

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

Spécialité

La physique, de la particule à la matière condensée

École doctorale Physique, Chimie, Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Ingénieur  
(ED-PCSTUI)

Présentée par

**Pascal Djicolý Bassène**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR**

Sujet de la thèse :

---

**Caractérisation des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe et d'un  
réseau de piliers de silicium**

---

soutenue le **jeudi 1<sup>er</sup> août 2019**

devant le jury composé de :

Prof. Pape Douta	TALL	Pésident du jury
Dr. Mathieu	MIVELLE	Rapporteur
Prof. Bassirou	LÔ	Rapporteur
Prof. Balla Diop	NGOM	Examineur
Prof. Kharouna	TALLA	Examineur
Prof. Diouma	KOBOR	Examineur
Prof. Aboubaker Chédikh	BEYE	Directeur de thèse

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

Spécialité

La physique, de la particule à la matière condensée

École doctorale Physique, Chimie, Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Ingénieur  
(ED-PCSTUI)

Présentée par

**Pascal Djicolý Bassène**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR**

Sujet de la thèse :

---

**Caractérisation des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe et d'un  
réseau de piliers de silicium**

---

soutenue le **jeudi 1<sup>er</sup> août 2019**

devant le jury composé de :

Prof. Pape Douta	TALL	Pésident du jury
Dr. Mathieu	MIVELLE	Rapporteur
Prof. Bassirou	LÔ	Rapporteur
Prof. Balla Diop	NGOM	Examineur
Prof. Kharouna	TALLA	Examineur
Prof. Diouma	KOBOR	Examineur
Prof. Aboubaker Chédikh	BEYE	Directeur de thèse

## Remerciements

*Je tiens à rendre hommage à feu Malick Sané et à remercier Mme Madeleine Bassène qui m'ont hébergé depuis ma première année au Lycée et m'ont encouragé à poursuivre mes études. Que Mme Madeleine Bassène Sané trouve ici l'expression de ma gratitude.*

*Je remercie les membres du jury dont Prof. Tall, Dr. Mivelle, Prof. Lô, Prof. Ngom, Prof. Talla, Prof Kobor et Prof. Beye pour leur disponibilité et les échanges qui ont permis d'améliorer la qualité de ce travail.*

*Comme le veut la téréanga sénégalaise, je voudrais d'abord dire un grand merci à ma tutrice de master Agnès Maître, à mes tuteurs lors de mes invitations de recherche à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP), Laurent Coolen et Catherine Schwob. Que [le Service de Coopération et d'Action Culturelle \(SCAC\) de l'ambassade de France au Sénégal](#) qui a financé mes séjours trouve ici toute ma gratitude. Merci de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail. J'ai beaucoup appris en travaillant avec vous pendant ces quatre années (en master et doctorat) et j'espère un jour être aussi volontaire que Mme Agnès Maître, précis et efficace que Laurent Coolen et pédagogue que Mme Catherine Schwob.*

*Les nombreux échanges avec Mathieu Mivelle, Jean-Marc Frigerio, Bruno Gallas et Jacques Lafait m'ont beaucoup servi, merci à eux pour ces moments. Je tiens à remercier particulièrement Willy Daney de Marcillac, Francis Breton et Silbé Majrab pour leur disponibilité et leur grand professionnalisme. J'ai beaucoup aimé mes nombreuses discussions avec Juan Uriel Esparza, Cyrine Ernandes, Fu Feng, Guillaume Binard, Amit Raj Dhawan, Jiawen Liu, Arnaud Choux. Céline Bourdillon, Nguyen Thu Loan et Sarra Gam Derrouich. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.*

*Ce qui m'a le plus marqué dans cette équipe sont les réunions de l'équipe, les repas et surtout la disponibilité des membres permanents. Merci à tous pour ces merveilleux moments.*

*Merci au professeur Aboubaker Chédikh Beye de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail. Merci pour votre disponibilité, nos échanges m'ont parfois permis de réorienter ou de changer l'angle de vue sur le sujet. J'espère avoir un jour une formation aussi élargie que la vôtre dans le grand ensemble que constitue la Physique. J'associe à ces remerciements Professeur Kharouna Talla, Balla Diop Ngom, Alé Dioum, Siminare Dramé et Serigne Bira Gueye pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont apportée chacun dans son domaine.*

*Un grand merci à mon ancien professeur Mody Ndiaye Diarra pour nous avoir initié à la physique quantique et statistique. Vos conseils ont été précieux pour mes choix de formation.*

*Pour mon master à l'Université Pierre et Marie Curie, j'ai été accueilli par Patrice Diatta, hébergé par Tang Ba Tuan puis Youssouf Bodian. Je remercie chacun de vous pour son hospitalité.*

*À mes deux frères Laurent et Koubané, j'ai voulu donné, par ce travail, un exemple de persévérance et de curiosité. J'espère qu'ils trouveront sur mon parcours les ressources pour aller plus loin.*

*J'ai pu compter sur mes amis Michel Manga, Joseph Diatta et Djimba Djimba, mes cousins Dr. JB Sambou et Ousmane Sané pour penser à autre chose qu'à la thèse tous les jours. J'associe à ces remerciements, Alex, Rassoul et toutes les amies de Khady qui sont venues nous rendre visite.*

*À ma grand mère feu Aline Batéla Senghor qui m'a mis à l'école au seul motif que : "ne pas aller à l'école aujourd'hui c'est devenir plus ignorant que ses grands parents" je rends hommage pour la rigueur de l'éducation que j'ai reçue.*

*Je ne peux terminer sans remercier Khady Thiam et Aline pour leur sourire. Merci à toi Khady pour les encouragements et conseils que tu me procures tous les jours. Que ces deux femmes trouvent sur ces lignes ma profonde gratitude.*

## Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>2</b>
<b>1 Généralité sur les nanocristaux colloïdaux semi-conducteurs</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction	7
1.2 État de l'art	8
1.3 Agrégation et sédimentation des nanocristaux colloïdaux	9
1.3.1 Agrégation des nanocristaux	9
1.3.2 Sédimentation des nanocristaux	11
1.4 Structure électronique des semi-conducteurs II-VI	11
1.4.1 Semi-conducteur massif	12
1.4.2 Confinement quantique	15
1.4.3 Nanocristaux colloïdaux	18
1.5 Structure hyper fine de l'état fondamental	22
1.5.1 Composition des moments du trou et de l'électron	22
1.5.2 États excitoniques de la structure hyper fine	22
1.5.3 Origine des "excitons brillants" et "excitons noirs"	24
1.5.4 Conséquence sur les propriétés optiques	24
1.6 Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille	27
1.6.1 Méthode de synthèse des coeurs	28
1.6.2 Méthode de croissance de la coquille	30
1.6.3 Différentes types de structures coeur/coquille	32
1.7 Propriétés et applications des nanocristaux semiconducteurs	37
1.8 Conclusion	40
1.9 Bibliographie	42
<b>2 Caractérisation des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe</b>	<b>48</b>
2.1 Introduction	48
2.2 État de l'art des nanocristaux ternaires	48
2.3 Synthèse des nanocristaux CdTeSe/ZnSe coeur/coquille	50
2.3.1 Composés chimiques utilisés	50
2.3.2 Préparation des précurseurs Cd, Te et Se	50
2.3.3 Synthèse des coeurs de CdTeSe	51
2.3.4 Synthèse de la coquille ZnSe sur les coeurs CdTeSe	52
2.4 Introduction sur les méthodes de caractérisation	53

## TABLE DES MATIÈRES

2.5	Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe . . . . .	54
2.5.1	Effet sur la composition des coeurs . . . . .	54
2.5.2	Effet sur la taille et la forme . . . . .	55
2.5.3	Effet sur l'absorption et l'émission . . . . .	56
2.6	Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe . . . . .	58
2.6.1	Influence sur la phase de cristallisation . . . . .	58
2.6.2	Effet sur la composition des coeurs de CdTeSe . . . . .	59
2.6.3	Effet sur la taille et la forme . . . . .	60
2.6.4	Effet sur le spectre d'émission . . . . .	61
2.7	Caractérisation des nanocristaux CdTe <sub>0,5</sub> Se <sub>0,5</sub> /ZnSe (nML) . . . . .	64
2.8	Propriétés optiques d'ensemble . . . . .	68
2.9	Propriétés optiques individuelles . . . . .	70
2.9.1	Préparation de la solution pour des mesures en individuel . . . . .	70
2.9.2	Présentation du schéma expérimental . . . . .	71
2.10	Mécanisme de l'émission des nanocristaux . . . . .	76
2.10.1	Cas monoexcitonique . . . . .	76
2.10.2	Cas multi-excitoniques et photon unique . . . . .	77
2.10.3	Scintillement des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe(2ML) . . . . .	78
2.10.4	Caractérisation du temps de vie des nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML) . . . . .	82
2.10.5	Émission de photons uniques . . . . .	84
2.11	Conclusion . . . . .	89
2.12	Bibliographie . . . . .	90
<b>3</b>	<b>Réseau de piliers de silicium en perspective d'un capteur de particules chimiques</b>	<b>97</b>
3.1	Introduction . . . . .	97
3.2	Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium . . . . .	98
3.2.1	Activité sur les opales et concept du capteur . . . . .	98
3.2.2	Activité sur les réseaux de piliers nanostructurés . . . . .	101
3.3	Simulation du couplage entre un dipôle et un puis deux piliers . . . . .	104
3.3.1	Pilier individuel comme guide d'onde . . . . .	104
3.3.2	Modes de pilier excités par un dipôle à la base du pilier . . . . .	106
3.3.3	Modes de pilier excités par un dipôle situé entre deux piliers . . . . .	115
3.4	Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers . . . . .	120
3.4.1	Variation de la position du dipôle à épaisseur du polymère fixée . . . . .	121
3.4.2	Variation de l'épaisseur du polymère pour une position du dipôle fixée . . . . .	123
3.4.3	Variation simultanée de la position du dipôle et de l'épaisseur du polymère . . . . .	125
3.5	Concept du capteur de particules chimiques . . . . .	128
3.5.1	Mode de fonctionnement . . . . .	128
3.5.2	Effet de gonflement et choix de l'épaisseur initiale du polymère . . . . .	129
3.6	Infiltration de nanocristaux dans le réseau de piliers . . . . .	131
3.6.1	Images des différentes zones de l'échantillon . . . . .	131
3.6.2	Méthodes d'infiltration et hypothèses de vérification . . . . .	133
3.6.3	Résultats . . . . .	133
3.7	Conclusion . . . . .	134
3.8	Bibliographie . . . . .	136
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>137</b>

## Introduction générale

### Contexte scientifique

La miniaturisation des circuits électroniques intégrés a permis, durant les 50 dernières années d'atteindre une performance alors inégalée et une amélioration considérable dans tous les domaines du quotidien. Ces performances s'accompagnent de pertes de puissance par dissipation (effet Joule) car la miniaturisation augmente la résistance du matériau [01]. L'augmentation du flux de données nécessite un outillage de traitement rapide et une bande passante plus large. La vitesse des électrons dans les métaux, la faiblesse de la largeur de bande de ces circuits électroniques ( $\sim 100$  kHz comme dans les téléphone) [01] et l'interaction facile des électrons avec la matière constituent les limites de cette technologie.

Des recherches sont donc menées dans le but de remplacer en partie ou entièrement les circuits électroniques intégrés par des circuits photoniques. Ce choix est motivé par la faible interaction à la matière et la vitesse élevée des photons dans les matériaux diélectriques comparées à l'interaction et à la vitesse des électrons dans les métaux. Le contrôle de la lumière se fait traditionnellement par une *réflexion totale interne* entre deux interfaces. Comme l'épaisseur de la cavité doit être de l'ordre de la longueur d'onde de l'onde à guider, ceci constitue une limite à la miniaturisation des composants optoélectroniques.

E. Yablonovitch [02] et S. John [03–04–05] ont montré qu'il est possible de s'affranchir de cette limite en considérant un cristal photonique. Un cristal photonique est au photon ce qu'un semi-conducteur est à l'électron. La diffraction de Bragg sur les atomes périodiques du réseau crée une bande interdite aux électrons dans les semi-conducteurs. Ce phénomène est reproduit pour le photon par une alternance périodique de diélectriques d'indice différent (cristal photonique). Les cristaux photoniques ont une large bande interdite à la lumière ( $\sim 1$  THz pour les fibres optiques).

Les recherches dans ce domaine ont bénéficié d'un développement de techniques de fabrication et surtout d'observation comme le MEB<sup>1</sup>, le TEM<sup>2</sup>, l'AFM<sup>3</sup>, la XPS<sup>4</sup>,...

Ainsi sont fabriquées des structures pour essentiellement contrôler, guider et stocker la lumière, engendrant ainsi un champ de recherche sur l'ingénierie de la lumière [06].

