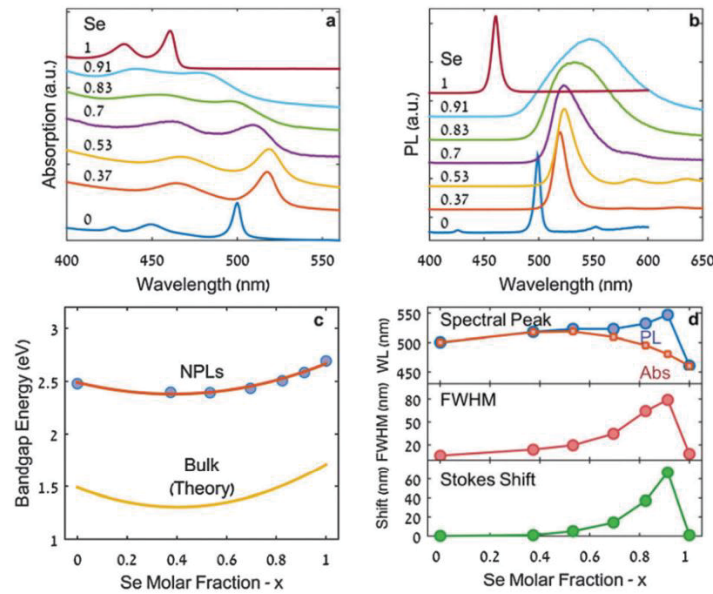


Figure 29 : Caractérisation des propriétés optiques de NPLs de 3 MCs de CdSe_{1-x}Te_x par absorption (a) et émission (b). (c) Evolution de l'énergie de bande interdite avec la composition pour les NPLs et le matériau massif. (d) Position, largeur à mi-hauteur et décalage de Stokes des pics. Reproduit de [79].

Ces nanoplaquettes, avec une monocouche supplémentaire, vont constituer la couronne de nos hétérostructures dont la synthèse sera développée après la présentation des nanoplaquettes de CdSe/CdTe. L'évolution non linéaire de leur énergie de bande interdite va nous permettre de moduler l'alignement de bande entre le cœur et la couronne.

II.1.2. CdSe/CdTe de 4MCs

La première étape de la synthèse de CdSe/CdTe développée par Pedetti et al. [20] consiste à former des nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs. Pour cela, 340 mg de Cd(My₂)₂ (0.6 mmol) et 24 mg de Se en poudre (0.3 mmol) sont ajoutés à 30 mL d'ODE et dégazés sous vide pendant 20 minutes à température ambiante. Le montage est ensuite passé sous argon puis la température est fixée à 240 °C. Lorsque la température atteint 205 °C, 80 mg de Cd(Ac)₂ (0.3 mmol) sont rapidement ajoutés. La réaction est stoppée après 12 minutes à 240°C et 2 mL d'AO sont ajoutés. Les nanoplaquettes sont lavées par centrifugation après ajout d'hexane (30 mL) et d'éthanol (30 mL). Le précipité est redispersé dans 10 mL d'hexane.

Pour la seconde étape, 4 mL des nanoplaquettes de CdSe 4 MCs sont précipitées, dispersées dans 6 mL d'ODE et transférées dans un ballon tri-col. 238 μ L d'AO (0.75 mmol) et 130 mg de Cd(prop)₂ (0.5 mmol) sont ajoutés. Le mélange est dégazé sous vide pendant 30 minutes puis placé sous argon. La température est montée à 235 °C et une solution contenant 50 μ L de TOP Te 1M dans 1 mL d'ODE est ajoutée goutte à goutte à 24 mL/h. Après 15 min, 1 mL d'AO est ajouté et la solution est refroidie à température ambiante. Les conditions expérimentales sont comparables à celles de la synthèse des cœurs de CdSe et nécessitent l'utilisation d'un mélange de carboxylates à chaînes courtes et longues. Les nanoplaquettes sont précipitées une première fois puis resuspendues puis une précipitation sélective est réalisée afin de supprimer les nanoplaquettes de CdTe également formées au cours de la synthèse.

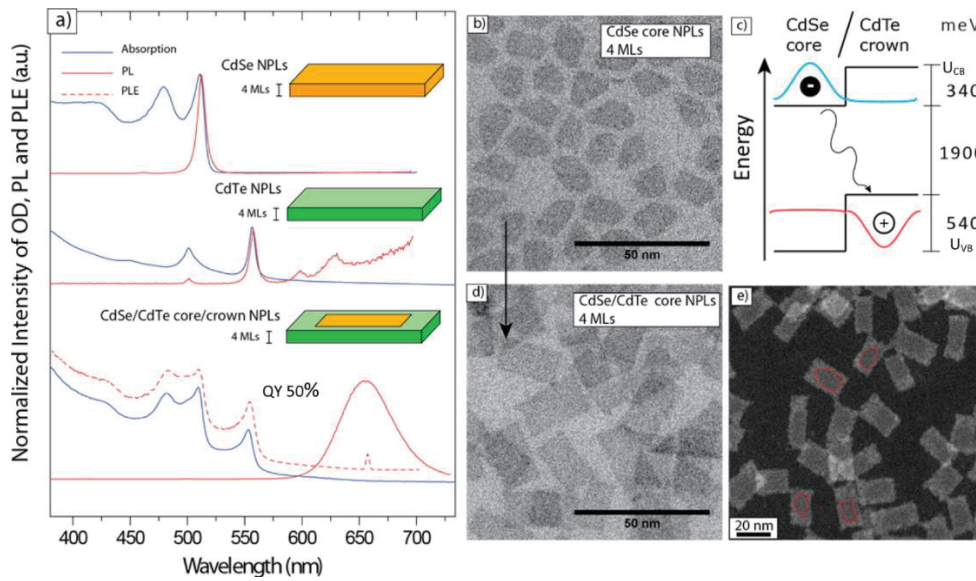


Figure 30 : (a) Spectres d'absorption et d'émission de NPLs de CdSe, CdTe et CdSe/CdTe de 4 MCs. Images MET de NPLs de CdSe de 4 MCs (b) et de CdSe/CdTe (c). (d) Schéma représentant l'alignement de bande et les fonctions d'onde de l'électron et du trou. (e) Image HAADF-STEM de nanoplaquettes cœur/couronne. Reproduit de [20].

Sur la Figure 30 a. sont présentés les spectres d'absorption et d'émission de nanoplaquettes de 4 MCs de CdSe et de CdTe ainsi que l'absorption et l'émission des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe. L'absorption des CdSe/CdTe est constituée d'une somme de l'absorption des deux matériaux avec un premier pic excitonique à 550 nm correspondant à l'absorption du CdTe et un second à 512 nm qui correspond au premier pic excitonique du CdSe. La conservation des positions des pics en absorption met en évidence la conservation du confinement au cours de la synthèse. Les images MET confirment l'augmentation des dimensions latérales et le contraste en HAADF-STEM montre que les nanoplaquettes sont constituées d'un cœur et d'une couronne. Le cœur étant plus foncé car le Se possède un numéro atomique plus faible.

L'émission des nanoplaquettes cœur/couronne est constituée d'un pic large très décalé vers les grandes longueurs d'onde vis-à-vis de l'absorption. L'alignement est de type II entre le CdSe et le CdTe massif. Dans le cas des nanocristaux, une émission fortement décalée vers le rouge est typiquement le reflet d'un tel alignement. Cet alignement est représenté Figure 30 c. avec l'électron localisé dans le cœur de CdSe et le trou dans la couronne de CdTe. La recombinaison de l'exciton se fait donc à l'interface entre le cœur et la couronne et est de plus faible énergie, donc plus rouge, que les bandes d'énergies interdites des deux semiconducteurs qui constituent l'hétérostructure.

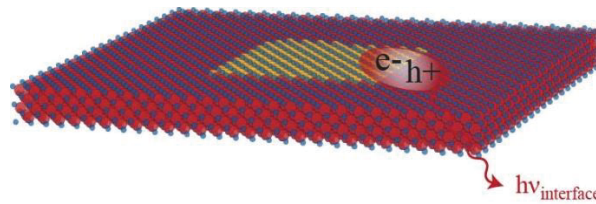


Figure 31 : Schéma de la recombinaison de l'exciton à l'interface entre le cœur et la couronne avec l'électron (e^-) localisé dans le cœur et le trou (h^+) dans la couronne.

II.1.3. Application aux CdSe/CdSe_{1-x}Te_x

Dans la suite du chapitre, nous avons modulé l'alignement de bande sur des hétérostructures cœur/couronne de nanoplaquettes pour induire de nouvelles propriétés optiques en émission. Pour cela, une couronne d'alliage de CdSe_{1-x}Te_x a été utilisée car son énergie de bande interdit et son alignement de bande relatif par rapport au CdSe de cœur peuvent être modulés grâce à sa composition.

La croissance de ces hétérostructures est en deux étapes (cf annexe) avec dans un premier temps la synthèse des nanoplaquettes de 4 MCs de CdSe, puis, dans un second temps la croissance de la couronne d'alliage.

Les nanoplaquettes de CdSe sont systématiquement resuspendues dans une quantité de solvant (~40 mL) permettant d'obtenir une densité optique de 0.6 au premier pic excitonique lorsque 100 µL de la solution de nanoplaquettes sont dilués dans 3 mL d'hexane.

Ensuite, 1.5 mL de cette solution de nanoplaquettes de CdSe 4 MCs sont précipités, redispersés dans 2 mL d'ODE et transférés dans un ballon tri-col avec 24 mg de Cd(Ac)₂ (0.09 mmol) et 45 µL d'AO (0.15 mmol). Le mélange est dégazé sous vide pendant 15 minutes à température ambiante puis, sous argon, la température est montée à 215 °C. Pendant ce temps, une solution contenant un mélange de TOP Se 1M et TOP Te 1M est préparée (concentration anions 0.025 M). Dès 215 °C, 2 mL cette solution sont ajoutés goutte à goutte. Une fois l'injection terminée, la solution est rapidement refroidie. Les nanoplaquettes sont lavées et conservées dans le noir pour éviter la dégradation de la couronne (voir annexes pour les détails). En considérant que 4/5 du sélénium est transformé en nanoplaquettes lors de la synthèse des cœurs de CdSe, la couronne devrait être 5 à 6 fois plus grande que le cœur si la totalité du Se et du Te réagissent lors de la croissance de la couronne. La couronne correspondrait donc à 80-90 % de la nanoplaquette.

Pour la synthèse de la couronne, la température et la vitesse d'injection ont été optimisées de sorte à ce que la réactivité des précurseurs de Se et de Te soit similaire pour obtenir une couronne homogène en terme de composition. Pour une température plus faible (180 °C), le Te réagit plus rapidement ce qui conduit à un gradient de composition dans la couronne qui peut être observé par un décalage progressif du premier pic excitonique de la couronne au fur et à mesure de la croissance. Pour des températures plus élevées (230 °C), un faible décalage est observé, mais un pic rouge appelé de « deep trap » apparaît en émission. Ce pic, plus rouge, est souvent observé lorsque la surface des nanoplaquettes est mal passivée. Il correspond à priori à des pièges de surface qui forment des états dans la bande interdite et conduisent à des recombinaisons de plus faible énergie et donc plus rouges.

II.2. Influence de la composition

Ainsi, grâce à la mise au point de la synthèse de ces hétérostructures, j'ai pu augmenter le ratio Se:Te dans la couronne. Cette partie a pour but de détailler les propriétés optiques, la composition et la structure des nanoplaquettes synthétisées. Il sera montré que, la composition et donc l'alignement de bande joue un rôle déterminant sur l'émission observée jusqu'à l'obtention d'une bi-émission.

II.2.1. Propriétés optiques

La Figure 32 représente les spectres d'absorption et d'émission des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x formées en partant de NPLs de CdSe/CdSe avec un incrément de 10% jusqu'à des CdSe/CdTe.

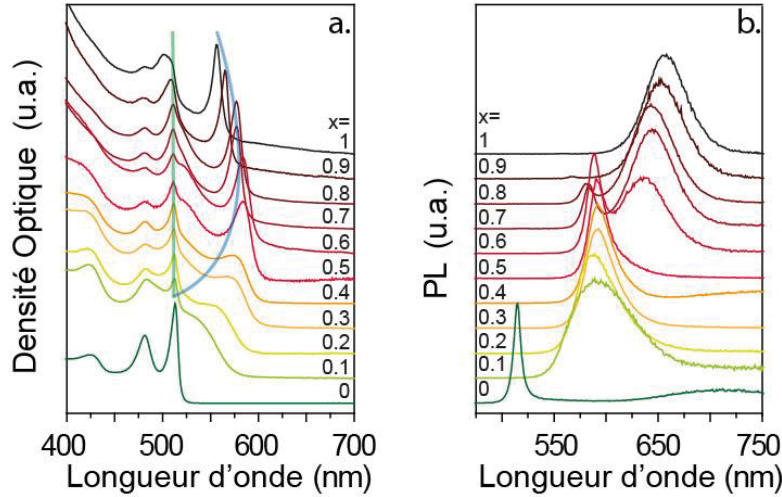


Figure 32 : Spectres d'absorption (a) et d'émission (b) de nanoplaquettes de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x en fonction de la composition de la couronne.

Les spectres d'absorption sont constitués des transitions excitoniques venant des deux semiconducteurs qui constituent l'hétérostructure. Le premier pic excitonique des nanoplaquettes de CdSe à 512 nm est mis en évidence par le trait vert, celui de la couronne de CdSe_{1-x}Te_x par le trait bleu.

En absorption, on observe un élargissement du premier pic excitonique de la couronne pour les compositions riches en sélénium et l'énergie de la bande interdite varie non linéairement comme observé pour les nanoplaquettes CdSe_{1-x}Te_x de 3 MCs. L'évolution de l'énergie de bande interdite avec la quantité de Te est représentée Figure 33 et peut être modélisée par l'équation de courbure de bande (eq II.1) avec un paramètre de bowing de 0.78 comme représenté sur la Figure 33. Ce paramètre est en accord avec la valeur obtenue pour les 3 MCs (0.76), confirmant une évolution de la composition proche de celle attendue pour les différents ratios introduits.

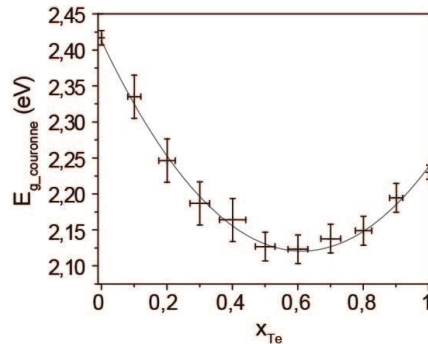


Figure 33 : Evolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la composition. Les points correspondent aux valeurs expérimentales et la courbe correspond à un fit avec un paramètre de courbure de 0.78.

L'émission est très dépendante de la composition comme représenté sur la Figure 32 b. Pour des compositions riches en Te ($x=1$), on observe un pic large décalé vers le rouge vis-à-vis de l'absorption, associé à une recombinaison à l'interface entre le cœur et la couronne comme introduit paragraphe II.1.2. **Lorsque la quantité de Te diminue ($0.6 \leq x \leq 0.9$), un second pic, plus fin s'ajoute au pic de recombinaison à l'interface donnant 2 composantes à l'émission.** Quand on diminue encore la quantité de Te, seul le pic fin est conservé. Ce pic est dissymétrique et présente une queue d'émission vers les grandes longueurs d'onde. Sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 70 meV pour $x = 0.5$. Des profils de pics similaires ont déjà été observés précédemment pour des recombinaisons directes pour des nanoplaquettes de CdSe_{1-x}S_x [81], [82]. Il est donc associé dans notre cas à une **recombinaison directe de l'exciton dans la couronne d'alliage**. Cette hypothèse est supportée par le faible décalage de Stokes entre ces pics d'émission et le premier pic excitonique d'absorption de la couronne (~25 meV). L'évolution de la position de ce pic avec la composition révèle également une courbure comme pour l'absorption de la couronne. Finalement, pour les compositions riches en Se ($x < 0.2$) un élargissement du pic (FWHM = 160 meV) lié à la recombinaison directe dans le cœur est observé. Il a été montré précédemment qu'une faible quantité de Te ajoutée à des NPLs de CdSe pouvait conduire à un important élargissement ainsi qu'à une forme dissymétrique du pic en émission [79], [83]. Cette modification de la forme du pic en émission est due au piégeage de l'exciton dans des niveaux de Te liés à des inhomogénéités de composition dans l'alliage [79]. Compte tenu de la pente élevée pour l'évolution de l'énergie de bande interdite en fonction de la composition pour les faibles x , des inhomogénéités induisent une importante variation de l'énergie de bande interdite et donc une grande largeur à mi-hauteur en émission.

L'émission peut donc être séparée en 4 catégories comme qui sont représentées sur la Figure 34. Celle-ci passe (i) d'une recombinaison à l'interface à (ii) une recombinaison à l'interface et dans la couronne, puis (iii) seulement dans la couronne avec un pic fin pour $x \sim 0.5$ et (iv) plus large pour $x \sim 0.1$.

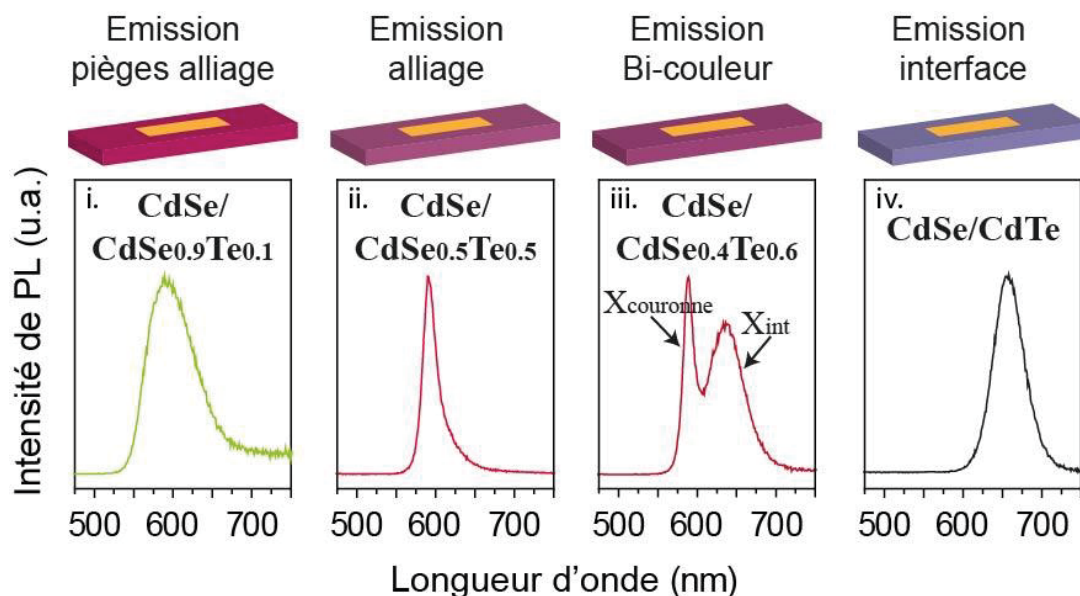


Figure 34 : Différents profils d'émission observés en fonction de la composition et schéma des NPLs correspondantes.

II.2.2. Influence de la taille de la couronne

Une telle émission bi-couleur n'a jamais été obtenue pour des hétérostructures cœur/couronne, elle a donc été étudiée plus en détail. Pour vérifier l'origine des deux recombinaisons, un suivi de synthèse a été réalisé en prélevant un faible volume de la solution à intervalles réguliers. Des prélèvements ont été réalisés tous les 250 μL de solution de TOPTe/TOPSe injectés (2 mL injectés au total). La Figure 35 représente l'évolution des spectres d'absorption et d'émission pour des nanoplaquettes de $\text{CdSe/CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ présentant les deux émissions. Dès l'ajout des chalcogénures, un pic apparaît en absorption vers 580 nm relatif à la formation de la couronne. Plus le volume de solution injecté est grand, plus le pic gagne en intensité ce qui correspond à une croissance progressive de la couronne. Par ailleurs, un très faible décalage du pic avec la taille de la couronne est observé ce qui confirme la composition homogène de la couronne.

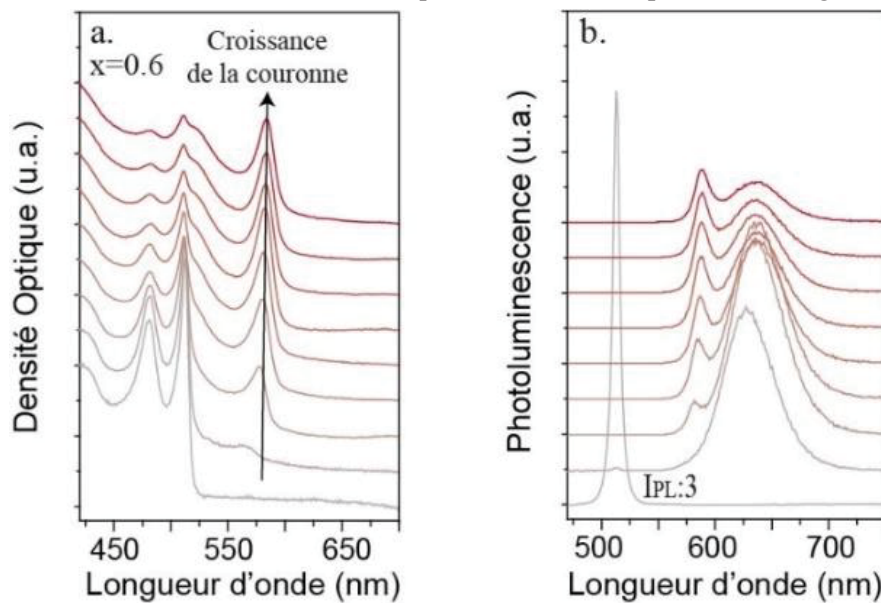


Figure 35 : Evolution de l'absorption (a) et de l'émission (b) avec la taille de la couronne. L'émission n'est pas normalisée et est donc représentative de l'évolution de rendement quantique. L'intensité du pic de CdSe seul a été divisée par 3.

En ce qui concerne l'émission, l'observation du pic rouge et large de recombinaison à l'interface se fait dès la formation de la couronne. Ceci est cohérent car c'est le moment où l'interface est formée. Le pic relatif à la recombinaison de la couronne apparaît plus tard et plus progressivement. Il est donc fortement lié à la présence de la couronne et à sa taille ce qui confirme son attribution à une recombinaison directe entre un trou et un électron dans la couronne d'alliage. Compte tenu du lien entre la taille de la couronne et l'intensité du pic, il est donc possible de moduler l'émission en modulant la taille de la couronne.

Le rendement quantique est élevé en début de synthèse et diminue progressivement avec la taille de la couronne (au-delà de 750 μL de solution ajoutés) comme montré sur la Figure 36. Cette diminution du rendement quantique pour les grandes tailles de NPLs est courante et est attribuée à un nombre plus importants de pièges conduisant à des recombinaisons non radiatives [84].

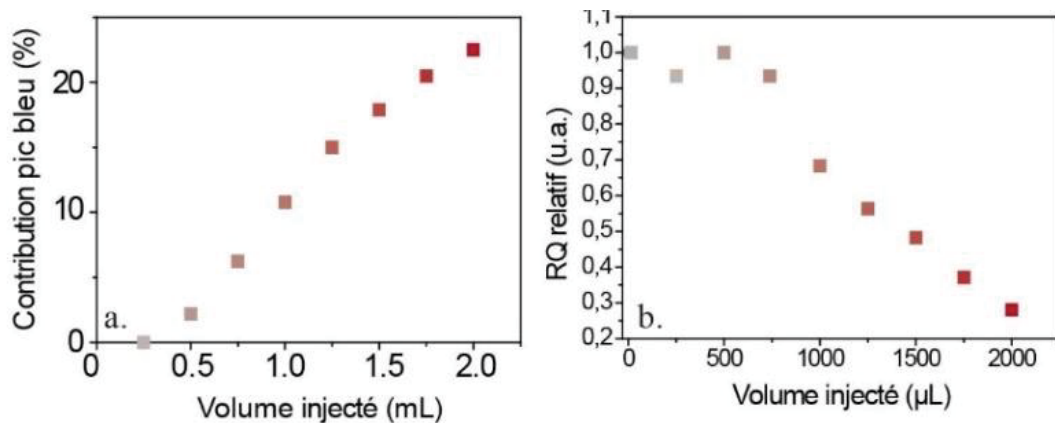


Figure 36 : (a) Evolution de l'intensité relative du pic bleu de recombinaison dans la couronne par rapport au pic de recombinaison à l'interface en fonction du volume injecté. (b) Evolution du rendement quantique relatif avec la taille de la couronne.

Le même suivi de synthèse a été réalisé pour toutes les compositions comme représenté sur la Figure 37. On observe partout une croissance progressive du pic relatif à la couronne d'alliage en absorption. La position de ce pic varie peu avec le volume injecté ce qui confirme l'homogénéité de la composition de la couronne pour toutes les compositions. Pour l'émission, le même comportement est observé pour les compositions possédant les deux émissions : l'apparition du pic de recombinaison à l'interface dès la formation de la couronne et donc de l'interface puis, l'apparition progressive de la recombinaison directe dans la couronne avec l'augmentation de la taille de la couronne. Pour les couronnes riches en Se seule la couronne émet et peu de fluctuations sont observées. La seule exception concerne $x = 0.5$ où l'on observe progressivement un affinement du pic. Celui-ci provient probablement d'une légère présence d'une recombinaison à l'interface pour les faibles tailles de couronne qui devient rapidement dominée par la recombinaison dans la couronne. Le décalage entre les pics d'émission de la couronne et de l'interface diminue lorsque x diminue et leur distinction devient difficile pour $x=0.5$.

II.2.3. Morphologie

Des images MET, en fin de synthèse, des nanoplaquettes de différentes compositions sont représentées Figure 38. Pour toutes les compositions les nanoplaquettes sont rectangulaires. Les nanoplaquettes initiales représentées Figure 39 possèdent des dimensions latérales d'environ 10 x 20 nm. Les nanoplaquettes obtenues après croissance ont des dimensions latérales entre 20 x 55 nm et 20 x 100 nm. La couronne représente donc entre 80 et 90 % de la surface totale de la NPL en accord avec la quantité de précurseurs ajoutés détaillée au paragraphe II.1.3.

Si l'on regarde plus précisément l'évolution de la taille des nanoplaquettes avec leur composition, leur longueur semble diminuer progressivement avec la quantité de Te alors que leur largeur est fixe (environ 20 nm). L'origine de cette différence est surprenante étant donné que les mêmes quantités de matières sont ajoutées. Une possibilité est que des impuretés peuvent se former et être supprimées par lavage ou bien que tous les précurseurs ne réagissent pas.

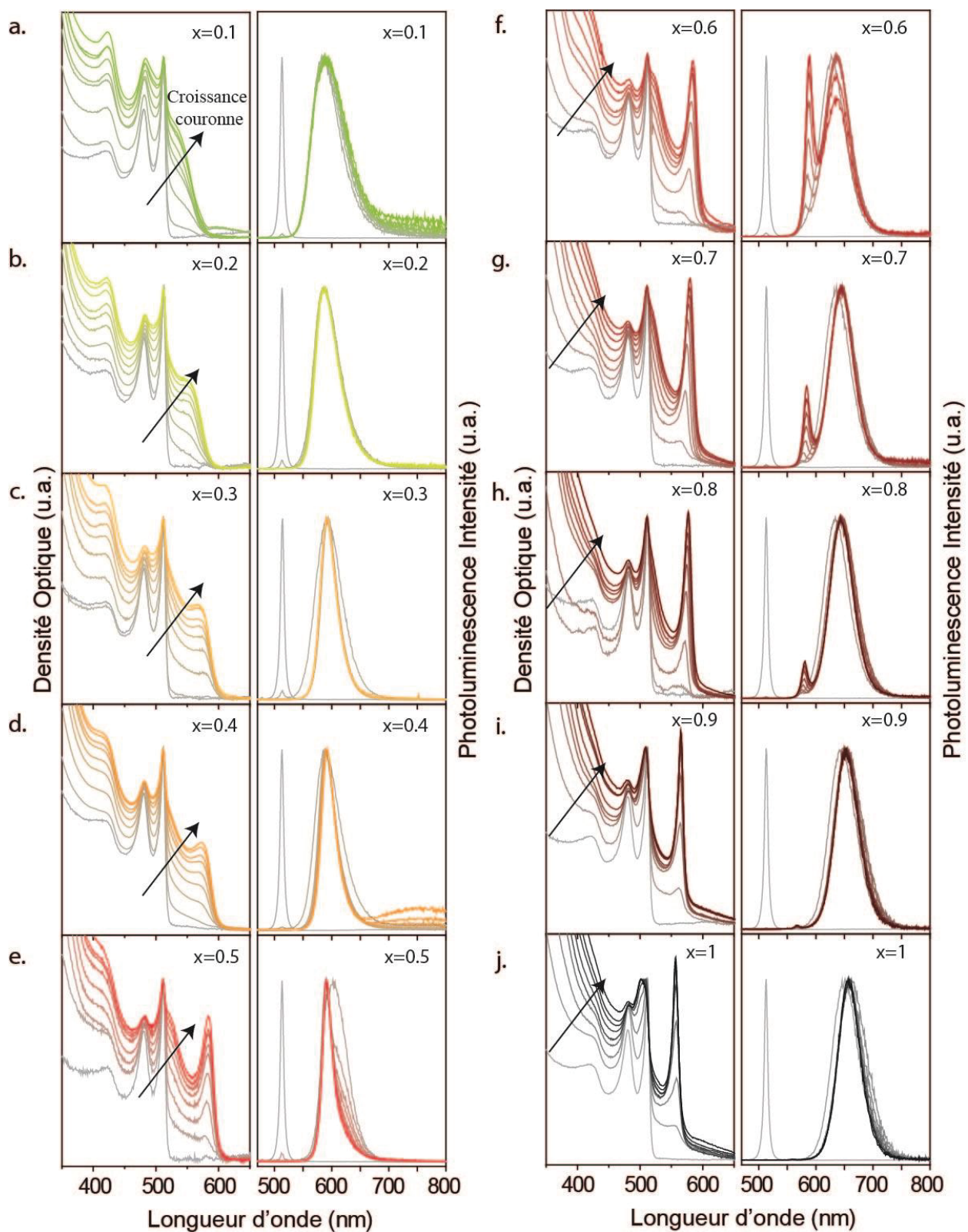


Figure 37 : Evolution des spectres d'absorption et d'émission en fonction de la taille de la couronne pour toutes les compositions de couronne. Gauche absorption, droite émission.

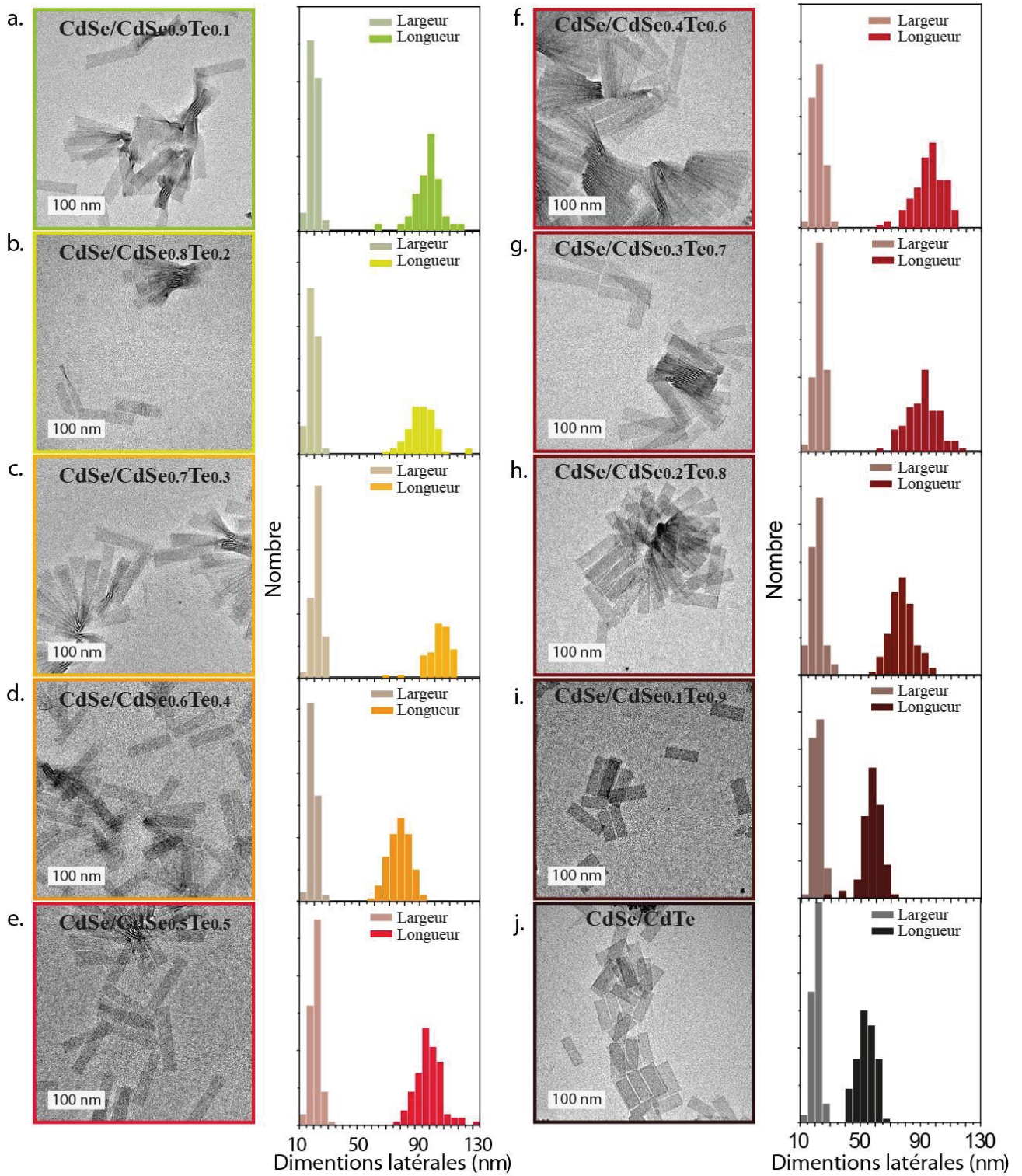


Figure 38 : Images MET et histogrammes représentant les dimensions latérales des nanoplaquettes en fonction de leur composition.

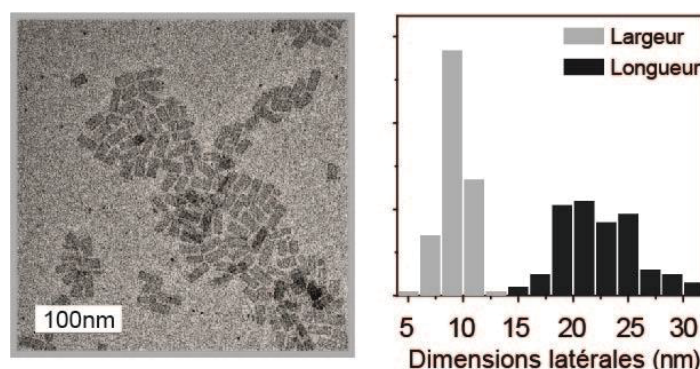


Figure 39 : Images MET de nanoplaquettes de cœur de CdSe et histogrammes représentant les dimensions latérales des nanoplaquettes.

Afin de mieux visualiser le cœur et la couronne en microscopie, des échantillons de différentes compositions ont été analysés par Gilles Patriarche du C2N. Les images obtenues en champ sombre (HAADF STEM) pour une couronne de CdTe sont représentées Figure 40 b. Sur cette image, on peut observer une zone plus foncée sur les nanoplaquettes qui correspond au cœur de CdSe. L'autre partie plus claire, est la couronne de CdTe. En HAADF STEM, les électrons sont collectés sur anneau et l'échantillon est scanné. Cette technique est donc peu sensible à l'épaisseur mais permet de détecter les électrons diffusés. Donc, plus le numéro atomique est grand, plus le nombre d'électrons est grand et plus l'image sera brillante.

Une cartographie EDX du Cd, Se et Te a également été réalisée sur des nanoplaquettes de CdSe/CdTe, comme représenté Figure 40 d-f., et présente des résultats identiques. Sur les images, on observe clairement une répartition sur toute la nanoplaquette du Cd. Le Se semble se situer uniquement sur une zone de 20 x 10 nm qui correspond au cœur de la NPL et le Te sur tout le reste de la NPL sauf au centre ce qui est en accord avec l'hétérostructure formée. Ceci valide l'absence de Se dans la couronne et de Te dans le cœur, ce qui ne peut pas être caractérisé par HAADF STEM.

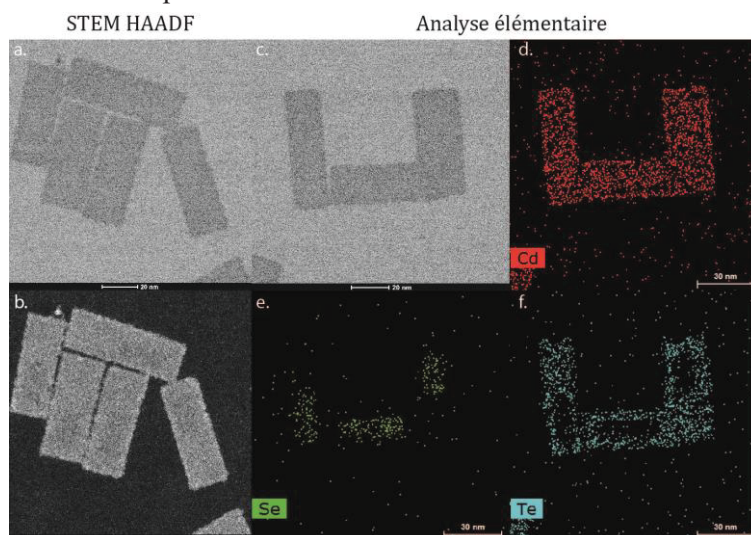


Figure 40 : Gauche : Images MET de nanoplaquettes de CdSe/CdTe en champ clair en haut et STEM HAADF en bas. Droite : Image MET et cartographie du Cd, Se et Te dans des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdTe. Images réalisées par Gilles Patriarche.

Notons que le cœur ne se situe pas au centre de la nanoplaquette, ce qui souligne la question d'une brisure de symétrie bien que les directions cristallines soient équivalentes. Ceci rejoint les questions soulevées au chapitre I.

Pour les couronnes riches en Se le STEM HAADF ne donnait pas un contraste suffisant pour discerner le cœur de la couronne. Pour la cartographie, des images ont été réalisées sur des CdSe/CdSe_{0.5}Te_{0.5}. Elles permettent de vérifier la présence de Se sur toute la nanoplaquette ainsi qu'un cœur vide de Te. Les nanoplaquettes se dégradent rapidement et ne permettent pas l'acquisition d'images propres.

Cette étude, réalisée par Gilles Patriarche, a permis de vérifier que les nanoplaquettes synthétisées sont bien constituées d'un cœur (sans Te) et d'une couronne. Les dimensions du cœur semblent en accord avec les nanoplaquettes utilisées pour la croissance de la couronne. La croissance de la couronne se fait donc dans les dimensions latérales sans altération du cœur de CdSe.

II.2.4. Etude de la composition

Afin de déterminer la composition approximative de la couronne formée, la composition moyenne des différentes hétérostructures ont été déterminées au sein du laboratoire grâce à une mesure EDX sur un MEB. Le MEB en lui-même ne permet pas une cartographie comme celle réalisée par Gilles Patriarche car nos objets sont trop petits pour être imagés. Grâce aux images MET, il est possible de connaître approximativement les surfaces correspondant au cœur et à la couronne pour les hétérostructures formées. Le cœur étant uniquement constitué de Se, la proportion de Se correspondant à la surface de cœur par rapport à la surface totale est supprimée. Les quantités de Se et Te calculées sont alors caractéristiques de la composition de la couronne.

Composition CdSe/ CdSe _{1-x} Te _x	Surface cœur (nm ²)	Surface cœur/couronne (nm ²)	%Cd _{NPL}	%Se _{NPL}	%Te _{NPL}	Ratio surface cœur/NPL	Anions couronne cacl (%)	
							%Se	%Te
x=0.1	198	1940	55.0	40.7	4.3	0.10	89	11
x=0.2	198	1840	55.7	36.9	7.4	0.11	81	19
x=0.3	198	2205	57.4	32.1	10.5	0.09	73	27
x=0.4	198	1600	55.6	32.3	12.1	0.12	69	31
x=0.5	198	2100	57.4	24.3	18.3	0.09	52	48
x=0.6	198	2090	56.2	20.6	23.2	0.09	41	59
x=0.7	198	2070	55.9	17.4	26.7	0.10	33	67
x=0.8	198	1617	55.4	17.0	27.6	0.12	30	70
x=0.9	198	1140	55.0	8.5	36.5	0.17	2	98
x=1	198	1155	55.2	7.5	37.3	0.17	0	100

Tableau 2 : Calcul de la composition de la couronne. Incertitude $\pm 6\%$.

Les résultats obtenus par ce calcul sont présentés dans le Tableau 2. Cette technique ne permet pas une mesure précise compte tenu des erreurs liées à la mesure de la taille et à la mesure EDX en elle-même ($\pm 1-2\%$). On peut néanmoins constater l'évolution progressive de la quantité de Te qui valide nos conditions expérimentales et la réactivité proche des précurseurs de Se et de Te.

II.2.5. Diffraction des rayons X

Pour comprendre leur structure cristalline, les échantillons synthétisés ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX). Pour cette mesure, des gouttes de la solution de nanoplaquettes sont évaporées sur un substrat de silicium. Celui-ci peut parfois être détecté par la mesure mais il présente un simple pic très fin vers 33° qui ne gêne pas la mesure.

Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 41. Ils sont constitués de pics larges se décalant progressivement de la structure de CdSe zinc blende vers celle de CdTe zinc blende. Plusieurs informations peuvent être extraites de ces diffractogrammes. (i) La structure zinc blende est conservée avec la croissance de la couronne. (ii) Les pics sont très larges et leur largeur à mi-hauteur varie peu. Ceci traduit une faible taille de cristallites qui varie peu étant donné que l'épaisseur (la plus petite dimension) ne change pas. Finalement, (iii) le décalage progressif des pics de CdSe vers CdTe avec la quantité croissante de Te est caractéristique de l'évolution de la composition. Pour des alliages ou une solution solide, la loi de Vegard prévoit une évolution linéaire du paramètre de maille et donc un décalage progressif de la position des pics. Cette technique aurait pu également être utilisée pour déterminer la composition des nanoplaquettes, mais la position exacte du pic est difficile à déterminer précisément compte tenu de la largeur du pic, de la forme des pics qui résulte de la contribution du cœur et de la couronne, et des distorsions de la maille liées à la structure 2D de la nanoplaquette. Comme développé dans le Chapitre I, les contraintes induites à la surface des nanoplaquettes par les ligands sont à l'origine d'une extension dans les dimensions latérales et d'une contraction de l'épaisseur. La maille est donc « pseudo quadratique ». Cet effet peut être observé sur le pic (220) ($\sim 42^\circ$) qui est composé d'un pic fin et d'un pic plus large décalés l'un par rapport à l'autre. Par ailleurs, ces contraintes n'induisent pas nécessairement la même déformation sur le CdSe et le CdTe. Les contraintes à la surface des nanoplaquettes et les déformations résultantes seront décrites plus en détail dans le Chapitre IV du manuscrit.

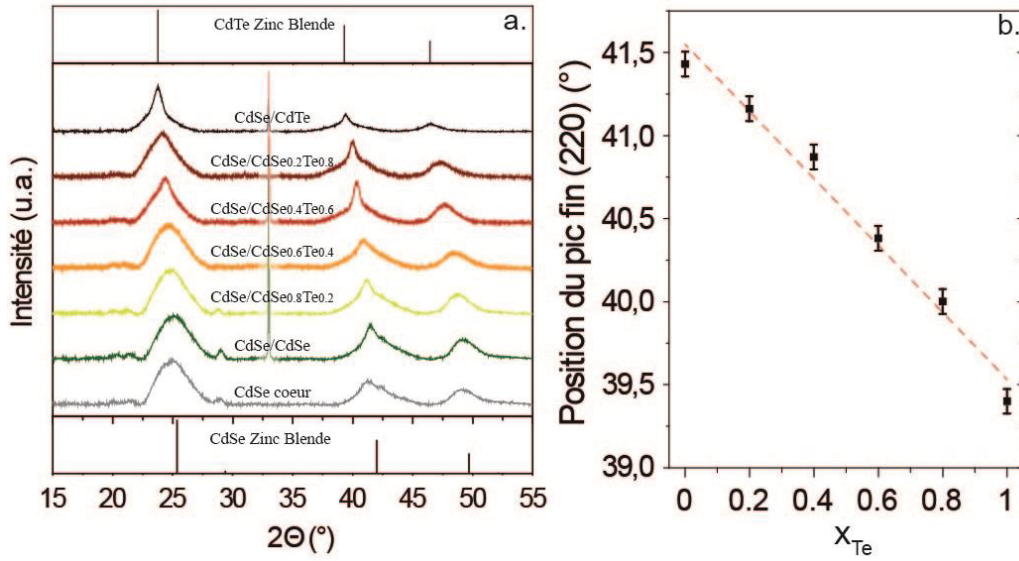


Figure 41 : (a) Evolution du diffractogramme des nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x avec la composition. Les traits en haut et en bas représentent les diffractogrammes théoriques de CdTe et CdSe en structure ZB. (b) Evolution de la position du pic fin (220) en fonction de x .

II.2.6. Bilan

Les nanoplaquettes de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x ont été caractérisées par spectroscopie optique, imagerie, analyse élémentaire et diffraction. L'absorption a permis l'observation d'une courbure de bande avec un paramètre de courbure quasi égal à ceux déjà observés pour des alliages de CdSe_{1-x}Te_x. L'émission a montré différents profils de pics dépendant très fortement de la composition et notamment **une émission bi-couleur** avec l'une provenant d'une recombinaison à l'interface et l'autre d'une recombinaison directe dans l'alliage. La structure cœur/couronne et la composition de la couronne ont été validées par MET, EDX et DRX. La suite de ce chapitre sera essentiellement dédiée à la caractérisation de l'émission bi-couleur.

II.3. Caractérisation de la bi-émission pour $0.9 \geq x > 0.5$

Cette émission bi-couleur n'avait jamais été reportée pour des nanoplaquettes. En revanche, deux stratégies différentes existent pour obtenir une émission bi-couleur avec les quantum dots. Elles se basent sur la formation d'hétérostructures [85]–[87] et sur le dopage [88], [89]. En particulier, pour les hétérostructures, un système multicouche à 3 semiconducteurs permet, grâce à un semiconducteur intermédiaire, de créer une barrière induisant la recombinaison de l'exciton dans le cœur et dans la seconde coque comme pour CdSe(Te)/CdS/CdZnSe [90]. Des hétérostructures composées uniquement de deux matériaux peuvent également permettre une bi-émission mais dans ce cas, la coque doit être épaisse [85], [87]. Par exemple, des hétérostructures de PbSe/CdSe avec une coque épaisse de CdSe peuvent émettre dans le visible et dans l'infra-rouge [87].

Je me suis donc intéressée aux nanoplaquettes de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x riches en Te pour montrer que les deux émissions proviennent bien des mêmes nanoplaquettes et que une seule nanoplaquette peut effectivement émettre suivant deux voies différentes grâce à l'alignement de bande adéquate.

II.3.1. PLE

La première étape a été de vérifier que les deux émissions viennent bien des mêmes nanoplaquettes et non pas d'une nucléation secondaire de nanoplaquettes de CdSe_{1-x}Te_x. Pour cela des mesures de PLE ont été réalisées (Photoluminescence excitation). Pour cette mesure, la longueur d'onde d'excitation est variée et la quantité de photons émis, pour une longueur d'onde donnée, est mesurée. L'intensité d'émission étant proportionnelle à la densité optique, le spectre de PLE devrait être similaire à celui d'absorption des particules émettant à la longueur d'onde étudiée.

Pour toutes les compositions présentant les deux émissions, deux mesures de PLE ont été réalisées, l'une avec l'émission centrée sur le pic de recombinaison de la couronne (en vert) et l'autre sur le pic de recombinaison à l'interface (en jaune). Sur la Figure 42, on peut voir un recouvrement parfait des spectres pour les deux longueurs d'onde d'émission. Cela signifie que les deux types de recombinaisons proviennent de nanoplaquettes ayant le même spectre d'absorption ou bien des spectres d'absorption très similaires. Ces courbes se superposent également avec les spectres d'absorption des NPLs montrant que les émissions observées proviennent bien des nanoplaquettes cœur/couronne formées. La légère différence entre les spectres de PLE et d'absorption vient des phénomènes de diffusion qui conduisent à l'augmentation progressive de la densité optique.

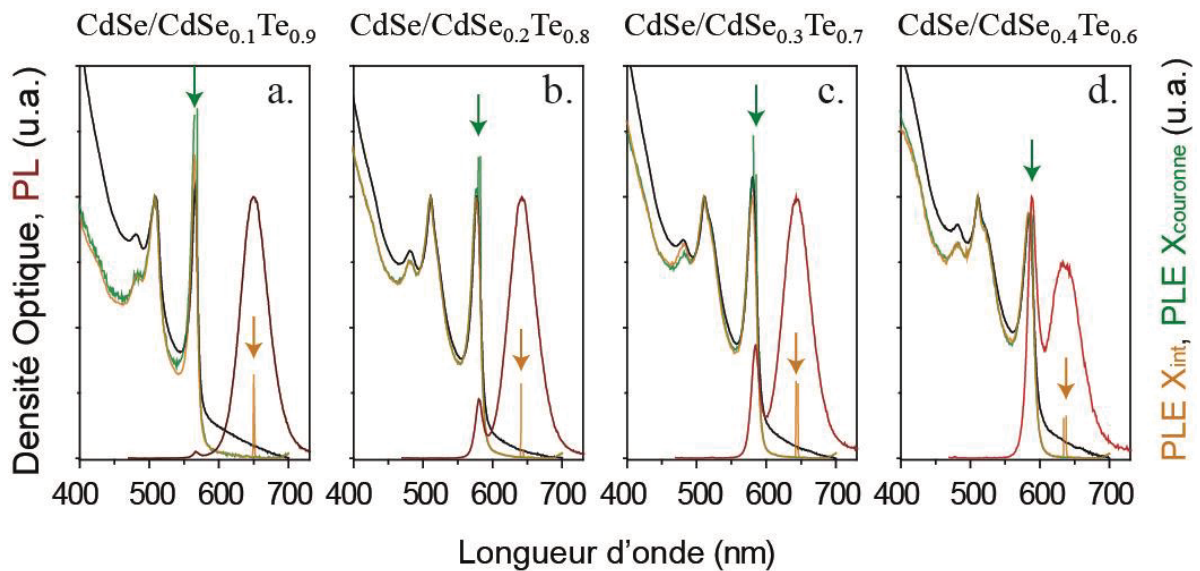


Figure 42 : Spectres d'absorption, d'émission et de PLE centrés sur les deux pics pour les 4 compositions de NPLs permettant l'observation des deux émissions.

II.3.2. Emission d'une particule unique

Les spectres de PLE présentés précédemment permettent d'affirmer que les deux émissions proviennent du même type de NPL. Par contre, cette mesure est insuffisante pour affirmer que les deux émissions proviennent de la même nanoplaquette.

Des tests préliminaires ont été réalisés au LPEM. Des filtres optiques ont été utilisés afin d'acquérir deux images constituées des nanoplaquettes émettant via la couronne ou via l'interface. Ces expériences ont permis de voir une superposition de points. Cependant, l'analyse précise de ces résultats était compliquée à cause du recouvrement des deux pics. Il était également difficile de discerner proprement si les nanoplaquettes étaient seules ou agrégées.

Afin de déterminer plus précisément la nature de l'émission de ces nanoplaquettes, nous avons donc collaboré avec l'INSP et plus particulièrement avec l'équipe de Thierry Barisien, Laurent Legrand et Maria Chamarro. L'objectif était alors d'acquérir le spectre d'émission d'une particule unique par microPL. Ces expériences ont été réalisées sur film à 5 K afin de diminuer l'élargissement homogène des pics lié au couplage exciton-phonon [91], [92].

Les spectres d'absorption et d'émission d'un ensemble de NPLs à température ambiante et à 5 K sont présentés Figure 43. A basse température, le spectre des NPLs est décalé vers les faibles longueurs d'onde. Ce décalage représente une augmentation de l'énergie de bande interdite d'environ 100 meV. Il est courant dans les semiconducteurs [93] et est expliqué par une contraction du réseau à basse température ainsi qu'à une variation des interactions électron-réseau. Pour des nanoplaquettes de CdSe il est de 75 meV pour les mêmes gammes de températures [94]. A ce décalage de l'absorption s'ajoute également un affinement des pics. L'élargissement homogène est proportionnel à kT donc lorsque la température diminue, la largeur à mi-hauteur diminue également.

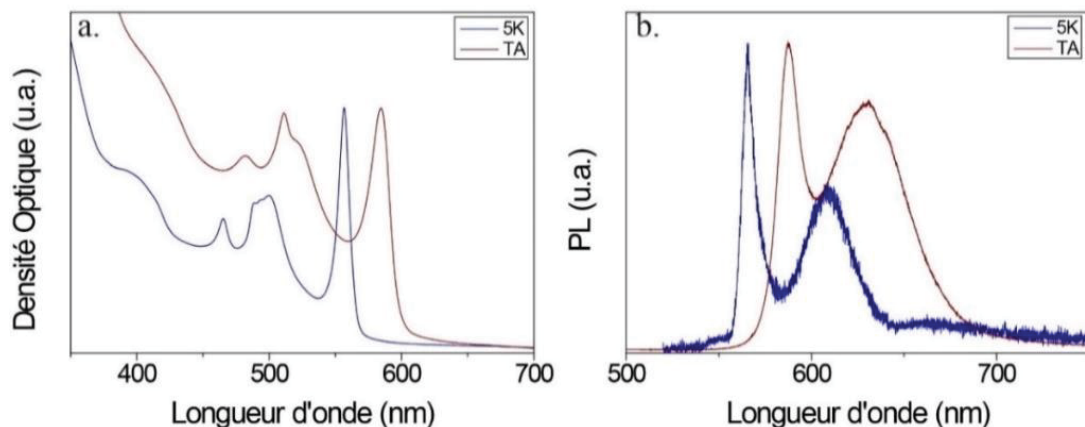


Figure 43 : Spectres d'absorption et d'émission de CdSe/CdSe_{0.4}Te_{0.6} à température ambiante (TA) et 5K.

Afin de pouvoir mesurer le spectre d'émission d'une particule unique, différentes dilutions de la solution de NPLs ont été réalisées. Pour la formation des films, une goutte de cette solution est déposée sur un substrat de verre par drop-casting et est évaporée.

La Figure 44 a. représente l'évolution progressive du spectre d'émission de nanoplaquettes de CdSe/CdSe_{0.4}Te_{0.6} pour des échantillons de plus en plus dilués i.e. avec de moins en moins de nanoplaquettes. Lorsqu'on passe d'un film épais fait avec la solution initiale à celui fait avec une solution diluée 4000 fois, des pics très fins apparaissent pour le pic de recombinaison dans la couronne tandis que le pic de recombinaison reste inchangé. En diluant encore l'échantillon (x6000), l'observation de nanoparticules uniques devient alors possible même si certains agrégats sont encore présents localement.

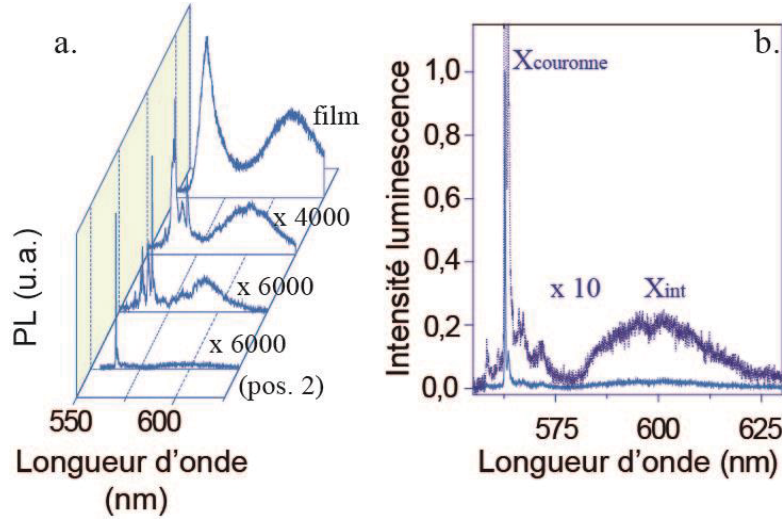


Figure 44 : (a) Evolution, à 5K, du spectre d'émission avec la dilution de la solution de dépôt de CdSe/CdSe_{0.4}Te_{0.6}. (b) Spectre d'émission d'une particule unique, grossissement x10 de la même courbe en bleu foncé.

Le spectre d'émission d'une particule unique est représenté Figure 44 b. Il est constitué d'un pic très fin vers 565 nm ainsi que d'un pic plus large centré vers 600 nm. **Deux recombinaisons radiatives différentes peuvent donc se produire à l'échelle de la nanoplaquette.** Le pic d'émission le plus bleu a une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 380–450 μeV et un temps de décroissance de 70-190 ps ce qui est en accord avec les valeurs mesurées pour des NPLs de CdSe [94] validant une nouvelle fois l'hypothèse d'une recombinaison directe de l'exciton dans la couronne de CdSe_{0.4}Te_{0.6}.

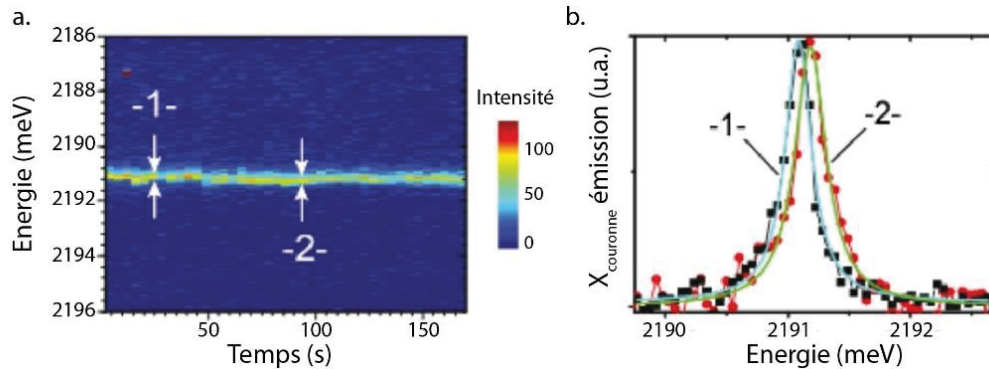


Figure 45 : (a) Evolution de l'intensité et de la position du pic X_{couronne} avec le temps. (b) Pics d'émission pour deux positions différentes montrant les faibles fluctuations de l'émission et une largeur à mi-hauteur de 270 μeV (position -1-) et 310 μeV (position -2-).

Les fluctuations temporelles de l'émission ont été enregistrées et permettent l'observation du clignotement des nanoparticules ainsi que de très faibles fluctuations de la largeur à mi-hauteur du pic X_{couronne} (Figure 45) validant l'attribution de l'émission à celle d'une nanoparticule unique.

Il y a donc deux types de recombinaison dans une seule nanoplaquette. Une première liée à la recombinaison directe dans la couronne d'alliage et une autre qui se produit à l'interface avec le trou dans la couronne et l'électron dans le cœur de CdSe comme illustré sur la Figure 46.

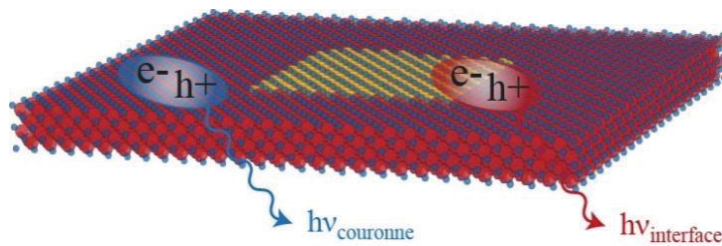


Figure 46 : Schéma illustrant les deux types de recombinaisons à l'échelle de la particule unique.

Le pic de recombinaison à l'interface est toujours large pour une nanoplaquette unique (100 meV). Cela traduit un mécanisme de recombinaison plus complexe au niveau de l'interface qui est à l'heure actuelle encore un sujet de discussion entre différents groupes [95]–[97]. Cette largeur de pic pourrait être expliquée par différents phénomènes. (i) Des pièges peuvent être présents à l'interface entre le cœur et la couronne. La recombinaison résulterait alors d'un électron (ou trou) libre et d'un trou (ou électron) piégé dans un niveau profond. La largeur du pic résulterait alors de la distribution des niveaux en énergie [96]. (ii) L'interface, souvent considérée comme nette avec un passage de CdSe à CdTe pourrait en réalité être plus progressive avec la formation d'un gradient de composition et donc de niveaux énergétiques à l'interface [20]. (iii) Une collaboration avec l'équipe d'Akshay Rao à l'université de Cambridge a permis de montrer que, pour des nanoplaquettes de CdSe/CdTe, un mode de phonon localisé à l'interface pouvaient également élargir le pic d'émission [97].

Dans leur étude, Pandya et al.[97] ont travaillé sur nos nanoplaquettes de CdSe/CdTe. Ils se sont intéressés à la dynamique des excitons dans ces matériaux et à l'influence des phonons. Grâce à différentes techniques de spectroscopie comme l'absorption transitoire, la spectroscopie Raman, l'émission transitoire ou bien l'étude de l'émission en fonction de la température, ils ont pu étudier le transfert de l'exciton vers l'interface et ainsi améliorer la compréhension de différents mécanismes qui régissent l'émission de ces nanoplaquettes. (i) Le transfert de l'exciton vers l'interface se fait en deux temps : un premier transfert ultrarapide (~ 70 fs) de l'électron puis une étape de diffusion plus longue qui localise l'exciton à l'interface (~ 5 ps). (ii) Un mode de phonon à 120 cm^{-1} , uniquement présent à l'interface est à l'origine de la localisation de l'exciton à l'interface et est également à l'origine de l'élargissement de celui-ci. Ce mode de phonon est aussi responsable de la limitation à 50 % du rendement quantique mesuré à température ambiante. (iii) Une diminution de la température à 4 K a permis d'observer un rendement quantique proche de 100 % avec 86 % du rendement correspondant à une recombinaison à l'interface. Le reste de l'émission correspondant à des transitions d'énergie inférieure à celle de la recombinaison à l'interface.

Ces différentes observations ont de nombreuses implications concernant l'élaboration de ces hétérostructures ne présentant que la recombinaison à l'interface. Pour maximiser le rendement quantique, il est nécessaire de diminuer la taille du cœur de CdSe et de la couronne de CdTe afin de minimiser la distance de diffusion de l'exciton vers l'interface et limiter les pertes liées au transport de l'exciton. Par ailleurs, un meilleur contrôle de l'interface est nécessaire afin de limiter les pertes non radiatives à l'interface liée aux phonons. Une interface plus progressive (alliage ou gradient) pourrait permettre de réduire le couplage exciton-phonon et augmenter le rendement quantique à température ambiante.

II.3.3. Bilan

Dans cette partie, les nanoplaquettes présentant deux pics en émission ont été étudiées plus précisément. Grâce à des mesures de PLE, nous avons montré que les deux émissions provenaient des mêmes nanoplaquettes et non d'une nucléation secondaire. Finalement, en collaboration avec l'INSP, nous avons montré que **deux recombinaisons radiatives différentes pouvaient se produire à l'échelle de la nanoplaquette unique**. La première recombinaison étant une recombinaison directe d'un exciton dans la couronne et la seconde une recombinaison à l'interface entre le cœur et la couronne avec l'électron localisé dans le cœur et le trou dans la couronne.

II.4. Origine de la bi-émission

Pour des compositions riches en Te, il a été montré dans les parties précédentes que deux recombinaisons différentes peuvent exister dans une nanoparticule. Dans cette partie, il s'agit de s'intéresser aux origines de cette émission bi-couleur. Pour cela, les dynamiques des différentes recombinaisons sont étudiées par émission (temps de vie de photoluminescence) et une attention sera portée à l'alignement de bande afin de comprendre comment il peut influencer la recombinaison.

II.4.1. Alignement de bande

Dans le cas d'hétérostructures, l'émission observée est déterminée par la position relative des bandes d'énergie interdite. Des données existent dans la littérature concernant l'alignement de bande de CdSe et CdTe (NPL) mais l'alignement de bande entre CdSe ou CdTe et $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ n'est pas connu. Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de l'alignement de bande entre le cœur et la couronne avec la composition dans le but d'expliquer les mécanismes qui permettent l'observation de la bi-émission.

Pour cela, la première étape est de déterminer l'énergie de bande interdite pour les matériaux de cœur et de couronne. Elles sont données par la position du premier pic excitonique en absorption comme représenté sur la Figure 47 a. (E_{couronne} et $E_{\text{cœur}}$). La position relative des deux bandes a été déterminée grâce à l'émission pour les compositions présentant une recombinaison à l'interface. Etant donné que pour ces recombinaisons, similairement à CdSe/CdTe, le trou est localisé dans la couronne et l'électron dans le cœur, on assimile le maximum en émission du pic de recombinaison à l'interface à la différence d'énergie entre

le bas de la bande de conduction du cœur de CdSe et le haut de la bande de valence de la couronne de CdSe_{1-x}Te_x comme représenté sur le Figure 47 b. (X_{int}).

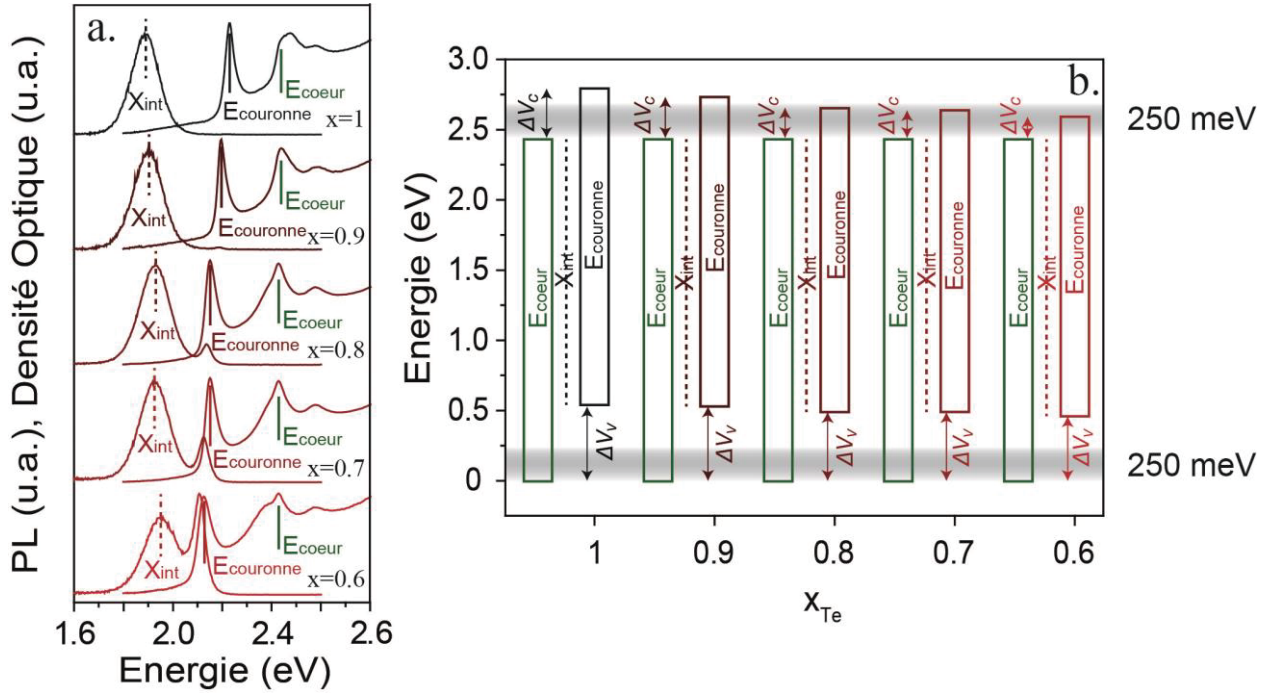


Figure 47 : (a) Description des valeurs utilisées pour déterminer l'alignement de bande. (b) Alignement de bande obtenu pour les compositions présentant une émission bi-couleur et comparaison à l'énergie de liaison de l'exciton représentée en gris (250 meV).

Afin de comprendre les recombinaisons observées, il est intéressant de comparer le décalage entre les bandes de valence noté ΔV_v et celui entre les bandes de conduction ΔV_c à l'énergie de liaison de l'exciton qui est de l'ordre de 250 meV [98]–[100] dans les nanoplaquettes. En effet, c'est cet écart qui va déterminer le transfert de l'exciton vers l'interface [101]. L'énergie de liaison est beaucoup plus grande dans la nanoplaquettes que dans les nanoparticules sphériques grâce à la géométrie 2D mais également du fait du confinement diélectrique lié au solvant et aux ligands. La force coulombienne qui maintient la paire électron-trou liée est plus forte et est en défaveur d'une localisation des deux porteurs dans deux matériaux différents.

Si on compare le décalage entre les bandes de valences de CdSe et de la couronne d'alliage, ΔV_v , on peut constater que cet écart est de l'ordre de 500 meV et varie peu avec la quantité de Te. Il est donc toujours grand devant l'énergie de liaison de l'exciton (~ 250 meV). Ceci est en faveur d'une localisation rapide du trou dans la bande de conduction et explique l'absence de recombinaison directe dans le cœur de CdSe. L'écart entre les bandes de conduction (ΔV_c) est de l'ordre de 350 meV pour une couronne de CdTe. Lorsque la quantité de Se dans la couronne augmente, il diminue progressivement jusqu'à 150-200 meV et devient ainsi de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison de l'exciton. Les compositions pour lesquelles l'émission bi-couleur est observée semblent correspondre aux compositions pour lesquelles ΔV_c est de l'ordre de l'énergie de liaison de l'exciton c'est-à-dire pour 60, 70 et 80 % de Te dans la couronne. Cette évolution de ΔV_c et de ΔV_v est une conséquence directe de la courbure de bande dans les alliages.

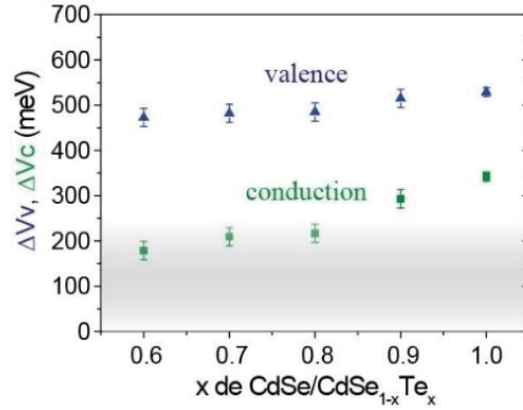


Figure 48 : Evolution du décalage entre les bandes de valence et entre les bandes de conduction avec la composition et comparaison à l'énergie de liaison de l'exciton représentée en gris.

II.4.2. Temps de vie de photoluminescence

- Principe

Une fois formé, un exciton peut se recombiner de différentes façons. Il peut se recombiner de façon radiative émettant ainsi un photon ou bien de façon non radiative. Chaque type de recombinaison possède un temps caractéristique appelé temps de vie.

Les temps de vie de fluorescence sont mesurés en excitant l'échantillon grâce à un laser pulsé. Le temps entre deux pulses de laser doit être suffisamment grand afin que l'échantillon soit totalement désexcité avant un nouveau pulse. La mesure consiste alors à mesurer le nombre de photons émis en fonction du temps et ainsi observer la décroissance de l'intensité de luminescence avec le temps. Un ou plusieurs temps de vie peuvent alors être extraits de cette décroissance. Ils dépendent des recombinaisons radiatives mais également des non radiatives. En effet, le nombre d'états excités $N_e(t)$ varie comme :

$$\frac{dN_e(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_R}N_e(t) - \frac{1}{\tau_{NR}}N_e(t)$$

Où τ_R et τ_{NR} sont respectivement les temps caractéristiques de recombinaison radiatives et non radiatives. On en déduit alors un temps de caractéristique de décroissance τ égal à :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}$$

Pour un système parfait, une décroissance mono-exponentielle serait attendue. Expérimentalement, des décroissances multi-exponentielles peuvent parfois être observées. Plusieurs explications peuvent l'expliquer. La première viendrait du fait que plusieurs nanoparticules peuvent avoir des temps de recombinaison différents du fait de faibles variations de taille ou de passivation. Le temps de vie global

serait alors la somme de plusieurs mono-exponentielles. Une autre explication est l'existence de différentes voies de recombinaisons.

Le rendement quantique de fluorescence est lui défini par [102]:

$$RQ = \frac{\frac{1}{\tau_R}}{\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}}$$

On a alors :

$$\tau = RQ * \tau_R$$

Un mauvais rendement quantique, souvent associé à des phénomènes non radiatifs, va donc conduire à des temps caractéristiques mesurés plus rapides à τ_R constant. Il a été vu précédemment que le temps caractéristique des nanoplaquettes était plus court que celui des dots. Mais dans ce cas, le rendement quantique est également plus grand ce qui signifie que τ_R diminue.

- **Mesures sur les nanoplaquettes cœur/couronne**

Des mesures de temps de vie ont été réalisées en collaboration avec l'INSP sur trois compositions de couronne afin de voir l'influence de la composition et de la diminution de l'écart d'énergie entre les bandes de conduction sur les dynamiques de recombinaisons. Une composition très riche en Te ($x = 0.8$) pour laquelle le pic de recombinaison directe dans la couronne est peu marqué, une composition intermédiaire ($x = 0.6$) où les deux pics d'émission ont des maximums de même intensité et enfin une composition riche en Se pour laquelle seule la recombinaison dans la couronne est visible ($x = 0.5$) (Figure 49).

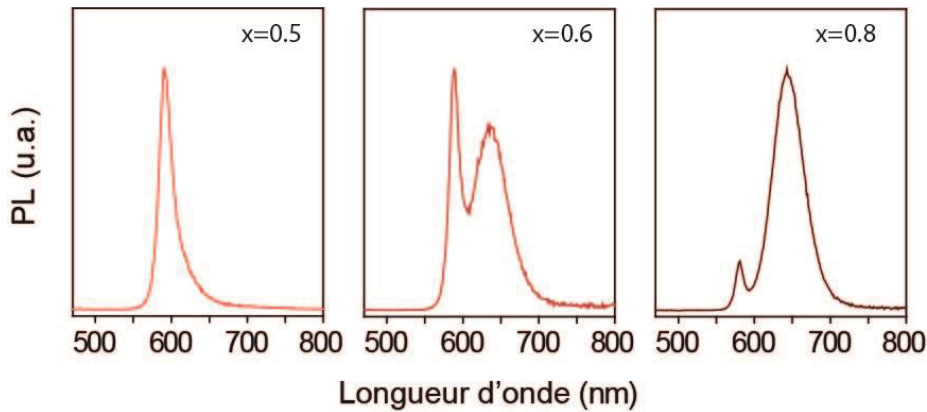


Figure 49 : Spectres d'émission des 3 différentes compositions de couronne pour lesquelles les temps de vie de fluorescence ont été étudiés.

L'évolution de l'intensité de photoluminescence en fonction du temps pour les émissions d'interface et de couronne sont représentés sur la Figure 50. La Figure 50 a. montre la dynamique aux temps courts (< 1 ns) de l'émission de la couronne. Pour les trois compositions, une composante rapide est observée. Elle est de plus en plus courte et de plus en plus importante en terme d'amplitude au fur et à mesure que la quantité de

Te dans la couronne augmente. Pour 50 % de Te, le temps est de 160 ps, 35 ps pour 60% de Te et il est inférieur à 15 ps avec 80 % de Te dans la couronne (limite de résolution). En ce qui concerne l'amplitude, cette recombinaison rapide représente environ 30 % du nombre total de photons collectés pour 80 % de Te dans la couronne et seulement quelques pourcents pour les deux autres compositions.

Des dynamiques de recombinaison aussi rapides sont caractéristiques de phénomènes non radiatifs. L'origine exacte de ce transfert non radiatif n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Cependant, il est associé à la diminution l'intensité de la recombinaison directe dans couronne et à l'augmentation de celle de l'interface ce qui suggère un transfert rapide de l'exciton vers l'interface. Ainsi, plus la couronne est riche en Te, plus un exciton formé dans la couronne va venir se localiser rapidement à l'interface entre le cœur et la couronne. Ceci est en accord avec l'évolution de l'alignement de bande observée précédemment : plus ΔV_c est grand devant l'énergie de liaison de l'exciton, plus le transfert vers l'interface est rapide.

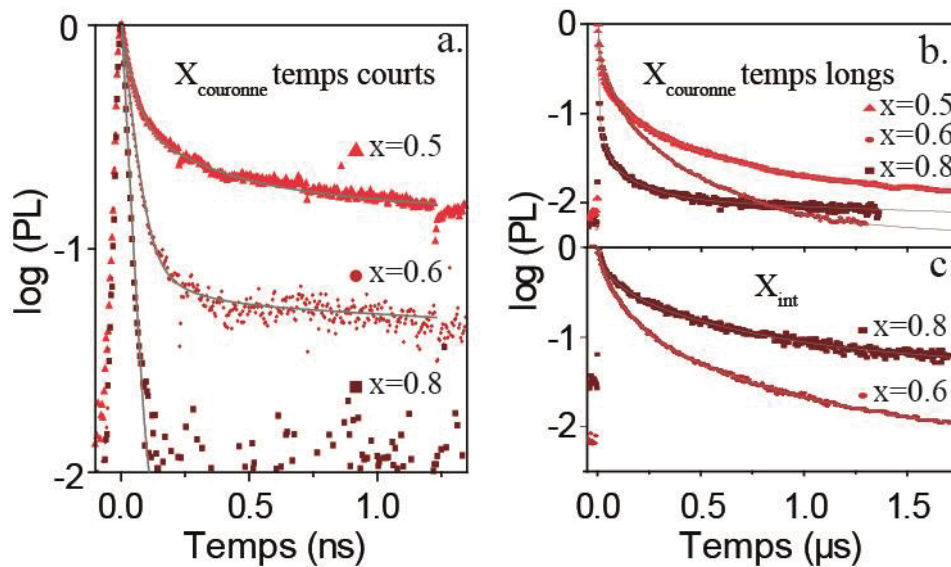


Figure 50 : (a) Décroissance de la photoluminescence liée à la couronne aux temps courts ($t < 1.5$ ns) pour trois compositions de couronne ($x = 0.5, 0.6$ et 0.8). (b) Décroissance aux temps plus longs pour l'émission de la couronne et de l'interface.

La Figure 50 b. compare les dynamiques de recombinaison entre l'émission de l'interface et de la couronne pour des temps plus longs (> 1 ns). Pour les trois compositions, des décroissances multi-exponentielles sont observées avec des dynamiques similaires pour la couronne et pour l'interface et cela plus particulièrement pour $x = 0.6$. Il semblerait donc que pour avoir deux émissions, les temps de vie des deux recombinaisons doivent être du même ordre de grandeur.

	$\tau 1$ (ns)	%	$\tau 2$ (ns)	%	$\tau 3$ (ns)	%	$\tau 4$ (ns)	%
X_{couronne}	6	62.7	60	29	250	7.9	2000	0.4
X_{int}	18	38	80	44	350	15	1700	3

Tableau 3 : Temps de vie et amplitude associées des recombinaisons à l'interface et dans la couronne pour $x = 0.6$.

Une exponentielle avec autant de composantes a peu de sens physiquement et devrait être considérée comme la signature d'un phénomène plus spécifique. Par exemple, les modèles décrivant le transport de l'exciton par saut [103] ou bien la recombinaison de l'exciton dans des niveaux de pièges distribués aléatoirement pourraient conduire à une décroissance multi-exponentielle. Dans notre cas, ce comportement pourrait être attribué à des pièges liés à l'alliage ou bien simplement à l'alliage lui-même. Récemment, Rabouw et al. ont montré que la recombinaison de l'exciton dans les nanoplaquettes de CdSe était dominée par une recombinaison retardée liée au piégeage et dé-piégeage rapide de l'exciton retardant ainsi la recombinaison et permettant des temps de vie de l'ordre de la microseconde [104]. L'attribution exacte de l'augmentation de dynamiques longues pour l'émission de la couronne est donc difficile à expliquer précisément dans notre cas. Mais il est intéressant de constater que les deux émissions ont des dynamiques de recombinaison similaires. En ce qui concerne l'émission à l'interface, des temps de vie du même ordre de grandeur ont déjà été mesurés pour des nanoplaquettes de CdSe/CdTe [105].

Une dernière expérience a été réalisée pour étudier la dynamique de l'exciton dans ces objets. Un échantillon de CdSe/CdSe_{0.4}Te_{0.6} a été excité à 407 nm afin d'exciter simultanément le cœur et la couronne puis le spectre d'émission a été mesuré à différents intervalles de temps après l'excitation. Les résultats de cette expérience sont présentés Figure 51 et montrent qu'aux temps courts, seule la recombinaison de la couronne est visible, le pic rouge de recombinaison à l'interface est à peine détectable. Les temps de vie des deux recombinaisons étant du même ordre de grandeur, ceci va dans le sens d'un transfert lent de l'exciton vers l'interface. Ce résultat est surprenant car pour des hétérostructures de type CdSe/CdTe, le temps de transfert vers l'interface est inférieur à la picoseconde [95], [96]. Cela va donc dans le sens d'une localisation plus lente de l'exciton à l'interface lorsque la quantité de Te dans la couronne diminue.

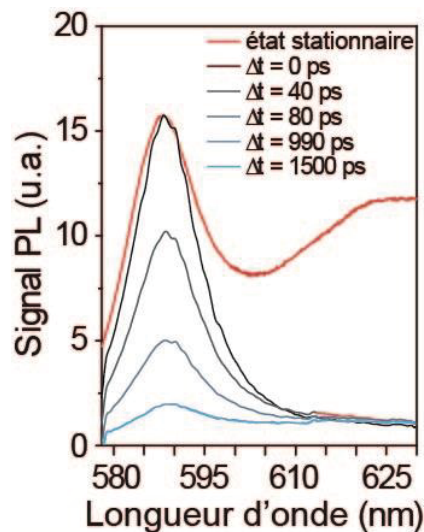


Figure 51 : PL d'une solution de CdSe/CdSe_{0.4}Te_{0.6} quelques dizaines de picosecondes après l'excitation par une source de lumière pulsée. Le spectre d'émission stationnaire est représenté en rouge pour comparaison.

Les dynamiques pour ces nanoplaquettes sont difficiles à étudier précisément et à comprendre complètement. Il est cependant intéressant de voir le lien entre la composition de la couronne et l'importance de la recombinaison non radiative traduisant très probablement un transfert plus rapide et plus

important de l'exciton vers l'interface pour les compositions riches en Te. Il est également intéressant d'observer que les dynamiques plus longues sont très proches pour l'interface et la couronne pour des compositions où les deux émissions sont observées.

II.4.3. Bilan

La Figure 52 représente un bilan des phénomènes observés. Les différents phénomènes peuvent être expliqués grâce à l'alignement de bande. (i) A très fortes concentrations en Te dans la couronne ($x=1.0$), seule la recombinaison à l'interface est observée. Ceci est lié au fort écart entre les bandes de valence et les bandes de conduction. L'exciton se localise donc rapidement à l'interface avec l'électron dans le cœur de CdSe et le trou dans la couronne de CdTe. (ii) Pour des compositions intermédiaires, le décalage entre les bandes de valence est toujours grand (~ 500 meV), le trou se localise donc dans la couronne. Cependant, le décalage entre les bandes de valence est plus faible et devient de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison de l'exciton. Il y a alors un transfert plus lent de l'électron vers le cœur de CdSe cohérent avec la diminution observée sur les temps de vie du transfert non radiatif et le délai d'apparition plus long de l'émission à l'interface. Cette réduction de la vitesse de transfert vers l'interface est liée à une compétition entre le décalage entre les bandes qui tend à séparer localement l'exciton et l'énergie de liaison de l'exciton qui tend à conserver la paire électron trou la plus proche possible. Pour des compositions intermédiaires, ces deux forces ont le même poids et l'émission bi-couleur est alors observée. Cette émission bi couleur est également favorisée par les grandes dimensions latérales de la couronne qui augmentent le chemin que doit parcourir l'exciton pour parvenir à l'interface. (iii) Malheureusement, l'alignement de bande ne peut pas être obtenu pour des compositions plus riches en Se mais nous pouvons supposer que le décalage entre les bandes de conduction continue de diminuer progressivement et que la force d'attrait de l'électron dans le cœur de CdSe diminue.

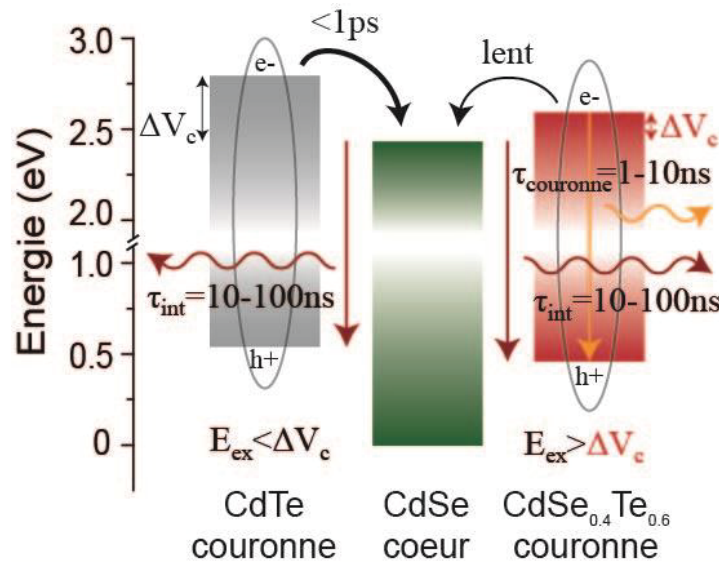


Figure 52 : Représentation de l'alignement de bande et des dynamiques pour CdSe/CdTe et CdSe/CdSe_{0.4}Te_{0.6}

II.5. Conclusion et ouverture

Dans ce chapitre, j'ai développé la synthèse de nanoplaquettes cœur/couronne de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x avec un incrément de 10 en 10 % de la composition de la couronne. Comme pour les nanoplaquettes de CdSe/CdTe, la couronne peut être formée sans modification de l'épaisseur et une courbure est observée pour l'énergie de bande interdite de la couronne. En ce qui concerne l'émission, différents comportements ont été observés liés à une modification de l'alignement de bande entre le cœur et la couronne. Pour CdSe/CdTe, seule une recombinaison de l'exciton à l'interface est observée, mais lorsque la quantité de Se dans la couronne augmente et que la taille de couronne ($0.5 < x < 0.9$) est suffisamment grande, deux recombinaisons sont observées, l'une venant de l'interface et l'autre d'une recombinaison directe dans la couronne. Finalement pour ($x < 0.5$), seule une recombinaison directe de l'exciton dans la couronne est observée. La morphologie et la composition de ces nanoplaquettes ont pu être vérifiées par MET et EDX.

Dans un second temps, un intérêt plus particulier a été porté aux compositions présentant deux émissions. Nous avons montré que les deux recombinaisons pouvaient se produire à l'échelle de la nanoplaquette unique ce qui n'avait jamais été observé précédemment pour des nanoplaquettes cœur/couronne. Finalement, par une étude de la dynamique de recombinaison et de l'alignement de bande nous avons démontré un lien fort entre la valeur du décalage en énergie entre les bandes de conduction (vis-à-vis de l'énergie de liaison de l'exciton) et la nature de la recombinaison.

Afin de pousser encore plus loin l'étude, il serait intéressant de vérifier l'alignement de bande plus précisément grâce à des techniques comme la photoémission mais cela nécessite de pouvoir former des nanoplaquettes d'alliage de 4 MCs, les mesures sur les hétérostructures étant difficiles à interpréter. Par ailleurs, le mécanisme de recombinaison à l'interface reste encore mal compris et nécessiterait une étude plus poussée ce que réalise actuellement l'équipe d'Akshay Rao à Cambridge.

L'équipe de Demir a également récemment développé des nanoplaquettes de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x [83]. Ils se sont focalisés sur de faibles tailles de couronnes et de faibles quantité de Te dans la couronne permettant des rendements quantique de l'ordre de 80-90%. Ils ont également montré plus tard que ces objets pouvaient être de bons candidats pour des applications comme les LEDs [106] ou bien les lasers [107]–[109].

Chapitre III

Dopage à l'argent de nanoplaquettes de CdSe

Article

- “Doping as a Strategy to Tune Color of 2D Colloidal Nanoplatelets”, **Marion Dufour**, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Mathieu G. Silly, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, Christophe Delerue, Sandrine Ithurria. ACS Applied Materials & Interfaces, 11 (10), pp 10128–10134, 2019

Communications

- “Doping as a Strategy to Tune Color of 2D Colloidal Nanoplatelets”, **Marion Dufour**, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Mathieu G. Silly, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, Christophe Delerue, Sandrine Ithurria. MRS Spring meeting 2019, Phoenix, Etats-Unis.
- “Doping as a Strategy to Tune Color of 2D Colloidal Nanoplatelets”, **Marion Dufour**, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Mathieu G. Silly, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, Christophe Delerue, Sandrine Ithurria. Workshop 2019, Colloidal Nanocrystals, Paris.

Le dopage de nanocristaux permet de moduler leurs propriétés optiques mais pourrait également permettre de moduler leurs propriétés électroniques et ainsi faciliter leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques. L'impact de l'incorporation d'impuretés reste cependant difficile à prévoir a priori dans le cas des nanocristaux colloïdaux. Le dopage se fait classiquement par ajout d'impuretés au cours de la synthèse des nanocristaux à haute température. L'efficacité de ce type de dopage est très limitée à cause de phénomènes d'auto-purification au sein des nanocristaux qui vont progressivement éjecter l'impureté à l'extérieur. Des techniques de dopage à température ambiante ont également été développées et permettent un meilleur contrôle de la quantité de dopant ajoutée.

Dans ce chapitre je vais présenter le dopage à l'argent de nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium par échange cationique partiel. L'effet de l'ajout d'impuretés d'argent sera dans un premier temps caractérisé optiquement. Je vais notamment montrer que, contrairement au dopage des dots, le dopage des nanoplaquettes permet de moduler continuellement la couleur d'émission du vert au rouge. Par la suite, un intérêt plus particulier sera porté sur la nature du piège d'argent et sur l'impact de l'ajout d'impuretés sur la position du niveau de Fermi.

III.1. Echange cationique partiel

L'échange cationique partiel consiste à échanger quelques cations d'un nanocristal par des cations d'une autre espèce sans modifier le réseau cristallin d'anions et donc la morphologie de la nanoparticule. L'échange se fait par diffusion des nouveaux cations dans le nanocristal. Plusieurs paramètres sont importants [110] :

- Les deux cations doivent être solubles dans le solvant et le cation sortant doit l'être davantage afin de faciliter sa sortie du nanocristal.
- Les deux cations doivent pouvoir diffuser à l'intérieur du nanocristal i.e. leur rayon doit être faible devant celui de l'anion.
- L'énergie du cristal final doit être inférieure à celle du cristal initial.
- La différence de paramètre de maille entre les deux cristaux doit être inférieure à 15 %.
- La taille de la zone de réaction d'échange doit être faible devant la taille du nanocristal afin de permettre la conservation de la morphologie du cristal et cela plus particulièrement dans le cas des nanoplaquettes.

III.1.1. Dopage à l'argent sur des dots

Le premier échange cationique partiel à l'argent sur des nanocristaux de CdSe a été développé par l'équipe de Norris en 2012 [111]. Leur objectif était alors de doper des nanocristaux de CdSe avec des impuretés hétérovalentes et ainsi moduler la conductivité de films de nanocristaux comme ce qui peut être réalisé par l'application d'un champ électrique extérieur [112], [113] ou bien par ajout de donneurs ou d'accepteurs à la surface des nanocristaux [114], [115]. L'ajout d'une impureté de valence différente de celle du cadmium qu'elle remplace pourrait, en principe, permettre d'injecter un électron ou un trou dans

le nanocristal. Ceci permettrait de moduler la position du niveau de Fermi. L'ajout d'un électron permettrait une augmentation du niveau de Fermi. Un tel dopage est appelé de type n. Inversement, l'ajout d'un trou diminue le niveau de Fermi, c'est un dopage de type p.

Le protocole utilisé pour cette réaction a été inspiré de l'échange cationique complet à l'argent sur des nanocristaux de CdSe permettant la formation de nanoparticules de Ag_2Se [116]. Cet échange complet consiste à ajouter une solution de nitrate d'argent dissout dans du MeOH à une solution de nanocristaux dans le toluène. Dans le cas du dopage partiel développé par l'équipe de Norris [111], une solution de nitrate d'argent a aussi été utilisée mais de la trioctylphosphine a été ajoutée afin de ralentir et limiter l'incorporation de l'argent dans les nanoparticules. D'après la théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases), la trioctylphosphine qui est une base de Lewis molle va complexer plus facilement l'argent (acide mou) que le cadmium (acide intermédiaire). Ceci va donc permettre de ralentir l'échange et de diminuer son efficacité.

Grâce à ces conditions, de très faibles quantités d' Ag^+ , allant de 1 Ag^+ par nanoparticule à une dizaine, ont pu être incorporées dans les nanocristaux de CdSe. Différentes observations ont alors pu être faites concernant l'ajout d'impuretés d' Ag^+ . (i) L'ajout d'impuretés d'argent augmente le rendement quantique avec un rendement quantique maximum pour 2 Ag^+ par nanoparticule. Cette augmentation a alors été attribuée à une modification de l'environnement électrostatique de la nanoparticule liée à l'ajout d'impuretés chargées. (ii) Une émission plus rouge que celle de bord de bande est observée. Cette émission est liée à une recombinaison impliquant l'argent et est à peine détectable à température ambiante. Elle est mise en évidence à 10 K. (iii) L'évolution de la position du niveau de Fermi a été mise en valeur grâce à des transistors électrolytiques et a montré un effet dopant n à faibles concentrations qui devient p au-delà de 6 Ag^+ par nanoparticule.