Les progrès de la chimie ont permis la fabrication d'objets de petite taille (quelques nanomètre) où sont confinés les électrons. Ces matériaux constitués de semi-conducteurs portent le nom de *nanocristaux*. Ils présentent un spectre d'absorption aussi large que celui d'un semi-conducteurs massifs et un spectre d'émission étroit centré sur une longueur d'onde. La solubilisation de ces nanocristaux a facilité leur manipulation et leur étude. La caractérisation des nanocristaux du point de vue individuel a permis de tester les concepts fondamentaux de la physique quantique. Une des grandes propriétés des nanocristaux est l'accordabilité de leur *longueur d'onde d'émission* grâce à son lien avec la taille du nanocristal.

Les nanocristaux sont utilisés dans plusieurs applications. On peut citer l'imagerie in vivo en biologie (nanocristaux émettant dans le proche infrarouge), écrans de télévision, les diodes élec-

---

1. Microscope Électronique à Ballayage  
 2. microscope Électronique à Transmission  
 3. Microscope à Force Atomique  
 4. Spectrométrie Photoelectronique X

troluminescentes, les diodes laser (nanocristaux émettant dans le visible), les couches absorbantes dans les cellules solaires, code barre pour le suivi d'oeuvres d'art, la cryptographie et communication quantique...

Ces applications sont rendues possibles par la maîtrise de la synthèse des coeurs et les méthodes de dépôt de la coquille qui, non seulement protège le coeur des effets de surface mais et surtout crée des types de nanocristaux selon l'alignement de ses bandes (conduction, valence) par rapport à celles du coeur.

### Problématique

L'objectif de cette thèse porte sur la caractérisation de nanocristaux donc le coeur en CdTeSe, alliage ternaire est recouvert par une coquille de 2 monocouches de ZnSe et d'un réseau de piliers en silicium. Ces caractéristiques sont nécessaires pour utiliser les nanocristaux dans l'une des nombreuses applications promises par leur propriétés.

Dans l'optique de réaliser ultérieurement un capteur de particules chimiques utilisant les propriétés d'émission et d'absorption des nanocristaux, de gonflement des polymères à empreintes et du rayonnement de l'ensemble infiltré dans le réseau de piliers, il est nécessaire de caractériser chacun de ces constituants.

Ces nanocristaux, émettant dans le proche infrarouge (860 nm), sont synthétisés à l'Institute of Materials Science (IMS) à Hanoï (Viêt Nam). À l'INPS, mon travail fut, dans un premier temps, la caractérisation des propriétés d'ensemble (spectre d'émission et d'absorption) et individuels (émission de photon unique, scintillement et temps de vie) des nanocristaux.

Le réseau de piliers est constitué de piliers en silicium surmontés chacun d'une bille en silice. Le réseau a une maille hexagonale. Les piliers de silicium ont un diamètre de 250 nm et de hauteur 1340 nm. La bille de silice a un diamètre de 450 nm. Ce réseau de piliers présente un spectre de réflectivité dont les minima sont autour de 625 nm et 1750 nm.

Cependant, il sera ici question, de simuler la faisabilité d'un *capteur de particules chimiques* basé sur la variation de l'intensité de fluorescence de nanocristaux mélangés au polymère d'empreinte et de proposer une méthode d'infiltration des nanocristaux dans le réseau de piliers de silicium.

L'équipe "Nanostructure et Optique" de l'Institut des NanoSciences Paris (INSP) étudie le couplage des nanocristaux aux modes plasmoniques, aux plasmons polaritons de surface dans des antennes patch, des cavités à modes Tamm, des opales métallisées dans le but d'exalter, de rediriger ou d'augmenter le rendement quantique de leur fluorescence. Des mesures de polarisation de nanocristaux et de nanoplaquettes [07–08–09–10] par imagerie de leur fluorescence dans le plan de Fourier et une conception de capteurs basés sur la création d'une opale inverse sur un polymère à empreinte y sont aussi menées[06].

À Dakar, le Groupe de Recherche en Physique du Solide et en Sciences des Matériaux (GPSSM) étudie entre autres les matériaux composites (polymère+nanocristaux) pour les cellules solaire, la caractérisation de l'oxyde de vanadium pour le stockage de l'énergie, les nanoparticules d'Or pour le traitement anti-cancérigène ou encore l'impact de la poussière sur l'efficacité des centrale solaire.

### Plan de travail

Dans ce document, nous présenterons au *chapitre 1* les notions théoriques nécessaires à la compréhension de la structure de bande des semi-conducteurs massif et nanométrique et leurs propriétés optiques. L'accent sera mis sur les mécanismes à l'origine de l'apparition de nouvelles propriétés optiques chez les nanomatériaux. Seront aussi passées en revue les méthodes de synthèses des coeurs, de dépôt de la coquille et quelques applications réalisées et attendues de ces nanocristaux.

Au *chapitre 2*, sera présentée la caractérisation structurelle (spectre Raman, diffraction aux rayons X et images TEM), la caractérisation des propriétés optiques d'ensemble (spectre d'absorption et d'émission) et individuel (scintillement, temps de vie émission de photons uniques) de ces nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe.

*Le troisième chapitre* sera consacré à la caractérisation d'un réseau de piliers de silicium dans l'optique de réaliser un capteur de particules chimiques.

Dans un premier temps, nous allons faire des simulations numériques pour montrer le couplage entre modes électromagnétiques et modes de pilier. Il sera question de simuler la variation de l'intensité du champ électrique rayonné à champ lointain au dessus d'un, de deux et enfin de trois piliers de silicium surmonté(s) chacun d'une bille en silice et excité(s) par un dipôle qui génère les modes électromagnétiques.

Une méthode d'infiltration des nanocristaux sera initiée et une hypothèse sera postulée pour s'assurer que les nanocristaux se sont bien déposés à la base des piliers.

## Bibliographie

- [01] *J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve and S. Fan*, Photonic crystals : putting a new twist on light, *Nature*, vol.386, p.143–149, 1997.
- [02] *E. Yablonovitch*, Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics, *Physical Review Letters*, vol.58, n°20, p.2059–2062, 1987.
- [03] *S. John*, Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices, *Physical Review Letters*, vol.58, n°23, p.2486–2489, 1987.
- [04] *S. John*, Localization of Light, *Physics Today*, vol.4, n°5, p.32–40, 1991.
- [05] *K. Busch and S. John*, Liquid-Crystal Photonic-Band-Gap Materials : The Tunable Electromagnetic Vacuum, *Physical Review Letters*, vol.83, n°5, p.967–970, 1999.
- [06] *C. Bourdillon*, Etude de cristaux photoniques et de polymères stimulables : Réalisation d'un capteur de nanoparticules, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [07] *C. Lethiec, J. Laverdant, H. Vallon, C. Javaux, B. Dubertret, Jean-M. Frigerio, C. Schwob, L. Coolen and A. Maître*, Measurement of Three-Dimensional Dipole Orientation of a Single Fluorescent Nanoemitter by Emission Polarization Analysis, *Physical Review X*, vol.4, n°021037, p.1–12, 2016.
- [08] *F. Feng*, Coupling between optical Tamm states and fluorescent nanocrystals ; determination of the dipole nature of single colloidal nanoplatelets, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [09] *T. L. Nguyen*, Development of polarimetric and emission pattern analysis : applied to determine a single nanoplatelet dipole, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [10] *C. Lethiec, F. Pisanello, L. Carbone, A. Bramati, L. Coolen and A. Maître*, Polarimetry-based analysis of dipolar transitions of single colloidal CdSe/CdS dot-in-rods, *New Journal of Physics*, vol.16, n°093014, p.1–19, 2014.