III.1.2. Comparaison cuivre et l'argent

Les nanocristaux dopés au cuivre et à l'argent présentent des propriétés optiques comparables liées à l'introduction de niveaux au sein de la bande interdite. La recombinaison se fait alors entre un porteur libre et un porteur piégé dans un niveau lié à l'impureté et conduit à l'observation d'une émission très décalée vers le rouge avec une grande largeur à mi-hauteur comme représenté sur la Figure 53. Dans le cas du cuivre, cette recombinaison se fait entre un électron de la bande de conduction et un trou piégé sur un niveau de cuivre dans la bande interdite [117].

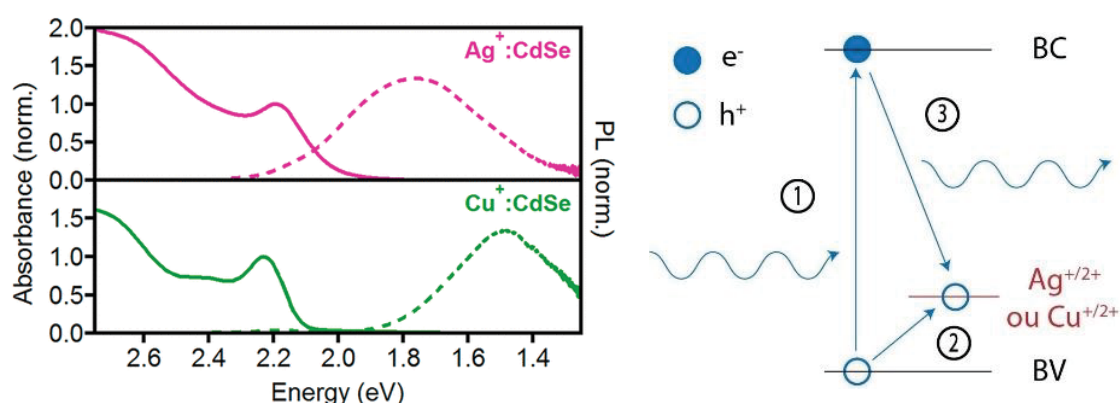


Figure 53 : Gauche : Absorption et émission de nanocristaux de CdSe dopés à l'argent et au cuivre. Reproduit de [118]. Droite : Schéma représentatif des différentes étapes conduisant à l'observation de l'émission liée au piège d'argent ou de cuivre.

Le groupe de Gamelin a publié de nombreux travaux sur le dopage de nanocristaux par incorporations d'impuretés [119]–[122]. En 2017, il s'est intéressé aux similitudes entre les émissions des nanocristaux dopés au cuivre et à l'argent [118]. Ces similitudes semblent à priori difficiles à expliquer car le potentiel d'ionisation de l'argent ($\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$) est plus élevée de 1.5 eV que celui du cuivre et rend ainsi le piégeage de trous par l'argent peu probable. Grâce à des calculs de DFT (Density functional theory), ils ont montré que, dans le cas du dopage au cuivre comme dans celui à l'argent, la recombinaison se fait entre un électron de la bande de conduction et un trou localisé dans un niveau proche de la bande de valence [118]. L'origine de ces niveaux intra bande interdite est néanmoins différente entre le cuivre et l'argent. Dans le cas du cuivre, le niveau dans la bande interdite est principalement constitué par les orbitales 3d du cuivre alors que pour l'argent, ce niveau est principalement lié aux orbitales 4p des quatre Se^{2-} liés à l'argent [118].

Différentes théories permettent d'expliquer la largeur à mi-hauteur de ces pics d'émission liés à l'impureté comme l'existence d'une distribution de niveaux de différentes énergies liées à l'impureté venant de variations dans l'environnement de celle-ci [123]. L'hypothèse la plus concluante à l'heure actuelle est que la grande largeur à mi-hauteur résulte d'une réorganisation des atomes autour de l'impureté lors de la localisation du trou sur l'impureté [118],[117].

III.1.3. Dopage au Cu^+ de NPLs de CdSe

L'équipe de Demir a récemment dopé au cuivre des nanoplaquettes de CdSe par ajout à haute température ($\sim 200^\circ\text{C}$) d'acétate de cuivre II lors de la formation des nanoplaquettes [12], [124] comme développé dans le Chapitre I et par échange cationique partiel à faible température [57].

Leur échange cationique partiel se fait par ajout d'une solution contenant de l'acétate ou du nitrate de cuivre II, de la TOP et de l'éthanol dans une solution de nanoplaquettes de CdSe agitée à 50°C sous azote. Après une heure, ces nanoplaquettes sont lavées pour retirer l'excès de cuivre. Les nanoplaquettes sont alors dispersées dans du toluène et laissées sous agitation à 50°C pendant plusieurs jours.

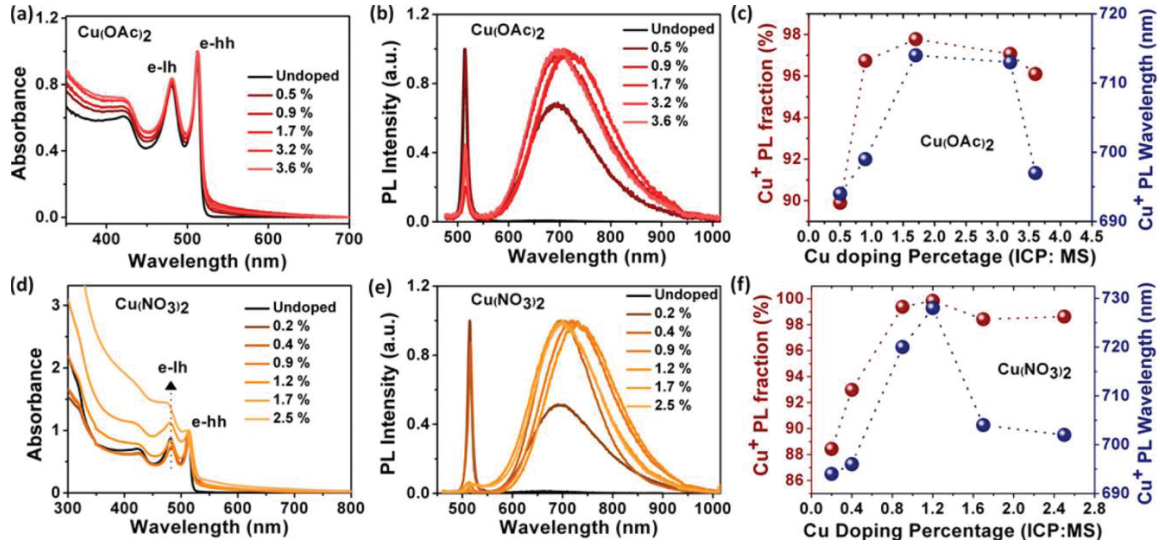


Figure 54 : Absorption, émission et variation de $I_{\text{dopant}}/I_{\text{total}}$ et de la longueur d'émission en fonction de la quantité de dopant pour un dopage à l'acétate de cuivre et au nitrate de cuivre. Reproduit de [57].

Comme pour les nanoparticules sphériques dopées au cuivre, les nanoplaquettes présentent un pic rouge d'émission décalé vers le rouge lié à une recombinaison entre un électron de la bande de conduction et un trou localisé sur le niveau de piège de cuivre. En revanche, une émission de bord de bande (BC/BV) est également observée. Différentes explications peuvent permettre d'expliquer l'existence de cette émission de bord de bande. (i) Le cuivre pourrait se trouver au degré d'oxydation +II et permettre un piégeage plus persistant du trou au sein de la bande interdite et ainsi permettre l'émission de bord de bande [125]. Cependant, de nombreuses études ont montré que ce genre de dopage conduisait à un degré d'oxydation +I du cuivre qui se transforme en un état +II après photoexcitation puis conduit à l'émission rouge décrite précédemment. (ii) Le dopage pourrait ne pas être homogène, des nanoplaquettes dopées et non dopées pourraient alors coexister et expliquer ces deux émissions. Finalement, (iii) les nanoplaquettes ont de grandes dimensions latérales en comparaison aux dots, un dopage inhomogène au sein de la nanoplaquette pourrait alors permettre l'observation des deux émissions.

III.2. Echange partiel à l'Ag sur NPLs

Nous avons développé un échange cationique partiel afin de doper à l' Ag^+ des nanoplaquettes de CdSe. Cette partie a pour but de présenter le protocole développé ainsi que l'influence de l'incorporation d'argent sur les propriétés optiques et sur la morphologie des plaquettes. Je vais notamment montrer dans cette partie que le dopage à l'argent de nanoplaquettes, contrairement aux dots, permet de moduler de façon continue la couleur d'émission du vert au rouge en contrôlant la quantité d'impuretés incorporées.

III.2.1. Choix du protocole

Le dopage à l'argent a dans un premier temps été réalisé sur des nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs synthétisées préalablement par le protocole décrit dans le chapitre précédent. La seule différence étant que

les nanoplaquettes sont cette fois resuspendues dans 20 mL d'hexane. Une solution d'oléate d'argent (1 mM) est préparée. Pour cela, 5 mg de béhénate d'argent ($\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$, 0.01 mmol) et 1 mL (3.2 mmol) d'acide oléique sont mélangés et chauffés à 100 °C avec un pistolet chauffant jusqu'à dissolution du béhénate d'argent. 10 mL d'octadécène sont alors ajoutés pour obtenir une concentration finale de 1 mM. Ce précurseur d'argent est préparé préalablement car le béhénate d'argent est solide et peu soluble dans l'hexane.

Contrairement aux synthèses par échange cationique présentées précédemment, nous avons choisi de ne pas utiliser de TOP car, dans le cas des nanoplaquettes, la nature de la chimie de surface joue un rôle important sur les propriétés optiques [126]. Comme les nanoplaquettes sont passivées par des carboxylates en fin de synthèse, nous avons utilisé des carboxylates pour réaliser l'échange. Par ailleurs, des tests ont également été réalisés au nitrate d'argent et montrent une réactivité trop importante ce qui empêche un dopage homogène au sein de la solution et dégrade les nanoplaquettes. L'utilisation de l'oléate d'argent, précurseur moins réactif que le nitrate ou l'acétate et présentant un encombrement stérique plus important, permet également de ralentir la vitesse de dopage.

Pour le dopage, 1 mL de la solution de NPLs est dilué dans 2 mL d'hexane et mis sous agitation. Une seconde solution composée de x mL ($0.01 < x < 1$) de la solution d'argent et de (3-x) mL d'hexane est préparée. 2.5 mL de cette solution sont alors ajoutés goutte à goutte (6 mL/h) à la solution de NPLs sous agitation. L'ajout se fait goutte à goutte et sous agitation afin de permettre un dopage le plus homogène possible à l'échelle de la solution, l'échange cationique se faisant en moins de quelques secondes.

Les nanoplaquettes sont utilisées en l'état pour les mesures optiques et sont lavées une fois par ajout d'éthanol et précipitation pour les autres caractérisations.

III.2.2. Quantification du dopage

Des nanoplaquettes avec des quantités de dopant différentes ont été préparées en variant le volume de la solution d'argent ajoutée (x). La quantité d'argent par nanoplaquette a pu alors être prédite en se basant sur la quantité d'argent ajoutée et déterminée expérimentalement.

Pour prévoir la quantité d'argent par nanoplaquette, il est nécessaire de connaître la concentration en nanoplaquettes. Celle-ci peut être approximée grâce aux dimensions des nanoplaquettes et à la quantité de matière de Se et Cd transformée en nanoplaquettes. La taille des nanoplaquettes permet de remonter à la quantité de Cd et de Se par nanoplaquette par l'intermédiaire du paramètre de maille. Les dimensions sont obtenues grâce aux images MET des nanoplaquettes. En revanche, la quantité de matière transformée en NPLs doit être approximée car lors de la synthèse de NPLs de 4 MCs, des dots sont également formés et consomment une partie des précurseurs. Pour cette approximation, on considère que 4/5 du Se, qui est le réactif limitant, forme des nanoplaquettes. On peut alors prédire le nombre d'argent incorporé par nanoplaquette en fonction du volume de précurseur d'argent (x) ajouté comme représenté sur le Tableau 4.

Expérimentalement, le nombre d'argent par nanoplaquette ne peut être mesuré par EDX comme dans le Chapitre II car la sensibilité est de l'ordre de 1-2 % et que les taux de dopage introduits sont inférieurs à 2%. La quantité d'argent par NPL a donc été mesurée par ICP-AES par la plateforme d'analyse élémentaire de l'université de Strasbourg. Pour cette mesure, les échantillons ont été lavés 2 fois afin de retirer l'argent non échangé puis l'échantillon a été minéralisé grâce à de l'acide nitrique. Les quantités d'argent et de cadmium ont alors été dosées.

<i>Volume Ag</i> (μL)	<i>Ag/Cd</i> (%)	<i>N_{Ag/NPL}</i> Expérimental	<i>N_{Ag/NPL}</i> Attendu
10	0,018	1,5	5,4
25	0,053	4,3	13,6
50	0,152	12,3	27,1
100	0,219	17,8	54,3
200	0,464	37,7	108,5
1000	1,71	138,8	542,7

Tableau 4 : Evolution théorique et expérimentale de la quantité d'argent par nanoplaquette.

Les résultats de cette analyse sont présentés sur le Tableau 4. Il peut être remarqué dans un premier temps que la quantité d'argent incorporée évolue bien avec la quantité d'argent ajoutés. Par ailleurs, l'évolution entre échantillons semble cohérente dans le sens où si l'on multiplie par 2 la quantité d'argent ajoutés, la quantité d'argent incorporée est également multipliée par un facteur 2. Finalement, si l'on compare les valeurs mesurées aux valeurs théoriques, on peut constater que la quantité réellement ajoutée est plus faible que la théorique mais reste dans le même ordre de grandeur. Cet écart peut facilement être expliqué par le manque de précision sur les dimensions des nanoplaquettes ou bien sur la solution d'argent (5 mg pesés) et plus particulièrement par l'incertitude concernant la concentration en nanoplaquettes dans la solution. Il est également possible que seule une fraction de l'argent soit incorporée dans la nanoplaquette.

III.2.3. Influence sur les propriétés optiques

Comme représenté sur la Figure 55, l'incorporation d'argent dans les nanoplaquettes n'a pas d'influence sur le spectre d'absorption des nanoplaquettes en accord avec la littérature sur le dopage à l'argent et au cuivre de nanocristaux [57], [111],[127]. En revanche, une forte influence est observée en émission. Sans argent, seule l'émission de bord de bande est observée (notée plus tard BE pour « band edge »). Quand l'argent est inséré dans les nanoplaquettes, un pic plus rouge centré à 660 nm avec une grande largeur à mi-hauteur (138 nm) apparaît en complément du pic fin. L'intensité relative de ce pic augmente progressivement avec la quantité d'argent ajoutée jusqu'à ce qu'il devienne prédominant et que l'émission de bord de bande devienne à peine détectable.

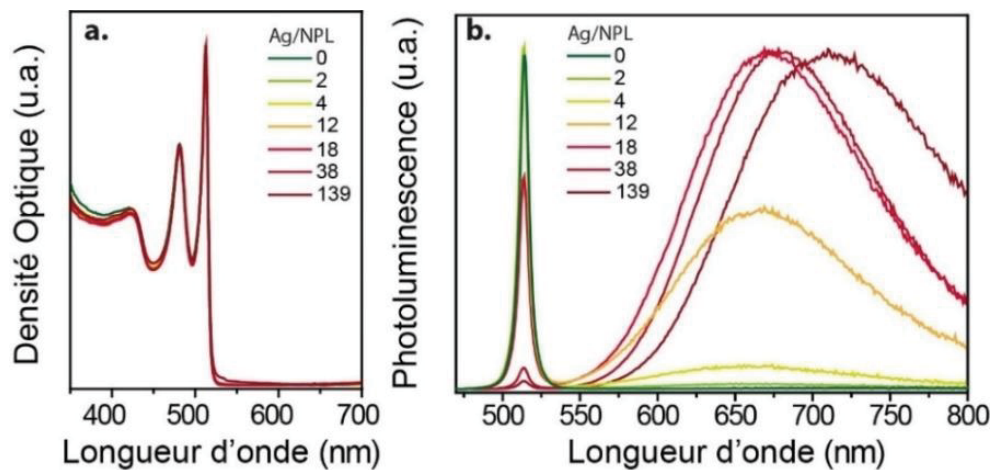


Figure 55 : Evolution des spectres d'absorption (a) et d'émission normés (b) en fonction de la quantité d'argent ajoutée.

Le maximum du pic rouge de recombinaison entre un électron de la bande de conduction et le niveau d'argent est décalé d'environ 550 meV par rapport à l'émission de bord de bande. Le niveau d'argent « excité » est donc localisé approximativement 550 meV au-dessus de la bande de valence. Comme pour les dots, la grande largeur à mi-hauteur de ce pic est liée à des distortions autour de l' Ag^+ lors de la localisation du trou [118]. La nature du niveau d'argent sera détaillée plus loin dans ce chapitre.

En ajustant finement la quantité de dopant il est donc possible de moduler le ratio entre les deux pics et donc l'émission de la suspension de nanoplaquettes du vert au jaune puis à l'orange et finalement au rouge comme illustré sur la Figure 56. Ce décalage progressif et continu, qui n'est pas observé pour les dots, est intéressant d'un point de vue applicatif car il permet de moduler progressivement la couleur sans changer la nature ni la morphologie des nanocristaux. Il permet ainsi de résoudre le problème de décalage discret de l'émission des nanoplaquettes en permettant un contrôle continu de la couleur d'émission à confinement constant. Dans le Chapitre 4 il sera montré que la modification de la chimie de surface peut également permettre de regagner un contrôle sur la longueur d'onde d'émission à épaisseur de nanoplaquette constante.

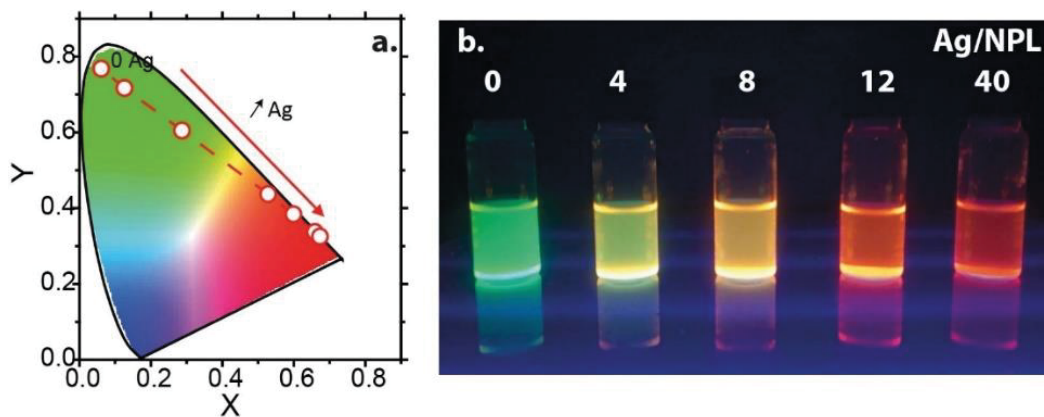


Figure 56 : Diagramme de chromaticité et photo montrant l'évolution de la couleur de la solution en fonction du dopage.

III.2.4. Contrôle

Afin de vérifier que l'émission rouge est liée à l'argent et non aux ligands introduits avec l'argent, nous avons ajouté la solution d'injection sans le bécénylate d'argent à une solution de nanoplaquettes. Cet ajout diminue le rendement quantique comme on peut l'observer par la diminution en intensité du pic à 512 nm présenté sur la Figure 57 a. mais il n'induit pas l'apparition d'un pic rouge. Ceci confirme donc bien l'attribution du pic rouge observé à l'ajout d'argent.

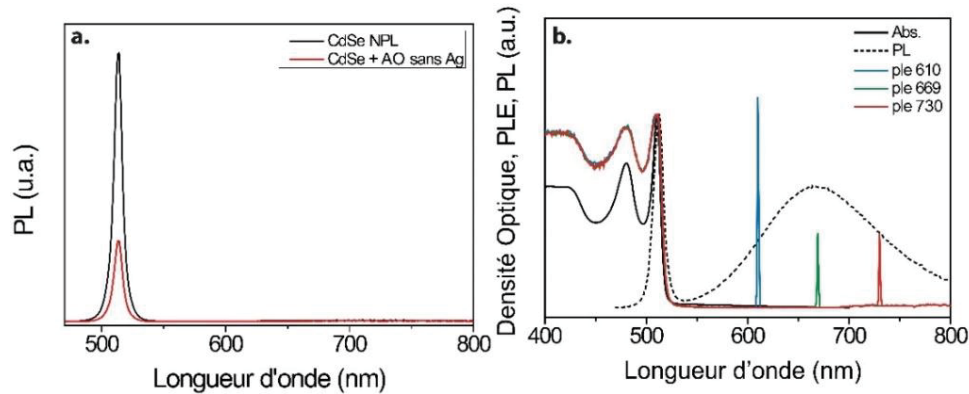


Figure 57 : (a) Emission de nanoplaquette avant dopage et de nanoplaquette avec ajout d'AO, ODE et hexane avec les mêmes proportions que pour le dopage. (b) Absorption, émission et PLE de nanoplaquettes dopées.

Des mesures de PLE ont également été réalisées afin de montrer que le pic rouge provient des nanoplaquettes de CdSe. La Figure 57 b. montre une bonne correspondance entre le spectre d'absorption et les spectres de PLE mesurés à différentes positions sur le pic lié à l'argent confirmant l'attribution de cette émission aux nanoplaquettes dopées à l'argent.

III.2.5. Morphologie

Dans un échange cationique parfait, la morphologie des nanoparticules doit être conservée. Des échanges trop rapides, en particulier sur des objets anisotropes et fins, peuvent cependant modifier la morphologie des nanoparticules comme observé lors d'échanges cationiques complets sur des nanoplaquettes de chalcogénure de cadmium [128], [129], [130]. En effet, si la zone de réaction est trop importante par rapport à la taille du nanocristal des réarrangements de la structure cristalline peuvent apparaître. La taille de la zone de réaction est liée à la vitesse de diffusion des espèces dans la nanoplaquette. Il est donc important de vérifier la conservation de la morphologie des nanoplaquettes après échange [131].

Des images MET des nanoplaquettes avec 0 Ag⁺/NPL, 20 Ag⁺/NPL et 140 Ag⁺/NPL sont présentées sur la Figure 58. Elles permettent de confirmer la conservation de la morphologie (taille et forme) des nanoplaquettes avec le dopage. Pour les nanoplaquettes ayant une quantité d'argent supérieure à 100 Ag/NPL, les images MET révèlent des coins plus foncés comme sur la Figure 58 f. Ces zones correspondent probablement à des zones riches en argent. Ceci suggère que l'échange se produit préférentiellement dans les coins des nanoplaquettes comme représenté sur les schémas de nanoplaquettes. Ce genre de

comportement a été en partie prédit théoriquement par Ott et al. [132] qui ont montré par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que l'argent devrait se substituer préférentiellement près de la surface des nanoparticules. Ils ont également montré qu'il était plus favorable pour un argent de se substituer à un cadmium à proximité d'une autre impureté car celle-ci diminue l'énergie nécessaire pour éjecter un cadmium ce qui amène à la formations de coins riches en Ag dans notre cas.

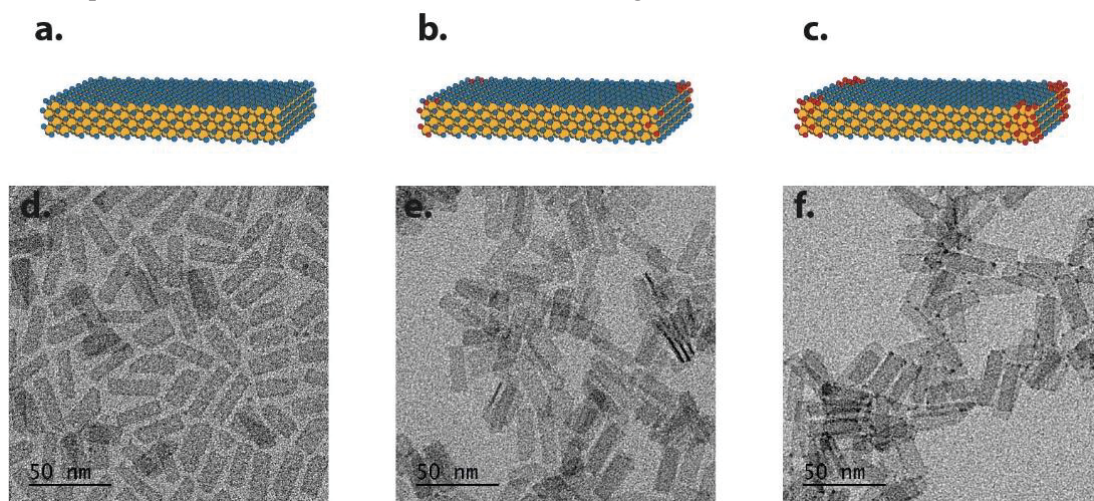


Figure 58 : Schéma et images MET de nanoplaquettes dopées avec 0 Ag/NPL (a), (d), 20 Ag/NPL (b), (e) et 140 Ag/NPL Cd²⁺ en bleu, Se²⁻ en jaune et Ag⁺ en rouge.

III.2.6. Nature de l'argent

L'apparition de ces coins sur les images MET correspond aux compositions pour lesquelles l'émission commence à se décaler progressivement vers des longueurs d'onde plus élevées comme on peut l'observer sur la Figure 55 b. (<100 Ag/NPL). Ce décalage pourrait donc être lié à l'apparition de zones de Ag₂Se ce qui serait cohérent avec la diminution de l'énergie, Ag₂Se ayant une énergie de bande interdite plus faible (0.15 eV [133]). Il pourrait également s'agir de pointes métalliques d'Ag résultant d'une réduction de l'argent. Celle-ci viendrait de la lumière car aucun réducteur n'est utilisé lors de la réaction. Afin d'éviter la réduction de l'argent par la lumière, les échantillons ont été conservés dans la noir une fois synthétisés. Des nanoplaquettes ayant des coins fonctionnalisées par des métaux [134] (or, platine, nickel, ...) ont déjà été synthétisées pour des applications comme la catalyse [135] ou le transport électronique [136].

L'argent utilisé pour réaliser l'échange cationique se trouve sous un degré d'oxydation +I. Cela ne garantit cependant pas que l'argent incorporé soit au même degré d'oxydation. Par exemple, le dopage au cuivre est généralement réalisé avec un précurseur de cuivre II mais, une fois incorporé, le cuivre se trouve au degré d'oxydation +I [117]. Ceci a été démontré par le groupe de Gamelin grâce à une comparaison entre les spectres d'absorption et d'émission de ces nanocristaux et les structures électroniques calculés par DFT de nanocristaux dopés au Cu⁺ et Cu²⁺ [117].

Afin de vérifier la nature de l'argent dans les nanoplaquettes, des mesures de photoémission ont été réalisées au synchrotron SOLEIL en collaboration avec l'équipe d'Emmanuel Lhuillier à l'INSP. Pour cette mesure,

une solution de nanoplaquettes dans un mélange hexane/octane 9:1 est déposée par évaporation sur un film d'or évaporé sur un substrat de silicium. Un échange de ligand avec de l'éthanedithiol (EDT) est alors réalisé sur le film afin d'améliorer la conductivité du film et éviter les phénomènes d'accumulation de charges.

La spectroscopie de photoémission consiste à détecter les électrons de cœur émis après illumination de l'échantillon par un faisceau monochromatique de photons X. Cette technique permet de remonter à l'énergie de liaison des électrons de cœur des différents éléments du matériau comme représenté sur la Figure 59 qui représente un spectre de photoémission global obtenu pour des nanoplaquettes ayant 40 (a.) et 140 (b.) Ag/NPL.

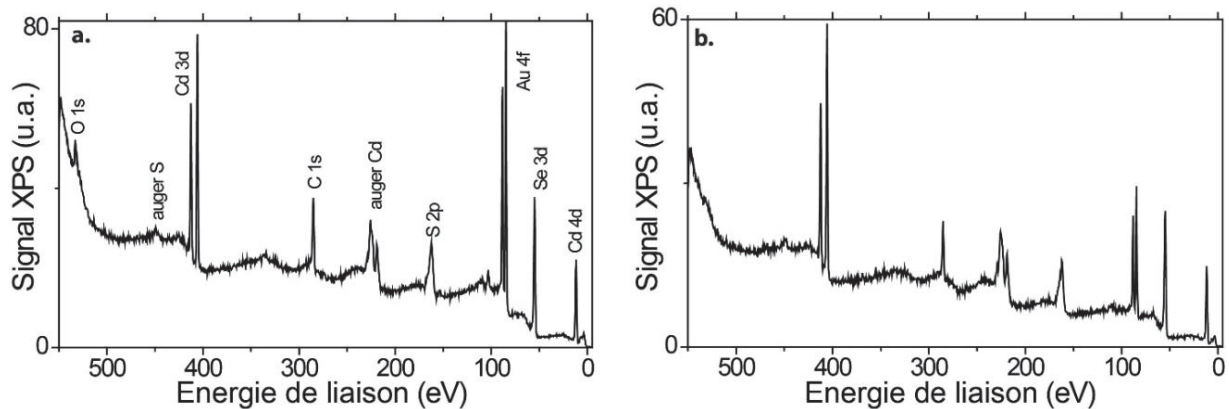


Figure 59 : Spectre de photoémission d'ensemble de nanoplaquettes ayant 40 (a) et 140 (b) Ag/NPL.

Sur les deux spectres, plusieurs énergies de liaison de différents éléments peuvent être mesurées. Le Cd et le Se proviennent des nanoplaquettes, le S et le C des ligands de surface, le O d'une contamination à l'air (physisorption d'oxygène) et finalement l'Au provient du substrat les films formés étant aussi fins que possible afin d'éviter les phénomènes d'accumulation de charge qui fausseraient l'énergie des pics.

L'intensité des pics étant proportionnelle à la quantité de matière, il est difficile d'observer les pics relatifs à l'argent sur ce type de spectre. Le pic de l'état Ag 3d est à peine détectable dans la région 365-375 eV pour l'échantillon le plus riche en argent. Une acquisition plus longue et plus centrée sur la position de l'argent a donc été réalisée pour cet échantillon. Le spectre obtenu est présenté sur la Figure 60. Le pic mesuré pour les électrons 3d de l'argent est centré à 368.4 eV. Or, le pic de l'état Ag 3d de l'argent 0 se trouve théoriquement à 368.2 eV et celui de l'argent I à 367.5 eV suggérant un état d'oxydation 0 pour les compositions riches en Ag. Cependant, du fait de la très faible intensité du pic, le rapport signal sur bruit est faible. L'écart de position des pics pour ces deux degrés d'oxydation étant de seulement 0.7 eV, il est difficile de conclure sur le degré d'oxydation de l'argent.

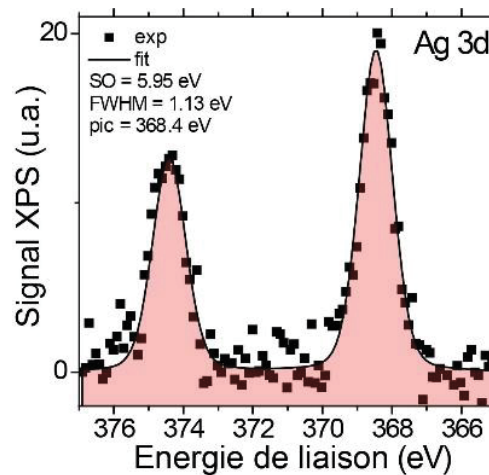


Figure 60 : Spectre de photoémission des niveaux d'argent pour une nanoplaquette possédant environ $140 \text{ Ag}^+/\text{NPL}$.

III.2.7. Application aux NPLs de CdS

Le dopage réalisé sur CdSe a été appliqué à des nanoplaquettes de CdS de 2 et 3 MCs pour vérifier si le protocole de dopage est applicable à différentes compositions de nanoplaquettes. Un comportement identique est observé avec une conservation de l'émission de bord de bande et l'apparition progressive d'un pic rouge et large dont l'intensité augmente avec la quantité d'argent ajoutée.

Une différence observée ici par rapport au cas des CdSe est que le rendement quantique (aire sous la courbe) augmente avec l'ajout d'argent.

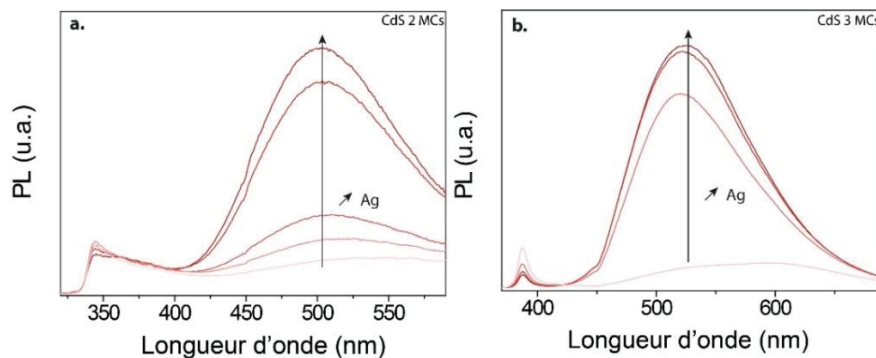


Figure 61 : Emission de nanoplaquettes de CdSe de 2 (a) et 3 (b) MCs en fonction de la quantité d'argent ajoutée. Courbes non normalisées.

Le même échange a également été réalisé sur des nanoplaquettes de CdTe mais aucun pic d'émission lié à l'argent n'a été observé. De plus, les nanoplaquettes obtenues sont partiellement dégradées.

III.2.8. Bilan

Il a été montré qu'un échange cationique partiel pouvait permettre de doper des nanoplaquettes de CdSe tout en ayant un contrôle sur la quantité de dopant ajoutée et en conservant la morphologie. Ce dopage

résulte en l'apparition d'une émission liée à l'argent très décalée vers les grandes longueurs d'onde tout en conservant une émission de bord de bande dont l'intensité relative diminue progressivement avec l'ajout d'argent. Cette évolution de l'émission avec la quantité d'argent est un grand avantage des nanoplaquettes vis-à-vis des dots et permet de moduler la couleur d'émission progressivement du vert au rouge. Il a également été montré que l'argent semblait se localiser préférentiellement dans le coin des nanoplaquettes.

III.3. Caractérisation des deux émissions

Cette partie est consacrée à la photoluminescence des nanoplaquettes dopées. En effet, classiquement seule l'émission liée à l'argent est observée pour des nanocristaux dopés. La bi-émission que nous observons sur CdSe :Ag⁺ a récemment été reportée par l'équipe de Demir [57] sur les nanoplaquettes dopées au cuivre mais elle n'a été que partiellement caractérisée. Ainsi, dans cette partie nous allons essayer de comprendre l'origine de cette bi-émission.

III.3.1. Homogénéité du dopage

Une première explication permettant d'expliquer l'existence de ces deux émissions serait que toutes les nanoplaquettes ne soient pas dopées. L'homogénéité du dopage a donc été étudiée par spectroscopie de fluorescence par corrélation croisée (fluorescence cross correlation spectroscopy) sur une solution de nanoplaquettes pour laquelle les deux pics présentent la même intensité maximale (~15 Ag/NPL).

Cette technique consiste à exciter la solution de nanoplaquettes et à collecter l'émission sur deux détecteurs différents comme représenté sur la Figure 62 b. Grâce à un filtre passe bande centré à 505 nm (resp. 655 nm), le détecteur collecte uniquement les photons de bord de bande (resp. liés à l'argent) des nanoplaquettes émettant seulement par le bord de bande (G) (resp. par l'argent (R)) et de celles émettant par les deux voies (GR). Grâce à des mesures d'autocorrélation et de cross-corrélation il est alors possible de remonter au nombre d'émetteurs de chaque nature grâce aux formules suivantes:

Auto-correlation :

$$G_G(0) - 1 = \frac{1}{\langle N_G \rangle + \langle N_{GR} \rangle} \quad \text{et} \quad G_R(0) - 1 = \frac{1}{\langle N_R \rangle + \langle N_{GR} \rangle}$$

Cross-correlation :

$$G_{GR}(0) - 1 = \frac{\langle N_{GR} \rangle}{(\langle N_G \rangle + \langle N_{GR} \rangle)(\langle N_R \rangle + \langle N_{GR} \rangle)}$$

Où $G_X(t)$ est la fonction de corrélation et $\langle N_X \rangle$ la concentration de chaque type d'émetteur (X=G pour BE, R pour Ag et GR pour les bi-émissions). Cette technique n'a pas pu être utilisée dans le chapitre II à cause du recouvrement entre les deux pics d'émission qui empêche la séparation complète des deux contributions.

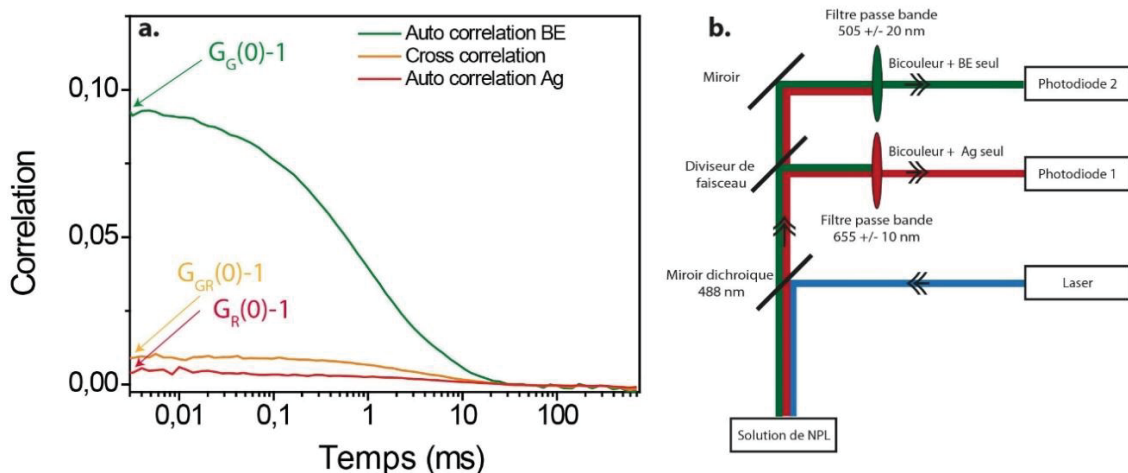


Figure 62 : (a) Courbes d'autocorrélation et cross-corrélation pour 15 Ag/NPL. (b) Schéma illustrant le principe de la mesure.

Les courbes obtenue par cette technique sont présentées sur la Figure 62 a. Comme indiqué, la valeur $G_X(0) - 1$ se mesure directement en prenant la valeur à $t=0$. Grâce à cette mesure, il a pu être déterminé que 90 à 95 % des nanoplaquettes n'émettent que l'émission liée à l'argent et que les 5 à 10 % restants émettent par les deux voies de recombinaisons. Cela signifie donc que toutes la nanoplaquettes émettent le pic rouge et donc que toutes les nanoplaquettes sont dopées. L'émission de bord de bande résultante doit donc être liée aux grandes dimensions latérales des nanoplaquettes et au fait que l'argent se localise dans les coins de ces nanoplaquettes.

III.3.2. Temps de vie

Des temps de vie de photoluminescence ont été mesurés pour les deux contributions. L'émission de bord de bande (512 nm) présente une dynamique rapide similaire à celle de nanoplaquettes de CdSe classiques. L'émission liée à l'argent (660 nm) présente une dynamique plus longue de l'ordre de 550 ns, cohérente avec la littérature sur les quantum dots [118] et sur nanoplaquettes [12], [137] dopées au cuivre et à l'argent. Ceci semble valider que cette émission provient bien d'une recombinaison avec l'argent et non de pièges de surface. L'équipe de Moreels a publié un article [137] sur le dopage à l'argent de nanoplaquettes de CdSe en même temps que nous. Leur dopage est réalisé par ajout d'acétate d'argent à une solution de nanoplaquette à 0°C. Malgré la différence de protocole utilisé, leur dopage conduit aux mêmes observations, à savoir, à l'apparition d'un pic lié à l'argent à 665 nm avec des dynamiques de quelques 100^{aines} de ns pour des gammes de dopant similaires aux nôtres.

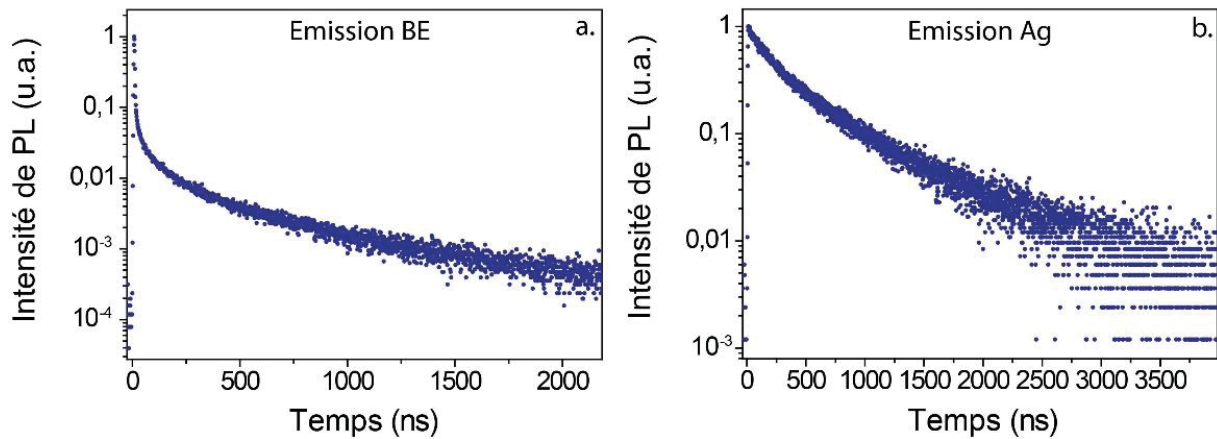


Figure 63 : Temps de vie pour la recombinaison de bord de bande et pour l'émission liée à l'argent pour des nanoplaquettes ayant $\sim 15 \text{ Ag}^+/\text{NPL}$.

Le temps de vie de l'émission de bord de bande est peu impacté et reste rapide comparé à celui liée à l'argent ce qui renforce l'idée que la coexistence des deux émissions est liée à des inhomogénéités de localisation du dopant qui ralentirait la localisation du trou sur le niveau lié à l'argent. Une autre explication possible est que, une fois piégé, le trou pourrait sortir du piège ce qui semble peu probable car l'écart d'énergie est supérieur à 500 meV et un temps de recombinaison plus long serait observé pour l'émission de bord de bande.

III.3.3. Rendement quantique

Sahu et al. [111] ont observé une augmentation du rendement quantique pour de faibles quantités d'argent incorporées et ont attribué cette augmentation à une modification de l'environnement électrostatique des nanocristaux créé par l'ajout d'une impureté chargée. Une autre explication possible est que cette augmentation est uniquement liée à une modification de la chimie de surface. En effet, Morgan et al. [138] ont démontré que l'ajout d'une ou deux impuretés d'argent dans une nanoparticule pouvait diminuer le piégeage des trous et donc les recombinaisons non radiatives par les pièges de surface. Une telle augmentation du rendement quantique n'a cependant pas été observée avec de l'oleylamine en surface. Il semblerait donc que l'augmentation de rendement quantique observée par Sahu et al. [111] soit fortement liée à la passivation de surface des nanocristaux et plus particulièrement des séléniums de surface non passivés et non à une simple modification de l'environnement électrostatique. Les ligands ont pour rôle de passiver la surface et d'assurer la neutralité de la nanoparticule. L'accroche des ligands à la surface peut parfois être limitée à cause de gênes stériques. L' Ag^+ pourrait se fixer en surface, et compenser la charges négatives non passivées par les ligands.

L'évolution de l'intensité des pics et du rendement quantique de nos nanoplaquettes en fonction de la quantité de dopant incorporée est représentée sur la Figure 64. Une diminution progressive du rendement quantique (RQ) est observée avec l'ajout d'argent dans la nanoplaquette et aucune augmentation n'est observée, même pour de très faibles quantités de dopants.

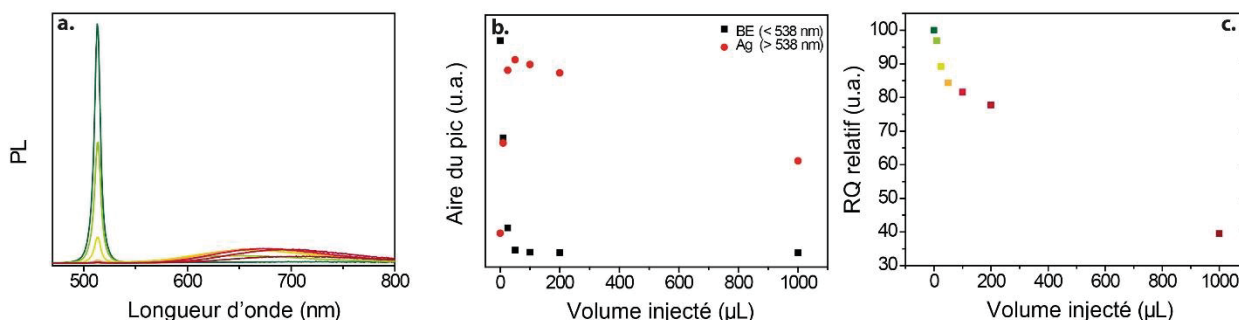


Figure 64 : (a) Evolution du spectre d'émission avec la quantité d'argent sans normalisation. (b) Evolution de l'aire des deux contributions avec le volume d'argent ajoutée (solution à 1 mM). (c) Evolution du rendement quantique relatif.

Cette absence d'augmentation du rendement quantique pourrait être directement liée à la méthode utilisée pour incorporer l'argent. Notre protocole utilise un carboxylate d'argent ajouté très progressivement pour éviter une diffusion trop rapide et une réorganisation des nanoplaquettes. L'utilisation de carboxylates et non d'un mélange de précurseurs d'argent avec de la trioctylphosphine permet dans notre cas de conserver la nature des ligands de surface. De plus, pour des nanoplaquettes de 9×30 nm, les couches supérieures et inférieures de cadmium représentent environ 85 % de la surface. Les 15 % de surface restante sont probablement des faces [100] et [010] et donc également riches en cadmium ce qui laisse peu de place pour des séléniums de surface non passivés par les ligands.

III.3.4. Bilan

Cette partie a permis de montrer que toutes les nanoplaquettes étaient dopées et que le dopage n'induit pas de modification significative de la nature des ligands de surface. Certaines nanoplaquettes présentent deux émissions : une émission de bord de bande et une émission liée à l'argent. Les mesures de temps de vie ont permis de montrer que malgré la coexistence des deux émissions, le temps de vie de l'émission de bord de bande reste rapide ce qui renforce l'idée selon laquelle cette coexistence serait liée à la localisation de l'argent dans les coins de la nanoplaquette.

III.4. Nature du piège d'argent

Nous avons montré que le dopage de nanoplaquettes de CdSe à l'argent ne modifie pas la morphologie des nanoplaquettes et induit un niveau dans la bande interdite sur lequel les trous se localisent avant désexcitation de l'exciton.