# Chapitre 1: Généralité sur les nanocristaux colloïdaux semi-conducteurs

## 1.1 Introduction

Durant les 30 dernières années, parmi les axes de recherche qui ont retenu l'attention de la communauté des physiciens, chimistes et même biologistes se trouvent les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux. Ces nouveaux matériaux possèdent des propriétés parmi lesquelles l'émission à la température ambiante, l'émission de photons uniques, une photostabilité, une longueur d'onde d'émission ajustable et une large bande d'absorption potentiellement utilisable pour l'imagerie in vivo en biologie, les photodétecteurs, les QLED pour la télévision, les LEDs, comme couche active (association polymère/nanocristaux) dans les cellules solaires [01].

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux sont composés généralement d'un coeur enveloppé par une coquille. Ils sont pour la plupart à coeur binaire comme CdSe, CdTe, PbSe, InP ..., ternaire comme CdTeSe, CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CdSSe... ou quaternaire comme le ZnCuInSe. Les coquilles sont souvent binaire (CdS, ZnS, ZnSe, ZnTe..), multicouches binaires (CdS/ZnS) ou ternaire comme CdZnS et servent de protection vis à vis de l'environnement (milieu contenant les nanocristaux) et de confinement des charges se trouvant dans le coeur.

Un nanocristal est obtenu par assemblage d'un nombre fini d'atomes des matériaux le constituant. Les nanocristaux coeur ou coeur/coquille sont pour la plupart étudiés sous forme sphérique. On trouve néanmoins des nanocristaux en forme de bâtonnets, tétrapodes, de nanoplaquettes... La réduction des dimensions d'un objet est appelée *confinement quantique* lorsque la(es) dimension(s) dudit objet est(sont) de l'ordre ou plus petit que  $\lambda_B$  la longueur d'onde de De Broglie.

$E$  : énergie de l'électron ou du trou;

$h$  : constante de Planck;

$m^*$  : masse effective du porteur de charge

$$\lambda_B = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}} \quad (1.1)$$

Le confinement quantique a pour effet une discrétisation des niveaux d'énergies donc un changement de densité d'états dans la(es) direction(s) restreinte(s). Cette discrétisation permet de choisir la longueur d'onde d'émission des nanocristaux car celle-ci est directement liée à leur taille.

Lorsque la longueur  $L$  de l'objet est très grande devant  $\lambda_B$  ( $L \gg \lambda_B$ ), alors l'objet est massif. Sinon pour  $L < \lambda_B$ , l'objet est considéré quantique et selon la direction confinée, on peut obtenir *un fil quantique, puit quantique, nanoplaquette, boîte quantique*.

Les nanoparticules colloïdales sont des objets dont une des dimensions au moins est inférieure à 100 nm et en suspension dans un solvant. Un nanocristal colloïdal est constitué d'un coeur sphérique, éventuellement enveloppé par une coquille dont la surface est passivée par des ligands (Cf. figure 1.1).

Les nanocristaux dont il s'agira ici sont formés de matériaux semi-conducteurs.

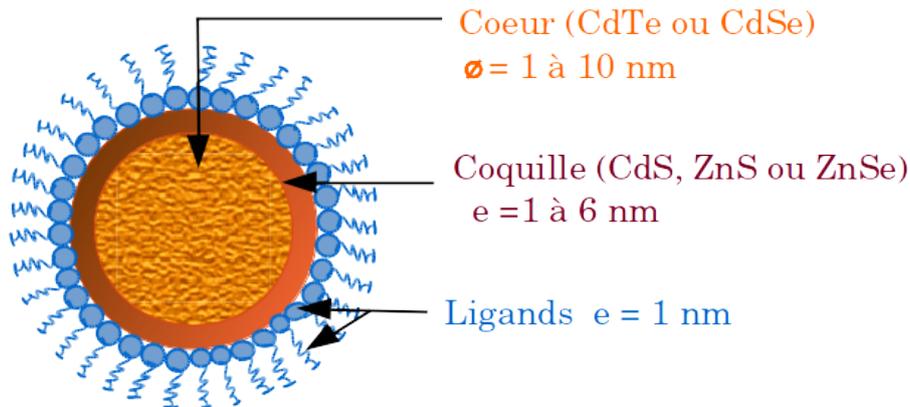


FIGURE 1.1 – Composition d'un nanocristal typique cœur/coquille/ligand.  $e$  : épaisseur

La diminution de la taille d'un semi-conducteur a pour effet un élargissement de la bande interdite et une discrétisation des niveaux d'énergie, ce qui confère à ces structures des propriétés optiques nouvelles inaccessibles aux matériaux massifs comme l'émission à photon unique et le scintillement<sup>1</sup>.

*Dans ce chapitre, on analysera les méthodes utilisées pour empêcher les nanocristaux de s'agréger et de se sédimenter avant de décrire la structure optique des semi-conducteurs massifs. Ensuite, on parlera de la structure fine du niveau fondamental de l'exciton et de l'origine des "excitons brillants" et "excitons sombres" dans les nanocristaux colloïdaux. Enfin, on définira le rôle de la coquille, les méthodes utilisées pour la déposer, les différents types de nanocristaux qu'elle engendre selon la différence des niveaux d'énergie de ses bandes de conduction et de valence avec celles du cœur et des applications auxquelles les nanocristaux donnent accès.*

## 1.2 État de l'art

La fabrication d'objets de petite taille peut être située dans le Moyen Âge car on parvenait déjà à réduire la matière en poudre. Par la suite, on a fait croître des nanocristaux par diffusion d'ions à haute température dans une matrice vitreuse pour fabriquer notamment des filtres et vitres colorés qu'on retrouve pour la plupart dans les édifices de cette époque.