Afin de caractériser complètement nos nanoplaquettes, il est important de s'intéresser au niveau d'argent et à sa nature. Cette partie est donc consacrée à l'étude de la position du niveau d'argent ainsi qu'à l'influence du confinement quantique sur celui-ci. Pour cela, différentes épaisseurs de nanoplaquettes de CdSe ont été dopées afin d'étudier la position de l'émission liée à l'argent en fonction du confinement. La position des niveaux d'argent dans la bande interdite est étudiée en détail grâce à un calcul théorique de

l'évolution de la bande de valence et de la bande de conduction avec l'épaisseur des nanoplaquettes réalisé par Christophe Delerue de l'IEMN à Lille.

III.4.1. Synthèse de nanoplaquettes de différentes épaisseurs

Les synthèses classiques permettent uniquement la formation de nanoplaquettes de 2 à 5 MCs. Des nanoplaquettes plus épaisses peuvent cependant être obtenues grâce à deux méthodes différentes.

La C-ALD développée dans le Chapitre I pour la formation de coques de CdS peut également être appliquée pour former des homostructures de CdSe [72]. Le protocole est similaire à celui détaillé pour les CdS, cependant un précurseur de sélénure de sodium est utilisé. Ce précurseur est obtenu par réduction de poudre de Se par du NaBH_4 dans un mélange de NMF et d'éthanol. Ce précurseur est peu stable sous air. La croissance de la coque se fait donc en boîte à gants. De plus, ce type de synthèse conduit généralement à un faible rendement quantique du fait de la croissance des couches à température ambiante, il est donc nécessaire de réaliser un recuit en présence d'acétate de cadmium, d'acide oléique et de tributylphosphine à 230 °C afin d'améliorer la cristallinité et obtenir de la photoluminescence.

Des protocoles plus récents consistent à ajouter un précurseur de chlorure à chaud après la formation des nanoplaquettes comme présenté dans le Chapitre I [40], [139]. L'ajout de chlorure permet une augmentation progressive de l'épaisseur de la nanoplaquette et la formation de nanoplaquettes de 4 à 8 MCs.

III.4.2. Dopage des NPLs épaisses

Une fois formées, les nanoplaquettes de différentes épaisseurs ont été dopées en travaillant à concentrations de nanoplaquettes proches de celle utilisée pour le dopage des 4 MCs.

Le dopage de nanoplaquettes de différentes épaisseurs conduit à l'apparition progressive d'un pic large et plus rouge lié à l'argent en complément de l'émission de bord de bande comme représenté sur la Figure 65. Ce dopage est donc aussi applicable pour les différentes épaisseurs de nanoplaquettes de CdSe.

La largeur à mi-hauteur du pic lié à l'argent diminue avec l'augmentation de l'épaisseur comme présenté sur la Figure 65 b. La grande largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic lié à l'argent est la conséquence de distorsions dans l'environnement tétragonal de l'argent lors de la localisation du trou sur le niveau lié à l'argent. La diminution de la largeur à mi-hauteur signifie donc que les distorsions perdent de l'amplitude avec l'augmentation d'épaisseur des nanoplaquettes.

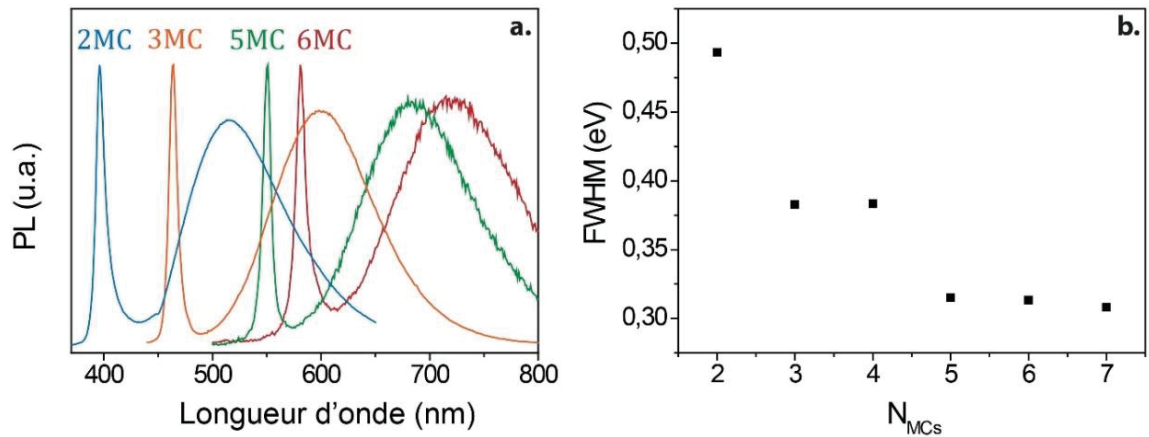


Figure 65 : (a) Evolution de la PL de nanoplaquettes dopées avec l'épaisseur de la nanoplaquette. (b) Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic lié à l'argent avec l'épaisseur de la nanoplaquette.

Il a déjà été observé pour les nanoplaquettes que les ligands de surfaces pouvaient créer des distorsions de la maille ce qui, pour les nanoplaquettes les plus fines (2 et 3 MCs) conduit à un enroulement de la nanoplaquette sur elle-même afin de relaxer ces contraintes [126], [140], [141]. Il a également été observé que l'amplitude des déformations induites diminuait avec l'augmentation de l'épaisseur de la nanoplaquette. L'environnement de l'argent est donc plus impacté par les distorsions induites par la localisation du trou pour des plaquettes de faible épaisseur.

III.4.3. Evolution en $1/L$ de E_g

La position du maximum d'intensité mesuré en émission est liée à la position du piège d'argent. Elle donne l'écart en énergie entre la bande de conduction et le piège d'argent « excité », est appelé Ag_{exc} , qui correspond à la position du niveau d'argent ayant subi les réorganisations nucléaires. Afin d'étudier l'évolution de ce niveau d'argent dans la bande interdite, il a été nécessaire de déterminer la dispersion de la bande de conduction avec l'épaisseur de la nanoplaquette. Pour cela, une collaboration a été initiée avec Christophe Delerue de l'IEMN à Lille.

Dans un premier temps, la valeur de l'énergie de bande interdite a été calculée en fonction de l'épaisseur (Figure 66 a.). Pour cela, un modèle des liaisons fortes a été utilisé en utilisant les valeurs d'énergie de bande interdite et de masses effectives du trou et de l'électron de CdSe massif. Le seul paramètre ajustable est la nature des orbitales des ligands de surface. Ce paramètre a été ajusté afin que les valeurs calculées correspondent au mieux avec nos valeurs expérimentales pour les nanoplaquettes les plus fines. Comme il peut être observé sur cette même figure, les résultats expérimentaux représentés par les carrés rouges et les valeurs calculées représentées par les cercles bleus sont en bonne adéquation. Il peut également être observé que, contrairement à ce qui est attendu pour un puits quantique infini [142], l'énergie de bande interdite évolue en $1/N$ et non en $1/N^2$. Ceci est probablement lié à la forte sensibilité des nanoplaquettes à la constante diélectrique de leur environnement appelé confinement diélectrique et qui vient s'ajouter au confinement quantique dans le cas des nanoplaquettes [143].

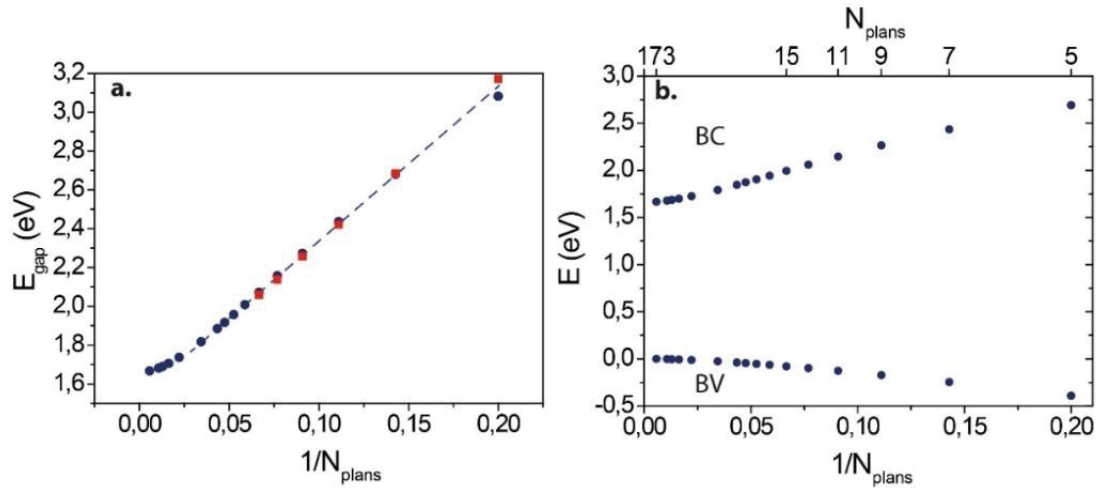


Figure 66 : Evolution de l'énergie de bande interdite (a) et des bandes de conduction et de valence (b) en fonction de $1/N$. Les points bleus correspondent aux valeurs calculées et les points rouges sont les valeurs mesurées expérimentalement.

Ce calcul a également permis, dans un second temps de pouvoir tracer l'évolution théorique de la bande de conduction et de la bande de valence en fonction de $1/N$ (Figure 66 b.), N étant le nombre de plans constituant la nanoplaquette. Une nanoplaquette est constituée de n plans de Se et $n+1$ plans de Cd donc de $N = 2n+1$ plans au total.

III.4.4. Evolution de la position de l'émission liée à l'argent

La position de l'argent a alors été placée dans ce graphique en prenant la position du maximum d'intensité du pic lié à l'argent comme la différence d'énergie entre la bande de conduction où se situe l'électron et le piège d'argent « excité » où est localisé le trou (Figure 67).

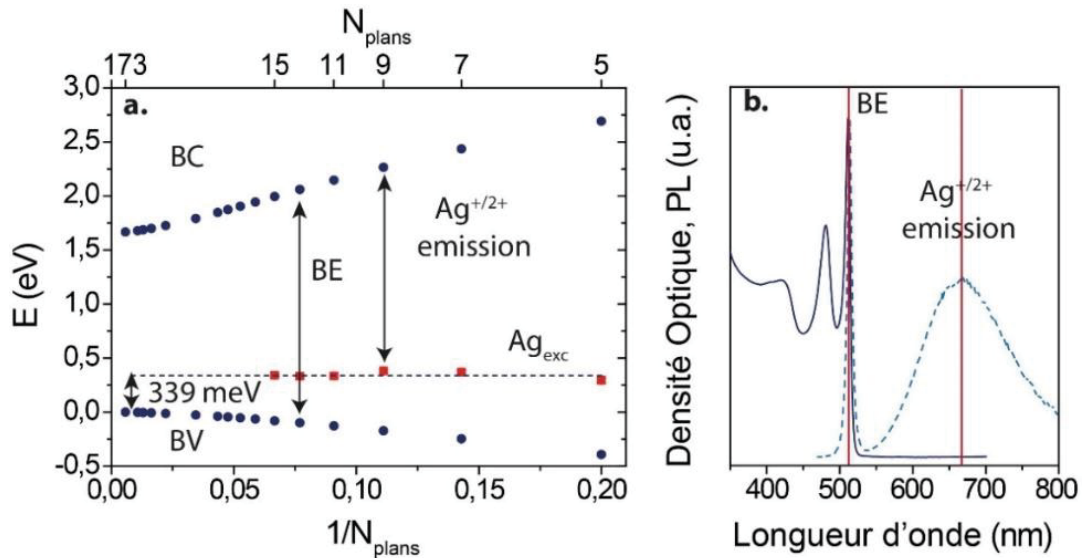


Figure 67 : (a) Evolution de la position du niveau d'argent en fonction de $1/N$. En les valeurs calculées et en rouge les valeurs expérimentales. (b) Schéma représentatif des valeurs prises pour la bande interdite (BE) et pour la position de l'argent.

Les valeurs expérimentales sont reportées en rouge sur la Figure 67 a. On peut constater que l'épaisseur de la nanoplaquette n'a pas d'influence sur le niveau lié à l'argent qui se situe 339 meV au-dessus de la bande de valence du CdSe massif. Le confinement n'a donc pas d'effet sur la position du niveau d'argent. Par ailleurs, la valeur de 339 meV trouvée est en accord la littérature (300-400 meV) sur le dopage à l'argent de CdSe massif [144]. Le caractère fortement ou faiblement lié de l'impureté dans les quantum dots de CdSe avait été discuté mais n'avait pas pu être déterminé par l'équipe de Norris [111].

III.5. Influence de l'ajout d'argent sur le niveau de Fermi

Les parties précédentes se sont focalisées sur les propriétés optiques des nanoplaquettes dopées à l'argent ainsi qu'à l'étude de la position et de la nature du niveau d'argent. Afin de dresser une image complète et cohérente de ces nanoplaquettes, il est important d'étudier leurs propriétés électroniques et notamment la position du niveau de Fermi. L'argent utilisé pour réaliser l'échange cationique est à un degré d'oxydation +I et le cadmium qu'il remplace à un degré d'oxydation +II. Il s'agit donc d'un dopage hétérovalent et l'on pourrait alors s'attendre à une modification de la position du niveau de Fermi liée à l'apport d'électrons ou de trous par l'impureté.

Dans cette partie, l'évolution du niveau de Fermi a été étudiée dans un premier temps grâce à l'utilisation de transistors électrolytiques puis dans un second temps grâce à de la photoémission (XPS). Je vais montrer que l'ajout d'impuretés n'a qu'une très faible influence sur la position du niveau de Fermi et ne permet pas d'injecter de charges.

III.5.1. Transistor à effet de champ : principe de la mesure

Un transistor à effet de champ (ou Field Effect Transistor, noté FET) est un dispositif permettant d'injecter des trous ou des électrons dans un semiconducteur. Il est composé de trois électrodes (un drain, une source et une grille), d'un semiconducteur et d'un diélectrique (voir Figure 69). La tension de grille qui correspond à la tension entre la grille et la source permet de moduler la position du niveau de Fermi en injectant des porteurs dans le semiconducteur. Lorsque le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction ou bien la bande de valence, une augmentation de la conductance du film est alors mesurée (courant drain/source).

Si la conductance augmente sous injection d'électrons ($V_{GS} > 0$), cela signifie que les électrons sont les porteurs majoritaires : le niveau de Fermi est plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence et le semiconducteur est de type n. Au contraire, si la conductivité augmente quand on injecte des trous ($V_{GS} < 0$), les trous sont les porteurs majoritaires et le semiconducteur est de type p. Enfin, un semiconducteur pour lequel une augmentation de la conductance est observée pour des tensions de grilles positives et négatives est dit ambipolaire.

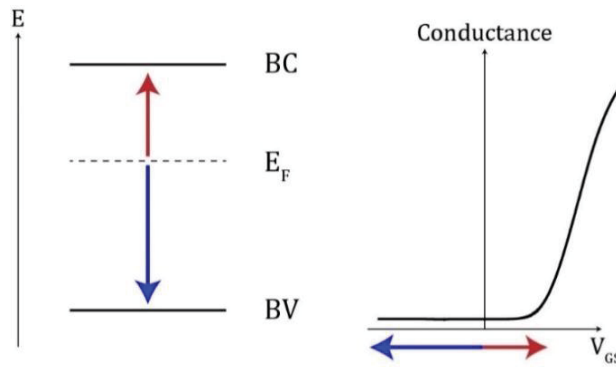


Figure 68 : Principe de fonctionnement des mesures de FET. La tension de grille V_{GS} permet de déplacer le niveau de Fermi du semiconducteur. Une tension positive injecte des électrons (flèche rouge), une tension négative injecte des trous (flèche bleue). Le schéma de droite présente une courbe de transfert d'un semiconducteur de type n. Adapté de [145].

Les nanocristaux de semiconducteurs utilisés au cours de cette thèse ne peuvent pas être caractérisés par des transistors classiques pour lesquels le diélectrique est une couche de silice de plusieurs centaines de nm dont la capacité surfacique est trop faible. Il faudrait utiliser des tensions proches de la tension de claquage du diélectrique afin d'injecter un porteur par nanocristal. Une alternative à cela est l'utilisation de transistors électrolytiques ions-gels [9], [72].

Dans les dispositifs utilisés, les nanocristaux sont déposés par drop casting sur un substrat de silice sur lequel des électrodes inter digitées d'Au (drain et source) séparées de 10 μm ont été évaporées. Afin d'augmenter la mobilité des films, il est nécessaire de réaliser un échange de ligands. Dans notre cas, les carboxylates sont remplacés par de l'éthanedithiol (EDT). Le diélectrique utilisé est constitué d'un polymère, le polyéthylène glycol (PEG 6k), et de perchlorate de lithium (LiClO_4). Il est chauffé à 100 $^{\circ}\text{C}$ puis une goutte est déposée sur le film de nanocristaux. Finalement, une grille de cuivre faisant office de grille est déposée sur l'électrolyte.

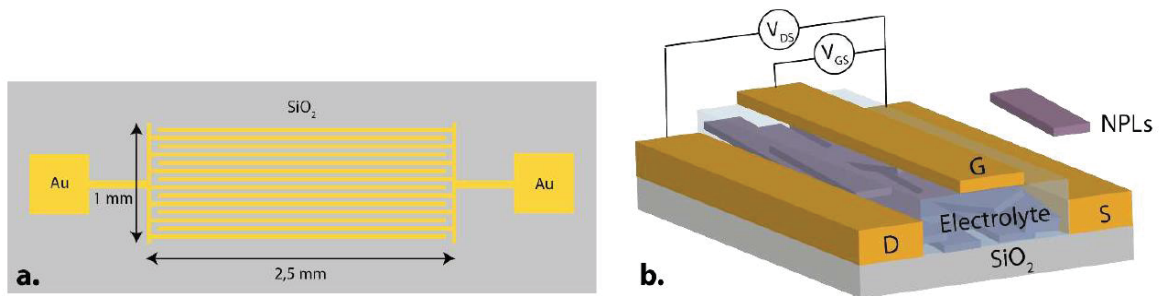


Figure 69 : (a) Schéma d'une électrode inter-digitée et (b) schéma d'un transistor électrolytique. Reproduit de [23].

Ce type de transistors présente de nombreux avantages :

- l'injection de plusieurs porteurs dans un nanocristal
- mesures sous air
- utilisation de faibles tensions ($< 3 \text{ V}$)
- effet de grille sur des films épais
- facilité de mise en œuvre

L'un des inconvénients principaux est que le temps de réponse d'un tel transistor est plus lent. Il est donc un outil intéressant pour sonder les niveaux électroniques mais n'a pas vocation à remplacer les transistors classiques pour les applications en électronique.

III.5.2. FET : résultats

Les courbes de transfert mesurées sur les nanoplaquettes de CdSe avant et après dopage sont représentées sur la Figure 70 a. Pour toutes les compositions, l'augmentation de la conductance est observée pour des tensions de grilles positives ce qui correspond à des nanocristaux de type n ayant un niveau de Fermi plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence. L'évolution de la tension de seuil avec l'incorporation d'argent montre une légère augmentation de 1.35 V à 1.55 V suivie par un plateau. Une tension de seuil plus grande correspond à un niveau des Fermi plus loin de la bande de conduction comme représenté sur la Figure 70 c.

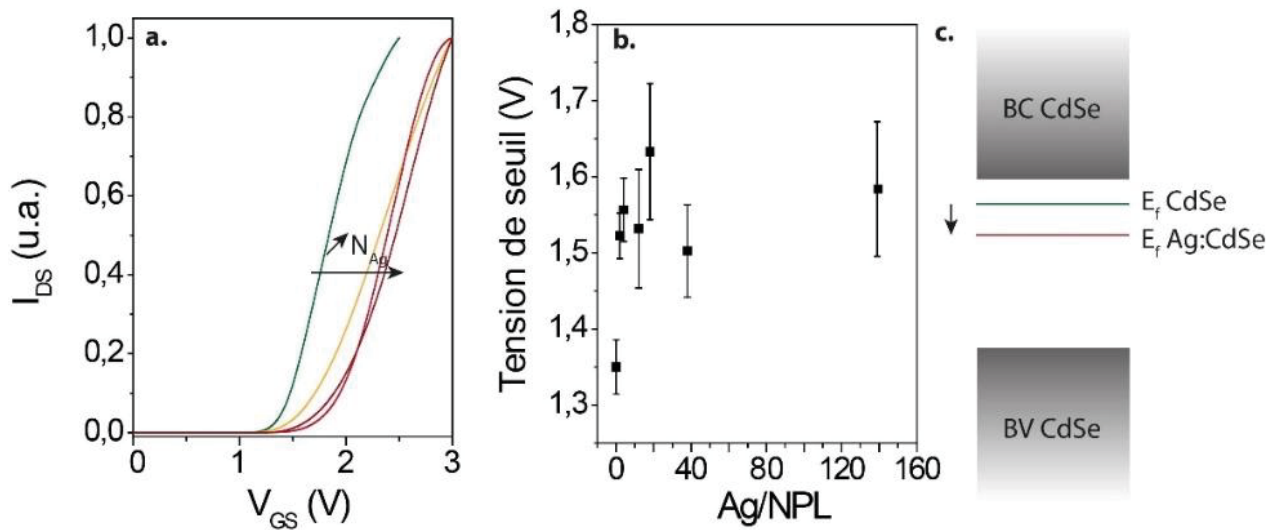


Figure 70 : (a) Courbes de transfert pour différentes compositions en argent sur des nanoplaquettes avec de l'EDT en surface. (b) Evolution de la tension de seuil avec la composition. (c) Schéma représentant l'évolution de la position du niveau de Fermi.

L'influence de l'incorporation d'argent sur le niveau de Fermi est faible. Si un porteur (électron ou trou) était apporté par l'ajout de l'impureté, le niveau de Fermi devrait être directement déplacé dans la bande de conduction ou de valence du semiconducteur compte tenu de l'ajout d'un électron ou d'un trou dans ces bandes. Ce n'est pas le cas ici car les courbes de transfert pour des semiconducteurs dégénérés n présentent une tension de seuil négative avec une augmentation de la conductance sous injection d'électrons. Ici, les tensions de seuil étant positives, le niveau de Fermi est nécessairement localisé dans la bande interdite.

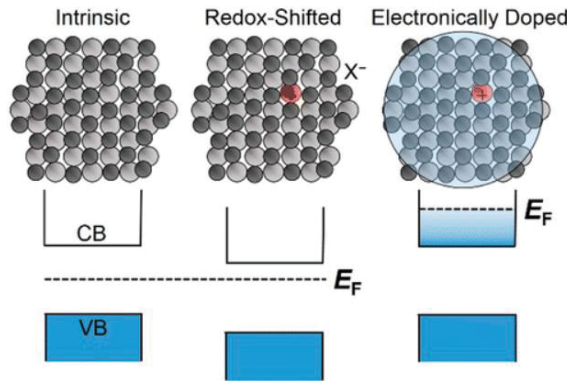


Figure 71 : Schéma de l'évolution de la structure électronique avec modification de l'environnement électrostatique (redox shifted) et ajout d'un porteur (electronically doped). Reproduit de [146].

Le léger décalage observé ici est donc probablement le résultat d'un changement dans l'environnement électrostatique de la nanoplaquette qui modifie la position des bandes de valence et de conduction et non celle du niveau de Fermi comme décrit dans les travaux du groupe de Gamelin [146].

Une explication pourrait venir du fait que l'argent reste en surface de la nanoplaquette. Dans ce cas, le Cd-AO serait remplacé par un Ag^+ qui suffit à lui seul à neutraliser la nanoplaquette. Il n'y aurait donc pas d'ajout de charge. Une autre possibilité serait que les charges apportées par l'argent se localisent directement à la surface et soient neutralisées directement par des pièges de surface ou des ligands.

III.5.3. Photoémission

La photoémission est également couramment utilisée pour caractériser la position du niveau de Fermi ainsi que des bandes de conduction et de valence par rapport au niveau du vide. Pour une caractérisation classique, la différence d'énergie entre la bande de valence et le niveau de Fermi ($\text{VB}-E_F$) est directement donnée par l'énergie pour laquelle le signal revient à 0 aux faibles énergies de liaisons. Cependant, dans notre cas, les films doivent être fins afin de limiter les effets de charges et par conséquent cette valeur est difficile à caractériser car l'or est également mesuré.

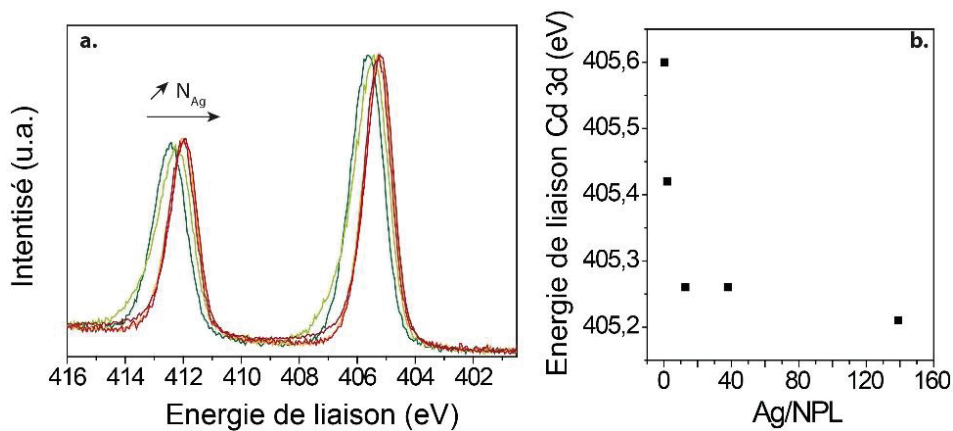


Figure 72 : Evolution de l'énergie de liaison des électrons 3d du cadmium avec l'ajout d'argent pour des nanoplaquettes avec de l'EDT en surface.

Un décalage des états 3d du cadmium vers de plus faibles énergies de liaison avec un rapide plateau a cependant pu être observé comme représenté sur la Figure 72. Les mesures ont été réalisées sur des nanoplaquettes présentant la même chimie de surface que celle utilisée pour les mesures de courbes de transfert. Ce décalage signifie que le cadmium est plus riche en électrons et se comporte comme $\text{Cd}^{2+\delta}$. Le caractère n des nanoplaquettes non dopées observé dans la partie précédente est souvent attribué à un excès de charges positives apportées par les cadmiums de surface qui sont en excès. Avoir des cadmiums plus riches en électrons reviendrait donc à réduire cet excès de charges positives et réduire le dopage n ce qui est en accord avec les résultats observés avec les mesures de transistor.

Une autre façon d'interpréter ce décalage est de considérer que le décalage observé sur le cadmium s'applique à tout le spectre de photoémission. On aurait donc une diminution de VB-E_f d'approximativement 400 meV. Ce qui est également en accord avec un dopage n moins important.

III.5.4. Bilan

Les mesures de transport et de photoémission permettent donc d'observer une légère diminution de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite d'environ 400 meV. Les nanocristaux dopés gardent cependant le caractère n qu'ils avaient initialement, conservant un niveau de Fermi plus proche de la bande de conduction que de la bande de valence. Cette modification reste cependant faible et résulte plus probablement d'une modification de l'environnement électrostatique qui décale les bandes de valence et de conduction que d'un ajout de porteurs.

De manière plus générale, le dopage de nanocristaux par ajout d'impuretés semble peu efficace afin d'injecter des porteurs. Ceci est probablement dû à la surface et aux ligands de surface qui peuvent permettre de neutraliser la charge apportée par l'impureté. Ceci est d'autant plus vrai que, tel que synthétisé, l'impureté se situe proche de la surface dans nos nanoplaquettes.

III.6. Conclusion

J'ai montré dans ce chapitre qu'il était possible de **moduler l'émission de nanoplaquettes de CdSe du vert au jaune, orange et rouge** en substituant une partie des cadmiums de la nanoplaquette par de l'argent. La réaction d'échange cationique partielle utilisée pour incorporer les impuretés permet un dopage homogène à l'échelle de la solution et une conservation de la morphologie des nanoplaquettes. La modulation de la couleur émise est quant à elle possible grâce à la coexistence de l'émission large et rouge liée à l'argent et de la très fine émission de bord de bande propre aux nanoplaquettes.

La position du niveau d'argent permettant l'émission rouge a été étudiée plus en détail en couplant les énergies des transitions en absorption et émission mesurées expérimentalement pour différentes épaisseurs de nanoplaquettes avec des calculs théoriques de la position des bandes de valence et de conduction. Cette étude a permis de constater que le **niveau d'argent était fortement lié** et qu'il n'était pas influencé par le confinement.

Finalement, j'ai étudié les effets de l'incorporation d'une impureté hétérovalente sur la position du niveau de Fermi relativement aux bandes de valence et de conduction. La position du niveau de Fermi est très peu impactée par l'ajout de l'impureté. Les nanoplaquettes restent n et seul un léger décalage d'environ 400 meV du niveau de Fermi vers la bande de valence est observé. Ce faible décalage résultant probablement d'un changement de l'environnement électrostatique. De manière plus générale, le dopage électronique semble difficile dans le cas des nanocristaux car un porteur apporté par une impureté peut facilement se localiser à la surface des nanoplaquettes et être neutralisé par les ligands.

Chapitre IV

Echange de ligands par des halogénures

Article

- “Halide Ligands to Release Strain in Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets and Achieve High Brightness”, **Marion Dufour**, Junling Qu, Charlie Greboval, Christophe Méthivier, Emmanuel Lhuillier, Sandrine Ithurria. ACS Nano, 2019, 13, 55326-5334.

Ce dernier chapitre porte sur la chimie de surface des nanoplaquettes de CdSe afin d'avoir une accordabilité spectrale tout en augmentant le rendement quantique. Il sera montré que l'échange des carboxylates, initialement en surface des nanocristaux, par des halogénures avec l'ajout d'une amine permet une augmentation du rendement quantique des nanoplaquettes jusqu'à 75 % ainsi qu'un décalage de l'absorption vers de plus grandes longueurs d'onde.

Dans ce chapitre, le contexte de l'étude sera dans un premier temps détaillé. Le protocole d'échange ainsi que le décalage de l'absorption, le rendement quantique et l'influence sur l'enroulement des nanoplaquettes seront ensuite étudiés. La nouvelle surface sera analysée par IR, EDX et XPS pour déterminer sa nature et l'origine de l'augmentation du rendement quantique. Enfin, la modification des contraintes de surface contribuant au décalage en absorption sera étudiée par DRX, méthode unique pour l'étude des contraintes internes des nanoplaquettes.

IV.1. Mise en contexte

Les nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs ont un potentiel important comme émetteur dans le vert. Cette émission, couplée avec une LED bleue de type InGaN et avec des nanoplaquettes cœur/coque de CdSe/ZnS émettant dans le rouge, permettrait d'étendre considérablement la gamme de couleur accessible (couleurs dans les triangles sur la Figure 73) par rapport aux mêmes dispositifs utilisant des nanoparticules sphériques. Cette augmentation est liée à la faible largeur à mi-hauteur en émission des nanoplaquettes qui est de l'ordre de 9 nm contre environ 35 nm pour des nanoparticules sphériques dans la même gamme de longueur d'onde.

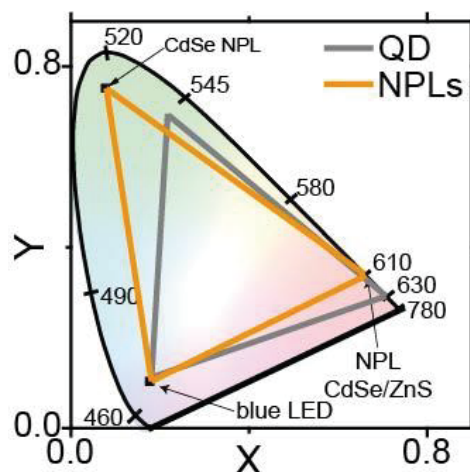


Figure 73 : Diagramme de chromaticité comparant la gamme de couleur atteignable avec des nanocristaux sphériques et avec des nanoplaquettes.

Les nanoplaquettes de CdSe souffrent cependant de deux possibles limitations : (i) la longueur d'onde d'émission ne peut être contrôlée que de façon discrète (460 nm, 512 nm, 550 nm, ...) et (ii), le rendement quantique de ces nanocristaux sans coque est de l'ordre de 20-40% et reste trop faible d'un point de vu applicatif.

Le ratio surface/volume est très important dans le cas des nanocristaux contrairement aux matériaux massifs, et cela d'autant plus dans le cas des nanoplaquettes. La surface des nanoplaquettes est principalement de type [100] et est constituée de cadmiums passivés par des carboxylates pour assurer la neutralité. La nature exacte de la surface joue un rôle important sur les propriétés optiques et structurales des nanoplaquettes. Une mauvaise passivation de surface peut conduire à une diminution du rendement quantique. Le lien entre la nature de la chimie de surface, les contraintes et la longueur d'onde d'émission n'a été observé que récemment [126], [131] et sera décrit plus en détail dans cette partie.

Cette partie a pour objectif de définir l'échange de ligands et de montrer ses effets sur les nanoplaquettes de type zinc blende. Les récents développements concernant l'utilisation d'halogénures sur les nanocristaux de semiconducteurs seront développés pour donner le contexte de notre étude.

IV.1.1. Principe

Après synthèse, les nanocristaux sont classiquement recouverts de ligands organiques à longues chaînes carbonées. Ces ligands sont un obstacle pour les applications optoélectroniques car ils jouent le rôle de barrières tunnel et limitent fortement le transport de charges [63]. Des échanges de ligands sont alors nécessaires pour augmenter la mobilité des films. Une des conséquences principales de cet échange est l'apparition de pièges de surface qui diminuent le rendement quantique des nanocristaux. De nombreuses études se sont donc intéressées au lien entre la passivation de surface et le rendement quantique [147]–[149]. Elles ont montré un lien important entre la stœchiométrie de surface et la nature des ligands de surface [150], [151]. Les ligands doivent ainsi permettre la stabilité colloïdale mais également la passivation de liaisons pendantes de surface ainsi que la neutralité globale du cristal.

Devant cet intérêt croissant pour la chimie de surface des nanocristaux, Anderson et al. [152] ont adapté un formalisme emprunté à la chimie des organométalliques afin de classer les ligands en fonction de la nature de leur liaison avec la surface. Trois catégories de ligands existent :

- Les ligands de type X qui apportent 1 électron dans leur liaison avec la surface : Cl⁻, carboxylate, thiolate, ... Ce sont les ligands qui passivent les faces de type [100] riches en cadmium des nanoplaquettes.
- Les ligands de type L qui apportent 2 électrons, ce sont des donneurs neutres : amines, phosphines, ... Ils se fixent à la surface de faces de nanocristaux neutres. Il sera montré dans la suite de ce chapitre qu'ils permettent la stabilité colloïdale des nanoplaquettes passivées par des halogénures qui sont neutres.
- Les ligands de type Z qui n'apportent pas d'électrons, ce sont des accepteurs neutres de type MX₂ où M est un métal et X un ligand apportant un électron. Ces ligands peuvent passiver les anions et donc dans notre cas ils se trouveraient préférentiellement sur les côtés des nanoplaquettes ou viendraient remplacer des lacunes de cadmium en surface.

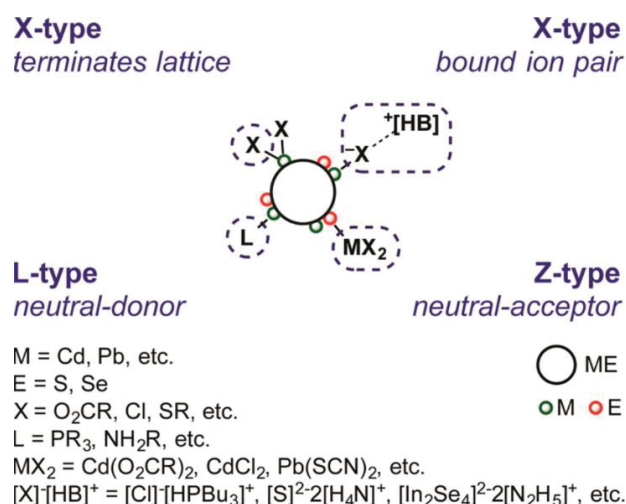


Figure 74 : Schéma représentatif des différents types de ligands et de leur liaison avec la surface des nanocristaux. Reproduit de [152].

IV.1.2. Echange de ligands sur des nanoplaquettes zinc blende

Différents travaux ont montré l'influence de la chimie de surface sur la position du premier pic excitonique en absorption sur des nanoplaquettes de type zinc blende.

Les premiers exemples ont été observés en 2012 lors de la croissance dans l'épaisseur de nanoplaquettes par C-ALD [14], [153]. La première étape de cette croissance consiste à remplacer les carboxylates de surface par des thiols ce qui induit un décalage de l'absorption vers le rouge lié à une délocalisation de la fonction d'onde sur les ligands.

Antanovich et al. [66], se sont également intéressés à la nature de la surface sur les propriétés optiques de nanoplaquettes de CdSe. Les carboxylates initiaux ont été échangés par des thiols (hexadecanethiol) et des acides phosphoniques (acide hexadecylphosphonic). Ils ont pu observer un décalage de l'absorption jusqu'à 240 meV attribué dans ce cas à une modification des contraintes à la surface des nanoplaquettes, mesurée par diffraction des rayons X, et à une délocalisation partielle de la fonction d'onde sur les ligands dans le cas du thiol. La modification des contraintes a été quantifiée grâce au décalage en diffraction du pic (220) composé de deux pics, un large relatif aux directions contenant l'épaisseur et un plus fin lié aux directions perpendiculaires à l'épaisseur. Les carboxylates induisent une contraction de l'épaisseur tandis que les thiols et les acides phosphoniques induisent une dilatation. Ceci induit le décalage en absorption observé. Malgré la possibilité de moduler la position du premier pic excitonique, cet échange conduit cependant à une très forte diminution du rendement quantique.

Un autre exemple évoqué précédemment a été observé au sein du laboratoire par Izquierdo et al. [131] sur des nanoplaquettes de HgTe passivées par un oléate, une amine ou un thiol où une forte influence de la nature du ligand sur la longueur d'onde d'absorption a été observée (Figure 75). HgTe possède un rayon de Bohr de l'ordre de 40 nm, les nanoplaquettes formées sont de l'ordre de 1 nm d'épaisseur, il s'agit donc de

matériaux très fortement confinés qui sont très sensibles à la nature de la surface. Une faible modification de l'épaisseur liée à des contraintes, une délocalisation partielle de la fonction d'onde sur les ligands ou un changement de constante diélectrique à l'extérieur des nanoplaquettes peut alors induire un décalage de l'absorption de plusieurs dizaines de nanomètres. Dans ce cas, le décalage observé en absorption a été attribué à une délocalisation partielle de la fonction d'onde sur les ligands liée au très fort confinement. Cette délocalisation étant davantage favorisée dans le cas du thiol grâce à sa forte interaction avec le mercure.

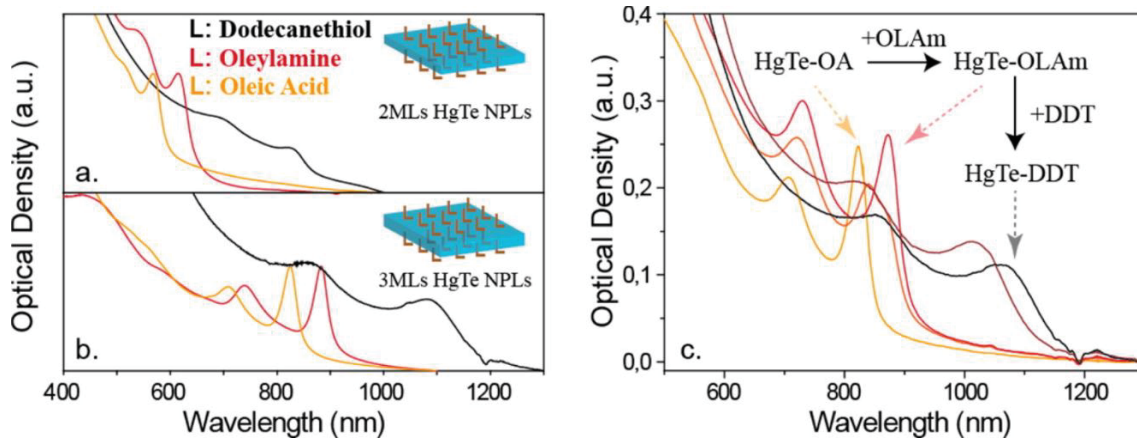


Figure 75 : Influence de la chimie de surface sur la position du premier pic excitonique pour des nanoplaquettes de HgTe de type zinc blende. Reproduit de [131].

IV.1.3. Les halogénures

Les halogénures [154] ont initialement gagné de l'intérêt en tant que ligands courts facilitant le transport dans les films de nanocristaux et donc pour des applications de type transistors [155] ou cellules solaires [156]. Des halogénures ont également été fixés à la surface de nanoplaquettes de CdSe (wurtzite) afin de permettre un meilleur contrôle de leur morphologie et de leur phase [157].

L'intérêt des halogénures pour la passivation de nanocristaux de type zinc blende a émergé progressivement. En 2018, l'équipe de Buhro [158] s'est intéressée à l'échange d'amines primaires par des halogénures de cadmium sur des nanoplaquettes de CdSe (wurtzite). Cet échange conduit à un décalage jusqu'à 252 meV du premier pic excitonique vers les grandes longueurs d'onde. Pour des nanoplaquettes de type wurtzite, les faces supérieures et inférieures de type [11 $\bar{2}$ 0] sont apolaires et contiennent la même quantité de Se et de Cd. L'échange réalisé est considéré comme un remplacement de ligands de type L (amines) par des ligands de type Z correspondant à l'ajout de CdX₂ à la surface des nanoplaquettes. Le décalage de l'absorption observé a donc été attribué à une modification des contraintes de surface ainsi qu'à une augmentation de l'épaisseur de la nanoplaquette par ajout d'une couche partielle de Cd. Cet échange, comme la plupart de ceux rapportés précédemment, conduit cependant à une diminution du rendement quantique des nanoplaquettes.

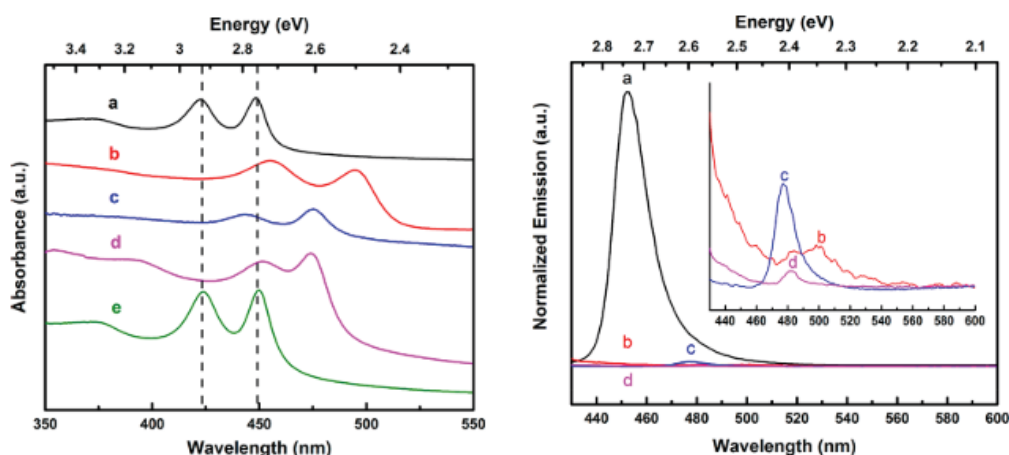


Figure 76 : Spectres d'absorption et d'émission de nanoplaquettes de type wurtzite avec de l'octylamine (après synthèse) (noir), du CdCl_2 (rouge), du CdBr_2 (bleu) et du CdCl_2 (rose) en surface. La courbe verte correspond à de l'octylamine en surface mais après avoir échangé dans un premier temps avec du CdBr_2 . Reproduit de [158].

L'équipe d'Houtepen [159] a récemment montré que l'ajout de chlorure de cadmium ou d'indium complexé avec par amine à une solution de nanoparticules sphériques de CdTe permettait une augmentation significative du rendement quantique comme représenté sur la Figure 77. Dans ce cas, le ligand est considéré comme un ligand de type Z et l'augmentation du rendement quantique est attribuée à une meilleure passivation des anions. Aucun décalage significatif de l'absorption n'a été observé.

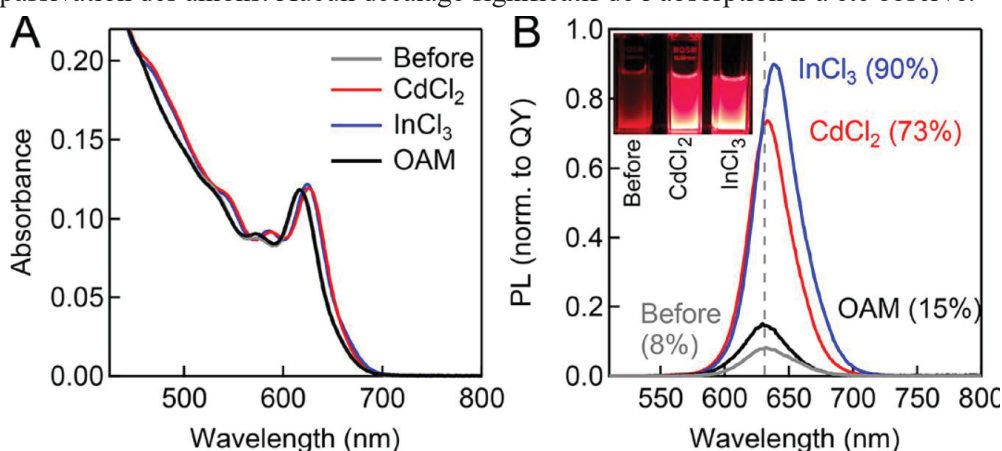


Figure 77 : Spectres d'absorption et d'émission de quantum dots de CdTe avec des chlorures en surface montrant une augmentation du rendement quantique. Reproduit de [159].

Finalement, des protocoles permettant de former des nanoplaquettes plus épaisses grâce à l'ajout de chlorure de cadmium dans le milieu réactionnel ont été développés [39], [160]. Ces synthèses permettent un bon contrôle de l'épaisseur mais des impuretés ou des nanoplaquettes de différentes épaisseurs peuvent coexister. Le rôle des halogénures dans cette croissance reste à comprendre pour pouvoir optimiser ce type de croissance.

Au sein de laboratoire, Eva Izquierdo a développé la synthèse de nanoplaquettes de HgTe de 3 MCs par échange cationique complet sur des nanoplaquettes de CdTe [131]. Cet échange se fait soit par ajout

d'acétate de mercure dans la trioctylamine, soit par ajout de chlorure de mercure dans l'oleylamine. Dans le cas de l'échange dans la trioctylamine avec l'acétate de mercure, il est nécessaire de rajouter de l'acide oléique pour avoir une suspension stable colloïdalement. Les nanoplaquettes de HgTe sont ainsi passivées par un mélange Ac/AO comme les nanoplaquettes de CdTe initiales. Les spectres d'absorption des HgTe/Ac-AO et HgTe/Cl-OLAm sont représentés en Figure 78 et révèlent un maximum du premier pic excitonique à 822 nm et 914 nm. Seule la chimie de surface peut expliquer cette différence. Pour l'échange réalisé avec de l'acétate, les faces inférieures et supérieures de type [100] des nanoplaquettes sont passivées par des carboxylates pour assurer la neutralité de la nanoplaquette. La seule explication permettant d'expliquer le décalage en absorption est que le chlorure se fixe en surface des nanoplaquettes, il permettrait d'assurer la neutralité de celles-ci et l'oleylamine permettrait d'assurer la stabilité colloïdale de la solution.

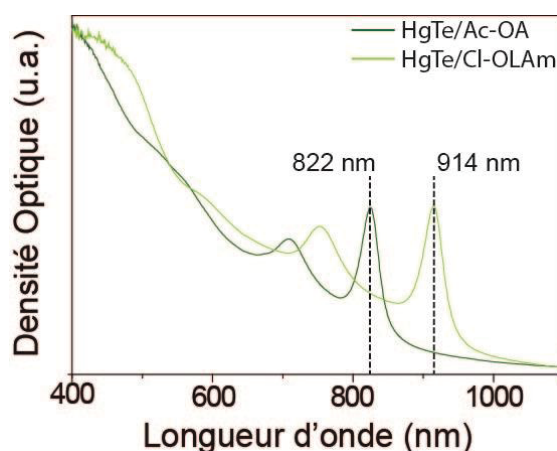


Figure 78 : Spectres d'absorption de nanoplaquettes de HgTe passivées avec des oléates (Ac-AO) et avec du chlorure et de l'oleylamine (Cl-OLAm).

Il a donc déjà été montré au sein du laboratoire que la présence d'halogénures en surface pouvait influencer la longueur d'onde d'absorption sur des nanoplaquettes de type zinc blende. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'effet que peut avoir l'ajout d'halogénures de cadmium sur des nanoplaquettes de CdSe afin d'avoir meilleure compréhension de la croissance, un possible contrôle de la longueur d'onde d'absorption et un effet sur le rendement quantique de photoluminescence.

IV.2. L'échange

Cette partie présente l'échange de chimie de surface entre les carboxylates et les halogénures ainsi que le décalage vers le rouge de l'absorption, l'augmentation du rendement quantique en émission et la modification de la morphologie des nanoplaquettes qu'il induit.

IV.2.1. Protocole

L'échange de ligands est réalisé à température ambiante par ajout d'oleylamine et d'halogénure de cadmium dissout dans du méthanol à une solution de nanoplaquettes dans du toluène. Plus précisément, 500 μL d'une solution de nanoplaquettes de CdSe 4 MCs est ajoutée à 3 mL de toluène. 100 μL d'oleylamine sont alors ajoutés puis la solution est agitée. Finalement, 150 μL d'une solution à 50 mM

d'halogénure de cadmium dissout dans du méthanol est ajoutée. Du méthanol est utilisé afin de décrocher une partie des carboxylates de la surface des nanoplaquettes. Les volumes de nanoplaquettes et de la solution d'halogénure ont été choisis de sorte à ce qu'il y ait environ 10 halogénures par cadmium de surface. La solution est alors rapidement mélangée et l'échange est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission.

IV.2.2. Influence sur les propriétés optiques

Le suivi de l'absorption au cours de l'échange avec du bromure de cadmium est présenté Figure 79 a. Il montre un décalage progressif de l'absorption avec, dans un premier temps l'apparition d'une queue d'absorption pour les grandes longueurs d'onde puis, la formation progressive d'une structure excitonique proche de la structure initiale mais décalée vers les grandes longueurs d'onde de 15 nm (527 nm).

En ce qui concerne l'intensité d'émission, l'ajout de la solution d'halogénure de cadmium conduit dans un premier temps à la perte complète d'émission liée au décrochage des carboxylates de surface et à la création de liaisons pendantes. L'émission réapparaît lorsque la nouvelle structure excitonique commence à se former. Ceci est probablement lié à la fixation des halogénures qui viennent passer les liaisons pendantes. Elle gagne progressivement en intensité avec le temps jusqu'à la fin de l'échange car la surface se réarrange.

Dans le cas des nanoplaquettes, l'ajout de bromure de cadmium et d'oleylamine (noté Br-OLAm) conduit à un décalage de la longueur d'onde d'absorption et d'émission contrairement à ce qui a été observé par l'équipe d'Houtepen [159]. En plus d'être une nouvelle méthode afin d'augmenter la gamme spectrale accessible aux nanoplaquettes, cet échange permet d'augmenter l'intensité de luminescence par un facteur 3 comme il peut être observé sur les Figure 79 b. et c.

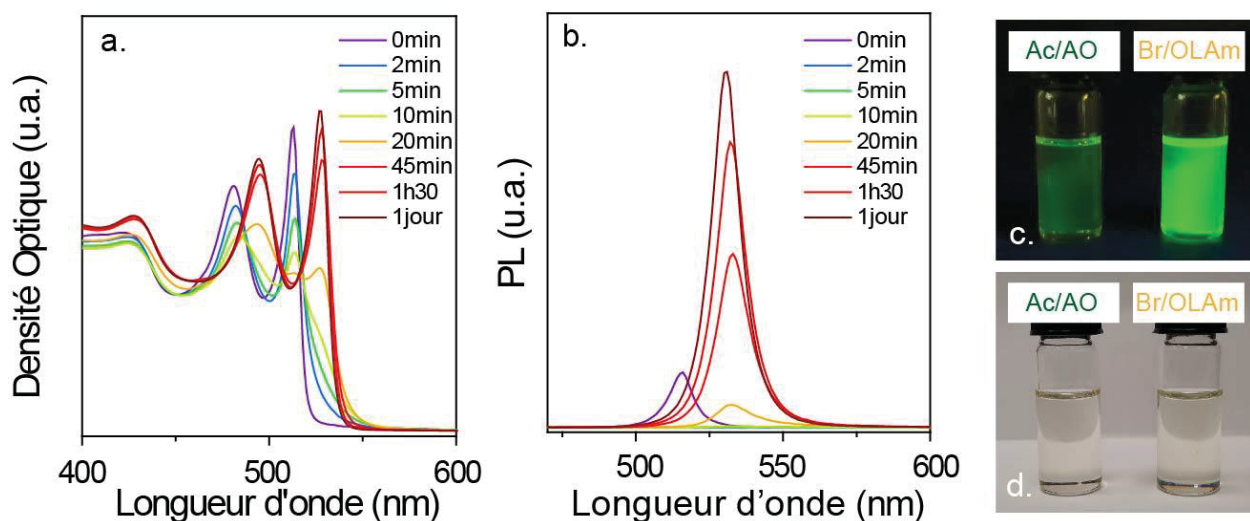


Figure 79 : Evolution de l'absorption (a) et de l'émission (b) en fonction du temps après l'ajout de la solution de bromure de cadmium. Photographies comparant les solutions avant et après échange sous lampe UV (c) et sous lumière blanche (d).

Le même échange a été réalisé avec différents halogénures de cadmium sur des nanoplaquettes de 3 et 4 MCs pour étudier l'influence de la nature de l'halogénure. Comme représenté sur la Figure 80, l'utilisation de chlorure ou d'iodure conduit également à un décalage de la longueur d'onde d'absorption. En revanche, l'augmentation du rendement quantique est plus faible dans le cas du chlorure et le rendement est inférieur à celui des nanoplaquettes initiales avec l'utilisation d'iodure. La vitesse d'échange est de plus en plus lente avec l'augmentation de la taille de l'halogénure.

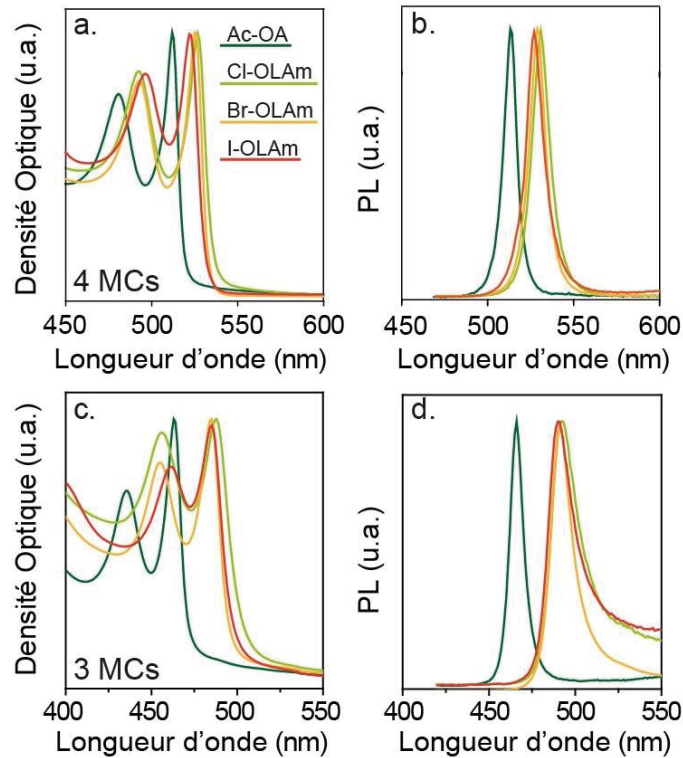


Figure 80 : Spectres d'absorption (a) et d'émission normés (b) de nanoplaquettes de 4 MCs avec Ac-AO, Cl-OLAm, Br-OLAm et I-OLAm en surface. Spectres d'absorption (c) et d'émission normés (d) de nanoplaquettes de 3 MCs avec Ac-AO, Cl-OLAm, Br-OLAm et I-OLAm en surface.

La longueur d'onde d'émission après échange est d'environ 528 nm pour les nanoplaquettes de 4 MCs et d'environ 491 nm pour les 3 MCs ce qui est intermédiaire entre la population de départ et la population supérieure (3 MCs à 460 nm, 4 MCs à 512 nm et 5 MCs à 555 nm). Cette technique permet donc d'atteindre des gammes de longueur d'ondes initialement non accessibles pour des nanoplaquettes de CdSe seules. Une légère augmentation de la largeur à mi-hauteur de 9 à 12 nm (42 à 53 meV) a été observée entre les nanoplaquettes de CdSe 4 MCs Ac-AO et celles de CdSe 4 MCs Br-OLAm.

IV.2.3. Echange sur CdTe

Cet échange a aussi été réalisé sur des nanoplaquettes de CdTe de 3 MCs afin de vérifier si l'échange est applicable sur différentes compositions de nanoplaquettes. Comme présenté sur la Figure 81, nous observons aussi un décalage en absorption. En revanche, aucune émission n'est observée pour les nanoplaquettes de CdTe avec des halogénures en surface.

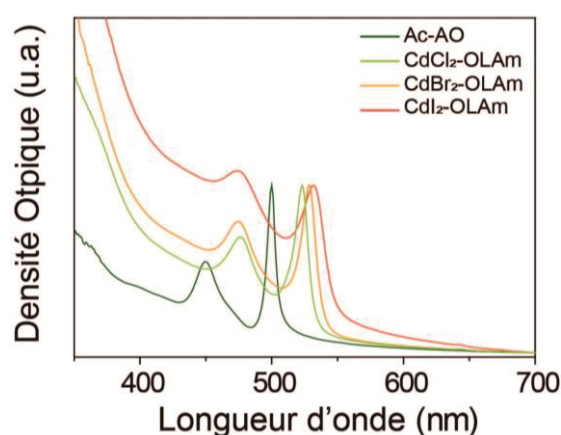


Figure 81 : Spectres d'absorption de nanoplaquettes de CdTe de 3 MCs avec différentes chimies de surface montrant le décalage en absorption.

Ceci montre une différence entre la chimie de surface des nanoplaquettes, constituées essentiellement de Cd, et les dots constitués d'un mélange de Te et Cd et pour lesquels une forte augmentation du rendement quantique a été observée lors de l'ajout de chlorure et d'amine par l'équipe d'Houtepen [159]. La nature de l'échange n'est donc pas la même dans les deux cas. Elle sera étudiée plus en détail dans la partie IV.3.

IV.2.4. Rendement quantique

Le rendement quantique peut être obtenu en utilisant comme référence un colorant dont le rendement quantique est connu. Les concentrations en colorant et nanoplaquettes doivent être faibles pour limiter au maximum les phénomènes de réabsorption qui diminuent l'intensité mesurée. Le rendement quantique est alors donné par :

$$QY_{X-OLAm} = QY_{colorant} \frac{I_{X-OLAm}}{I_{colorant}} \frac{DO_{colorant}}{DO_{X-OLAm}} \frac{n_{X-OLAm}^2}{n_{colorant}^2}$$

Où I est l'aire sous la courbe en émission, DO la densité optique à la longueur d'onde d'excitation et n l'indice de réfraction dans lequel se trouvent le colorant et les nanoplaquettes. Dans notre cas, le colorant utilisé est la fluorescéine donc le rendement quantique est de l'ordre de 95 % ($QY_{colorant}$) dans une solution aqueuse de NaOH à 0.1 M. Cette mesure nous a permis de mesurer un rendement quantique de 70 ± 10 % pour des nanoplaquettes de type CdSe 4 MCs Br-OLAm. Ce type de mesure n'est pas toujours très précis car les valeurs tabulées pour le rendement quantique de la référence varient un peu (90-95%) et certains colorants organiques peuvent se dégrader avec le temps.

Une autre façon de mesurer le rendement quantique est l'utilisation d'une sphère d'intégration. Dans ce cas, aucune référence n'est nécessaire. Pour cette mesure, une sphère est placée dans le spectromètre d'émission. Elle est constituée de deux fentes (entrée et sortie) et d'un revêtement avec un fort coefficient de réflexion diffusant. Lorsqu'un faisceau lumineux rentre dans la sphère, il est réfléchi de façon diffusante et perd sa directionnalité. L'intensité lumineuse de la lumière diffusée est alors mesurée en sortie de la sphère. Le rendement quantique est obtenu en faisant la différence entre l'intensité en sortie de sphère avec

le solvant seul et avec l'échantillon. Cette mesure, réalisée sur des nanoplaquettes Br-OLAm, a permis de mesurer un rendement quantique d'environ 75 %. L'avantage de l'utilisation de la sphère d'intégration est qu'aucune référence n'est nécessaire et quelle peut être utilisée sur des films de nanocristaux.

Les deux méthodes de mesure de rendement quantique donnent donc des valeurs de rendement quantique cohérentes entre elles de l'ordre de 70-75 %. Le rendement est donc bien plus élevé que le rendement des nanoplaquettes de CdSe après synthèse qui est classiquement de l'ordre de 20-40 %.

	4 MCs Ac-AO	4 MCs Cl-OLAm	4 MCs Br-OLAm	4 MCs I-OLAm
Rendement quantique	21 %	41 %	75 %	2 %

Tableau 5 : Rendement quantique des nanoplaquettes dans le toluène.

Dans le cas des nanoplaquettes, l'émission des films est souvent faible. Par exemple, un rendement quantique inférieur à 5 % a été mesuré pour un film de nanoplaquette Br-OLAm. Ceci est potentiellement le résultat de réabsorptions liées au faible décalage de Stokes entre l'absorption et l'émission des nanoplaquettes. Par ailleurs, les nanoplaquettes ont tendance à s'empiler lors de la formation de films ce qui facilite également la réabsorption. Une autre hypothèse est que la passivation de surface serait dégradée lors de la formation du film.

IV.2.5. Temps de vie

Afin d'étudier plus en détail l'influence des halogénures sur l'émission, des mesures de temps de vie ont été réalisées et sont représentées sur la Figure 82. Deux différences peuvent être observées :

- (i) Pour Cl-OLAm et Br-OLAm, la dynamique rapide présente pour les nanoplaquettes Ac-AO disparaît. Comme expliqué dans le chapitre II au paragraphe II.4.2, les temps rapides sont caractéristiques de recombinaisons non radiatives probablement liées à la présence de pièges de surface qui semblent diminuer dans le cas de Cl et Br.
- (ii) Pour toutes les nanoplaquettes passivées par les halogénures, une diminution de la dynamique longue (~50 ns) présente dans les nanoplaquettes de références est observée. L'équipe de Vanmaekelbergh [104] avait attribué cette dynamique de l'ordre de la dizaine de nanosecondes à quelques dizaines de microsecondes à des phénomènes de piégeage et de dé-piégeage d'une charge ou de l'exciton.

Ces deux observations vont dans le sens d'une meilleure passivation de surface et donc d'un meilleur rendement quantique comme observé précédemment pour le chlorure et le bromure. La dynamique rapide toujours présente dans le cas de l'iodure est également en accord avec le faible rendement quantique observé avec ce type de surface.

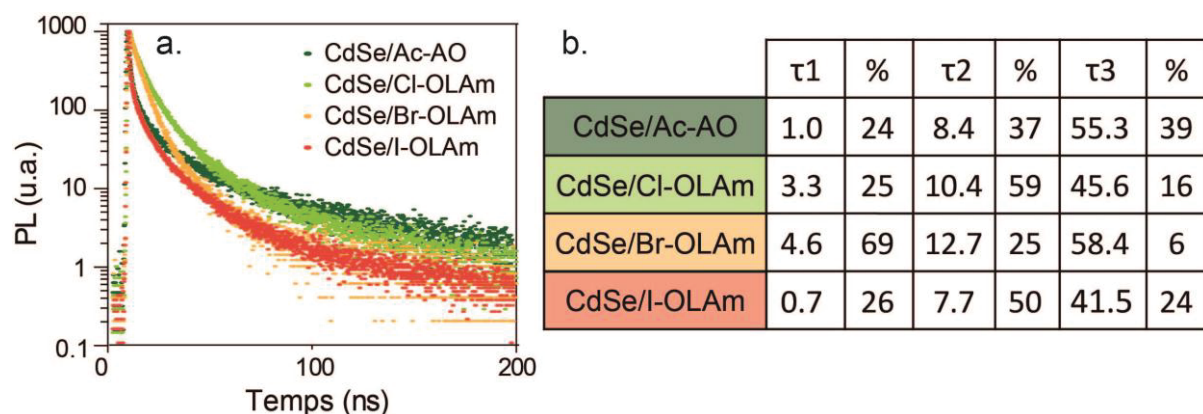


Figure 82 : Temps de vie de photoluminescence pour les 4 chimies de surface et dynamiques associées.

IV.2.6. Impact de la chimie de surface sur l'enroulement des nanoplaquettes

La morphologie des nanoplaquettes a été contrôlée par MET avant et après échange afin de vérifier que le changement de chimie de surface ne détruit pas partiellement les nanoplaquettes. Comme représenté sur la Figure 84, la forme et la taille des nanoplaquettes ne sont pas impactées par l'échange de ligands. Seul l'enroulement des nanoplaquettes sur elles-mêmes est modifié.

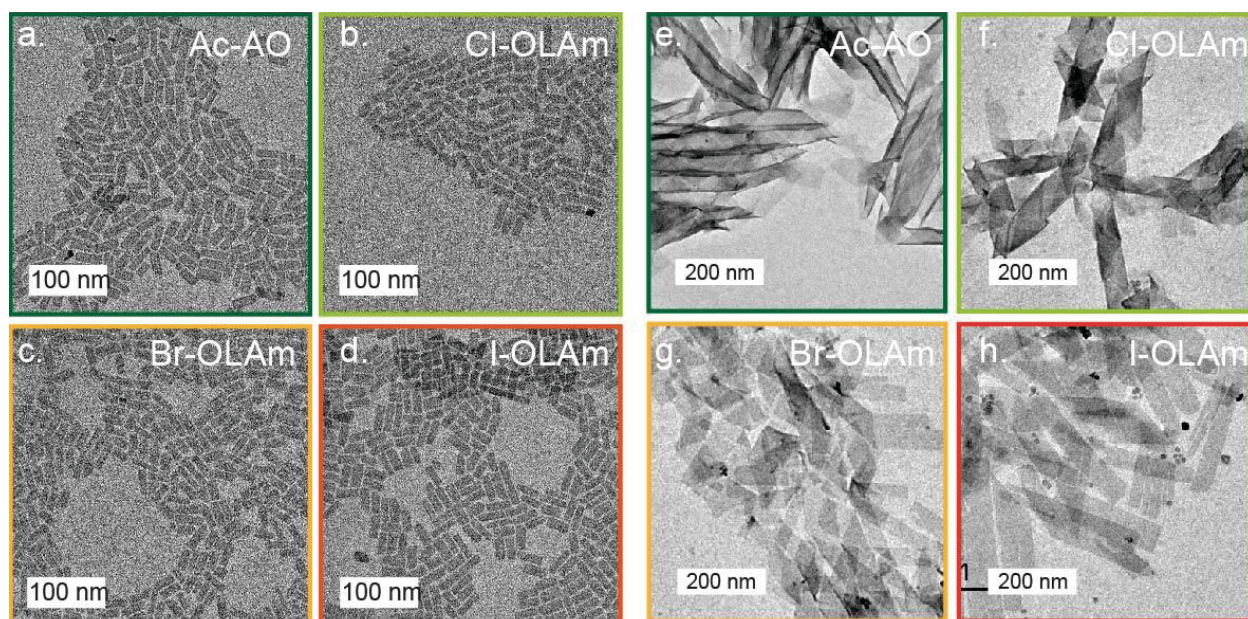


Figure 83 : Images MET de nanoplaquettes de 4 MCs ayant Ac-AO (a.), Cl-OLAm (b), Br-OLAm (c) et I-OLAm (d) en surface. Images MET de nanoplaquettes de 3 MCs ayant Ac-AO (e.), Cl-OLAm (f), Br-OLAm (g) et I-OLAm (h) en surface.

Il est important de noter que pour des volumes de solution de chlorure de cadmium ajoutés plus importants ($>20 \text{ Cl/Cd}_{\text{surf}}$) ou des temps trop longs dans le cas des nanoplaquettes de 3 MCs, une dégradation des nanoplaquettes a pu être observée comme représenté sur la Figure 84.

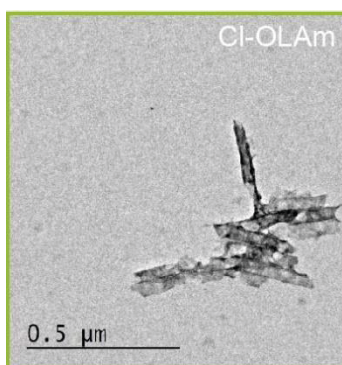


Figure 84 : Image MET illustrant la dégradation des nanoplaquettes de 3 MCs avec le temps pour une surface Cl-OLAm.

Les nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs avec des carboxylates en surface ont parfois tendance à se vriller à cause des contraintes de surface. L'influence de la chimie de surface sur l'enroulement des nanoplaquettes est plus marquée sur les nanoplaquettes de 3 MCs pour lesquelles l'enroulement résultant des contraintes de surface est plus facilement visible grâce à leurs grandes dimensions latérales. Les nanoplaquettes de CdSe 3 MCs avec des carboxylates en surface sont enroulées sur elles-mêmes comme illustré par la Figure 83 e. Comparativement, les nanoplaquettes passivées par les halogénures sont de moins en moins enroulées au fur et à mesure que la taille de l'halogénure augmente. On observe même des nanoplaquettes complètement à plat avec des iodures en surface comme représenté sur la Figure 83 h.

Les faces supérieures et inférieures des nanoplaquettes sont équivalentes chimiquement mais, d'un point de vue structural, elles sont orientées à 90° l'une de l'autre comme il peut être observé sur la Figure 85 b. qui représente les faces supérieures et inférieures de nanoplaquettes de CdSe de 3 MCs. Les ligands, représentés en rouge sur cette figure, viennent donc se fixer différemment sur les deux faces. Ils sont selon la direction $\vec{a} + \vec{b}$ sur la face supérieure et en $\vec{a} - \vec{b}$ sur la face inférieure afin de donner en environnement quasi tétragonal aux cadmius de surface. Ce résultat est également vrai pour les nanoplaquettes ayant un nombre pair de monocouches. Dans ce cas, la face supérieure est identique et la face inférieure est constituée de cadmius sur les coins de la maille comme sur la face supérieure mais les séléniums sont en positions inversées ce qui conduit au même résultat en termes de directions pour les ligands.

Les ligands de surface peuvent induire des contraintes dans le matériau. Antanovich et al. [66] ont montré par diffraction des rayons X que les carboxylates induisent une diminution de l'épaisseur ainsi qu'une augmentation du paramètre de maille dans les autres directions. Par conséquent, les carboxylates induisent une extension des dimensions latérales de la nanoplaquette comme représenté sur la Figure 85 c. par les flèches. Compte tenu de la différence de direction des ligands, les contraintes de la face supérieure et de la face inférieure sont orientées à 90° et sont à l'origine de l'aspect vrillé ou enroulé des nanoplaquettes qui permet de relaxer de l'énergie.

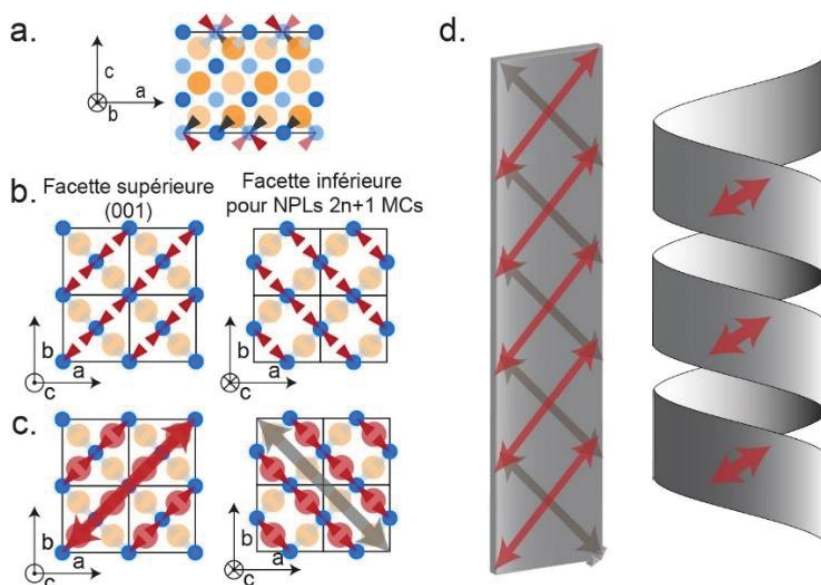


Figure 85 : (a) Schéma représentatif d'une section de NPL de 3 MCs. En bleu Cd, orange Se et rouge les ligands. (b) Vue de dessus et de dessous des nanoplaquettes. (c) Vue de dessus et de dessous avec la représentation des contraintes. (d) Schéma des contraintes à 90° entre les faces supérieures et inférieures et enroulement de la nanoplaquette lié aux contraintes.

On peut faire un parallèle avec les résultats d'Armon et al. [161] qui étudie des systèmes de contraintes similaires à plus grande échelle sur des films de polymères. Dans leur étude, deux films de polymères sont étirés et collés l'un sur l'autre avec un angle de 90°. Les deux films collés forment une selle de cheval. Une bande est découpée selon une direction à 45° des deux films de polymère. Ils observent alors la formation de rouleaux ou d'hélices en fonction des dimensions latérales de la bande. Ce système est donc très similaire au notre bien que notre système soit à l'échelle nanométrique. Ils considèrent l'énergie élastique d'un film comme la somme d'une énergie relative à l'étirement de celui-ci et à une énergie de courbure. La forme observée du film résulte donc d'un compromis entre étirement et courbure qui permettent une minimisation de l'énergie.

Pour revenir aux cas des nanoplaquettes passivées par les halogénures, la modification de l'enroulement des nanoplaquettes provient d'une diminution des contraintes à relaxer et donc d'une réduction des contraintes de surface.

IV.2.7. Diffractogrammes expérimentaux

Nous avons vérifié la diminution des contraintes et des déformations de la maille par DRX. Les diffractogrammes expérimentaux mesurés pour les différentes chimies de surface à base de X-OLAm sont représentés sur la Figure 86 avec, représentées en noir, les positions théoriques pour une maille de CdSe de type zinc blende avec un paramètre de maille de 6.05 Å. Avec les halogénures en surface des nanoplaquettes, nous observons un décalage des pics de diffraction vers les valeurs théoriques du CdSe massif. Ce décalage traduit une diminution des déformations et donc une diminution des contraintes et est en accord avec le déroulement des nanoplaquettes observé par MET.

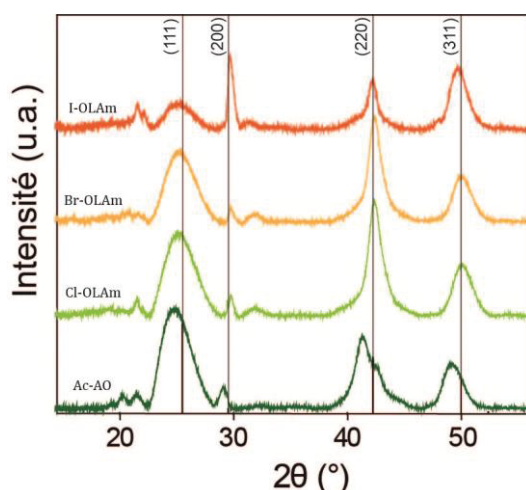


Figure 86 : Diffractogrammes mesurés pour les différentes chimies de surface.

Des différences peuvent également être observées au niveau du pic (220). Sur le diffractogramme de nanoplaquettes ayant des carboxylates en surface, on peut observer que ce pic est constitué d'un pic large et d'un pic plus fin décalés l'un par rapport à l'autre. Le pic fin correspondant aux plans de diffraction contenant l'axe z et le pic plus large les autres. Cette différence de position des deux pics est liée aux contraintes de surface qui étendent la nanoplaquette dans les dimensions latérales et diminuent son épaisseur. La maille n'est donc plus cubique mais « quadratique » avec un paramètre de maille de l'ordre de 6.17 Å au lieu de 6.05 Å dans les directions a et b perpendiculaires à l'épaisseur. Ce décalage entre les deux pics se réduit avec l'échange de ligands ce qui est également en accord avec une diminution des déformations dans la nanoplaquette et donc une diminution des contraintes à la surface.

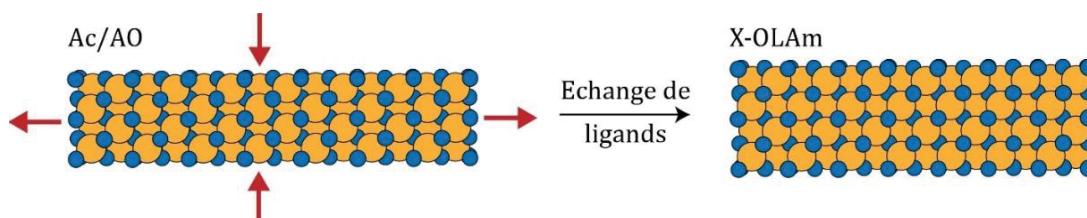


Figure 87 : Schéma illustrant les déformations de la nanoplaquettes avant et après échange de ligands.

Dans le cas de l'iodure, on peut remarquer que l'intensité relative des différents pics de diffraction est très impactée par le changement de surface. Un tel changement pourrait être lié à l'iodure qui change le motif de la maille ou bien à une orientation préférentielle des nanoplaquettes. Ce point sera discuté plus en détail dans la partie IV.5 de ce chapitre.

IV.2.8. Bilan

J'ai démontré dans cette partie que l'échange de ligands par ajout d'halogénures et d'oleylamine avait une forte influence sur la longueur d'onde d'émission ainsi que sur le rendement quantique de photoluminescence qui est de l'ordre de 75 % avec une surface de type Br-OLAm. Cet échange n'impacte pas la taille des nanoplaquettes, il a cependant une forte influence sur l'enroulement de celles-ci et donc sur les contraintes à leur surface. Le déroulement progressif des nanoplaquettes s'accompagne d'une

diminution des déformations de la maille et d'un rapprochement progressif de la position des pics de diffraction vers les positions du CdSe massif.

IV.3. Caractérisation des nanoplaquettes obtenues

Un décalage de la longueur d'onde d'absorption et d'émission vers le rouge ainsi qu'un haut rendement quantique ont été observés avec cet échange de ligands et suggèrent une amélioration de la passivation de surface. Dans cette partie, cette nouvelle surface va être caractérisée par EDX, XPS et IR.

IV.3.1. Composition

La première étape a été de caractériser la composition de la surface, et plus particulièrement la quantité d'halogénures par rapport au reste de la nanoplaquette. Les nanoplaquettes de CdSe de 4 MCs sont constituées que 4 plans de Se et de 5 plans de Cd (44.4% de Se et 55.6% de Cd). Les faces supérieures et inférieures sont des surfaces de type [001] constituées uniquement de cadmium. Sans ligands, les nanoplaquettes ont donc une charge positive excédentaire sur chaque cadmium de surface. Une possibilité est donc que les halogénures se fixent sur les cadmiums et permettent la neutralité de la nanoplaquette. Si le bromure vient recouvrir complètement la surface de la nanoplaquette, cela reviendrait à ajouter un plan de Br de part et d'autre de la nanoplaquette. Celle-ci serait alors constituée de 4 plans de Se, 5 de Cd et 2 de Br. On s'attendrait alors à des pourcentages de 36.3% pour Se, 45.5% pour Cd et 18.2% pour Br.

	Cd (%)	Se (%)	X ⁻ (%)
4 MCs attendu	55.6	44.4	
4 MCs Ac-AO	54.4 ± 1	45.6 ± 1	<1
4 MCs-X attendu	45.4	36.4	18.2
4 MCs Cl-OLAm	46.3 ± 2	40.6 ± 2	13.3 ± 2
4 MCs Br-OLAm	44.3 ± 2	40.6 ± 2	15.1 ± 2
4 MCs I-OLAm	45.8 ± 2	41.6 ± 2	12.6 ± 2
3 MCs attendu	57.2	42.8	
3 MCs Ac-AO	57.8 ± 1	42.2 ± 1	<1
3 MCs-X attendu	44.5	33.3	22.2
3 MCs Cl-OLAm	44.4 ± 2	40.3 ± 2	15.4 ± 2
3 MCs Br-OLAm	40.8 ± 2	38.9 ± 2	20.3 ± 2
3 MCs I-OLAm	45.4 ± 1	41.3 ± 1	13.4 ± 1

Tableau 6 : Comparaison des compositions mesurées par EDX pour les différentes chimies de surface.

Les mesures EDX présentées Tableau 6 valident la présence d'halogénures à la surface des nanoplaquettes de 3 et 4 MCs. Les ratios mesurés expérimentalement pour le CdSe avant échange sont proches de ceux attendus. Le ratio de cadmium est légèrement plus faible que celui de sélénium. Cette différence peut soit provenir de la mesure elle-même dont la précision est de ± 1% ou bien de quelques lacunes de cadmium à

la surface des nanoplaquettes. En ce qui concerne les nanoplaquettes après échange de ligands, les ratios mesurés correspondent à un plan d'halogénure de part et d'autre de la nanoplaquette. Il y a en revanche une diminution de l'excès en cadmium pour les trois compositions de surface. Cette diminution est probablement liée à l'apparition de lacunes de cadmium formées au cours de l'échange par arrachement d'oléate de cadmium. Cela semble cependant contradictoire avec une meilleure passation de surface.

En considérant ces lacunes de surface, le ratio brome sur cadmium de surface est très proche du 1:1 attendu dans le cas d'un recouvrement parfait de la surface (1 plan de Se correspond à 10.1% donc les cadmiuums de surface représentent $44.3 \times 10.1 = 14\%$). En revanche, les nanoplaquettes passivées par des chlorures et des iodures présentent des ratios inférieurs à 1 et donc une passivation non complète des cadmiuums de surface. Dans le cas de l'iodure, ces lacunes proviennent probablement du fait que le rayon ionique de celui-ci est supérieur à celui du sélénium, ce qui empêche un recouvrement total de la surface. Ces résultats sont en accord avec la diminution du rendement quantique observée entre le bromure, le chlorure et l'iodure. De telles lacunes en iodure peuvent également expliquer la diminution des contraintes de surface et l'observation de nanoplaquettes totalement déroulées en MET.

IV.3.2. Nature de l'échange

Les mesures EDX ont donc validé la passivation de chaque cadmium de surface par un halogénure. La nature exacte de cet échange de ligand reste à étudier. En effet, l'halogénure de cadmium pourrait venir se substituer à un oléate de cadmium, on aurait alors un ligand de type Z. L'autre possibilité est que seul l'oléate est enlevé de la surface et que l'halogène seul vient s'y substituer. Le ligand serait alors de type X.

Afin de valider l'une de ces deux hypothèses, le même échange a été réalisé avec différents précurseurs de bromures : KBr, MnBr₂, NiBr₂, ZnBr₂ et NH₄Br. Comme représenté sur la Figure 88 a., cet échange conduit dans presque tous les cas à un décalage vers le rouge des propriétés optiques avec le maximum du premier pic excitonique vers 530 nm. La largeur à mi-hauteur des pics en émission est proche de celle observée pour l'échange avec CdBr₂. La seule exception concerne le KBr pour lequel l'échange n'est pas complet mais cela provient très probablement du manque de solubilité du précurseur dans le méthanol et le toluène.

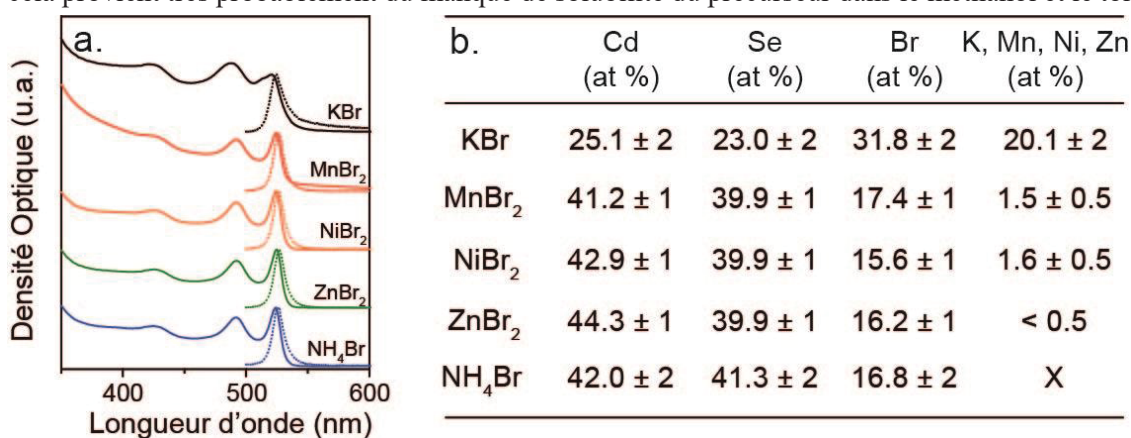


Figure 88 : (a) Spectres d'absorption et d'émission de l'échange réalisé avec différents précurseurs de bromures. (b) Tableau des différentes compositions mesurées.

Une fois ces échanges réalisés et les nanoplaquettes purifiées par précipitation, les quantités de K, Mn, Ni et Zn ont été mesurées par EDX. Dans le cas d'un échange de type Z, on s'attendrait à ce que toute la couche supérieure de cadmium soit échangée par un autre métal. Les résultats sont présentés sur la Figure 88 a. et montrent que la quantité d'autres métaux détectés est inférieure à 2 % et est donc proche de la limite de détection. Cela signifie que moins de 10 % de l'échange est un échange de type Z et que la large majorité est de type X (4 plans de Se représentent 40 % donc les deux plans de surface devraient représenter 20%). Pour le cas de KBr, des taux élevés sont mesurés, ils sont probablement liés à un mauvais lavage du précurseur qui est peu soluble dans les solvants utilisés.

En plus d'être un ligand de type X, l'halogénure peut également se comporter comme un ligand de type L en se fixant à un second cadmium grâce à un doublet non liant. Dans cette configuration, l'halogénure serait pontant entre deux cadmiums et serait équivalent à une couche de Se supplémentaire en terme de positions atomiques. Cette hypothèse sera discutée dans la section 4 de ce chapitre.

IV.3.3. Co-stabilisation des halogénures par l'oleylamine

Les nanoplaquettes ayant un plan d'halogénure de part et d'autre de leur épaisseur sont neutres. Les halogénures ne sont cependant pas suffisants seuls pour induire la stabilité colloïdale des nanoplaquettes en solvant apolaire. C'est pour cette raison que de l'oleylamine est ajoutée. Cet ajout permet une stabilité colloïdale des nanoplaquettes qui semble meilleure que celle des nanoplaquettes avant échange qui ont tendance à s'empiler et à former des solutions diffusantes quelques mois après la synthèse. Dans le cas nanoplaquettes stabilisées par le mélange halogénure/oleylamine, les solutions restent stables et limpides même après plusieurs mois.

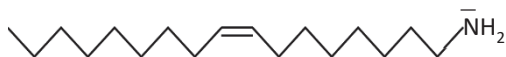


Figure 89 : Représentation de l'oleylamine ($C_{18}H_{37}N$).

- **Infrarouge**

Afin de vérifier le remplacement des carboxylates et la fixation de l'oleylamine à la surface des nanoplaquettes, de la spectroscopie infra-rouge a été réalisée sur les nanoplaquettes. Les spectres obtenus pour les différentes compositions sont présentés sur la Figure 90. Les pics caractéristiques des carboxylates à 1527 et 1416 cm^{-1} signalés par ν_{COO} sur la courbe Ac/AO disparaissent avec l'échange de ligands. L'apparition de nouveaux pics à $3180\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$ est quant à elle caractéristique de la présence d'une amine primaire à la surface de la nanoplaquette. La largeur de ce pic suggère que l'amine est liée à la surface par une liaison hydrogène avec les halogénures de surface [162]. D'autres pics à 1570 et 1456 cm^{-1} sont aussi caractéristiques de différents modes de vibration des amines (scissoring et bending)

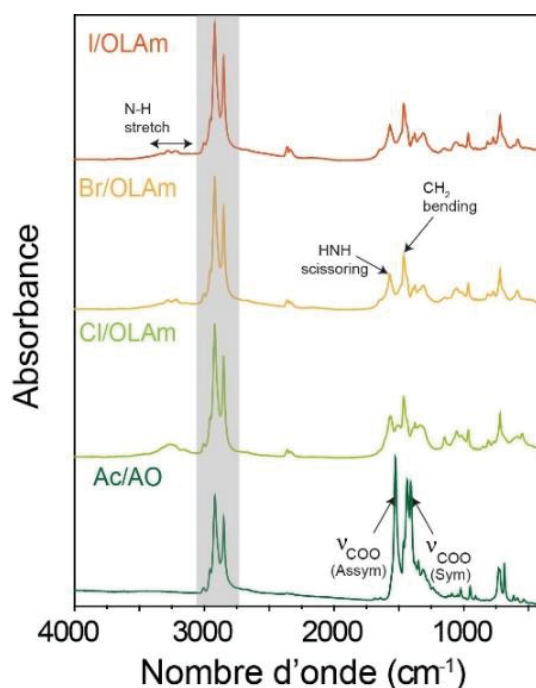


Figure 90 : Spectres d'absorption IR des différentes chimies de surface montrant la disparition des carboxylates et l'apparition d'amines primaires avec l'échange.

Une expérience contrôle a été réalisée en ajoutant seulement de l'oleylamine à une solution de nanoplaquettes passivées par Ac/AO dans le toluène. La première constatation est que, comme présenté Figure 91, l'ajout d'oleylamine seule réduit le rendement quantique et n'induit aucun décalage de l'émission validant ainsi un décalage des propriétés optiques lié aux halogénures.

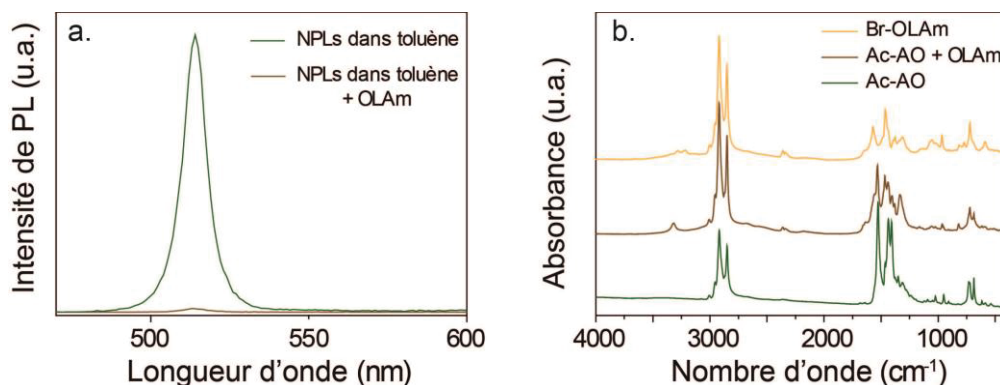


Figure 91 : (a) Spectres d'émission de nanoplaquettes avant et après ajout d'oleylamine sans halogénures. (b) Spectres IR des nanoplaquettes avant échange, après échange, et avec seulement ajout d'oleylamine.

En termes d'absorbance IR, l'ajout d'OLAm seule est marqué par l'apparition d'un pic à 3250-3380 cm^{-1} et de pics dans la région 1200-1600 cm^{-1} . Les pics propres aux carboxylates à 1527 et 1416 cm^{-1} sont conservés. Par conséquent, l'ajout d'amine induit la présence de quelques amines à la surface des nanoplaquettes mais ne permet pas d'arracher les carboxylates de la surface comme observé avec l'ajout d'halogénure de cadmium en complément de l'amine.

- **Photoémission**

La stabilisation des halogénures de surface se faisant par liaison hydrogène, nous pouvons nous attendre à un ratio halogénure:oleylamine de l'ordre de 1. Ceci a pu être vérifié par photoémission. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Christophe Méthivier du laboratoire de Réactivité et Surface de Jussieu. Deux échantillons ont été étudiés : 4 MCs Ac-AO et un échantillon après échange avec Br-OLAm.

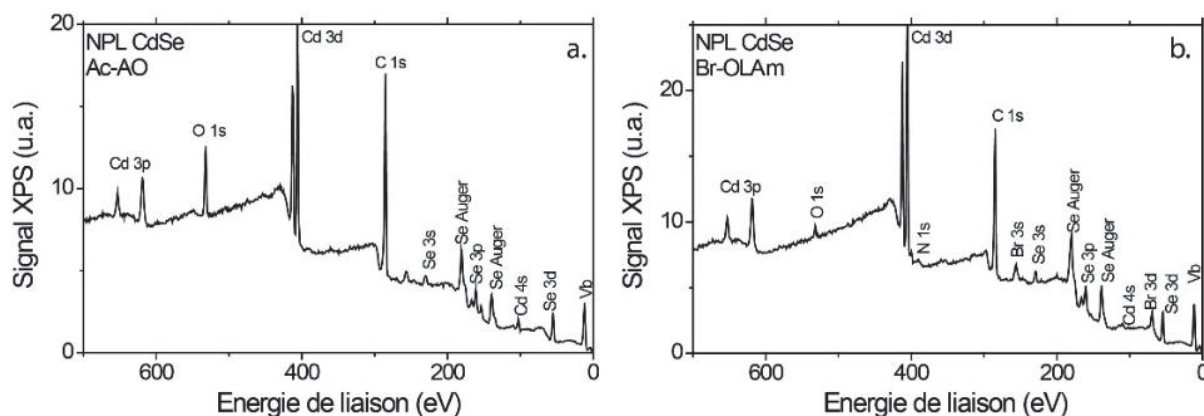


Figure 92 : Spectre de photoémission d'ensemble pour des nanoplaquettes Ac-AO et Br-OLAm.