En 1985, Ekimov et al.[02] montrèrent que l'augmentation du temps ( $t$ ) de traitement thermique des nanocristaux CdS et CuCl obtenus par diffusion dans une matrice vitreuse pour des températures fixées respectivement à 770 °C puis à 670 °C (CdS) et à 625 °C puis à 550 °C (CuCl) fait croître le rayon moyen ( $\bar{a}$ ) des nanocristaux. Le lien entre le rayon moyen et le temps de traitement thermique est donné alors par la relation ci-dessous (1.2).

$D$  : coefficient de diffusion

$\alpha$  : obtenu à partir de la tension surfacique interfaciale.

$$\bar{a} = \left(\frac{4}{9}\alpha Dt\right)^{\frac{1}{3}} \text{ avec } D = D_0 \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\} \quad (1.2)$$

1. fluctuation de l'intensité émise

### 1.3. Agrégation et sédimentation des nanocristaux colloïdaux

Il est important de maîtriser la synthèse des nanocristaux pour réduire leur dispersion en taille et observer les effets de confinement dans le spectre d'absorption et d'émission.

Il faut attendre la fin des années 80 pour voir se développer en masse de nouvelles techniques de fabrication des nanocristaux en phase liquide, ouvrant ainsi un champ d'étude et d'application beaucoup plus vaste. Ces petites structures en suspension dans une solution sont appelées nanocristaux colloïdaux. Un thème de recherche parallèle à la connaissance et à la modification de leurs propriétés physiques a vu le jour. Il s'agit de la *fonctionnalisation* de la surface des nanocristaux afin de les utiliser comme marqueur en biologie.

Le premier nanocristal semi-conducteur colloïdal d'un diamètre de 15 Å est rapporté par Brus [03] en 1986. En 1993, Murray et al.[04] réalisèrent une série de nanocristaux de forme sphérique constitués de CdE (E=S, Se et Te) d'un diamètre variant entre  $\sim 12\text{Å}$  et  $\sim 115\text{Å}$  obtenus par pyrolyse de réactifs organo-métalliques injectés dans un solvant. Guyot-Sionnest et al.[05] réaliseront un nanocristal coeur/coquille (coeur sphérique entouré d'une coquille) CdSe (diamètre 27-30Å)/ZnS (épaisseur  $6 \pm 3\text{Å}$ ) ayant une efficacité quantique de 50% et une luminescence stable et accrue par la coquille. En tentant de piéger des nanocristaux dans une phase à haute pression, Alivisatos [06] montra un changement de phase après un traitement thermique d'un coeur de CdSe passant d'une configuration cubique à cubique faces centrées.

L'observation de la photoluminescence d'un nanocristal individuel a montré un *clignotement* (*scintillement*) (Chapitre 2). Ce scintillement est attribué à des défauts à la surface du nanocristal qui piègent une des charges, empêchant l'émission d'un photon. Ce phénomène aléatoire doit être enrayé afin que les nanocristaux puissent être utilisés dans les applications citées ci-dessus. Mis à part la croissance d'une coquille pour passiver la surface du coeur, d'autres techniques spécifiques ont été développées pour éliminer ce clignotement (Cf chapitre 2).

Aujourd'hui, de nombreuses équipes de recherche se sont spécialisées dans la synthèse et la caractérisation de nanocristaux colloïdaux avec des techniques de synthèse de plus en plus simples à mettre en oeuvre et une dispersion en taille des particules maîtrisée grâce à un contrôle strict de la température, du temps de nucléation et de croissance. Plusieurs sources de matériaux utilisés pour la croissance des nanocristaux sont commercialisées avec des niveaux de pureté très élevés permettant d'obtenir des structures d'une qualité remarquable.

## 1.3 Agrégation et sédimentation des nanocristaux colloïdaux

### 1.3.1 Agrégation des nanocristaux

*Pour empêcher l'agrégation des nanocristaux dans le solvant où ils sont solubilisés, plusieurs techniques ont été développées.*

L'agrégation des nanocristaux pendant et après leur synthèse doit être évitée pour pouvoir obtenir le diamètre et la forme souhaités. D'ailleurs un des systèmes colloïdaux les plus connus, est la dispersion de particules d'oxyde de titane dans l'eau qui sert de peinture blanche.

L'interaction de Van der Waals (F) entre deux nanocristaux sphériques de rayon  $r$  distant de  $d$  est donnée par l'équation (1.3) pour  $d < r$  [08].

### 1.3. Agrégation et sédimentation des nanocristaux colloïdaux

$A$  : Constante de Hamaker, positive pour deux matériaux identiques quel que soit le milieu.

$$F = -\frac{A}{12} \cdot \frac{r}{d} \quad (1.3)$$

Plusieurs techniques ont été élaborées pour créer une affinité entre les nanocristaux et le solvant d'une part et d'autre part créer une répulsion entre les nanocristaux eux mêmes (figure 1.2&1.3).

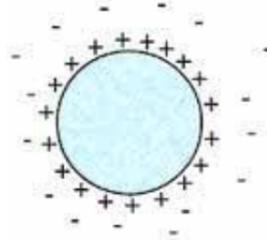


FIGURE 1.2 – Protection électrostatique des particules chargées [08]

En 1994, Di Meglio [08] proposa une liste de systèmes de protection pour éviter que les particules solubles s'agrègent. Dans cette liste (figure 1.2&1.3), il y a la *protection électrostatique*, la protection par *molécules de tensioactifs*, par *polymères absorbés*, par *copolymères séquencés*<sup>2</sup> et par *polymères greffés*. La protection électrostatique est nécessaire pour une particule chargée dans un

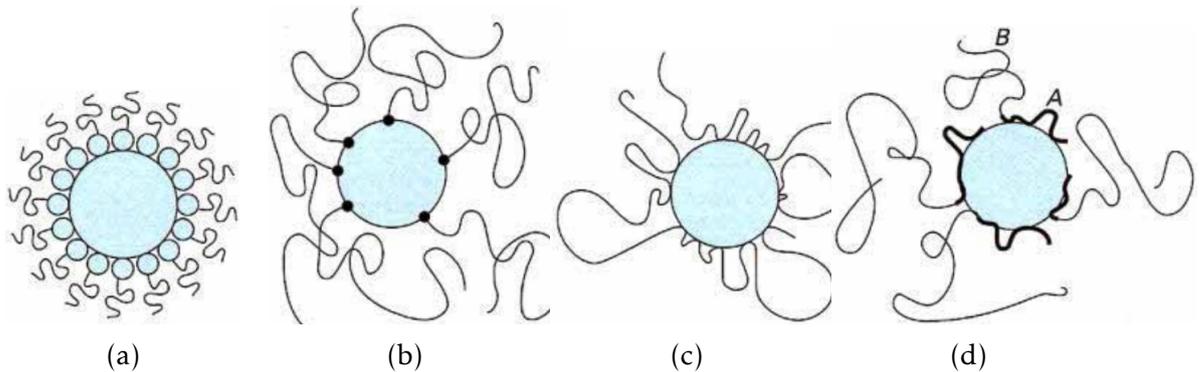


FIGURE 1.3 – Protection du nanocristal par (a) molécules tensioactives, (b) polymère greffé, (c) polymère absorbé, (d) copolymère séquencé [08].