Les spectres de photoémission d'ensemble sont présentés sur la Figure 92 et valident une nouvelle fois la présence de brome et d'azote après l'échange de ligands. Le pic à 399.64 eV signature des électrons 1s de l'azote valide la présence d'amine et non d'ammoniums à la surface des nanoplaquettes dont l'énergie de liaison serait de 401-402 eV [163]. Ceci exclu également le fait que l'augmentation du rendement quantique observée soit liée à la passivation de séléniums par des ammoniums et tend à confirmer que l'oleylamine se fixe à la surface des nanoplaquettes grâce à une liaison hydrogène avec un doublet non liant des halogénures.

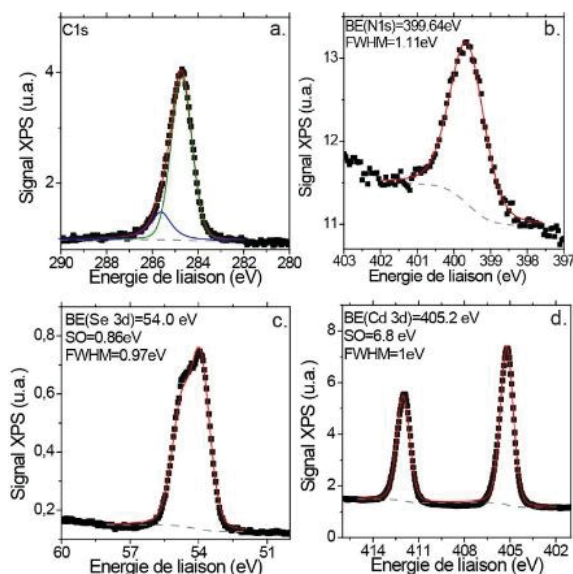


Figure 93 : Spectres de photoémission des états C 1s (a), N 1s (b), Se 3d (c) et Cd 3d (d) pour une surface de type Br-OLAm

La comparaison des pics liés au C 1s avant et après échange de surface montre la disparition du pic à 288 eV caractéristique du carbone d'un acide carboxylique. Ceci valide donc l'élimination des carboxylates au cours de l'échange en accord avec ce qui a été montré précédemment avec les mesures IR.

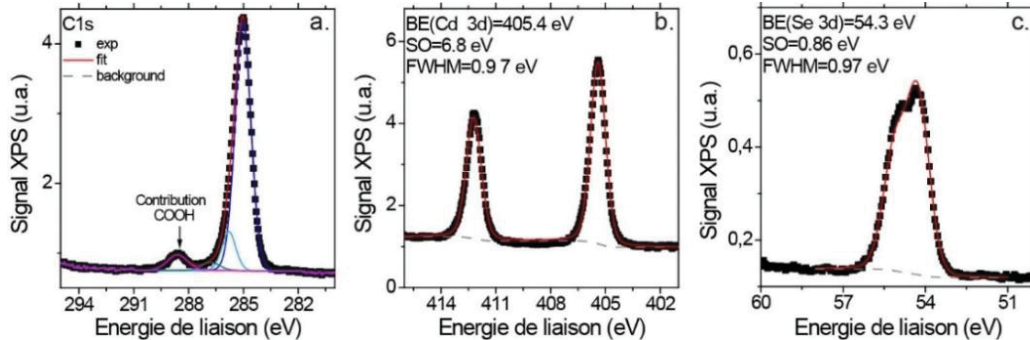


Figure 94 : Spectres de photoémission des niveaux C 1s (a), Se 3d (b) et Cd 3d (c) pour une surface de type Ac-AO.

- **Composition et ratio Br/N**

Grâce aux mesures de photoémission, il est également possible d'accéder aux ratios entre les différents éléments détectables. Les résultats sont présentés dans le Tableau 7 et montrent un ratio Br/N de 1.2 en accord avec l'hypothèse d'une amine formant une liaison hydrogène avec chaque halogénure de surface.

Le ratio Cd/Se mesuré par XPS est de 1.3 et est donc en accord avec la conservation du plan excédentaire de cadmium. Pour 5 plans de Cd et 4 plans de Se, un ratio de 1.25 est attendu. Dans ce cas il y a donc un léger excès de cadmium alors que l'EDX avait mesuré un léger défaut en cadmium. Cette différence peut être liée aux incertitudes de mesures. En effet, le ratio mesuré pour la référence (Ac-AO) est de 1.4 et donc suggérerait un excès encore plus important de cadmium ce qui est peu probable sauf en cas de présence d'oxyde de cadmium ce qui n'a pas, ou très peu, été observé en MET. Le ratio Br/Cd est de 0.3 (0.4 est attendu). Il y a donc potentiellement de légères lacunes de bromure en surface qui peuvent s'expliquer par l'incertitude de mesure.

	<i>CdSe 4 MCs - Carboxylate</i>		<i>CdSe 4 MCs – Br-OLAm</i>	
	Position (eV)	At %	Position (eV)	At %
<i>O 1s</i>	532.15	9.6	531.85	2.3
<i>Cd 3d</i>	405.4	8.9	405.2	13.2
<i>N 1s</i>			399.65	2.9
<i>C 1s</i>	285	75.3	284.75	68.1
<i>Br 3d</i>			68.95	3.6
<i>Se 3d</i>	54.35	6.2	53.95	9.9

Tableau 7 : Compositions mesurées par XPS.

Dans le chapitre précédent, la photoémission avait été utilisée dans le but de quantifier le déplacement du niveau de Fermi. Cette étude montre qu'elle peut également être un outil performant afin de caractériser la chimie de surface et de détecter et quantifier les ligands organiques de surface ce qui n'est pas possible par EDX.

IV.3.4. Le rôle des amines

La section précédente a montré que l'oleylamine stabilisait les nanoplaquettes par interaction hydrogène avec les halogénures de surface. Des échanges similaires ont été réalisés en variant la longueur de chaîne de l'amine. L'idée est de pouvoir avoir de faibles longueurs de chaîne et la même modulation des propriétés optiques. Ceci est important pour les applications optoélectroniques et faciliterait ainsi l'intégration des nanoplaquettes dans des dispositifs.

Des échanges ont été réalisés avec de l'octylamine ($C_8H_{19}N$) et de la butylamine ($C_4H_{11}N$) comme co-ligands des halogénures. Ces échanges ont été suivis par spectroscopie d'absorption et d'émission (Figure 95). Dans les deux cas, l'ajout d'amine et de bromure de cadmium conduit à un décalage de l'absorption similaire à celui observé avec l'utilisation d'oleylamine avec un premier pic excitonique situé entre 525 et 530 nm. L'utilisation de chaînes plus courtes conduit cependant à une moins bonne stabilité colloïdale et à de la diffusion dans la solution. Cette diffusion se traduit sur le spectre d'absorption par une montée progressive de la densité optique ce qui n'est pas présent pour les nanoplaquettes avant échange de surface ni pour les nanoplaquettes échangées avec Br-OLAM.

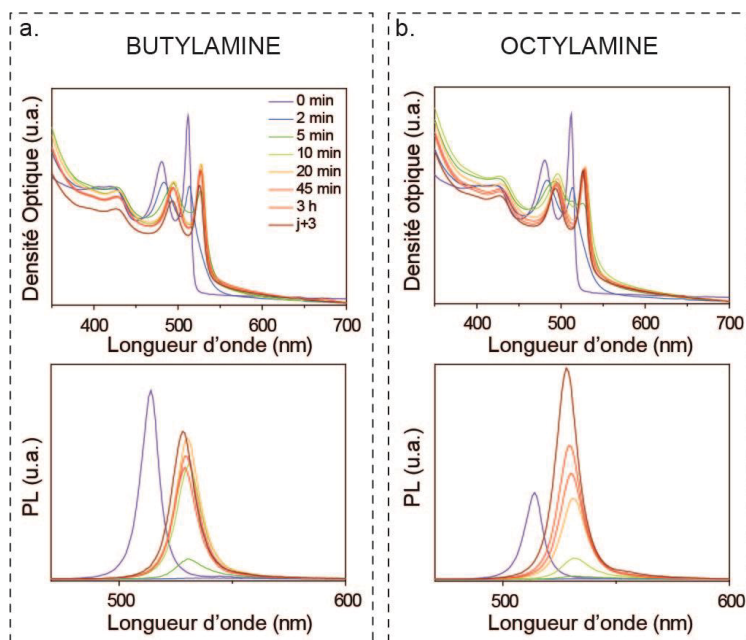


Figure 95 : Spectres d'absorption et d'émission en fonction du temps pour des échanges réalisés avec différentes longueurs de chaîne d'amine primaire. (a) Butylamine et (b) octylamine.

En ce qui concerne l'émission, on retrouve une perte de l'émission après l'ajout de la solution de bromure de cadmium puis un recouvrement progressif de celle-ci avec le temps. Dans le cas de l'octylamine, une

augmentation du rendement quantique est observée mais celle-ci est nettement moins importante qu'avec l'utilisation d'oleylamine. Avec la butylamine, on retrouve de l'émission mais le rendement quantique reste du même ordre de grandeur que pour des nanoplaquettes Ac-AO dans du toluène. Il est donc possible de réaliser le même échange avec des longueurs de chaînes différentes cependant la solution est colloïdalement moins stable et le rendement quantique moins bon. Ceci est probablement dû au fait que les amines plus courtes sont plus labiles et se désorbent de la surface.

L'amine étant liée par liaison hydrogène aux halogénures de surface, nous avons remplacée l'amine par un alcool pouvant aussi former des liaisons hydrogènes. En substituant l'oleylamine par du butanol (BuOH), on observe un décalage plus important vers le rouge (Figure 96). Le maximum du premier pic excitonique est décalé à environ 543 nm comparé à 527 nm pour des nanoplaquettes Br-OLAm. Par ailleurs, aucune émission n'est observée lors de l'utilisation de butanol. De l'oleylamine a alors été rajoutée et un décalage vers le bleu de l'absorption (527 nm) est observé comme représenté sur la Figure 96. En plus d'un décalage de l'absorption, de l'émission est observée avec un rendement quantique proche de ceux obtenus sans BuOH.

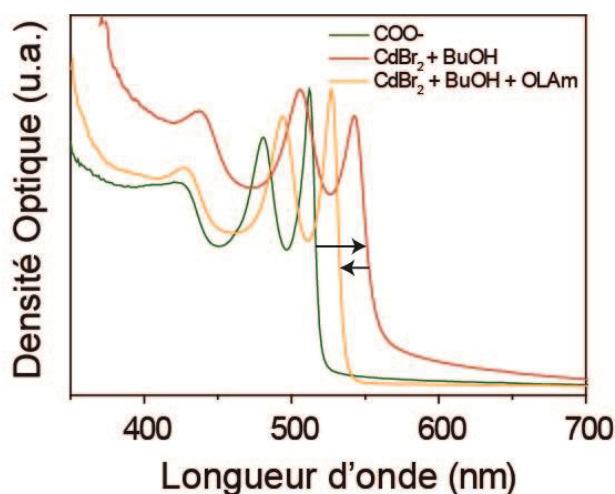


Figure 96 : Spectres d'absorptions de nanoplaquettes avant échange, après échange avec du BuOH à la place de l'oleylamine et après ajout d'oleylamine en complément du BuOH.

Si les liaisons mises en jeu avec les halogénures de surface sont des liaisons hydrogènes, ce décalage doit venir d'effets plus proches de la surface. Ainsi, nous avons déterminé les ratios entre Cd, Se et Br par EDX.

	<i>Cd</i> (at %)	<i>Se</i> (at %)	<i>Br</i> (at %)
<i>4 MCs + Br-OLAm Attendu</i>	45.4	36.4	18.2
<i>4 MCs + Br-OLAm Expérience</i>	44.3 ± 2	40.6 ± 2	15.1 ± 2
<i>4MCs + CdBr₂ + BuOH</i>	40.9 ± 2	30.9 ± 2	28.2 ± 2

Tableau 8 : Compositions de NPLs avec Br-OLAm et Br-BuOH en surface mesurées par EDX.

Les résultats présentés dans le Tableau 8 montrent un excès de cadmium par rapport au sélénium lors de l'utilisation du butanol. Une grande quantité de brome est également détectée. L'excès de cadmium n'est

pas suffisant pour recouvrir complètement la nanoplaquette et créer un plan supplémentaire de cadmium au-dessus du plan de bromure mais il l'est pour induire le décalage en absorption observé. En effet, sur les 40.9 % observés, 38 % correspondent au cœur de la nanoplaquette et seulement 3% à la surface. Cela signifie que seulement 20 % de la surface pourrait être recouverte de la couche de cadmium excédentaire. Ceci suggère donc que du cadmium et du brome se fixent en surface et créent localement une couche supplémentaire (Figure 97 b.). Cette surépaisseur diminue le confinement et induit le décalage plus important de l'absorption. La quantité de brome est presque aussi élevée que celle de sélénium, il y a donc plus d'un brome par cadmium de la couche excédentaire. Dans le cristal de CdBr_2 , le cadmium a une coordinance de 6 et le Br une coordinance de 3. Une des possibilités serait donc que les cadmiums de surface aient un environnement proche de celui de CdBr_2 et soient liés à plusieurs bromures.

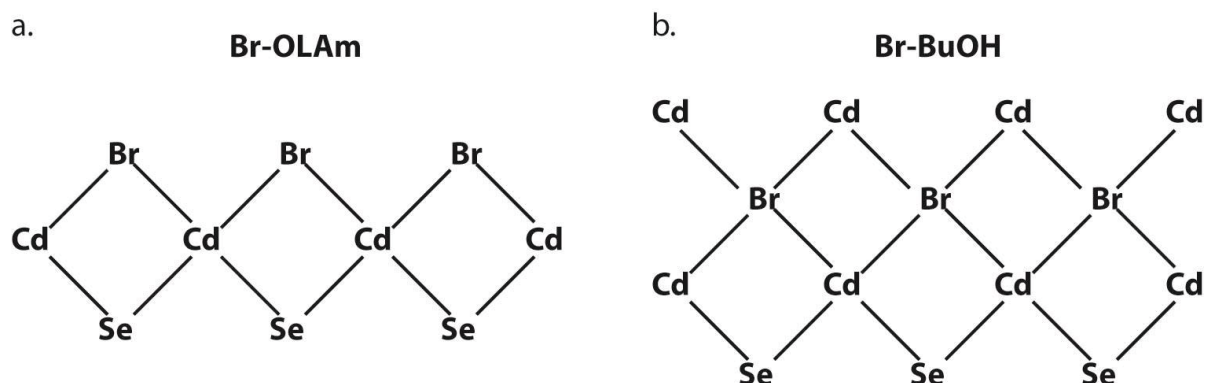


Figure 97 : Schéma représentant les deux surfaces théoriques avec Br-OLAm (a) et Br-BuOH (b) (bromures de surface non représentés).

Au-delà de la stabilisation des nanoplaquettes en solvant apolaire, l'oleylamine et les amines de manière plus générale jouent donc également un rôle dans l'échange de surface et permettent une couverture de la surface par une couche de bromure sans ajout de cadmium ce qui est à l'origine du grand rendement quantique observé. Cette différence d'interaction n'est pas bien comprise et pourrait être liée à la capacité de l'amine à former des complexes avec les halogénures de cadmium [159].

IV.3.5. Chimie de surface : Bilan

Dans cette partie j'ai montré que le bromure et le cadmium de surface avaient un ratio proche de 1:1 et donc qu'une monocouche de bromure venait se fixer de part et d'autre de la nanoplaquette. Une étude avec d'autres précurseurs de bromure a montré que l'échange réalisé était majoritairement un échange de type X avec un échange des carboxylates par des halogénures et non un échange d'oléate de cadmium par du bromure de cadmium. Nous avons également montré que l'amine a un rôle important au cours de cet échange : elle permet la stabilité colloïdale grâce à une liaison de type hydrogène avec les halogénures et permet également la formation de la monocouche de bromure à la surface bien que ce mécanisme reste encore mal compris.

Un schéma descriptif de la surface après échange est présenté en Figure 98. La seule incertitude qui reste à ce stade concerne la position des halogénures vis-à-vis des cadmiums. Ils pourraient se situer directement

au-dessus de ces derniers (terminal) donnant au cadmium seulement 3 voisins ou bien ils pourraient prendre les positions d'un plan supplémentaire de Se et donner ainsi un environnement tétragonal aux cadmiums ce qui a été supposé dans ce cas et qui sera vérifié dans la suite de ce chapitre.

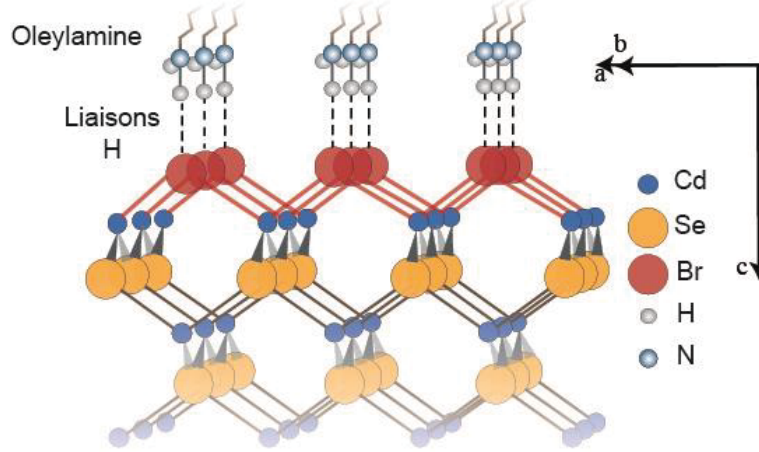


Figure 98 : Schéma descriptif de la surface des nanoplaquettes après échange en supposant que les bromures se comportent comme un plan supplémentaire de Se.

IV.4. Position des halogénures

La dernière étape afin de déterminer la surface est donc de déterminer la position des halogénures à la surface des nanoplaquettes. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux diffractogrammes en ensemble des nanoplaquettes. En effet, si l'on considère la maille de la nanoplaquette comme étant la maille de CdSe dans les dimensions latérales et l'épaisseur de la nanoplaquette incluant les halogénures dans l'autre direction, la nature et la position des halogénures devraient avoir un impact sur le diffractogramme observé.

Dans cette partie je vais utiliser l'équation de diffusion de Debye pour prédire des diffractogrammes et les comparer aux diffractogrammes expérimentaux afin de déterminer la structure la plus probable.

IV.4.1. Diffractogrammes théoriques

Les diffractogrammes expérimentaux et notamment celui avec une surface de type Br-OLAm présentés dans la partie IV.2.7 ont été comparés à des diffractogrammes calculés avec différentes positions de brome à la surface de la nanoplaquette. Les diffractogrammes théoriques ont été obtenus grâce à l'équation de diffusion de Debye :

$$I\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_m^N \sum_{n \neq m}^N f_m f_n \frac{\sin \left[4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} r_{mn}\right]}{4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} r_{mn}} + \sum_m^N f_m^2$$

Où I est l'intensité de diffraction, θ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde de la raie k_α du cuivre (0.154 nm), f_n est le facteur de diffusion atomique de l'atome n et r_{mn} la distance entre deux atomes. Le facteur de diffusion atomique est lui donné par [164]:

$$f\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} + c$$

Où a_i , b_i et c sont des valeurs tabulées [164] qui dépendent de la nature de l'atome. Les valeurs utilisées dans le cadre de ce calcul sont rapportées dans le Tableau 9.

	a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4	c
Cd	19.1514	17.2535	4.47128	0	0.597922	6.80639	20.2521	0	5.11937
Se	17.0006	5.81960	3.97310	4.35430	2.40980	0.27260	15.2372	43.8163	2.84090
Cl	18.2915	7.20840	6.53370	2.33860	0.006600	1.17170	19.5424	60.4486	-16.378
Br	17.1718	6.33380	5.57540	3.72720	2.20590	19.3345	0.28710	58.1535	3.17760
I	20.2332	18.9970	7.80690	2.88680	4.35790	0.38150	29.5259	84.9304	4.07140

Tableau 9 : Coefficients utilisés pour le calcul du facteur de diffusion atomique en fonction de la nature de l'atome.

Afin de définir la position des atomes nécessaires pour le calcul de la distance entre atomes, les nanoplaquettes ont été générées grâce au logiciel Carine crystallography. Les nanoplaquettes étudiées sont des nanoplaquettes de 4 MCs avec des dimensions latérales de 9 x 18 nm et un paramètre de maille de 6.05 Å.

IV.4.2. Position des halogénures

La Figure 99 compare les diffractogrammes obtenus expérimentalement et par le calcul en supposant que les bromures sont soit pontant entre deux cadmioms et donc se comportent comme un plan supplémentaire de Se, soit directement au-dessus du cadmium (terminal). Quelques différences en ce qui concerne l'intensité et la position des pics sont notables :

- Pour le bromure pontant entre deux cadmioms, on observe une bonne correspondance pour les pics (111), (200), (220) et (311). Le pic aux environs de 32 ° expérimentalement, non observé dans le cas de CdSe massif, se retrouve décalé vers les bas angles.
- Pour le bromure situé au-dessus du cadmium on retrouve également une bonne correspondance entre certains pics : le pic à 21° (non observé pour CdSe massif), le pic (200), le pic à 32° et le pic (220). Pour les pics (111) et (311) un fort décalage (0.5-0.7°) vers les bas angles est observé.

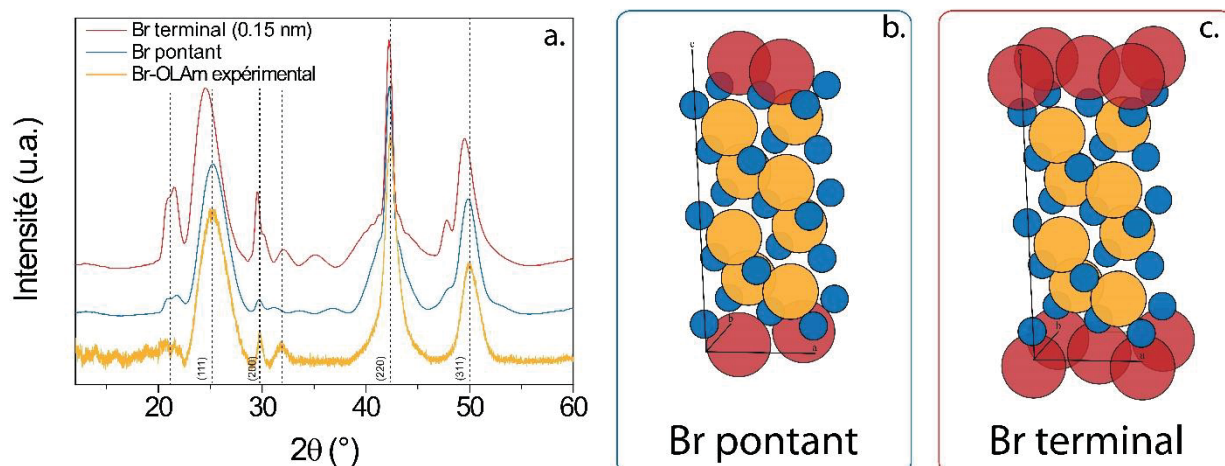


Figure 99 : (a) Comparaison de diffractogrammes expérimentaux et calculés avec le brome en position tétra et directement au-dessus du cadmium. Schémas représentatifs des configurations considérées avec le brome en tétra (b) et au-dessus du Cd (c).

Il existe donc des similitudes avec le diffractogramme expérimental dans les deux cas mais l'adéquation n'est pas parfaite. De nouveaux calculs ont donc été réalisés en variant la hauteur du brome dans la maille afin de voir si les écarts observés pourraient s'expliquer par un léger écart de position lié au rayon ionique de l'halogénure. Ces résultats sont présentés en Figure 100.

Dans le cas du Br terminal (Figure 100 a.), de nouveaux calculs ont été réalisés en éloignant progressivement de brome de la surface. On peut constater que plus on éloigne le brome entre 0.15 nm et 0.26 nm, plus les pics (111) et (311) sont décalés vers les bas angles. L'éloignement de l'halogénure conduit donc à un plus gros écart entre les diffractogrammes calculés et expérimentaux, si le brome est terminal, celui-ci serait donc proche de la surface. Le problème est qu'il faut tenir compte du rayon ionique du cadmium et du brome et qu'une distance de 0.15 nm n'a pas de sens physiquement.

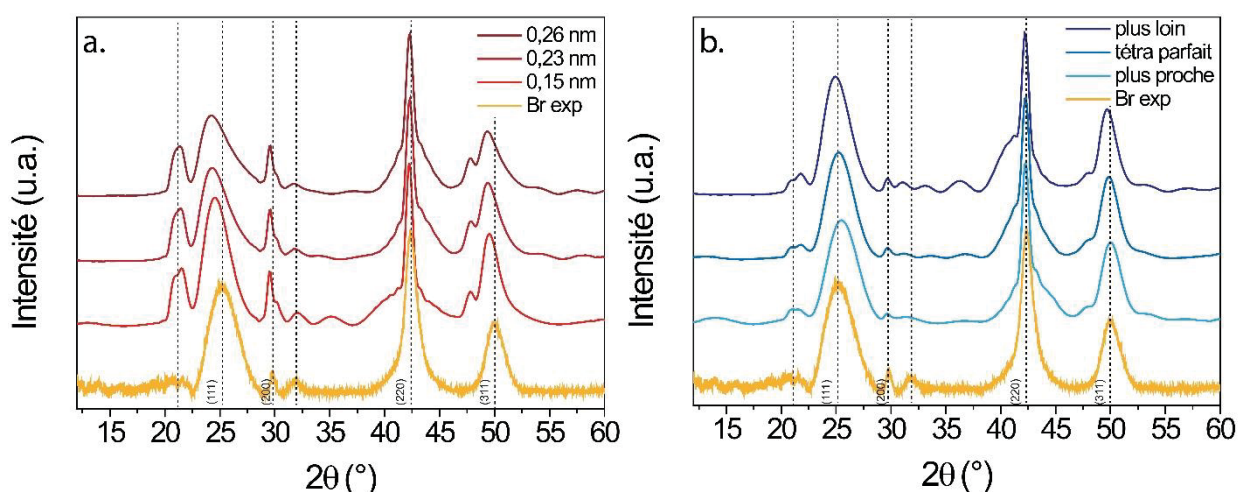


Figure 100 : Evolution du diffractogramme en fonction de la distance de l'halogénure par rapport à la surface. (a) Pour Br terminal. (b) Pour Br pontant entre deux cadmiums.

Pour le bromure pontant entre deux cadmiums (Figure 100 b.), les décalages liés au changement de position suivant l'épaisseur sont plus faibles. Un rapprochement (resp. éloignement) du bromure conduit à un élargissement (affinement) du pic à 32 ° qui se décale légèrement vers les grands (bas) angles. Un léger décalage est également observé sur les pics (111) et (311) qui se décalent progressivement vers les bas angles lorsque le bromure s'éloigne de la surface.

Ce qui émerge de cette étude est que le bromure est probablement pontant entre deux cadmiums mais qu'un certain écart à la position parfaite est possible. **Le bromure agit donc comme un ligand de type X-L** et le cadmium conserve son environnement tétraédrique.

Nous avons calculé les diffractogrammes pour les différentes chimies de surface en considérant l'halogénure comme pontant (Figure 101 a.). Deux éléments principaux peuvent être constatés : (i) Sur tous les diffractogrammes, même celui avec des carboxylates en surface des nanoplaquettes, on retrouve des pics à 21 ° et entre les pics (200) et (220) qui ne sont pas observés dans le cas de CdSe massif. De nouveaux pics apparaissent donc en lien avec la morphologie des nanoplaquettes comme ce qui avait déjà été observé par le groupe de Peng en 2015 [165]. L'apparition de ces nouveaux pics avait alors été attribuée à la périodicité limitée dans l'épaisseur. Ils avaient par ailleurs émis l'hypothèse qu'il serait plus rigoureux de considérer une maille quadratique prenant toute l'épaisseur de la nanoplaquette. (ii) On peut aussi constater ici que la nature de l'halogénure n'a qu'une faible influence sur l'intensité des pics de diffraction lorsqu'on compare les diffractogrammes entre eux (Figure 101 a.). Le changement de motif ne permet donc pas d'expliquer la modification d'intensité des pics dans le cas d'une surface avec des iodures où le pic (200) est très intense comparé au pic (111). On peut faire l'hypothèse que les nanoplaquettes s'orientent préférentiellement dans certaines directions en lien à leur déroulement complet observé sur les images MET. Ce déroulement favorise leur empilement, elles vont donc probablement s'empiler horizontalement ou verticalement sur le substrat de silicium utilisé pour la mesure de DRX. Les plans perpendiculaires ou parallèles à l'épaisseur de la nanoplaquette vont donc diffracter plus que les autres.

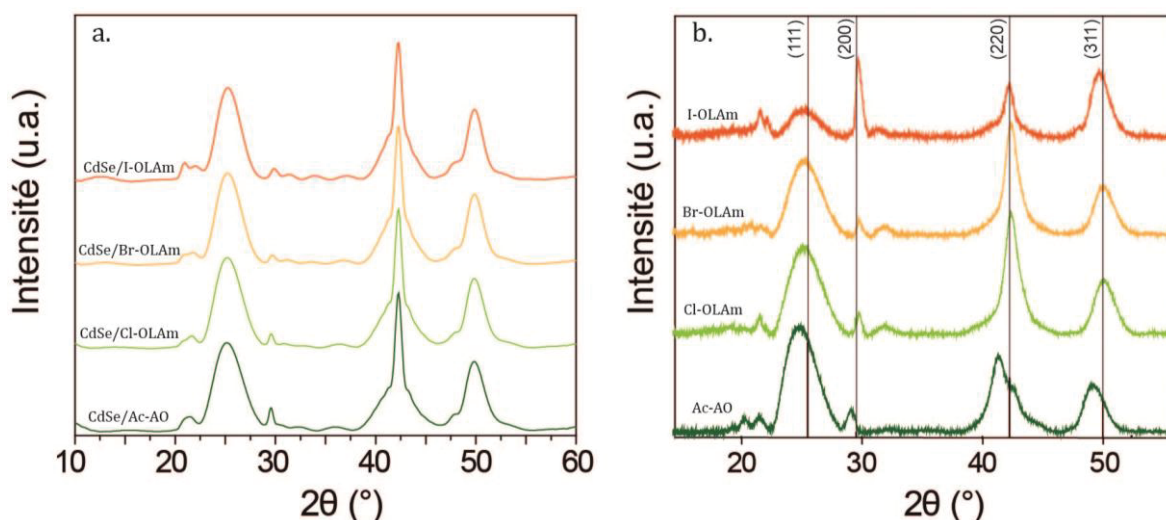


Figure 101 : (a) Diffractogrammes calculés avec les différentes chimies de surfaces en supposant l'halogénure pontant. (b) Diffractogrammes expérimentaux.

IV.4.3. Bilan

Le calcul des diffractogrammes simulant différentes positions du bromure en surface ont permis de déduire que la position de l'halogénure en surface était probablement proche de celle donnant au cadmium un environnement tétraédrique. Les halogénures sont donc pontant entre deux cadmiums et se lient comme des **ligands de type X-L**. Finalement, nous avons observé que les nanoplaquettes passivées par des iodures qui sont totalement déroulées sur les images MET s'orientent préférentiellement dans certaines directions.

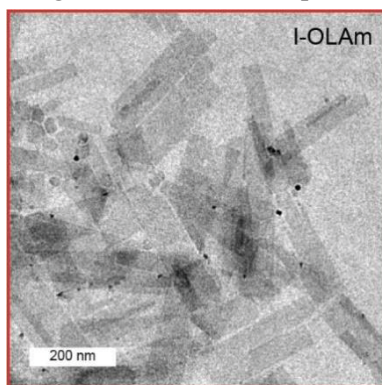


Figure 102 : Image MET de nanoplaquettes I-OLAm totalement déroulées.

IV.5. Origine du décalage en absorption

Les parties précédentes se sont focalisées sur l'origine de l'augmentation du rendement quantique ainsi que sur une caractérisation détaillée de la chimie de surface. Il reste néanmoins à déterminer l'origine du décalage observé en absorption.

Dans notre cas, aucun plan de cadmium n'est ajouté comme observé par EDX. L'épaisseur de la nanoplaquette et donc l'énergie de bande interdite peuvent être modifiées par la modification des contraintes de surface observée précédemment. Une délocalisation partielle de la fonction d'onde sur le plan d'halogénure pourrait également être à l'origine d'un décalage de l'absorption. Il s'agit donc dans cette partie de quantifier l'impact de la modification des contraintes de surface sur l'absorption et ainsi déterminer l'origine du décalage observé.

IV.5.1. Echange de ligands sur différentes épaisseurs de NPLs

Dans un premier temps, l'échange au Br-OLAm a été réalisé sur différentes épaisseurs de nanoplaquettes pour quantifier l'évolution du décalage de l'absorption en fonction de l'épaisseur de la nanoplaquette.

L'échange de ligands conduit à un décalage de l'absorption pour toutes les épaisseurs de nanoplaquettes (Figure 103). L'amplitude du décalage diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des nanoplaquettes. En ce qui concerne le rendement quantique, on observe une augmentation pour toutes les épaisseurs comme

illustré par les photographies de nanoplaquettes de 5 et 6 MCs avant et après échange de ligands (Figure 103 b. et c.).

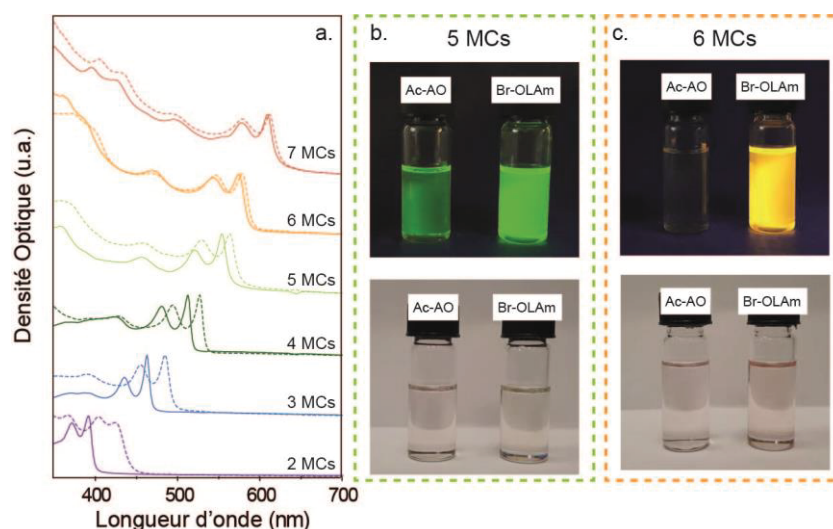


Figure 103 : (a) Spectres d'absorption normés par rapport au premier pic excitonique de nanoplaquettes avant et après échange de surface. Trait plein avant échange. Pointillés après échange. Photographies sous lampe UV (haut) et sous lumière blanche (bas) de nanoplaquettes de 5 MCs (b) et de 6 MCs (c) illustrant l'augmentation du rendement quantique.

Les positions des pics en énergie en fonction de l'inverse du nombre de plan sont représentées sur la Figure 104 et mettent en évidence la décroissance de la différence d'énergie de bande interdite entre les deux chimies de surface avec l'augmentation de l'épaisseur de la nanoplaquette. Dans les deux cas, on observe une évolution linéaire de l'énergie du premier exciton (i.e. de l'énergie de bande interdite) avec l'inverse du nombre de plan. Cette tendance a déjà été montrée dans le chapitre précédent et est le résultat du confinement diélectrique qui vient s'ajouter au confinement quantique dans le cas des nanoplaquettes [166].

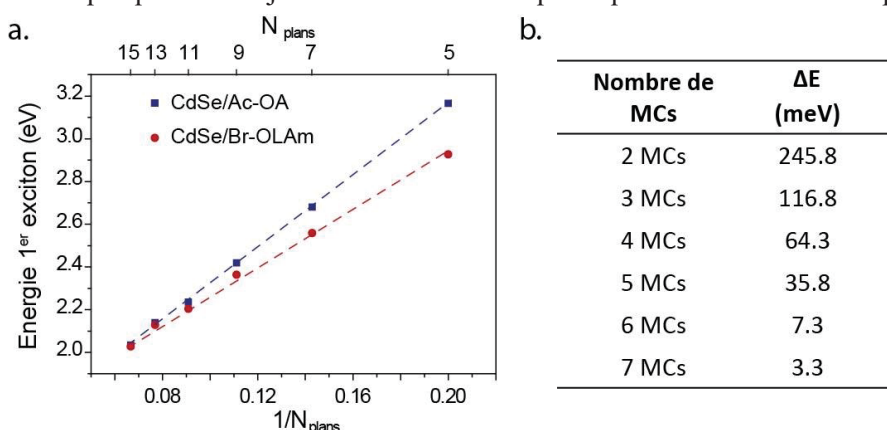


Figure 104 : Evolution de l'énergie du premier pic excitonique en fonction de l'inverse du nombre de plans pour une chimie de surface de type Ac-AO et Br-OLAm.

IV.5.2. Variation d'épaisseur lié aux contraintes

Sur les nanoplaquettes de 4 MCs, la présence de carboxylates à la surface de la nanoplaquette induisait une extension latérale avec un paramètre de maille de 6.17 Å au lieu de 6.05 Å dans les directions

perpendiculaires à l'épaisseur de la nanoplaquette. Cette extension dans les dimensions latérales induit une contraction de l'épaisseur qui modifie par conséquent le confinement (i.e. l'épaisseur de la nanoplaquette).

Afin de quantifier l'importance de cette variation d'épaisseur, des diffractogrammes ont été réalisés sur les différentes épaisseurs de nanoplaquettes ayant des carboxylates en surface. Celles avec des bromures en surface sont considérées comme non contraintes. La Figure 105 a. présente les diffractogrammes obtenus pour les différentes épaisseurs de nanoplaquettes. Pour toutes les épaisseurs de nanoplaquettes, un décalage par rapport à la position idéale est observé (traits continus noirs). Ce décalage diminue progressivement avec l'épaisseur. Il y a donc une diminution de la déformation liée aux contraintes de surface avec l'augmentation de l'épaisseur des nanoplaquettes. Ce résultat est en accord avec la diminution de la largeur à mi-hauteur de l'émission liée à l'argent observée dans le chapitre 3 : plus les nanoplaquettes sont épaisses, plus il est difficile de les déformer.

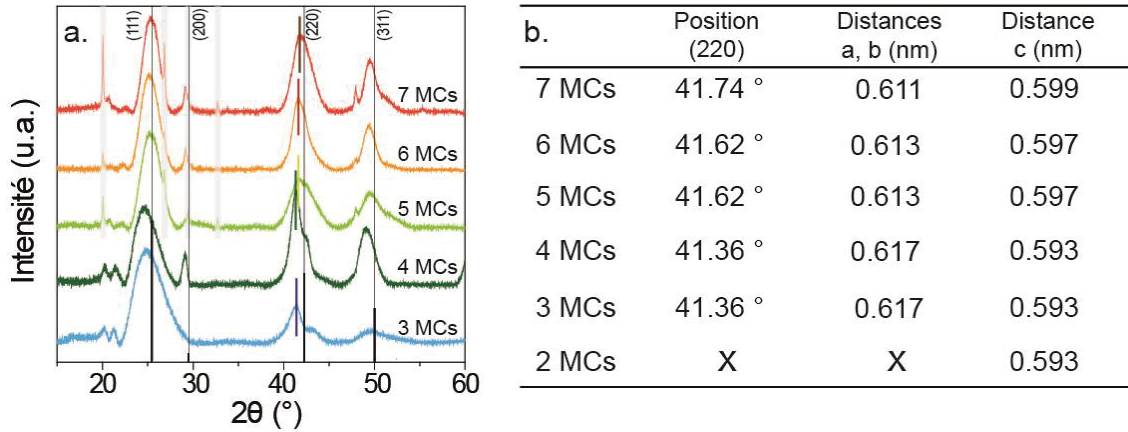


Figure 105 : (a) Diffractogrammes de nanoplaquettes Ac-AO de différentes épaisseurs. (b) Tableau présentant les différentes paramètres de maille en fonction de l'épaisseur à partir de la position du pic fin (220).

La position du pic (220) a été étudiée afin de quantifier la variation d'épaisseur induite par les contraintes. Le plus simple serait alors de mesurer la position du pic large dont la position est liée au paramètre de maille dans l'épaisseur (c). La très grande largeur à mi-hauteur du pic et le recouvrement avec l'autre pic rendent cependant cette mesure difficile étant donné que la maille n'est pas cubique (plusieurs contributions). Ainsi, nous avons étudié la position du maximum du pic fin qui permet une estimation du paramètre de maille dans les dimensions latérales (a et b).

Le paramètre de maille dans l'épaisseur (c) est alors approximé en utilisant l'équation suivante qui considère que les deux composantes de traction dans les dimensions latérales vont induire une contraction de l'épaisseur :

$$c = a_0(1 - \nu\varepsilon)(1 - \nu\varepsilon)$$

Où a, b et c sont les paramètres de maille dans les différentes directions, a_0 est le paramètre de maille de CdSe massif (6.05 Å), ν est le coefficient de poisson (0.34 [167]) et $\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0}$ la déformation liée aux contraintes de surface.

L'impact de cette correction, sur la courbe représentant l'énergie du premier exciton en fonction de l'inverse de l'épaisseur, est représenté sur la Figure 106. Cette variation d'épaisseur liée aux déformations permet de se rapprocher de la courbe avec une surface de type Br-OLAm. La suppression de la déformation tétragonale, liée aux contraintes permet donc d'expliquer partiellement le décalage observé en absorption. L'écart entre les deux courbes reste conséquent.

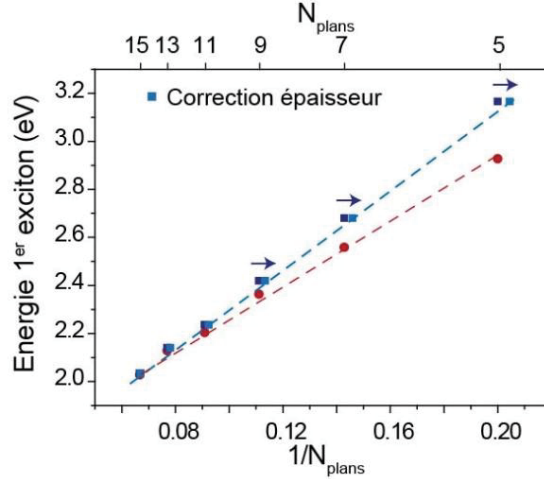


Figure 106 : Evolution de l'énergie du premier pic excitonique en fonction de l'inverse du nombre de plans pour une chimie de surface de type Ac-AO et Br-OLAm en tenant compte de la variation d'épaisseur liée aux déformations induites par les contraintes de surface.

IV.5.3. Influence sur le gap

Les contraintes elles-mêmes ont également une influence sur l'énergie de bande interdite qui doit être considérée afin de déterminer complètement l'influence des contraintes sur le décalage de l'absorption.

Cette influence est estimée avec le coefficient α qui traduit la variation d'énergie de bande interdite ($\Delta E_{\text{contrainte}}$) induite par une variation de contrainte ($\Delta\sigma$) [168] :

$$\alpha = \frac{\Delta E_{\text{contrainte}}}{\Delta\sigma}$$

Et en utilisant la loi de Hooke où $\Delta\sigma = \Delta\epsilon Y$ avec $\Delta\epsilon$ la déformation et Y le module d'Young, on a alors [26]:

$$\Delta E_{\text{contrainte}} = \alpha(\Delta\epsilon)Y$$

Avec $\alpha = 43.1 \text{ meV/GPa}$ [169] et $Y = 49.8 \text{ GPa}$ pour CdSe [26].

La contribution de la variation de contrainte sur l'énergie de bande interdite a été reportée en vert sur la Figure 107. La prise en compte de cette variation liée aux contraintes permet également d'expliquer une partie de la diminution d'énergie de bande interdite observée avec le changement de surface.

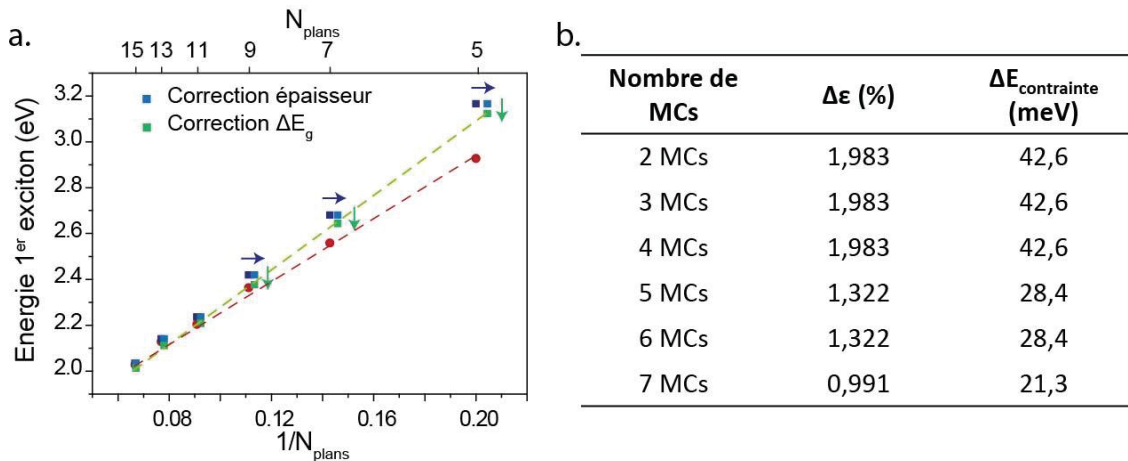


Figure 107 : (a) Evolution de l'énergie du premier pic excitonique en fonction de l'inverse du nombre de plans pour une chimie de surface de type Ac-AO et Br-OLAm en tenant compte de la variation d'épaisseur liée aux déformations et à la variation d'énergie interdite induite par les contraintes de surface. (b) Tableau donnant les valeurs de $\Delta E_{\text{contrainte}}$ en fonction de l'épaisseur.

IV.5.4. Impact d'une délocalisation sur les ligands

Les deux analyses précédentes ont permis de montrer que les contraintes de surface et les déformations suivant l'épaisseur expliquent une partie du décalage de l'absorption observé lorsque Br-OLAm est en surface des nanoplaquettes. Cependant, cette influence représente moins de 50% du décalage observé. L'une des possibilités pouvant expliquer le reste du décalage est que la fonction d'onde se délocalise partiellement sur les ligands. Cela serait donc équivalent à augmenter artificiellement l'épaisseur de la nanoplaquette. Comme représenté sur la Figure 108, l'ajout de 0.4 plans d'équivalent CdSe (2×0.2) permettrait d'expliquer le reste du décalage en absorption et serait donc en accord avec une délocalisation partielle de la fonction d'onde sur les ligands.

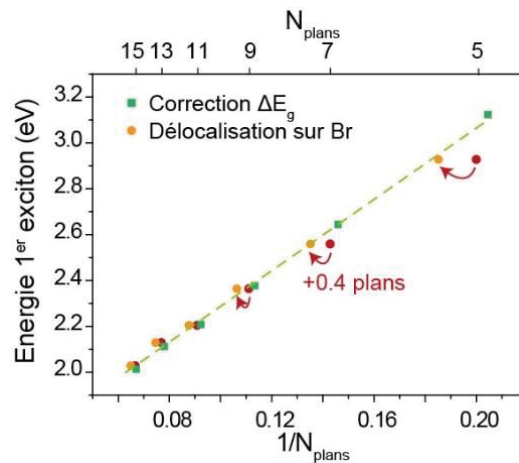


Figure 108 : Evolution de l'énergie du premier pic excitonique en fonction de l'inverse du nombre de plans pour une chimie de surface de type Ac-AO corrigé des contraintes et Br-OLAm en considérant une délocalisation de la fonction d'onde partielle sur les halogénures.