milieu neutre. Dans le cas des nanocristaux, cette protection ne sera pas nécessaire car une couche de passivation est déposée pour éliminer les défauts et neutraliser en même temps les charges à la surface du coeur. La protection la plus utilisée pour les nanocristaux coeur/coquille, est celle des polymères contenant des molécules de tensioactifs (ligands). Les molécules de tensioactifs sont constituées de deux parties dont l'une ayant une affinité avec le nanocristal se colle et forme une liaison de coordination avec les atomes à la surface de la coquille et l'autre constituée d'une queue est solvant-phile. Ces ligands maintiennent les nanocristaux en suspension dans le solvant sans qu'ils s'agrègent entre eux tout en étant une barrière de potentiel pour les charges du nanocristal [09]. Le solvant dans lequel sont en suspension les nanocristaux est en général apolaire comme le toluène et l'hexane. On peut obtenir alors des agrégats en diluant ces nanocristaux dans un solvant orienté comme l'isopropane [10]. En effet la polarisation du solvant rompt les liaisons

2. polymère constitué par deux motifs différents.

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

de coordination ligands–nanocristal entraînant une agrégation des nanocristaux. Une mesure de l'intensité photoluminescente des agrégats a montré qu'ils émettent cent fois (agrégat de petite taille) plus qu'un nanocristal individuel et trois cent fois plus pour les plus gros [10].

### 1.3.2 Sédimentation des nanocristaux

Sans les mesures de protection contre l'agrégation, les nanocristaux s'agrégeront et les rayons des agrégats formés augmenteront jusqu'à une valeur moyenne critique au dessus de laquelle ils sédimentent. En effet les agrégats sont si petits que leur énergie d'interaction est de l'ordre de  $kT$  avec  $k$  la *constante de Boltzmann* et  $T$  la *température*. Si l'énergie thermique est prépondérante, elle introduit alors un mouvement brownien des particules. La taille des agrégats de forme sphérique de rayon  $r$ , de masse volumique  $\rho$  de masse  $m$  baignant dans un solvant de viscosité  $\eta$  introduit une vitesse de sédimentation  $v_s$  sous l'effet de la gravitation en compétition avec la vitesse moyenne du mouvement brownien  $v_b$ .

$$v_s = \frac{2}{9} \cdot r^2 \cdot \frac{\Delta\rho g}{\eta} \quad (1.4)$$

$\Delta\rho$  : différence entre la masse volumique du solvant et celle d'un agrégat ;  
 $g$  : accélération de la pesanteur.

$$mv_b^2 = kT \quad (1.5)$$

La compétition entre ces deux phénomènes donne deux limites :

$v_s < v_b$ , l'énergie des interactions est dominée par l'énergie thermique et le mouvement des agrégats est brownien.

$v_s > v_b$ , l'énergie des interactions n'est pas thermique et les agrégats sédimentent sous l'effet de la gravitation.

Ces deux cas extrêmes introduisent un rayon critique ( $r_c$ ) pour lequel la vitesse du mouvement brownien est à peu près égale à celle de la sédimentation ( $v_s \simeq v_b$ )<sup>3</sup>.

$$r_c \simeq \left( \frac{kT \cdot \eta^2}{\rho^3 \cdot g^2} \right)^{\frac{1}{7}} \quad (1.6)$$

Lorsque des nanocristaux s'agrégent, le rayon s'accroît jusqu'à  $r_c$  et les agrégats ainsi obtenus sédimentent. Pour un agrégat de CdSe dans l'hexane, le rayon critique théorique de sédimentation est  $r_c = 1,2 \mu\text{m}$ .

## 1.4 Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

*Connaissant les mesures de protections contre l'agrégation des nanocristaux et les conditions de sédimentation des agrégats, voyons maintenant la structure électronique des semi-conducteurs massifs II–VI et celle des nanocristaux colloïdaux à base de ces semi-conducteurs.*

Pour connaître l'origine des propriétés physiques des nanocristaux, il faut étudier la structure

3. Les équations 1.4, 1.5 et 1.6 sont issues de la référence [08]. Dans l'équation 1.6 on a considéré la masse volumique du solvant très faible devant celle de l'agrégat.

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

électronique des semi-conducteurs qui les constituent. C'est en comparant la structure électronique des semi-conducteurs massif et des nanocristaux que nous pouvons voir les effets de la réduction de la taille de ces derniers et comprendre l'origine de leur propriétés nouvelles.

### 1.4.1 Semi-conducteur massif

Dans cette partie sera rappelée la structure de bande des semi-conducteurs massifs II–VI car des éléments de la colonne II et de la colonne VI du *tableau de classification périodique* ont été utilisés au chapitre 2 pour synthétiser des nanocristaux coeur/coquille (CdTeSe/ZnSe) émettant dans le proche infrarouge et surtout les semi-conducteurs II–VI comme le CdSe sont les plus anciens, les plus étudiés et les plus commercialisés.

#### Structure de bande du CdSe massif

Les éléments II–VI sont constitués d'atomes dont la configuration électronique est sous la forme respectivement  $[A]nd^{10} (n+1)s^2$  et  $[A]nd^{10} (n+1)s^2 (n+1)p^4$ .<sup>4</sup> Par exemple,  $[A = \text{Kr}]$  et  $n = 4$  pour Cd et Te, tandis que pour Se et Zn  $[A = \text{Ar}]$  et  $n = 3$ . Les atomes Cd et Zn appartiennent à la colonne II et Te et Se à la colonne VI.

Pour un matériau cristallin tel que CdSe, les énergies accessibles aux électrons se distribuent sous forme de bandes.

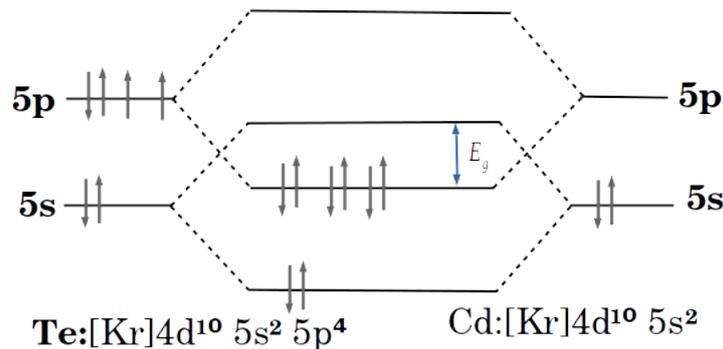


FIGURE 1.4 – Configuration de la structure électronique du CdSe massif.

Pour le CdSe par exemple, si on ne prend en compte que les niveaux d'énergies  $s$  et  $p$  de la dernière couche du cadmium et du sélénium, on se rend compte que la bande d'énergie interdite du matériau massif est la différence entre le niveau d'énergie de la dernière couche pleine d'électrons et la première couche vide. On remarque que la couche  $ns$  de l'élément II est vide et la couche  $np$  de l'élément VI est pleine (Cf. figure 1.4).

La structure électronique des matériaux massifs est fonction de celle des atomes qu'ils contiennent. En effet les atomes se couplent en mettant en commun leurs électrons des couches externes remplissant ainsi certains de leurs niveaux et vidant d'autres. Le matériau massif a ainsi une bande de niveaux remplie d'électrons et une bande de niveaux sans électrons. La bande remplie d'électrons est dite *bande de valence* et celle sans électrons, la *bande de conduction*. L'intervalle d'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est appelée *bande interdite* ou *gap en anglais*.

4.  $[A]$  un gaz rare ;  $n$  : la couche électronique et  $s, p$  ou  $d \dots$  le niveau d'énergie.

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

La largeur de la bande interdite est la différence d'énergie entre le niveau de plus basse énergie de la bande de conduction et celui de plus haute énergie de la bande de valence.

Dans le cas du CdSe (Cf. figure 1.4) ou du CdTe, on remarque que la bande de valence est constituée du niveau  $p$  du *sélénium* ou du *tellure* tandis que la bande de conduction est constituée par le niveau  $s$  du *cadmium*. Cette représentation est simplificative car ne tenant compte que des niveaux  $s$  et  $p$ . Lorsqu'un grand nombre d'atomes interagissent dans un matériau massif, la bande de valence et la bande de conduction séparées par une bande interdite, sont constituées chacune d'un continuum d'états dont la réduction des dimensions (confinement) du matériau discrétise les niveaux, levant partiellement leur *dégénérescence*.

### Bande interdite directe et approximation de la masse effective

Dans le cas présenté à la figure 1.4, le spin des électrons fait que les niveaux ( $s$ ) de la bande de conduction sont doublement dégénérés, ce qui n'est pas le cas de la bande de valence où on a six électrons donc douze fois dégénérés. Cette dégénérescence (au voisinage de  $\vec{k} = \vec{0}$ ) est levée partiellement par l'interaction *spin-orbite* qui amène à considérer le *moment angulaire total* noté  $\vec{J}$  qui est égal à la somme (1.7) du *moment orbital*  $\vec{L}$  et celui du *moment de spin*  $\vec{S}$ .

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \implies |l - s| \leq j \leq l + s \quad (1.7)$$

Comme le niveau de la bande de valence est  $p$  soit  $l=1$  et comme les trous sont des fermions  $s = \frac{1}{2}$ ; le nombre principal du moment angulaire total  $j$  pour les trous prendra les valeurs  $\frac{3}{2}$  et  $\frac{1}{2}$ .

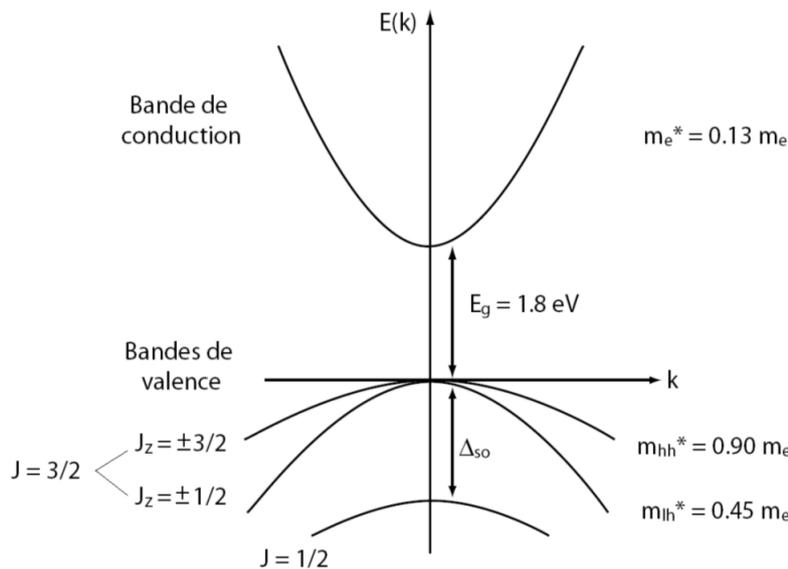


FIGURE 1.5 – Représentation simplifiée de la structure de bande de CdSe massif [11].  
 $J_z = \pm \frac{3}{2}$  : trous lourds,  $J_z = \pm \frac{1}{2}$  : trou légers et  $J = \frac{1}{2}$  : tous profonds

C'est ce fait qui lève partiellement la dégénérescence ie. que la bande de valence se scinde en deux parties. Le nombre secondaire du moment total  $m_j$  étant compris entre  $-j$  et  $j$  par *pas entier* permet de dire qu'il y a quatre niveaux pour  $j = \frac{3}{2}$  (bande des trous légers et lourds) et les deux autres pour  $j = \frac{1}{2}$  (bande des trous profonds split-off band en anglais) (figure 1.5).

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

Introduisons dans l'écriture de l'énergie  $E(\vec{k})$  la masse effective  $m_i^*$  et l'approximation parabolique (pour les matériaux à gap direct). L'origine des énergies est prise à  $\vec{k} = \vec{0}$  (voir figure 1.5).

$\hbar$  : est la constante de Plank réduite.

$k$  : vecteur d'onde.

$$E(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^*} \quad (1.8)$$

À  $\vec{k} = \vec{0}$ , les bandes des trous lourds et légers sont dégénérées. Elles se distinguent à  $\vec{k} \neq \vec{0}$  par la courbure différente de leurs bandes. Cette différence de la courbure de bande est introduite par la différence de masse effective selon le type de trou (léger, lourd ou profond). La différence d'énergie entre la bande des trous légers et lourds avec la bande des trous profonds à  $\vec{k} = \vec{0}$  est de  $\Delta_{so} = 420$  meV (Cf. figure 1.5).