Notons que ce décalage pourrait aussi venir d'une variation de l'énergie de liaison de l'exciton ou de l'environnement diélectrique de la nanoplaquette.

IV.5.5. Bilan

Cette partie a permis de montrer qu'une partie du décalage en absorption observé au cours du changement de ligands était lié à une diminution des contraintes induites initialement par les carboxylates à la surface des nanoplaquettes. Les contraintes ne suffisent cependant pas à expliquer la totalité du décalage. Le reste du décalage pourrait être lié à une délocalisation partielle de la fonction d'onde sur les ligands.

IV.6. Conclusion

Ce chapitre a mis en lumière l'utilisation de ligands X-OLAm sur les nanoplaquettes de CdSe afin d'induire un **décalage de l'absorption** vers le rouge et donc d'augmenter la gamme spectrale accessible aux nanoplaquettes tout en gardant leur finesse spectrale. Dans le cas du bromure, une **augmentation du rendement quantique jusqu'à 75 %** a été obtenue grâce à une meilleure passivation de surface. L'échange de ligands est donc une nouvelle méthode permettant de contrôler de la longueur d'onde d'émission tout en améliorant le rendement quantique.

J'ai montré que l'échange est un échange majoritairement de type X avec le remplacement des carboxylates par des halogénures qui conduit au recouvrement des nanoplaquettes par une couche d'halogénure. L'oleylamine quant à elle vient co-stabiliser la surface de ces nanoplaquettes par une liaison de type hydrogène. Les amines permettent donc la stabilité colloïdale des nanoplaquettes en solution. Il a également été montré que les amines ont un rôle dans l'échange des carboxylates en favorisant la formation d'une couche unique d'halogénure à la surface des nanoplaquettes.

Afin de déterminer complètement la surface, des diffractogrammes ont été calculés afin de simuler les différentes positions possibles de l'halogénure. Cette étude tend à montrer que l'halogénure est pontant entre deux cadmiums dans une position proche de celle prévue pour une couche de sélénium supplémentaire. Les halogénures sont donc des **ligands de type X-L** qui apportent un électron et qui se lient grâce un doublet non-liant à un second cadmium.

Ici, les halogénures permettent non seulement de contrôler les propriétés optiques mais aussi de contrôler l'enroulement des nanoplaquettes jusqu'à leur déroulement complet grâce à une modification des contraintes de surface. Cette modification est responsable d'une partie du décalage observé en absorption mais ne suffit pas à l'expliquer entièrement. Le reste du décalage pourrait alors être expliqué par une délocalisation partielle de la fonction d'onde sur les ligands de surface.

Conclusion

Les nanoplaquettes présentent des propriétés optiques uniques. Afin de fabriquer des nano-objets aux propriétés contrôlées en émission avec une faible largeur à mi-hauteur et une large gamme spectrale accessible, il est nécessaire de contrôler la formation de nanoparticules de bout en bout en passant du contrôle de la composition, aux hétérostructures et à la chimie de surface. Dans ce manuscrit, j'ai étudié trois approches différentes. (i) La synthèse d'hétérostructures de type cœur/couronne en faisant varier la composition de la couronne pour contrôler l'alignement de bande. (ii) Le dopage à l'argent de nanoplaquettes de CdSe et (iii) la modification de la chimie de surface en remplaçant les carboxylates de surface par des halogénures et de l'oleylamine.

La **synthèse de nanoplaquettes bicouleur** est réalisée en ajustant finement **l'alignement de bande** entre le cœur et la couronne d'hétérostructures cœur/couronne de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x. Pour des compositions riches en Te, seul un pic large est observé en émission correspondant à une recombinaison à l'interface du cœur et de la couronne avec l'électron localisé dans le cœur de CdSe et le trou dans la couronne de CdSe_{1-x}Te_x. Lorsque la quantité de Te dans la couronne est diminuée ($0.5 < x < 0.9$), un second pic lié à une recombinaison directe dans la couronne a été observé en complément du pic de recombinaison à l'interface. Finalement, pour des quantités de Te encore plus faibles ($x < 0.5$) seule la recombinaison directe dans la couronne est observée.

La présence de deux pics en émission est extrêmement difficile à obtenir pour des nanoparticules constituées de deux semiconducteurs. Nous avons montré que les **deux recombinaisons étaient présentes à l'échelle de la nanoparticule unique**. Pour toutes les compositions où la bi-émission est observée, l'écart entre les bandes de valence reste de l'ordre de 500 meV ce qui explique la localisation du trou dans la couronne. Les deux recombinaisons sont observées lorsque le **décalage entre les bandes de conduction diminue et devient de l'ordre de grandeur de l'énergie de liaison de l'exciton (250 meV)**. Ainsi, la force d'attraction des électrons vers le cœur est plus faible et devient du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison de l'exciton qui tend à lier la paire électron/trou, le trou se trouvant dans la couronne. Ceci conduit à un transfert plus lent de l'électron vers le cœur et à un équilibre entre les deux recombinaisons.

Le **dopage à l'argent des nanoplaquettes de CdSe** est réalisé par échange cationique partiel et permet également l'observation de **deux pics en émission**. Un pic fin correspondant à une recombinaison de bord de bande et un pic plus large centré à 660 nm correspondant à une recombinaison entre un électron dans la bande de valence avec un trou piégé sur un niveau lié à l'argent dans la bande interdite. Dans le chapitre I, deux émissions étaient également observées mais les deux pics étaient proches en énergie ce qui limitait la gamme spectrale accessible. Pour les nanoplaquettes dopées à l'argent, les deux pics sont plus éloignés en énergie et leur intensité relative peut être modulée avec la quantité d'argent incorporée. Ainsi, la **couleur d'émission peut être décalée progressivement du vert au jaune, orange puis rouge**. Nous avons montré dans un second temps, grâce à une collaboration avec Christophe Delerue de l'IEMN à Lille, que la **position**

du niveau d'argent n'est pas affectée par le confinement et est positionné 340 meV au-dessus de la bande de valence de CdSe massif. Finalement, le dopage réalisé est hétérovalent et une modification de la position du niveau de Fermi pourrait être attendue. Des mesures de FET et d'XPS ont montré que l'incorporation d'argent n'avait qu'une faible influence sur la position du niveau de Fermi dont l'énergie n'est diminuée que de 400 meV. Cette faible diminution résulte probablement d'un changement de l'environnement électrostatique de la nanoplaquette et non de l'injection de porteurs par le dopant.

Finalement, le remplacement des carboxylates de surface par **un plan unique d'halogénures co-stabilisés par de l'oleylamine** de part et d'autre de la nanoplaquette permet un **décalage de l'absorption et de l'émission** vers de plus grandes longueurs d'onde. Dans le cas du bromure, l'échange conduit également à une augmentation du **rendement quantique jusqu'à 75 %** lié à une amélioration de la passivation de surface. Les halogénures sont des **ligands de type X-L** qui apportent un électron et qui se lient grâce un doublet non-liant à un second cadmium. Ils sont équivalents, en termes de positions, à un plan supplémentaire de sélénium sur les faces inférieures et supérieures de la nanoplaquette. L'amine se fixe à la surface des nanoplaquettes grâce à une liaison hydrogène avec les halogénures et permet la stabilité colloïdale de la solution. Elle permet également la formation d'un plan unique d'halogénure à la surface.

Ce changement de surface induit également **une diminution des contraintes de surface** qui peut être observée en MET par un déroulement des nanoplaquettes et en DRX par un décalage des pics. La diminution des contraintes explique partiellement le décalage énergétique observé en absorption. Le reste du décalage pourrait s'expliquer par une délocalisation partielle de la fonction d'onde sur le plan d'halogénure.

Perspectives

Les résultats présentés dans ce manuscrit ouvrent de nouvelles perspectives.

Concernant le **Chapitre II**, l'énergie de bande interdite est connue grâce au spectre d'absorption. Il est cependant plus difficile de déterminer l'alignement de bande. Dans notre cas, il a été approximé en supposant que l'énergie de la recombinaison à l'interface correspondait à la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction du CdSe et le haut de la bande de valence de la couronne. Il serait intéressant de pouvoir synthétiser des nanoplaquettes de 4 MCs de $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ afin de pouvoir vérifier l'alignement de bande par photoémission et par la même occasion obtenir un alignement pour les compositions ne présentant pas de recombinaison à l'interface. Cette étude permettrait alors de confirmer le lien entre la diminution de la différence d'énergie entre les bandes de conduction et l'observation de la recombinaison directe dans la couronne.

La recombinaison à l'interface reste encore mal comprise, pour cela une collaboration est en cours avec l'équipe de Maria Chamarro à l'INSP à Jussieu et avec l'équipe d'Akshay Rao à Cambridge. Ces deux équipes réalisent actuellement des expériences de spectroscopie sous champ magnétique et des mesures sur particules uniques afin de mieux comprendre l'origine de cette émission.

Finalement, l'émission bi-couleur observée pour certaines compositions est intéressante et met en évidence la compétition entre différentes forces d'attraction. Cependant l'intérêt reste limité d'un point de vue applicatif car les deux pics ont un fort recouvrement et on perd la finesse spectrale des nanoplaquettes. Il serait donc intéressant de designer des nanoplaquettes cœur/couronne/couronne avec un matériau barrière pour l'un des porteurs entre le cœur et la couronne permettant une séparation entre les deux pics d'émission. De telles hétérostructures existent pour les quantum dots [85], [170]–[172]. L'intérêt des nanoplaquettes serait de pouvoir avoir une émission verte avec un cœur de CdSe et une autre plus rouge avec une couronne extérieure de composition différente tout en gardant une épaisseur constante et donc une largeur à mi-hauteur constante. Dans ce cas, l'intensité relative des deux pics pourrait être modulée en jouant sur l'aire du cœur et de la couronne extérieure.

Pour le **Chapitre III**, il serait intéressant d'avoir une meilleure compréhension de la bi-émission observée et vérifier si elle résulte bien d'inhomogénéités de composition. Une étude plus poussée de l'émission des nanoplaquettes et des différentes dynamiques (temps de vie d'émission, absorption transitoire) ainsi que des mesures d'émission sur particules unique pourraient aider la compréhension. De plus, il serait intéressant de cartographier l'argent dans la nanoplaquette afin d'avoir une idée plus précise de sa répartition.

Il a par ailleurs été montré que le dopage à l'argent affectait peu la position du niveau de Fermi et donc n'apportait pas de porteur supplémentaire. Il pourrait être intéressant de voir si la même chose serait observée dans le cas d'un dopage avec un cation trivalent tel que In^{3+} . Ceci conforterait l'hypothèse selon

laquelle le dopage électronique par dopage hétérovalent serait limité à cause d'une neutralisation de la charge excédentaire par les ligands de surface. L'incorporation de ce type de dopant pourrait se faire par C-ALD avec un protocole similaire à celui de l'équipe de Demir pour l'incorporation de manganèse [58].

Enfin, concernant le **Chapitre IV**, il a été montré que le même échange de ligands pouvait également être réalisé sur des CdTe et aboutissait à un décalage de l'absorption similaire à celui observé pour les CdSe. Il pourrait donc être intéressant d'appliquer le même échange à différentes nanoplaquettes et notamment à des nanoplaquettes de HgSe ou HgTe. Ces deux types de nanoplaquettes sont des candidats prometteurs pour la photodétection dans l'infrarouge grâce à la faible largeur à mi-hauteur de leur absorption comparé à des nanoparticules sphériques dans la même gamme de longueur d'onde (900nm) [131], [173]. Cependant, seules des nanoplaquettes de 3 MCs peuvent être obtenues à l'heure actuelle ce qui limite les applications dans le proche infrarouge. L'échange de ligands pourrait donc permettre de décaler l'absorption vers de plus grandes longueurs d'onde.

Les nanoplaquettes avec des bromures en surface sont de bons candidats pour l'émission du vert. Des développements restent cependant à réaliser afin de pouvoir réaliser un dépôt avec les nanoplaquettes sans perdre l'émission.

Le chlorure de cadmium a été utilisé récemment pour former des nanoplaquettes plus épaisses [40], [139], des résultats en ce sens ont également été obtenus au laboratoire. En particulier, on observe un réarrangement intra-particulaire. L'échange de ligands développé au cours de la thèse pourrait être utilisé comme première étape avant la croissance dans l'épaisseur de nanoplaquettes pour gagner davantage d'informations concernant le mécanisme mis en jeu lors de cette réaction. Une meilleure compréhension de cette réaction de croissance permettrait d'appliquer un protocole similaire à différentes compositions de nanoplaquettes. Des tests ont déjà été réalisés au cours de la thèse et montrent des comportements similaires pour la croissance dans l'épaisseur de nanoplaquettes de CdTe. Le contrôle de la réaction reste cependant moins bon à l'heure actuelle.

Enfin, en réalisant l'échange de ligands avec différents halogénures de cadmium, nous avons constaté que d'autres cations pouvaient se fixer en surface des nanoplaquettes. L'échange de surface pourrait alors être un outil pour doper les nanoplaquettes.

Publications et communications

• Publications

En 1^{er} auteur :

- Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning, **Marion Dufour**, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, Sandrine Ithurria. The Journal of Physical Chemistry C 121:24816-24823 (2017).
- Doping as a Strategy to Tune Color of 2D Colloidal Nanoplatelets, **Marion Dufour**, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Mathieu G. Silly, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, Christophe Delerue, Sandrine Ithurria. ACS Applied Materials & Interfaces, 11 (10), pp 10128–10134, 2019
- Halide Ligands to Release Strain in Cadmium Chalcogenide Nanoplatelets and Achieve High Brightness, **Marion Dufour**, Junling Qu, Charlie Greboval, Christophe Méthivier, Emmanuel Lhuillier, Sandrine Ithurria. ACS Nano ACS Nano, 13, 55326-5334., 2019

Autres publications :

- Exciton–Phonon Interactions Govern Charge-Transfer-State Dynamics in CdSe/CdTe Two-Dimensional Colloidal Heterostructures, Raj Pandya, Richard Y. S. Chen, Alexandre Cheminal, **Marion Dufour**, Johannes M. Richter, Tudor H. Thomas, Shahab Ahmed, Aditya Sadhanala, Edward P. Booker, Giorgio Divitini, Felix Deschler, Neil C. Greenham, Sandrine Ithurria, Akshay Rao. Journal of the American Chemical Society 140 (43), pp 14097–14111 (2018).
- Impact of dimensionality and confinement on the electronic properties of mercury chalcogenide nanocrystals, Charlie Gréboval, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, **Marion Dufour**, Nicolas Goubet, Nicolas Moghaddam, Junling Qu, Audrey Chu, Julien Ramade, Hervé Aubin, Hervé Cruguel, Mathieu Silly, Emmanuel Lhuillier and Sandrine Ithurria. Nanoscale, 2019,11, 3905-3915
- Coupled HgSe Colloidal Quantum Wells through a Tunable Barrier: A Strategy To Uncouple Optical and Transport Band Gap, Eva Izquierdo, **Marion Dufour**, Audrey Chu, Clément Livache, Bertille Martinez, Dylan Amelot, Gilles Patriarche, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Sandrine Ithurria. Chemistry of Materials 2018, 30, 12, 4065-4072
- Charge Dynamics and Optoelectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells, Clément Livache, Eva Izquierdo, Bertille Martinez, **Marion Dufour**, Debora Pierucci, Sean Keuleyan, Hervé Cruguel, Loic Becerra, Jean Louis Fave, Hervé Aubin, Abdelkarim Ouerghi, Emmanuelle Lacaze, Mathieu G. Silly, Benoit Dubertret, Sandrine Ithurria, Emmanuel Lhuillier. Nano Letters 2017, 17, 7, 4067-4074
- Electronic structure of CdSe-ZnS 2D nanoplatelets, Hervé Cruguel, Clément Livache, Bertille Martinez, Silvia Pedetti, Debora Pierucci, Eva Izquierdo, **Marion Dufour**, Sandrine Ithurria, Hervé

Aubin, Abdelkarim Ouerghi, Emmanuelle Lacaze, Mathieu G. Silly, Benoit Dubertret, and Emmanuel Lhuillier. Appl. Phys. Lett. 110, 152103 (2017)

Fine structure and spin dynamics of linearly polarized charge transfer excitons in two-dimensional CdSe/CdTe colloidal hétérostructures, Raj Pandya, Violette Steinmetz, Yuttapoom Puttisong, **Marion Dufour**, Weimin M. Chen, Richard Y.S. Chen, Thierry Barisien, Ashish Sharma, Girish Lakhwani, Anatolie A. Mitiglu, Peter C.M. Christianen, Laurent Legrand, Frédéric Bernardot, Christophe Testelin, Alex W. Chin, Sandrine Ithurria, Maria Chamarro, Akshay Rao. ACS Nano, 2019, 13, 9, 10140-10153

- Strong coupling of nanoplatelets and surface plasmons, Ilan Shlesinger, Hector Monin, Julien Moreau, Jean-Paul Hugonin, **Marion Dufour**, Sandrine Ithurria, Benjamin Vest, and Jean-Jacques Greffet. Soumis à ACS photonics

- **Communications orales**

- “Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning”, **Marion Dufour**, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, Sandrine Ithurria. NanoGe Fall meeting 2018, Sol2D, Torremolinos, Espagne.
- “Doping as a Strategy to Tune Color of 2D Colloidal Nanoplatelets”, **Marion Dufour**, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Mathieu G. Silly, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, Christophe Delerue, Sandrine Ithurria. MRS Spring meeting 2019, Phoenix, Etats-Unis.
- “Doping as a Strategy to Tune Color of 2D Colloidal Nanoplatelets”, **Marion Dufour**, Eva Izquierdo, Clément Livache, Bertille Martinez, Mathieu G. Silly, Thomas Pons, Emmanuel Lhuillier, Christophe Delerue, Sandrine Ithurria. Workshop 2019, Colloidal Nanocrystals, Paris.

- **Posters**

- “Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning”, **Marion Dufour**, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, Sandrine Ithurria. GRC Colloidal semiconductor nanocrystals, 2018, Bryant university, Smithfield, Etats-Unis.
- “Engineering Bicolor Emission in 2D Core/Crown CdSe/CdSe_{1-x}Te_x Nanoplatelet Heterostructures Using Band-Offset Tuning”, **Marion Dufour**, Violette Steinmetz, Eva Izquierdo, Thomas Pons, Nicolas Lequeux, Emmanuel Lhuillier, Laurent Legrand, Maria Chamarro, Thierry Barisien, Sandrine Ithurria. Workshop sur les nanocristaux colloïdaux, Paris.
- “Nanoplatelet heterostructures”, **Marion Dufour**, Eva Izquierdo, Gilles Patriarche, Sandrine Ithurria. Ecole d’été 2017, Exciting nanostructures, Bad Honnef, Allemagne.

Annexe 1 : Synthèse des précurseurs

Liste des précurseurs commerciaux :

Acétate de cadmium dihydrate (Sigma-Aldrich, 98%), oxyde de cadmium (Strem, 99.99%), acide myristique (Aldrich, >99%), acide oléique (Aldrich 90%), trioctylphosphine (Aldrich, 97%), sélénium (Strem Chemicals 99.99%), tellure (Aldrich, 30 mesh, 99.997%), behenate d'argent (Alfa, 94%), acide propionique (Aldrich, 99%), oleylamine (Acros, 80–90%), tributylphosphine (TBP) (Cytec, Solvay), 1,2-ethanedithiol (Fluka, 98.0%), perchlorate de lithium LiClO_4 (Aldrich, 98%), polyethylene glycol (PEG6k; $M_w = 6 \text{ kg mol}^{-1}$, Fluka), soufre (Sigma, 99.99%), tétrahydruoborate de sodium (NaBH_4 ; Sigma, 99%), butanol (VWR, $\leq 99.5\%$), bromure de cadmium tetrahydrate (Aldrich, 98%), chlorure de cadmium (Aldrich, billes, 99.999%), iodure de cadmium (Aldrich, 99%), bromure de potassium (KBr, Sigma-Aldrich, 99%), bromure de manganèse tetrahydrate ($\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Aldrich, 98%), bromure de nickel monohydrate ($\text{NiBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Aldrich, 98%), bromure de zinc dihydrate ($\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Aldrich, 99%), bromure d'ammonium (NH_4Br , Sigma-Aldrich, 99%).

Liste des solvants :

Hexane (Carlo Erba, 95%), éthanol (Carlo Erba, 99.9%), méthanol (Carlo Erba, 99.9%), octadécène (Aldrich, 90%), octane (SDS, 99%), *N*-methylformamide (NMF; Carlo Erba, 99%), acétone (VWR, 99%), toluène (VWR, 99.5%).

$\text{Cd}(\text{Myr})_2$:

Dans un ballon de 50 ml, 2.56 g d'oxyde de cadmium (20 mmol) et 11 g d'acide myristique (50 mmol) sont mélangés et dégazés à 80 °C pendant 30 min. Sous argon, la solution est alors chauffée à 200°C pendant environ 40 min jusqu'à ce qu'elle devienne incolore. Le mélange est alors refroidi. A 60 °C, 30mL de méthanol sont ajoutés pour solubiliser l'excès d'acide myristique. Le myristate de cadmium formé est lavé 5 fois par ajout de méthanol, agitation et centrifugation puis est séché une nuit sous vide à 70 °C.

Propionate de cadmium ($\text{Cd}(\text{prop})_2$) :

Dans un ballon de 100 mL, 5.18 mg d'oxyde de cadmium (CdO , 40.3 mmol) et 50 mL d'acide propionique sont mélangés. Sous argon, la température est montée à 70 °C. Après une heure, le mélange est placé sous vide jusqu'à ce que le volume initial soit diminué de moitié. Cette étape a pour objectif de retirer une partie de l'eau formée et une partie de l'acide propionique en excès. La solution est alors refroidie. Le précipité formé est lavé 4 fois par précipitation après ajout d'acétone pour éliminer l'excès d'acide propionique. La poudre obtenue est finalement séchée sous vide pendant une nuit.

TOPSe 1 M :

Dans la boîte à gants, 20 mL de trioctylphosphine et 1.58 g de sélénium (20 mmol) sont mélangés et agités toute une nuit jusqu'à la dissolution totale du sélénium. Une fois préparée, cette solution est conservée en boîte à gants pour éviter l'oxydation de la phosphine.

TOPTe 1 M :

Dans un ballon de 50 mL, 2.54 g de tellure (20 mmol) et 20 mL de trioctylphosphine sont mélangés et dégazés pendant 30 min à température ambiante. Sous argon, la température est fixée à 270 °C. La solution est maintenue à cette température jusqu'à dissolution totale du tellure. La solution devrait alors être orange. Le mélange est refroidi et la solution jaune obtenue est stockée en boîte à gants.

Solution de Se²⁻ :

Dans la boîte à gants, 40 mg de NaBH₄ (1 mmol) sont dissous dans un mélange de 500 µL de NMF et 500 µL d'éthanol. 24 mg de sélénium en poudre (0.3 mmol) sont ajoutés à cette solution. Le NaBH₄ réduit le sélénium en ions Se²⁻ en formant du H₂. La réduction est complète 10 minutes après le mélange et conduit à la formation d'une solution transparente.

Oléate d'Argent (1 mM)

5 mg de béhénate d'argent (AgC₂₂H₄₃O₂, 0.01 mmol) et 1 mL (3.2 mmol) d'acide oléique sont mélangés et chauffés à 100 °C avec un pistolet chauffant jusqu'à dissolution du béhénate d'argent. 10 mL d'octadécène sont alors ajoutés pour obtenir une concentration finale de 1 mM.

SODE 0.1 M

Dans un premier temps, 100 µL d'ODE sont dégazés à température ambiante pendant 30 minutes dans un ballon, tricol de 250 mL ($P < 3.0 \times 10^{-1}$ mbar). Sous argon, 480 mg de soufre (15 mmol) sont ajoutés et le mélange est chauffé à 140 °C jusqu'à ce que la solution devienne légèrement jaune et transparente. Le mélange est alors refroidi à température ambiante et la solution est conservée en l'état dans une bouteille de 250 mL

Annexe 2 : Protocoles de synthèse

Synthèses de CdSe

CdSe 2 MCs :

Dans un ballon tricol de 25 mL, 12 mg de Se (0.15 mmol), 170 mg de Cd(Myristate)₂ (0.3 mmol) et 14 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 20 min. Sous argon, la solution est portée à 150 °C. A 110 °C, 65 µL d'acide propionique (0.9 mmol) dans 1 mL d'ODE sont ajoutés. Une fois à 150 °C, la température est maintenue pendant 15 min puis 1 mL d'acide oléique est ajouté et la solution est rapidement refroidie. Les nanoplaquettes sont précipitées une fois par centrifugation (6000 rpm 5 min) après ajout de 15 mL d'hexane et 15 mL d'éthanol. Elles sont finalement resuspendues dans 5 mL d'hexane.

CdSe 3 MCs :

Dans un ballon de 50 mL, 240 mg de Cd(Ac)₂ (0.9 mmol) sont ajoutés dans 10 mL d'ODE. Le mélange est dégazé à 70 °C pendant 30 min. Sous flux d'argon, la température est alors montée à 190 °C. Une fois cette température atteinte, un mélange composé de 200 µL d'acide oléique, 400 µL de TOPSe 1M et 3.75 mL d'ODE est ajouté goutte à goutte à la solution avec un débit de 5 mL/h. 5 min après la fin de l'injection, 500 µL d'acide oléique sont ajoutés et la solution est rapidement refroidie. Les nanoplaquettes formées sont alors précipitées par centrifugation (6000 rpm 5 min) après ajout de 15 mL d'hexane et 15 mL d'éthanol. Elles sont finalement resuspendues dans 20 mL d'hexane.

CdSe 4 MCs :

Dans un ballon tricol de 50 mL, 24 mg de Se (0.3 mmol), 340 mg de Cd(Myristate)₂ (0.6 mmol) et 25 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 20 min. Sous argon, la température est alors fixée à 240 °C. Au cours de la montée en température, vers approximativement 200 °C, quand la solution devient orange, 110 mg de Cd(Ac)₂ 2H₂O (0.4 mmol) sont alors ajoutés. La solution est ensuite laissée 10 min à 240 °C puis 500 µL d'acide oléique sont ajoutés. La solution est refroidie rapidement. Le mélange obtenu est constitué d'un mélange de particules sphériques et de plaquettes. Pour séparer les deux, 30 mL d'hexane et 20 mL d'éthanol sont ajoutés à la solution avant centrifugation à 6000 rpm pendant 5 min. Le culot constitué de nanoplaquettes uniquement est alors gardé et resuspendues dans 20 mL d'hexane.

CdSe 5 MCs :

Dans un ballon tricol de 50 mL, 170 mg de Cd(Myristate)₂ (0.3 mmol) et 14 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 20 min. Sous argon la température est alors montée à 250 °C. Une fois à 250 °C, 12 mg de Se (0.15 mmol) dispersés dans 1 mL d'ODE sont ajoutés. 45 secondes plus tard 120 mg de Cd(Ac)₂ (0.45 mmol) sont ajoutés. La solution est alors maintenue à 250 °C pendant 9 min puis 1 mL d'acide oléique est ajouté et la solution est rapidement refroidie à température ambiante. Les

nanoplaquettes formées sont alors précipitées par centrifugation (6000 rpm 5 min) après ajout de 15 mL d'hexane et 15 mL d'éthanol. Elles sont finalement resuspendues dans 10 mL d'hexane. Cette synthèse peut parfois conduire à la formation d'oxyde de cadmium qui peut être en partie supprimé par une nouvelle centrifugation des nanoplaquettes dans l'hexane où les plaquettes restent en solution et une partie de l'oxyde précipite.

CdSe 5 MCs, 6 MCs et 7 MCs :

C-ALD

Quelques millilitres d'une solution de nanoplaquettes de 3 ou 4 MCs sont précipités avec de l'éthanol et resuspendues dans 2 mL d'hexane en boîte à gants. Toujours dans la boîte à gants, 20 μ L de TBP, 20 μ L d'éthanol et 150 μ L de la solution de sélénure (Cf annexe précurseurs) sont ajoutés à la solution de nanoplaquettes. Le mélange est alors agité, le Se^{2-} se fixe à la surface des nanoplaquettes ce qui induit une précipitation des nanoplaquettes et la couleur de la solution devient plus orangée. 2 mL de NMF sont ajoutés pour resuspendre les nanoplaquettes. A ce stade, la solution doit être limpide. Si tel n'est pas le cas, du sélénure et de la TBP doivent être rajoutés. Afin de retirer l'excès de sélénure, la phase hexane est retirée puis les nanoplaquettes sont lavées une première fois avec un mélange de TBP (20 μ L), EtOH (20 μ L) et d'hexane (3 mL). Puis une seconde fois avec un mélange d'éthanol (20 μ L) et d'hexane (3 mL). Afin de faire croître le plan de cadmium, 200 μ L d'une solution de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ dans du NMF à 1 M sont ajoutés. La solution est agitée jusqu'au changement de couleur. Finalement, les nanoplaquettes sont resuspendues dans l'hexane par ajout d'oleylamine et de MeOH. Les nanoplaquettes sont alors précipités et resuspendues dans de l'hexane.

La cristallinité de ces nanoplaquettes peut être améliorée par recuit. Pour cela, les nanoplaquettes sont précipitées et resuspendues dans 6 mL d'ODE. 50 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (0.2 mmol), 70 μ L d'acide oléique et 70 μ L de TBP sont ajoutés aux nanoplaquettes. Le mélange est mis à dégazer sous vide pendant 20 minutes. Sous argon, le mélange est ensuite porté à 230°C pendant 15 min. Les nanoplaquettes sont ensuite précipitées avec un mélange hexane/éthanol et sont resuspendues dans 8 mL d'hexane.

Ce protocole permet d'ajouter un plan de CdSe de part et d'autre de la nanoplaquette et donc d'augmenter de 2 le nombre de monocouches. Il peut être renouvelé plusieurs fois afin d'augmenter progressivement l'épaisseur des nanoplaquettes.

Synthèses de CdTe

CdTe 3 MCs :

Dans un ballon tricol de 25 mL, 130 mg de propionate de cadmium (0.5 mmol) et 80 μ L d'acide oléique sont ajoutés à 10 mL d'octadécène. Le mélange est dégazé à 90 °C pendant une heure. Sous argon, la température est montée à 180°C. Une fois la température atteinte, une solution de 100 μ L de TOP Te 1M

(0.1 mmol) diluée dans 500 μL d'ODE est ajoutée d'un coup. La température est maintenue à 180 °C pendant 20 min, puis 1 mL d'acide oléique est ajouté et la solution est refroidie à température ambiante. Les nanoplaquettes sont précipitées deux fois après ajout d'hexane et d'éthanol. Les nanoplaquettes sont resuspendues dans 5 mL d'hexane et sont stockées en boîte à gants.

Synthèses de CdS [174]

CdS 2 MCs :

Dans un ballon tricol de 25 mL, 53.3 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (0.2 mmol), 63 μL d'acide oléique, 63 μL d'oleylamine et 4.5 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 min. Sous argon, 500 μL de SODE à 0.1 M sont ajoutés puis la température est montée à 170 °C. Après 5 minutes de réaction 1 mL d'acide oléique est ajouté et le mélange est refroidi. Les nanoplaquettes sont lavées une fois avec un mélange hexane/éthanol et sont resuspendues dans 5 mL d'hexane.

CdS 3 MCs :

Dans un ballon tricol de 25 mL, 53.3 mg de $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (0.2 mmol), 47.5 mg d'acide myristique et 4.5 mL d'ODE sont mélangés et dégazés à température ambiante pendant 15 min. Sous argon, 500 μL de SODE à 0.1 M sont ajoutés puis la température est montée à 180 °C. Après 20 minutes de réaction, 500 μL d'acide oléique sont ajoutés et le mélange est rapidement refroidi à température ambiante. Les nanoplaquettes sont lavées une fois avec un mélange hexane/éthanol et sont resuspendues dans 5 mL d'hexane.

Synthèses de $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ de 3 MCs [79]

120 mg de myristate de cadmium ($\text{Cd}(\text{Myr})_2$, 0.21 mmol) sont ajoutés à 12 mL d'octadécène (ODE). Ce mélange est dégazé à température ambiante pendant 30 min puis, sous argon la température est montée à 240 °C. Un mélange de 60 mg d'acétate de cadmium (0.23 mmol) et 160 mg de propionate de cadmium (0.62 mmol) est alors ajouté, suivi 1 min plus tard par un ajout goutte à goutte à 8 mL/h d'une solution contenant 150 μL de différents ratios de TOP Te 1M et TOP Se 1M, 200 μL d'acide oléique (AO, 0.63 mmol) et 2 mL d'ODE. La réaction est stoppée par refroidissement et ajout d'AO 30 minutes après le début de l'injection. Différents ratios de Se:Te ont été utilisés pour faire varier la composition de la nanoplaquette et sont en bonne adéquation avec les quantités mesurées.

Synthèses d'hétérostructures

Synthèse de CdSe/CdSe_{1-x}Te_x:

1.5 mL de nanoplaquettes de CdSe 4 MCs (densité optique de 0.6 pour 100 μL de solution dans 3 mL d'hexane dans une cuvette de 1 cm) sont précipitées par ajout d'éthanol et centrifugation à 6000 rpm pendant 5 min. Le culot est redispersé dans 2 mL d'ODE et transféré dans un ballon tri-col. 24 mg de

$\text{Cd}(\text{Ac})_2$ (0.09 mmol) et 45 μL d'AO sont alors ajoutés. Le mélange est dégazé sous vide pendant 15 minutes à température ambiante puis sous argon, la température est montée à 215 °C. Pendant ce temps, une solution contenant 3 mL d'ODE et 75 μL d'un mélange de TOP Se 1M et TOP Te 1M est préparée (concentration en anion de 0.025 M). Dès que les 215 °C sont atteints, 2 mL de la solution est ajoutée au goutte à goutte à une vitesse de 2 mL/h. Une fois l'injection terminée, la solution est rapidement refroidie. Les nanoplaquettes sont lavées une fois par ajout de 3 mL d'éthanol et centrifugation. Les nanoplaquettes sont alors resuspendues dans 5 mL d'hexane et conservées dans le noir pour éviter la dégradation de la couronne.

Synthèse de CdSe/CdTe :

Le protocole de CdSe/CdTe utilisé pour les nanoplaquettes fournies dans le cadre des collaborations est un peu différent : la quantité de nanoplaquette est doublée, seulement 1.5 mL de la solution d'injection sont ajoutés et la vitesse d'injection est de 4 mL/h. Ces modifications sont liées au fait que pour certains essais, des impuretés de CdTe ont été observées en MET. Ceci provient probablement de la TOP Te car la pureté de la TOP fluctue en fonction des bouteilles.

Dopage à l'argent :

1 mL de la solution de NPLs est dilué dans 2 mL d'hexane et mis sous agitation. Une seconde solution composée de x mL ($0.01 < x < 1$) de la solution d'argent et de (3-x) mL d'hexane est préparée. 2.5 mL de cette solution sont alors ajoutés goutte à goutte (6 mL/h) à la solution de NPLs sous agitation. L'ajout se fait goutte à goutte et sous agitation afin de permettre un dopage le plus homogène possible à l'échelle de la solution, l'échange cationique se faisant en moins de quelques secondes.

Les nanoplaquettes sont utilisées en l'état pour les mesures optiques et sont lavées une fois par ajout d'éthanol et précipitation pour les autres caractérisations

Echange de ligands :

500 μL d'une solution de nanoplaquette de CdSe 4 MCs est ajoutée à 3 mL de toluène. 100 μL d'oleylamine sont alors ajoutés puis la solution est mélangée. Finalement, 150 μL d'une solution à 50 mM d'halogénure de cadmium dissout dans du méthanol est ajoutée. Les volumes de la solution de nanoplaquettes et de la solution d'halogénures ont été choisis de sorte à ce qu'il y ait environ 10 halogénures par cadmium de surface. La solution est alors rapidement mélangée et l'échange est suivi par spectroscopie d'absorption et d'émission.

Pour les 3 MCs, 100 μL de solution est utilisée et 100 μL de la solution d'halogénure. Les ratios sont également calculés pour avoir un équivalent de 10 halogénures par cadmium de surface.

Annexe 3 : Méthodes de caractérisation

Spectroscopie

Absorption :

Les spectres d'absorption ont été réalisés avec un spectromètre Shimadzu UV-1800. La mesure est faite sur des nanoplaquettes en solution dans de l'hexane ou du toluène. Dans le cas de suivi de synthèse, l'absorption est réalisée en diluant la solution prélevée dans le ballon dans de l'hexane sans ajout de ligands.

Emission :

Les spectres de photoluminescence sont réalisés avec un spectromètre Edinburgh Instrument. Pour l'acquisition des spectres, une solution de nanoplaquette peu concentrée est utilisée pour limiter les phénomènes de réabsorption. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 420 nm.

Temps de vie :

Les mesures de temps de vie de photoluminescence réalisées au laboratoire ont été faites avec le spectromètre d'émission décrit précédemment. Afin d'exciter la solution de nanoplaquette, un laser pulsé à 375 nm avec un pulse toutes les 500 ns pour le chapitre 4 et 5 ms pour le chapitre 3.

Rendement quantique :

Avec une référence : Des mesures d'absorption et d'émission ont été réalisées sur un colorant et sur une solution de nanoplaquettes en utilisant les mêmes conditions d'acquisition. Les concentrations en colorant et nanoplaquettes doivent être faibles pour limiter au maximum les phénomènes de réabsorption qui diminuent l'intensité mesurée. Le rendement quantique est alors donné par :

$$QY_{X-OLAm} = QY_{colorant} \frac{I_{X-OLAm}}{I_{colorant}} \frac{DO_{colorant}}{DO_{X-OLAm}} \frac{n_{X-OLAm}^2}{n_{colorant}^2}$$

Où I est l'aire sous la courbe en émission, DO la densité optique à la longueur d'onde d'excitation et n l'indice de réfraction dans lequel se trouvent le colorant et les nanoplaquettes. Dans notre cas, le colorant utilisé est la fluorescéine donc le rendement quantique est de l'ordre de 95 % ($QY_{colorant}$) dans une solution aqueuse de NaOH à 0.1 M. Les rendements quantiques relatifs ont été calculés en utilisant la même formule.

Sphère d'intégration : Une sphère d'intégration est installée sur le spectromètre Edinburgh Instrument. Une première acquisition est réalisée dans une cuve contenant uniquement le solvant. Une seconde dans la même cuve avec les nanoplaquettes dans le même solvant. L'analyse des résultats se fait avec le logiciel F900 utilisé pour réaliser les mesures.

Infra rouge :

Les spectres infrarouges ont été mesurés avec un spectromètre Bruker Vertex 70 équipé d'un ATR (Attenuated Total Reflectance). Pour la mesure, une goutte concentrée de la solution de nanoplaquette dans l'hexane ou le toluène est déposée et évaporée sur la zone de détection. La mesure est réalisée lorsque la totalité du solvant est évaporée.

FCCS :

Les mesures de FCCS ont été réalisées avec un montage Microtime 200 (PicoQuant). Un laser à 405 nm est réfléchi par un miroir dichroïque et est focalisé grâce à un objectif à immersion (huile) (100x, 1.4 NA, Olympus) dans une solution de nanoplaquettes. La photoluminescence des nanoplaquettes est collectée grâce à l'objectif, transmise à travers de dichroïque et un filtre passe haut (496LP, Semrock). Le faisceau est ensuite focalisé sur un diaphragme puis séparé en deux pour être couplé à deux photodiodes (PDM Series, MPD). Afin de séparer les contributions bord de bande et émission liée à l'argent, un filtre passe bande est placé avant chaque photodiode (655 nm FWHM 20 nm et 505 nm FWHM 40 nm). Le signal des photodiodes est analysé par un système HydraHarp (PicoQuant) et les fonctions d'autocorrélation et de corrélation croisée des deux photodiodes ont été calculées grâce au logiciel SymphoTime. La puissance du laser est fixée à environ 0.5 μ W et l'intensité d'émission a été collectée pendant 1 minute sous illumination continue.

Morphologie

MET :

Les images de MET sont réalisées avec un microscope JEOL 2010 opéré à 200 kV. Pour la préparation des échantillons, une goutte diluée de nanoplaquettes préalablement lavées par précipitation avec de l'éthanol est déposée sur une grille de MET en cuivre. La grille est par la suite dégazée une nuit sous vide secondaire avant observation.

Composition

EDX :

Les mesures d'EDX sont réalisées au moyen d'une sonde Oxford EDX installée sur un microscope à balayage électronique FEI Magellan. Pour la mesure, une solution concentrée de nanoplaquettes dans l'hexane ou le toluène est déposée sur une pastille conductrice de carbone. Une fois le solvant évaporé,

l'échantillon est introduit dans le microscope. La mesure est réalisée avec une tension de 20 kV et un courant de 1,6 nA.

ICP :

Les mesures d'ICP ont été réalisées par l'équipe d'Anne Boos de l'université de Strasbourg. Les nanoplaquettes après dopage ont été lavées deux fois par précipitation pour retirer toute trace d'argent non incorporé. Les échantillons ont été minéralisés à Strasbourg par ajout d'acide nitrique. La solution est alors chauffée à 100 °C pendant 1 h. La quantification d'Ag et de Cd a été réalisée par ICP-AES (Varian 720ES) à deux longueurs d'onde différentes pour chaque élément : 328.068 nm et 338.289 nm pour Ag et 214.439 nm et 226.502 nm pour Cd.

Structure

Diffraction des rayons X (DRX) :

Les mesures de diffraction ont été réalisées avec un diffractomètre Philips X'Pert basé sur l'émission de la raie k_α du cuivre (0.154 nm) et opéré à 40 kV, 40 mA. Pour la mesure, une solution concentrée de nanoplaquette est évaporée sur un substrat de silicium.

Transistors :

Electrode interdigitéess :

Les électrodes utilisées ont été préparées en salle blanche par l'équipe OCN de l'INSP par lithographie optique. Brièvement, la surface d'un substrat de Si/SiO₂ (400 nm d'épaisseur) est lavé par ultrasons dans de l'acétone. Le substrat est rincé à l'isopropanol et est lavé en utilisant un plasma à O₂ pendant 5 minutes. Une résine est spin-coatée et cuite à 110°C pendant 90 s. Le substrat est exposé aux UV à travers un masque avec le motif des électrodes pendant 1.5 s. Le film est chauffé à 125 °C pendant 2 min pour inverser la résine puis une exposition de 40 s est réalisée. La résine est alors développée en utilisant un bain de AZ726 pendant 32 s afin d'être rincée à l'eau. Une couche de 5 nm de Cr et une de 80 nm d'or sont déposées par évaporation. Le reste de la résine est enlevé en trempant le substrat dans de l'acétone pendant 1 h. Les électrodes sont finalement rincées avec de l'isopropanol et séchées sous flux d'air. Elles ont une longueur de 2.5 mm et un espacement de 10 µm.

Préparation de l'électrolyte :

En boîte à gants, du LiClO₄ (50 mg, 0,5 mmol) est mélangé à du PEG M = 6000 g.mol⁻¹ (230 mg, 0,04 mmol) sur une plaque chauffante à 170 °C pendant 2 h.

Fabrication des transistors :

En boîte à gants, des nanoplaquettes sont déposées sur les électrodes inter digitées puis un échange de ligand est réalisé pour remplacer les carboxylates par de l'EDT. Pour cela, le film de nanoplaquettes est trempé pendant 1 min 30 s dans une solution d'EDT dans l'éthanol (1 vol% d'EDT). L'échantillon est ensuite trempé dans une solution d'éthanol pendant 30 s. Des nanoplaquettes sont à nouveau déposées et un échange de ligand est à nouveau réalisé. Cette opération est répétée au moins 2 fois. Une fois le film de nanocristaux avec de l'EDT en surface formée, une goutte d'électrolyte, préalablement chauffé à 100 °C, est déposée sur le film sans recouvrir les points de contacts des électrodes. Le transistor est alors laissé en boîte à gants jusqu'à ce que l'électrolyte redevienne blanchâtre et quasiment solide. Le transistor est alors sorti de la boîte à gants. Une grille de cuivre est ajoutée sur l'électrolyte et la mesure est réalisée.

Mesure :

Les mesures de courbes de transferts sont réalisées grâce à deux Keithley 2400 qui sont connectés aux transistors par l'intermédiaire de pointes. Le premier permet de fixer une tension V_{DS} fixe de 100 mV. Le second permet de faire varier V_{GS} de -3 V à 3 V avec un pas de 1 mV/s. Le premier Keithley est utilisé afin de mesurer I_{DS} et ainsi obtenir l'évolution du courant en fonction de la tension de grille. Au moins deux cycles sont réalisés pour vérifier la stabilité du transistor.

Photoémission

Substrat :

Un substrat de silicium est rincé à l'acétone, passé aux ultrasons puis à nouveau rincé à l'acétone et à l'isopropanol. Il est finalement lavé avec un plasma cleaner pendant 5 minutes avec une puissance de 5 W. 5 nm de Cr et 180 nm d'au sont déposés sur ce substrat par évaporation.

Dépôt :

Le dépôt de nanoplaquettes est identique à celui réalisé pour les transistors mais il est réalisé en dehors de la boîte à gants.

Mesure :

- Pour la partie dopage à l'argent : les mesures ont été réalisées en collaboration avec l'INSP sur la ligne Tempo du synchrotron Soleil. Le film est introduit dans la chambre de préparation et est dégazé jusqu'à ce que la pression soit de l'ordre de 10⁻¹⁰ mbar. L'échantillon est finalement introduit dans la chambre de mesure. Durant la mesure, les photoélectrons sont détectés à 46 ° du vecteur de polarisation $\vec{E}$. Une énergie de photon de 600 eV est utilisée.
- Pour la partie échange de surface : les mesures ont été réalisées au LRS par Christophe Méthivier. Les échantillons ont été réalisés par dépôt et évaporation de la solution de nanoplaquettes. Le but ici est de

comparer les différentes surfaces, aucun échange de ligand sur film n'est réalisé. Les spectres de photoémission ont été collectés avec un Omicron Argus en utilisant une source monochromatique Al K α ($h\nu=1486.6\text{eV}$) ayant une puissance de faisceau d'électrons de 300 W. L'émission des photoélectrons est détectée à un angle de 45 ° sous ultra vide (10^{-8} Pa). Les pics sont fittés en utilisant une fonction de Voight après une suppression de background de type Shirley.

Calcul/Modèle des liaisons fortes

Simulation (Réalisé par Christophe Delerue)

La structure électronique des nanoplaquettes de CdSe a été calculée en utilisant une approche de type liaison forte déjà établie. Chaque atome de Cd ou de Se est décrit par 20 orbitales atomiques, $sp^3d^5s^*$ pour chaque degré de liberté du spin. s^* représente une seconde orbitale s. Les liaisons pendantes à la surface des nanoplaquettes sont saturées par des pseudos atomes d'hydrogène décrits comme une simple orbitale s pour chaque orientation de spin. Les paramètres de saut dans la matrice de l'hamiltonien sont limités aux interactions avec les plus proches voisins. Les paramètres de liaisons fortes utilisés sont ceux de la référence [175] pour du CdSe de type zinc blende. Une énergie de bande interdite de 1.66 eV pour le CdSe massif a été considérée. L'interaction Cd-H permet de simuler l'effet des ligands de surface. Les paramètres de surface ont été optimisés avec d'avoir la meilleure adéquation entre les mesures expérimentales et théoriques pour les nanoplaquettes de 3 MCs pour lesquelles la surface joue le rôle le plus important.

Références

- [1] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, Sep. 1993.
- [2] A. Buffard, S. Dreyfuss, B. Nadal, H. Heuclin, X. Xu, G. Patriarche, N. Mézailles, and B. Dubertret, "Mechanistic Insight and Optimization of InP Nanocrystals Synthesized with Aminophosphines," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 16, pp. 5925–5934, Aug. 2016.
- [3] S. Keuleyan, E. Lhuillier, and P. Guyot-Sionnest, "Synthesis of Colloidal HgTe Quantum Dots for Narrow Mid-IR Emission and Detection," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 16422–16424, 2011.
- [4] D. V. Talapin, J. H. Nelson, E. V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler, and A. P. Alivisatos, "Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 10, pp. 2951–2959, 2007.
- [5] S. Ithurria and B. Dubertret, "Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 49, p. 16504, 2008.
- [6] A. Yeltik, S. Delikanli, M. Olutas, Y. Kelestemur, B. Guzelturk, and H. V. Demir, "Experimental Determination of the Absorption Cross-Section and Molar Extinction Coefficient of Colloidal CdSe Nanoplatelets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 47, pp. 26768–26775, Nov. 2015.
- [7] M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Lorient, and B. Dubertret, "Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 6751–6758, Aug. 2012.
- [8] Z. Chen, B. Nadal, B. Mahler, H. Aubin, and B. Dubertret, "Quasi-2D Colloidal Semiconductor Nanoplatelets for Narrow Electroluminescence," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 295–302, Jan. 2014.
- [9] E. Lhuillier, A. Robin, S. Ithurria, H. Aubin, and B. Dubertret, "Electrolyte-gated colloidal nanoplatelets-based phototransistor and its use for bicolor detection," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2715–2719, 2014.
- [10] M. Olutas, H. V. Demir, Y. Kelestemur, B. Guzelturk, and S. Delikanli, "Amplified Spontaneous Emission and Lasing in Colloidal Nanoplatelets," *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 6599–6605, Jul. 2014.
- [11] C. F. Usanmaz, O. Erdem, Y. Kelestemur, H. V. Demir, K. Gungor, and D. Dede, "Alloyed Heterostructures of CdSe x S 1– x Nanoplatelets with Highly Tunable Optical Gain Performance," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 11, pp. 4857–4865, Jun. 2017.
- [12] M. Sharma, K. Gungor, A. Yeltik, M. Olutas, B. Guzelturk, Y. Kelestemur, T. Erdem, S. Delikanli, J. R. McBride, and H. V. Demir, "Near-Unity Emitting Copper-Doped Colloidal Semiconductor Quantum Wells for Luminescent Solar Concentrators," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 30, pp. 1–10, 2017.
- [13] C. Livache, E. Izquierdo, B. Martinez, M. Dufour, D. Pierucci, S. Keuleyan, H. Cruguel, L. Becerra, J. L. Fave, H. Aubin, A. Ouerghi, E. Lacaze, M. G. Silly, B. Dubertret, S. Ithurria, and E. Lhuillier, "Charge Dynamics and Optoelectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 7, pp. 4067–4074, Jul. 2017.
- [14] S. Ithurria and D. V. Talapin, "Colloidal Atomic Layer Deposition (c-ALD) using self-limiting reactions at nanocrystal surface coupled to phase transfer between polar and nonpolar media," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, pp. 18585–18590, 2012.
- [15] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, and B. Dubertret, "Core / shell colloidal semiconductor nanoplatelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 18591–18598, 2012.
- [16] H. Cruguel, C. Livache, B. Martinez, S. Pedetti, D. Pierucci, E. Izquierdo, M. Dufour, S. Ithurria,

- H. Aubin, A. Ouerghi, E. Lacaze, M. G. Silly, B. Dubertret, and E. Lhuillier, "Electronic structure of CdSe-ZnS 2D nanoplatelets," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 152103, pp. 1–5, 2017.
- [17] A. Prudnikau, A. Chuvilin, and M. Artemyev, "CdSe–CdS Nanoheteroplatelets with Efficient Photoexcitation of Central CdSe Region through Epitaxially Grown CdS Wings," 2013.
- [18] D. Tessier, P. Spinicelli, D. Dupont, G. Patriarche, S. Ithurria, and B. Dubertret, "Efficient Exciton Concentrators Built from Colloidal Core/Crown CdSe/CdS Semiconductor Nanoplatelets," 2014.
- [19] Y. Kelestemur, M. Olutas, S. Delikanli, B. Guzelturk, M. Z. Akgul, and H. V. Demir, "Type-II colloidal quantum wells: CdSe/CdTe core/crown heteronanoplatelets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 4, pp. 2177–2185, 2015.
- [20] S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, G. Patriarche, and B. Dubertret, "Type-II CdSe/CdTe core/crown semiconductor nanoplatelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 46, pp. 16430–16438, 2014.
- [21] F. C. Peter Reiss, "Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents . Des nanoparticules aux applications multiples," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, 2016.
- [22] A. Wolcott, T. van Buuren, L. J. Terminello, R. W. Meulenberg, J. R. I. Lee, and J. Z. Zhang, "Determination of the Exciton Binding Energy in CdSe Quantum Dots," *ACS Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 325–330, 2009.
- [23] E. Izquierdo, "Synthèse et caractérisation d'homostructures et d'hétérostructures de nanoplaquettes de chalcogénures de mercure," ESPCI Paris, PSL, 2018.
- [24] L. Brus, "Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 12, pp. 2555–2560, 1986.
- [25] Y. C. Chang, H. Luo, S. F. Ren, Y. D. Kim, N. Samarth, M. V. Klein, and J. K. Furdyna, "Optical properties of zinc-blende CdSe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Se}$ films grown on GaAs," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 11, pp. 7262–7270, 2002.
- [26] Y. Zhou, F. Wang, and W. E. Buhro, "Large Exciton Energy Shifts by Reversible Surface Exchange in 2D II-VI Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 48, pp. 15198–15208, Dec. 2015.
- [27] J. S. Son, J. H. Yu, T. Hyeon, J. Joo, and S. G. Kwon, "Low-Temperature Solution-Phase Synthesis of Quantum Well Structured CdSe Nanoribbons," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 17, pp. 5632–5633, 2006.
- [28] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and A. L. Efros, "Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 936–941, Dec. 2011.
- [29] Z. Li, H. Qin, D. Guzun, M. Benamara, G. Salamo, and X. Peng, "Uniform thickness and colloidal-stable CdS quantum disks with tunable thickness: Synthesis and properties," *Nano Res.*, vol. 5, no. 5, pp. 337–351, 2012.
- [30] S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, X. Xu, and B. Dubertret, "Optimized synthesis of CdTe nanoplatelets and photoresponse of CdTe nanoplatelets films," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 12, pp. 2455–2462, 2013.
- [31] A. Szemjonov, T. Pauporté, S. Ithurria, N. Lequeux, B. Dubertret, I. Ciofini, and F. Labat, "Ligand-stabilized CdSe nanoplatelet hybrid structures with tailored geometric and electronic properties. New insights from theory," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 99, pp. 55980–55989, 2014.
- [32] S. Singh, R. Tomar, S. Ten Brinck, J. De Roo, P. Geiregat, J. C. Martins, I. Infante, and Z. Hens, "Colloidal CdSe Nanoplatelets, A Model for Surface Chemistry/Optoelectronic Property Relations in Semiconductor Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 41, pp. 13292–13300, 2018.
- [33] M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. Bawendi, "Band-edge exciton in quantum dots

- of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton state,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 7, pp. 4843–4856, 1996.
- [34] S. Ithurria and B. Dubertret, “Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 49, pp. 16504–16505, 2008.
 - [35] A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, and U. Woggon, “Electronic structure and exciton-phonon interaction in two-dimensional colloidal cdse nanosheets,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3151–3157, Jun. 2012.
 - [36] R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, J. M. Jancu, S. Ithurria, B. Dubertret, A. L. Efros, and P. Voisin, “Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 3, pp. 1–7, 2014.
 - [37] A. Franceschetti and A. Zunger, “Direct Pseudopotential Calculation of Exciton Coulomb and Exchange Energies in Semiconductor Quantum Dots,” 1997.
 - [38] R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, J. M. Jancu, S. Ithurria, B. Dubertret, A. L. Efros, and P. Voisin, “Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 89, no. 3, p. 35307, 2014.
 - [39] W. Cho, S. Kim, I. Coropceanu, V. Srivastava, B. T. Diroll, A. Hazarika, I. Fedin, G. Galli, R. D. Schaller, and D. V. Talapin, “Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 20, pp. 6957–6960, 2018.
 - [40] S. Christodoulou, J. I. Climente, J. Planelles, R. Brescia, M. Prato, B. Martín-García, A. H. Khan, and I. Moreels, “Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 10, pp. 6248–6254, Oct. 2018.
 - [41] Y. Chen, D. Chen, Z. Li, and X. Peng, “Symmetry-Breaking for Formation of Rectangular CdSe Two-Dimensional Nanocrystals in Zinc-Blende Structure,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 29, pp. 10009–10019, 2017.
 - [42] A. Riedinger, F. D. Ott, A. Mule, S. Mazzotti, P. N. Knüsel, S. J. P. Kress, F. Prins, S. C. Erwin, and D. J. Norris, “An intrinsic growth instability in isotropic materials leads to quasi-two-dimensional nanoplatelets,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 743–748, 2017.
 - [43] S. Ithurria, G. Bousquet, and B. Dubertret, “Continuous transition from 3D to 1D confinement observed during the formation of CdSe nanoplatelets,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 9, pp. 3070–3077, 2011.
 - [44] S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, and M. Bawendi, “Type-II quantum dots: CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 38, pp. 11466–11467, 2003.
 - [45] A. A. Rossinelli, A. Riedinger, P. Marqués-Gallego, P. N. Knüsel, F. V. Antolinez, and D. J. Norris, “High-temperature growth of thick-shell CdSe/CdS core/shell nanoplatelets,” *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 71, pp. 9938–9941, 2017.
 - [46] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, “Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 468–471, Jan. 1996.
 - [47] X. Duan, C. Wang, J. C. Shaw, R. Cheng, Y. Chen, H. Li, X. Wu, Y. Tang, Q. Zhang, A. Pan, J. Jiang, R. Yu, Y. Huang, and X. Duan, “Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 12, pp. 1024–1030, Dec. 2014.
 - [48] E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, B. Nadal, H. Heuclin, and B. Dubertret, “Two-Dimensional colloidal metal chalcogenides semiconductors: Synthesis, spectroscopy, and applications,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, no. 1, pp. 22–30, 2015.

- [49] Y. Altintas, U. Quliyeva, K. Gungor, O. Erdem, Y. Kelestemur, E. Mutlugun, M. V. Kovalenko, and H. V. Demir, “Highly Stable, Near-Unity Efficiency Atomically Flat Semiconductor Nanocrystals of CdSe/ZnS Hetero-Nanoplatelets Enabled by ZnS-Shell Hot-Injection Growth,” *Small*, vol. 1804854, pp. 1–11, 2019.
- [50] A. V. Antanovich, A. V. Prudnikau, D. Melnikau, Y. P. Rakovich, A. Chuvilin, U. Woggon, A. W. Achtstein, and M. V. Artemyev, “Colloidal synthesis and optical properties of type-II CdSe-CdTe and inverted CdTe-CdSe core-wing heteronanoplatelets,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 17, pp. 8084–8092, Apr. 2015.
- [51] Q. Li, Z. Xu, J. R. McBride, and T. Lian, “Low Threshold Multiexciton Optical Gain in Colloidal CdSe/CdTe Core/Crown Type-II Nanoplatelet Heterostructures,” *ACS Nano*, 2017.
- [52] A. Nag, S. Chakraborty, and D. D. Sarma, “To dope Mn²⁺ in a semiconducting nanocrystal,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 32, pp. 10605–10611, Aug. 2008.
- [53] D. J. Norris, A. L. Efros, and S. C. Erwin, “Doped nanocrystals,” *Science*, vol. 319, no. 5871. American Association for the Advancement of Science, pp. 1776–1779, 28-Mar-2008.
- [54] Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, and Y. C. Cao, “Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 38, pp. 12428–12429, 2006.
- [55] A. Nag and D. D. Sarma, “White light from Mn²⁺-doped CdS nanocrystals: A new approach,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13641–13644, 2007.
- [56] A. W. Wills, M. S. Kang, K. M. Wentz, S. E. Hayes, A. Sahu, W. L. Gladfelter, and D. J. Norris, “Synthesis and characterization of Al- and In-doped CdSe nanocrystals,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 13, pp. 6335–6342, 2012.
- [57] M. Sharma, M. Olutas, A. Yeltik, Y. Kelestemur, A. Sharma, S. Delikanli, B. Guzelturk, K. Gungor, J. R. McBride, and H. V. Demir, “Understanding the Journey of Dopant Copper Ions in Atomically Flat Colloidal Nanocrystals of CdSe Nanoplatelets Using Partial Cation Exchange Reactions,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 10, pp. 3265–3275, 2018.
- [58] S. Delikanli, M. Z. Akgul, J. R. Murphy, B. Barman, Y. Tsai, T. Scrace, P. Zhang, B. Bozok, P. L. Hernández-Martínez, J. Christodoulides, A. N. Cartwright, A. Petrou, and H. V. Demir, “Mn²⁺-Doped CdSe/CdS Core/Multishell Colloidal Quantum Wells Enabling Tunable Carrier-Dopant Exchange Interactions,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 12473–12479, 2015.
- [59] K. E. Knowles, K. H. Hartstein, T. B. Kilburn, A. Marchioro, H. D. Nelson, P. J. Whitham, and D. R. Gamelin, “Luminescent Colloidal Semiconductor Nanocrystals Containing Copper: Synthesis, Photophysics, and Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 18, pp. 10820–10851, 2016.
- [60] S. Yadav, A. Singh, L. Thulasidharan, and S. Sapra, “Surface Decides the Photoluminescence of Colloidal CdSe Nanoplatelets Based Core/Shell Heterostructures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 1, pp. 820–829, 2018.
- [61] A. J. Houtepen, Z. Hens, J. S. Owen, and I. Infante, “On the Origin of Surface Traps in Colloidal II-VI Semiconductor Nanocrystals,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 752–761, 2017.
- [62] D. Kechkeche, E. Cao, C. Gazon, F. Caschera, V. Noireaux, M. L. Baron Niel, and B. Dubertret, “Semiconductor Nanoplatelets: A New Class of Ultrabright Fluorescent Probes for Cytometric and Imaging Applications,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 29, pp. 24739–24749, 2018.
- [63] M. V Kovalenko, M. Scheele, and D. V. Talapin, “Colloidal nanocrystals with molecular metal chalcogenide surface ligands,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5933, pp. 1417–1420, Jun. 2009.
- [64] Y. Liu, M. Gibbs, C. L. Perkins, J. Tolentino, M. H. Zarghami, J. Bustamante, and M. Law, “Robust, Functional Nanocrystal Solids by Infilling with Atomic Layer Deposition,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 12, pp. 5349–5355, Dec. 2011.

- [65] M. V. Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, J. Zaumseil, J. S. Lee, and D. V. Talapin, “Expanding the chemical versatility of colloidal nanocrystals capped with molecular metal chalcogenide ligands,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 29, pp. 10085–10092, 2010.
- [66] A. Antanovich, A. W. Achtstein, A. Matsukovich, A. Prudnikau, P. Bhaskar, V. Gurin, M. Molinari, and M. Artemyev, “A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: The impact of an organic ligand shell,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 45, pp. 18042–18053, Nov. 2017.
- [67] U. Giovanella, M. Pasini, M. Lorenzon, F. Galeotti, C. Lucchi, F. Meinardi, S. Luzzati, B. Dubertret, and S. Brovelli, “Efficient solution-processed nanoplatelets-based light emitting diodes with high operational stability in air,” *Nano Lett.*, vol. 18, pp. 3441–3448, 2018.
- [68] F. Fan, P. Kanjanaboos, M. Saravanapavanantham, E. Beauregard, G. Ingram, E. Yassitepe, M. M. Adachi, O. Voznyy, A. K. Johnston, G. Walters, G.-H. Kim, Z.-H. Lu, and E. H. Sargent, “Colloidal CdSe $1-x$ S x Nanoplatelets with Narrow and Continuously-Tunable Electroluminescence,” 2015.
- [69] Y. Gao, M. Li, S. Delikanli, H. Zheng, B. Liu, C. Dang, T. C. Sum, and H. V. Demir, “Low-threshold lasing from colloidal CdSe/CdSeTe core/alloyed-crown type-II heteronoplatelets,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 20, pp. 9466–9475, May 2018.
- [70] R. D. Schaller, C. She, P. D. Dahlberg, D. V. Talapin, D. S. Dolzhenkov, I. Fedin, and G. S. Engel, “Red, Yellow, Green, and Blue Amplified Spontaneous Emission and Lasing Using Colloidal CdSe Nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 10, pp. 9475–9485, Oct. 2015.
- [71] J. Q. Grim, S. Christodoulou, F. Di Stasio, R. Krahne, R. Cingolani, L. Manna, and I. Moreels, “Continuous-wave biexciton lasing at room temperature using solution-processed quantum wells,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 11, pp. 891–895, Nov. 2014.
- [72] E. Lhuillier, S. Pedetti, S. Ithurria, H. Heuclin, B. Nadal, A. Robin, G. Patriarche, N. Lequeux, and B. Dubertret, “Electrolyte-gated field effect transistor to probe the surface defects and morphology in films of thick CdSe colloidal nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 3813–3820, 2014.
- [73] E. Lhuillier, S. Ithurria, A. Descamps-Mandine, T. Douillard, R. Castaing, X. Z. Xu, P. L. Taberna, P. Simon, H. Aubin, and B. Dubertret, “Investigating the n- and p-Type Electrolytic Charging of Colloidal Nanoplatelets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 38, pp. 21795–21799, 2015.
- [74] G. Yang, M. Kazes, and D. Oron, “Chiral 2D Colloidal Semiconductor Quantum Wells,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 28, pp. 1–9, 2018.
- [75] X. Wang, J. Hao, J. Cheng, J. Li, J. Miao, R. Li, Y. Li, J. Li, Y. Liu, X. Zhu, Y. Liu, X. W. Sun, Z. Tang, D. Marie-helene, T. He, and R. Chen, “Chiral CdSe Nanoplatelets as an Ultrasensitive Probe for Lead Ion Sensing,” *Nanoscale*, 2019.
- [76] P. D. Cunningham, J. B. Souza, I. Fedin, C. She, B. Lee, and D. V. Talapin, “Assessment of Anisotropic Semiconductor Nanorod and Nanoplatelet Heterostructures with Polarized Emission for Liquid Crystal Display Technology,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 6, pp. 5769–5781, Jun. 2016.
- [77] D.-E. Yoon, W. D. Kim, D. Kim, D. Lee, S. Koh, W. K. Bae, and D. C. Lee, “Origin of Shape-Dependent Fluorescence Polarization from CdSe Nanoplatelets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 44, pp. 24837–24844, Nov. 2017.
- [78] Y. Kelestemur, B. Guzelturk, O. Erdem, M. Olutas, K. Gungor, and H. V. Demir, “Platelet-in-Box Colloidal Quantum Wells: CdSe/CdS@CdS Core/Crown@Shell Heteronoplatelets,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, no. 21, pp. 3570–3579, 2016.
- [79] R. Tenne, S. Pedetti, M. Kazes, S. Ithurria, L. Houben, B. Nadal, D. Oron, and B. Dubertret, “From dilute isovalent substitution to alloying in CdSeTe nanoplatelets,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 22, pp. 15295–15303, 2016.
- [80] S. H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, “First-principles calculation of band offsets, optical bowings,

and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1304–1311, Feb. 2000.

- [81] E. Beauregard, F. Fan, E. Yassitepe, G. Ingram, O. Voznyy, Z.-H. Lu, P. Kanjanaboos, A. K. Johnston, G. Walters, M. Saravanapavanantham, G.-H. Kim, E. H. Sargent, and M. M. Adachi, “Colloidal CdSe $1-x$ S x Nanoplatelets with Narrow and Continuously-Tunable Electroluminescence,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 7, pp. 4611–4615, Jul. 2015.
- [82] N. N. Schlenskaya, Y. Yao, T. Mano, T. Kuroda, A. V. Garshev, V. F. Kozlovskii, A. M. Gaskov, R. B. Vasiliev, and K. Sakoda, “Scroll-like Alloyed CdS x Se $1-x$ Nanoplatelets: Facile Synthesis and Detailed Analysis of Tunable Optical Properties,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 579–586, 2017.
- [83] Y. Kelestemur, B. Guzelturk, O. Erdem, M. Olutas, T. Erdem, C. F. Usanmaz, K. Gungor, and H. V. Demir, “CdSe/CdSe $1-x$ Tex Core/Crown Heteronanoplatelets: Tuning the Excitonic Properties without Changing the Thickness,” *J. Phys. Chem. C*, p. acs.jpcc.6b11809, 2017.
- [84] M. Olutas, B. Guzelturk, Y. Kelestemur, A. Yeltik, S. Delikanli, and H. V. Demir, “Lateral Size-Dependent Spontaneous and Stimulated Emission Properties in Colloidal CdSe Nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 5, pp. 5041–5050, May 2015.
- [85] V. Pinchetti, F. Meinardi, A. Camellini, G. Sirigu, S. Christodoulou, W. K. Bae, F. De Donato, L. Manna, M. Zavelani-Rossi, I. Moreels, V. I. Klimov, and S. Brovelli, “Effect of Core/Shell Interface on Carrier Dynamics and Optical Gain Properties of Dual-Color Emitting CdSe/CdS Nanocrystals,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 7, pp. 6877–6887, 2016.
- [86] S. Brovelli, W. K. Bae, F. Meinardi, B. Santiago González, M. Lorenzon, C. Galland, and V. I. Klimov, “Electrochemical control of two-color emission from colloidal dot-in-bulk nanocrystals,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 3855–3863, 2014.
- [87] Q. Lin, N. S. Makarov, W. K. Koh, K. A. Velizhanin, C. M. Cirloganu, H. Luo, V. I. Klimov, and J. M. Pietryga, “Design and synthesis of heterostructured quantum dots with dual emission in the visible and infrared,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 539–547, 2015.
- [88] S. K. Panda, S. G. Hickey, H. V. Demir, and A. Eychmüller, “Bright white-light emitting manganese and copper co-doped ZnSe quantum dots,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 19, pp. 4432–4436, 2011.
- [89] V. A. Vlaskin, N. Janssen, J. Van Rijssel, R. Beaulac, and D. R. Gamelin, “Tunable dual emission in doped semiconductor nanocrystals,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3670–3674, 2010.
- [90] Z. Deutsch, O. Schwartz, R. Tenne, R. Popovitz-Biro, and D. Oron, “Two-color antibunching from band-gap engineered colloidal semiconductor nanocrystals,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 2948–2952, 2012.
- [91] T. Takagahara, “Electron-phonon interactions and excitonic dephasing in semiconductor nanocrystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 71, no. 21, pp. 3577–3580, 1993.
- [92] J. Cui, A. P. Beyler, I. Coropceanu, L. Cleary, T. R. Avila, Y. Chen, J. J. Cordero, S. L. Heathcote, D. K. Harris, O. Chen, J. Cao, and M. G. Bawendi, “Evolution of the Single-Nanocrystal Photoluminescence Linewidth with Size and Shell: Implications for Exciton–Phonon Coupling and the Optimization of Spectral Linewidths,” *Nano Lett.*, vol. 16, pp. 289–296, 2016.
- [93] Y. P. Varshni, “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors,” *Physica*, vol. 34, no. 1, pp. 149–154, Jan. 1967.
- [94] M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Lorient, and B. Dubertret, “Spectroscopy of single CdSe nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 6751–6758, Aug. 2012.
- [95] Q. Li, B. Zhou, J. R. McBride, and T. Lian, “Efficient Diffusive Transport of Hot and Cold Excitons in Colloidal Type II CdSe/CdTe Core/Crown Nanoplatelet Heterostructures,” *ACS Energy Lett.*, vol.

- 2, no. 1, pp. 174–181, 2017.
- [96] E. Cassette, S. Pedetti, B. Mahler, S. Ithurria, B. Dubertret, and G. D. Scholes, “Ultrafast exciton dynamics in 2D in-plane hetero-nanostructures: Delocalization and charge transfer,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 8373–8379, Mar. 2017.
 - [97] R. Pandya, R. Y. S. Chen, A. Cheminal, M. Dufour, J. M. Richter, T. H. Thomas, S. Ahmed, A. Sadhanala, E. P. Booker, G. Divitini, F. Deschler, N. C. Greenham, S. Ithurria, and A. Rao, “Exciton-Phonon Interactions Govern Charge-Transfer-State Dynamics in CdSe/CdTe Two-Dimensional Colloidal Heterostructures,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2018.
 - [98] R. Scott, A. W. Achtstein, A. V. Prudnikau, A. Antanovich, L. D. A. Siebbeles, M. Artemyev, and U. Woggon, “Time-Resolved Stark Spectroscopy in CdSe Nanoplatelets: Exciton Binding Energy, Polarizability, and Field-Dependent Radiative Rates,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 6576–6583, Oct. 2016.
 - [99] A. W. Achtstein, A. Schliwa, A. Prudnikau, M. Hardzei, M. V. Artemyev, C. Thomsen, and U. Woggon, “Electronic Structure and Exciton–Phonon Interaction in Two-Dimensional Colloidal CdSe Nanosheets,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 3151–3157, Jun. 2012.
 - [100] R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, J.-M. Jancu, S. Ithurria, B. Dubertret, A. L. Efros, and P. Voisin, “Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 3, p. 035307, Jan. 2014.
 - [101] A. Robin, E. Lhuillier, X. Z. Xu, S. Ithurria, H. Aubin, A. Ouerghi, and B. Dubertret, “Engineering the Charge Transfer in all 2D Graphene-Nanoplatelets Heterostructure Photodetectors,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 24909, Jul. 2016.
 - [102] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd editio. Springer, 2006.
 - [103] B. Sturman, E. Podivilov, and M. Gorkunov, “Origin of stretched exponential relaxation for hopping-transport models,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 17, p. 176602, Oct. 2003.
 - [104] F. T. Rabouw, J. C. Van Der Bok, P. Spinicelli, M. Nasilowski, S. Pedetti, and D. Vanmaekelbergh, “Temporary Charge Carrier Separation Dominates the Photoluminescence Decay Dynamics of Colloidal CdSe Nanoplatelets,” *Nano Lett.*, 2016.
 - [105] K. Wu, Q. Li, Y. Jia, J. R. McBride, Z. X. Xie, and T. Lian, “Efficient and ultrafast formation of long-lived charge-transfer exciton state in atomically thin cadmium selenide/cadmium telluride type-II heteronanosheets,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 961–968, Jan. 2015.
 - [106] B. Liu, S. Delikanli, Y. Gao, D. Dede, K. Gungor, and H. Volkan Demir, “Nanocrystal light-emitting diodes based on type II nanoplatelets,” *Nano Energy*, vol. 47, pp. 115–122, 2018.
 - [107] Y. Gao, M. Li, S. Delikanli, H. Zheng, B. Liu, C. Dang, T. C. Sum, and H. V. Demir, “Low-threshold lasing from colloidal CdSe/CdSeTe core/alloyed-crown type-II heteronanoplatelets,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 20, pp. 9466–9475, 2018.
 - [108] B. Guzelturk, Y. Kelestemur, M. Olutas, Q. Li, T. Lian, and H. V. Demir, “High-Efficiency Optical Gain in Type-II Semiconductor Nanocrystals of Alloyed Colloidal Quantum Wells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 21, pp. 5317–5324, Nov. 2017.
 - [109] D. Dede, N. Taghipour, U. Quliyeva, M. Sak, Y. Kelestemur, K. Gungor, and H. V. Demir, “Highly Stable Multicrown Heterostructures of Type-II Nanoplatelets for Ultralow Threshold Optical Gain,” *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 5, pp. 1818–1826, Mar. 2019.
 - [110] J. B. Rivest and P. K. Jain, “Cation exchange on the nanoscale: An emerging technique for new material synthesis, device fabrication, and chemical sensing,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 1, pp. 89–96, 2013.

- [111] A. Sahu, M. S. Kang, A. Kompch, C. Notthoff, A. W. Wills, D. Deng, M. Winterer, C. D. Frisbie, and D. J. Norris, "Electronic impurity doping in CdSe nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 5, pp. 2587–2594, 2012.
- [112] A. L. Roest, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, and E. A. Meulenlamp, "Staircase in the Electron Mobility of a ZnO Quantum Dot Assembly due to Shell Filling," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 3, p. 036801, Jun. 2002.
- [113] C. Wang, M. Shim, and P. Guyot-Sionnest, "Electrochromic nanocrystal quantum dots," *Science (80-.)*, vol. 291, no. 5512, pp. 2390–2392, Mar. 2001.
- [114] D. V Talapin and C. B. Murray, "Applied physics: PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors," *Science (80-.)*, vol. 310, no. 5745, pp. 86–89, Oct. 2005.
- [115] M. Shim and P. Guyot-Sionnest, "n-Type colloidal semiconductor nanocrystals," *Nature*, vol. 407, no. 6807, pp. 981–983, Oct. 2000.
- [116] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, and A. Paul Alivisatos, "Cation exchange reactions in ionic nanocrystals," *Science*, vol. 306, no. 5698, pp. 1009–1012, 2004.
- [117] H. D. Nelson, X. Li, and D. R. Gamelin, "Computational Studies of the Electronic Structures of Copper-Doped CdSe Nanocrystals: Oxidation States, Jahn-Teller Distortions, Vibronic Bandshapes, and Singlet-Triplet Splittings," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 10, pp. 5714–5723, Mar. 2016.
- [118] H. D. Nelson, S. O. M. Hinterding, R. Fainblat, S. E. Creutz, X. Li, and D. R. Gamelin, "Mid-Gap States and Normal vs Inverted Bonding in Luminescent Cu^+ - and Ag^+ -Doped CdSe Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 18, pp. 6411–6421, May 2017.
- [119] X. Yuan, S. Ji, M. C. De Siena, L. Fei, Z. Zhao, Y. Wang, H. Li, J. Zhao, and D. R. Gamelin, "Photoluminescence Temperature Dependence, Dynamics, and Quantum Efficiencies in Mn^{2+} -Doped CsPbCl_3 Perovskite Nanocrystals with Varied Dopant Concentration," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 18, pp. 8003–8011, Sep. 2017.
- [120] K. E. Hughes, K. H. Hartstein, and D. R. Gamelin, "Photodoping and Transient Spectroscopies of Copper-Doped CdSe/CdS Nanocrystals," *ACS Nano*, vol. 12, no. 1, pp. 718–728, Jan. 2018.
- [121] R. Fainblat, C. J. Barrows, E. Hopmann, S. Siebeneicher, V. A. Vlaskin, D. R. Gamelin, and G. Bacher, "Giant Excitonic Exchange Splittings at Zero Field in Single Colloidal CdSe Quantum Dots Doped with Individual Mn^{2+} Impurities," *Nano Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 6371–6377, Oct. 2016.
- [122] L. Yang, K. E. Knowles, A. Gopalan, K. E. Hughes, M. C. James, and D. R. Gamelin, "One-Pot Synthesis of Monodisperse Colloidal Copper-Doped CdSe Nanocrystals Mediated by Ligand-Copper Interactions," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 20, pp. 7375–7384, Oct. 2016.
- [123] S. Brovelli, C. Galland, R. Viswanatha, and V. I. Klimov, "Tuning radiative recombination in copper-doped nanocrystals via electrochemical control of surface trapping," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 8, pp. 4372–4379, Aug. 2012.
- [124] A. Yeltik, M. Olutas, M. Sharma, K. Gungor, and H. V. Demir, "Nonradiative Energy Transfer between Doped and Undoped Flat Semiconductor Nanocrystals of Colloidal Quasi-2D Nanoplatelets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 2, pp. 1470–1476, 2019.
- [125] R. Viswanatha, S. Brovelli, A. Pandey, S. A. Crooker, and V. I. Klimov, "Copper-Doped Inverted Core/Shell Nanocrystals with 'Permanent' Optically Active Holes," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4753–4758, Nov. 2011.
- [126] A. Antanovich, A. W. Achtstein, A. Matsukovich, A. Prudnikau, P. Bhaskar, V. Gurin, M. Molinari, and M. Artemyev, "A strain-induced exciton transition energy shift in CdSe nanoplatelets: The impact of an organic ligand shell," *Nanoscale*, vol. 9, no. 45, pp. 18042–18053, 2017.

- [127] A. H. Khan, V. Pinchetti, I. Tanghe, Z. Dang, B. Martín-García, Z. Hens, D. Van Thourhout, P. Geiregat, S. Brovelli, and I. Moreels, “Tunable and Efficient Red to Near-Infrared Photoluminescence by Synergistic Exploitation of Core and Surface Silver Doping of CdSe Nanoplatelets,” *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 4, pp. 1450–1459, Feb. 2019.
- [128] Y. Wang, M. Zhukovskiy, P. Tongying, Y. Tian, and M. Kuno, “Synthesis of ultrathin and thickness-controlled Cu₂-xSe nanosheets via cation exchange,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 21, pp. 3608–3613, 2014.
- [129] C. Bouet, D. Laufer, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, G. Patriarche, and B. Dubertret, “Synthesis of zinc and lead chalcogenide core and core/shell nanoplatelets using sequential cation exchange reactions,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 9, pp. 3002–3008, 2014.
- [130] T. Galle, M. Samadi Khoshkhoo, B. Martin-Garcia, C. Meerbach, V. Sayevich, A. Koitzsch, V. Lesnyak, and A. Eychmüller, “Colloidal PbSe Nanoplatelets of Varied Thickness with Tunable Optical Properties,” *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 10, pp. 3803–3811, May 2019.
- [131] E. Izquierdo, A. Robin, S. Keuleyan, N. Lequeux, E. Lhuillier, and S. Ithurria, “Strongly Confined HgTe 2D Nanoplatelets as Narrow Near-Infrared Emitters,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 33, pp. 10496–10501, 2016.
- [132] F. D. Ott, L. L. Spiegel, D. J. Norris, and S. C. Erwin, “Microscopic theory of cation exchange in CdSe nanocrystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 15, p. 156803, Oct. 2014.
- [133] O. (Otfried) Madelung, *Semiconductors : data handbook*. Springer, 2004.
- [134] S. Naskar, A. Schlosser, J. F. Miethe, F. Steinbach, A. Feldhoff, and N. C. Bigall, “Site-selective noble metal growth on CdSe nanoplatelets,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 8, pp. 3159–3166, Apr. 2015.
- [135] M. Zhukovskiy, P. Tongying, H. Yashan, Y. Wang, and M. Kuno, “Efficient Photocatalytic Hydrogen Generation from Ni Nanoparticle Decorated CdS Nanosheets,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 11, pp. 6615–6623, Nov. 2015.
- [136] B. Mahler, L. Guillemot, L. Bossard-Giannesini, S. Ithurria, D. Pierucci, A. Ouerghi, G. Patriarche, R. Benbalagh, E. Lacaze, F. Rochet, and E. Lhuillier, “Metallic Functionalization of CdSe 2D Nanoplatelets and Its Impact on Electronic Transport,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 23, pp. 12351–12361, Jun. 2016.
- [137] A. H. Khan, V. Pinchetti, I. Tanghe, Z. Dang, B. Martín-García, Z. Hens, D. Van Thourhout, P. Geiregat, S. Brovelli, and I. Moreels, “Tunable and Efficient Red to Near-Infrared Photoluminescence by Synergistic Exploitation of Core and Surface Silver Doping of CdSe Nanoplatelets,” *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 4, pp. 1450–1459, Feb. 2019.
- [138] D. Morgan and D. F. Kelley, “Role of Surface States in Silver-Doped CdSe and CdSe/CdS Quantum Dots,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 19, pp. 10627–10636, 2018.
- [139] W. Cho, S. Kim, I. Coropceanu, V. Srivastava, B. T. Diroll, A. Hazarika, I. Fedin, G. Galli, R. D. Schaller, and D. V. Talapin, “Direct Synthesis of Six-Monolayer (1.9 nm) Thick Zinc-Blende CdSe Nanoplatelets Emitting at 585 nm,” *Chem. Mater.*, vol. 30, p. acs.chemmater.8b02489, 2018.
- [140] C. Bouet, B. Mahler, B. Nadal, B. Abecassis, M. D. Tessier, S. Ithurria, X. Xu, and B. Dubertret, “Two-Dimensional Growth of CdSe Nanocrystals, from Nanoplatelets to Nanosheets,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 639–645, Feb. 2013.
- [141] R. B. Vasiliev, E. P. Lazareva, D. A. Karlova, A. V. Garshev, Y. Yao, T. Kuroda, A. M. Gaskov, and K. Sakoda, “Spontaneous Folding of CdTe Nanosheets Induced by Ligand Exchange,” *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 5, pp. 1710–1717, Mar. 2018.
- [142] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoelectronics*. Cambridge University Press, 2002.

- [143] A. Chu, C. Livache, S. Ithurria, and E. Lhuillier, "Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 3, p. 35701, 2018.
- [144] M. Avinor and G. Meijer, "Emission of activated cadmium selenide phosphors," *J. Chem. Phys.*, vol. 32, no. 5, pp. 1456–1458, 1960.
- [145] A. Robin, "Opto-électronique de boîtes et puits quantiques colloïdaux - Application au photo-transport," 2017.
- [146] A. M. Schimpf, K. E. Knowles, G. M. Carroll, and D. R. Gamelin, "Electronic Doping and Redox-Potential Tuning in Colloidal Semiconductor Nanocrystals," *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, no. 7, pp. 1929–1937, 2015.
- [147] A. J. Houtepen, Z. Hens, J. S. Owen, and I. Infante, "On the Origin of Surface Traps in Colloidal II-VI Semiconductor Nanocrystals," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 752–761, Jan. 2017.
- [148] S. Singh, R. Tomar, S. Ten Brinck, J. De Roo, P. Geiregat, J. C. Martins, I. Infante, and Z. Hens, "Colloidal CdSe Nanoplatelets, A Model for Surface Chemistry/Optoelectronic Property Relations in Semiconductor Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 41, pp. 13292–13300, Oct. 2018.
- [149] S. Yadav, A. Singh, L. Thulasidharan, and S. Sapra, "Surface Decides the Photoluminescence of Colloidal CdSe Nanoplatelets Based Core/Shell Heterostructures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 1, pp. 820–829, Jan. 2018.
- [150] M. A. Boles, D. Ling, T. Hyeon, and D. V. Talapin, "The surface science of nanocrystals," *Nature Materials*, vol. 15, no. 2. Nature Publishing Group, pp. 141–153, 22-Feb-2016.
- [151] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, and J. S. Owen, "Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: Spectroscopic observation of facile metal-carboxylate displacement and binding," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 49, pp. 18536–18548, Dec. 2013.
- [152] N. C. Anderson, M. P. Hendricks, J. J. Choi, and J. S. Owen, "Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: Spectroscopic observation of facile metal-carboxylate displacement and binding," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 49, pp. 18536–18548, Dec. 2013.
- [153] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, and B. Dubertret, "Core/shell colloidal semiconductor nanoplatelets," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 45, pp. 18591–18598, 2012.
- [154] S. Ghosh and L. Manna, "The Many 'Facets' of Halide Ions in the Chemistry of Colloidal Inorganic Nanocrystals," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 16, pp. 7804–7864, Aug. 2018.
- [155] Z. M. Norman, N. C. Anderson, and J. S. Owen, "Electrical transport and grain growth in solution-cast, chloride-terminated cadmium selenide nanocrystal thin films," *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 7513–7521, Jul. 2014.
- [156] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, and E. H. Sargent, "Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 765–71, Oct. 2011.
- [157] F. Gerdes, C. Navío, B. H. Juárez, and C. Klinke, "Size, Shape, and Phase Control in Ultrathin CdSe Nanosheets," *Nano Lett.*, vol. 17, no. 7, pp. 4165–4171, 2017.
- [158] Y. Yao, Y. Zhou, W. M. Sanderson, R. A. Loomis, and W. E. Buhro, "Metal-Halide-Ligated Cadmium Selenide Quantum Belts by Facile Surface Exchange," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 8, pp. 2848–2857, 2018.
- [159] N. Kirkwood, J. O. V. Monchen, R. W. Crisp, G. Grimaldi, H. A. C. Bergstein, I. Du Fossé, W. Van

- Der Stam, I. Infante, and A. J. Houtepen, “Finding and Fixing Traps in II-VI and III-V Colloidal Quantum Dots: The Importance of Z-Type Ligand Passivation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 46, pp. 15712–15723, Nov. 2018.
- [160] S. Christodoulou, J. I. Climente, J. Planelles, R. Brescia, M. Prato, B. Martín-García, A. H. Khan, and I. Moreels, “Chloride-Induced Thickness Control in CdSe Nanoplatelets,” *Nano Lett.*, vol. 18, no. 10, pp. 6248–6254, 2018.
- [161] S. Armon, E. Efrati, R. Kupferman, and E. Sharon, “Geometry and Mechanics in the Opening of Chiral Seed Pods,” *Science (80-.)*, vol. 333, no. 6050, pp. 1726–1730, Sep. 2011.
- [162] L. Brammer, E. A. Bruton, and P. Sherwood, “Understanding the Behavior of Halogens as Hydrogen Bond Acceptors,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 1, no. 4, pp. 277–290, 2001.
- [163] A. Naumkin, A. Kraut-Vass, and C. Powell, “NIST X-ray photoelectron spectroscopy database,” 2008.
- [164] E. Prince, Ed., *International tables for crystallography Volume C*. Kluwer academic publishers.
- [165] D. Chen, Y. Gao, Y. Chen, Y. Ren, and X. Peng, “Structure Identification of Two-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanocrystals with Atomic Flat Basal Planes,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 7, pp. 4477–4482, Jul. 2015.
- [166] A. Chu, C. Livache, S. Ithurria, and E. Lhuillier, “Electronic structure robustness and design rules for 2D colloidal heterostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 3, 2018.
- [167] E. Deligoz, K. Colakoglu, and Y. Ciftci, “Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 373, no. 1, pp. 124–130, Mar. 2006.
- [168] J. Li and L.-W. Wang, “Deformation potentials of CdSe quantum dots,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 14, pp. 2929–2931, Oct. 2004.
- [169] G. G. N. Angilella, N. H. March, I. A. Howard, and R. Pucci, “Pressure dependence of the energy gaps in diamond-type semiconductors, and their III-V analogues such as InSb,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, vol. 121, no. PART 3.
- [170] U. Soni, A. Pal, S. Singh, M. Mittal, S. Yadav, R. Elangovan, and S. Sapra, “Simultaneous Type-I/Type-II emission from CdSe/CdS/ZnSe nano-heterostructures,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 113–123, 2014.
- [171] D. Battaglia, B. Blackman, and X. Peng, “Coupled and decoupled dual quantum systems in one semiconductor nanocrystal,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 31, pp. 10889–10897, 2005.
- [172] A. Teitelboim, N. Meir, M. Kazes, and D. Oron, “Colloidal Double Quantum Dots,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 49, no. 5, pp. 902–910, 2016.
- [173] C. Livache, E. Izquierdo, B. Martinez, M. Dufour, D. Pierucci, S. Keuleyan, H. Cruguel, L. Becerra, J. L. Fave, H. Aubin, A. Ouerghi, E. Lacaze, M. G. Silly, B. Dubertret, S. Ithurria, and E. Lhuillier, “Charge Dynamics and Optoelectronic Properties in HgTe Colloidal Quantum Wells,” *Nano Lett.*, vol. 17, no. 7, pp. 4067–4074, Jul. 2017.
- [174] Z. Li, H. Qin, D. Guzun, M. Benamara, G. Salamo, and X. Peng, “Uniform thickness and colloidal-stable CdS quantum disks with tunable thickness: Synthesis and properties,” *Nano Res.*, vol. 5, no. 5, pp. 337–351, May 2012.
- [175] E. Kalesaki, W. H. Evers, G. Allan, D. Vanmaekelbergh, and C. Delerue, “Electronic structure of atomically coherent square semiconductor superlattices with dimensionality below two,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 88, no. 11, p. 115431, Sep. 2013.

Abstract

Cadmium chalcogenide nanoplatelets present unique optical properties resulting from their atomically precise thickness control. They have emerged as a new promising class of nanomaterial for optoelectronic applications. The goal of this thesis is to promote new optical properties through the design and surface chemistry of nanoplatelets.

Firstly, CdSe/CdSe_{1-x}Te_x core/crown heterostructures were synthesized and showed bicolor emission at the scale of a single nanoplatelet. This bicolor emission results from a competition between the localization of the electron in the CdSe core driven by the conduction band offset and the direct exciton recombination in the crown favored by the high exciton binding energy.

Silver doped nanoplatelets were synthesized in the second part. This doping, performed through partial cation exchange, creates a silver-related emissive state in the band gap. The amount of silver incorporated in the nanoplatelet allows a progressive control of the emission color from green to red thanks to the coexistence of the band edge and the silver related emission. The silver state is strongly bound and is located 340 meV above the bulk valence band.

Finally, the modification of the surface chemistry with bromide and oleylamine reduces the surface stresses and improves the surface passivation. This leads to a shift, beyond the discrete confinement, of the emission wavelength and increases the quantum yield up to 75 %.

Keywords: Colloidal semiconductor nanocrystals, nanoplatelets, cadmium chalcogenides, optical features, heterostructures, doping, surface chemistry.

Résumé

Les nanoplaquettes de chalcogénures de cadmium présentent des propriétés optiques uniques résultant d'une épaisseur contrôlée à l'échelle de la monocouche atomique. Elles apparaissent comme une nouvelle classe de nanomatériaux à fort potentiel applicatif. L'objectif de cette thèse est, par le design de la particule inorganique et de la chimie de surface, de faire émerger de nouvelles propriétés optiques.

Dans un premier temps des hétérostructures cœur/couronne de $\text{CdSe/CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ont été synthétisées et ont montré une bi-émission à l'échelle de la nanoplaquette unique. Cette bi-émission émerge d'une compétition entre la localisation de l'électron dans le cœur de CdSe induite par le décalage entre les bandes de conduction et d'une recombinaison directe dans la couronne favorisée par la grande énergie de liaison de l'exciton dans les nanoplaquettes.

Des nanoplaquettes de CdSe dopées à l'argent ont été synthétisées dans un second temps. Le dopage, fait par échange cationique partiel, crée des pièges émissifs dans la largeur de bande interdite. La quantité d'argent incorporée permet un contrôle progressif de la couleur d'émission du vert au rouge grâce à la coexistence de la recombinaison de bord de bande et de l'émission liée à l'argent. Ces niveaux d'argent sont fortement liés à CdSe et se situent 340 meV au-dessus de la bande de valence du CdSe massif.

Enfin, la modification de chimie de surface par un mélange de bromures et d'oleylamine diminue les contraintes de surface et améliore la passivation de surface. Ceci induit un décalage, au-delà du confinement discret, de la longueur d'onde d'émission et une augmentation du rendement quantique jusqu'à 75%.

Mots clés : Nanocristaux semiconducteurs colloïdaux, nanoplaquettes, chalcogénures de cadmium, propriétés optiques, hétérostructures, dopage, chimie de surface.

.