### Propriétés optiques des semi-conducteurs

Les propriétés optiques des semi-conducteurs sont en général sondées par des techniques de mesure appelées *photoluminescence*, *spectroscopie d'absorption*, de *réflexion*...

La photoluminescence par exemple consiste à faire absorber un photon au semi-conducteur qui à son tour émet, après un processus interne, un photon. *L'absorption* est un transfert d'un électron de la bande de valence (niveau occupé) vers la bande de conduction (niveau vide) (Cf figure 1.6) à l'aide de l'énergie d'un photon incident. L'électron excité se désexcite (revient dans son état fon-

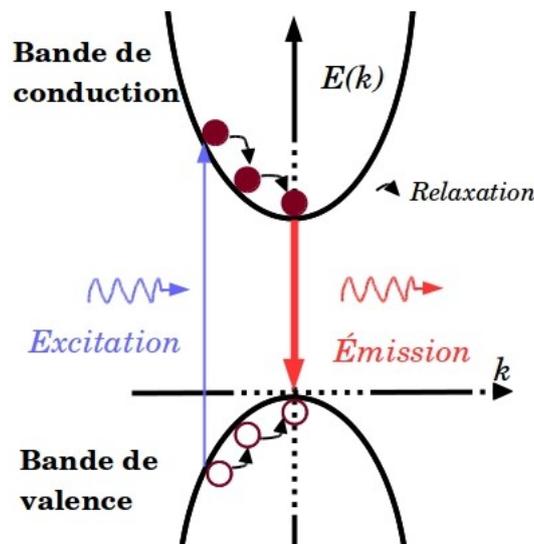


FIGURE 1.6 – Processus d'excitation et d'émission dans un matériau massif. Inspiré de [12]

damental) en émettant un photon. On dit que l'émission est spontanée. Ce photon émis est le plus souvent d'énergie plus faible que celui qui l'a engendré à cause des pertes dues aux processus de relaxation (Cf. figure 1.6). Cette capacité d'absorption et d'émission a valu aux semi-conducteurs leur grande utilisation dans les cellules et capteurs solaires, dans les diodes laser, les transistors...

Dans le cas d'un matériau semi-conducteur massif, l'excitation d'un électron du niveau fondamental de la bande de valence par absorption d'un photon l'envoie dans la bande de conduction si l'énergie dudit photon est supérieure ou égale à celle de la bande interdite. Cela permet de définir deux types d'excitations :

- Une *excitation résonante* si le photon absorbé à une énergie égale à celle du gap. Dans ce cas,

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

l'électron excité et le trou occupent les niveaux fondamentaux respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence et se lient par *interaction coulombienne* formant ainsi un *exciton*. L'électron se déexcite par émission d'un photon.

- Si l'énergie du photon d'excitation est supérieure à celle du gap, l'excitation est non résonante et le photon est émis après une relaxation de l'électron et du trou par vibration de la structure (émission de phonons) d'une énergie  $\sum \hbar\omega$ .

Dans tous les cas, l'exciton formé est lié par un potentiel coulombien ( $V_c$ ) défini pour un électron et un trou distant de  $r_{ex}$  dans un matériau de constante diélectrique  $\epsilon$ . Ce potentiel coulombien abaisse l'énergie du photon émis d'un terme  $E_C$  appelé *énergie de liaison* et obtenue par analogie à la diminution de l'énergie<sup>5</sup> ( $E_0$ ) dans l'atome d'hydrogène en remplaçant la masse  $m_e$  de l'électron par celle réduite de l'exciton  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ .

De la même manière, on définit un rayon de Bohr<sup>6</sup> de l'exciton ( $r_{ex}$ ) par analogie à celui de l'hydrogène.

$$\begin{cases} E_C = -\frac{\mu e^4}{8\epsilon^2 \hbar^2} \Rightarrow E_{int} = \frac{E_C}{n^2} \\ r_{ex} = \frac{\epsilon \hbar^2}{\pi \mu e^2} \Rightarrow r_{ex} = \frac{m_e \epsilon_r}{\mu} a_0 \end{cases} \quad (1.9)$$

$E_{int}$  représente l'énergie de liaison de l'exciton (énergie interne). La référence [11] rapporte les valeurs de  $E_C \simeq 10^{-3} E_0$ ,  $r_{ex} \simeq 100 a_0$ ,  $\epsilon_r \simeq 10$  et  $\mu \simeq 0.1 m_e$  pour le CdSe. Les valeurs  $E_0$  et  $a_0$  de l'hydrogène sont -13,6 eV et 0,53 nm respectivement.

Dans un semi-conducteur massif, l'énergie de l'exciton ( $E(n, \vec{k})$ ) est une somme de son énergie cinétique ( $E_{cin}$ ), de l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) et de son énergie de liaison par interaction coulombienne (énergie interne  $E_{int}$ ).

$$E(n, \vec{k}) = E_{cin} + E_g + E_{int} \text{ avec } \begin{cases} E_{cin} = \frac{\hbar^2}{2M} |\vec{k}|^2 \\ E_{int} = -\frac{\mu e^4}{4\pi \epsilon^2 \hbar^2} \times \frac{1}{n^2} \end{cases} \quad (1.10)$$

### 1.4.2 Confinement quantique

#### Différentes possibilités de confinement

Différents types de confinement sont possibles selon la(es) direction(s) suivant la(es)quelle(s) le degré de liberté des porteurs de charge est réduit. Entre un objet massif dont les dimensions ( $L_x, L_y, L_z \gg \lambda_B$ ) suivant les trois directions de l'espace et un nanocrystal sphérique dont les trois dimensions ( $L_x, L_y, L_z \sim \lambda_B$ ) sont réduites, on peut obtenir, en choisissant la(es) direction(s) de confinement, un *fil quantique*, un *puits quantique* ou encore un *nanocrystal sphérique*.

La figure 1.7 montre une densité d'état de plus en plus discrétisée au fur et à mesure que l'on réduit le degré de liberté des porteurs de charges. Cela montre que la réduction de la taille du nanocrystal permet de lever la dégénérescence du continuum d'état du massif et que l'écart entre les niveaux d'énergie augmente avec la réduction de la taille des semi-conducteurs. Donc les objets de

5.  $E_0 = -\frac{m_e e^4}{4\pi \epsilon_0^2 \hbar^2}$

6. rayon de Bohr pour l'hydrogène  $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2}$

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

taille réduite doivent avoir des propriétés optiques nouvelles absentes chez les semi-conducteurs massifs.

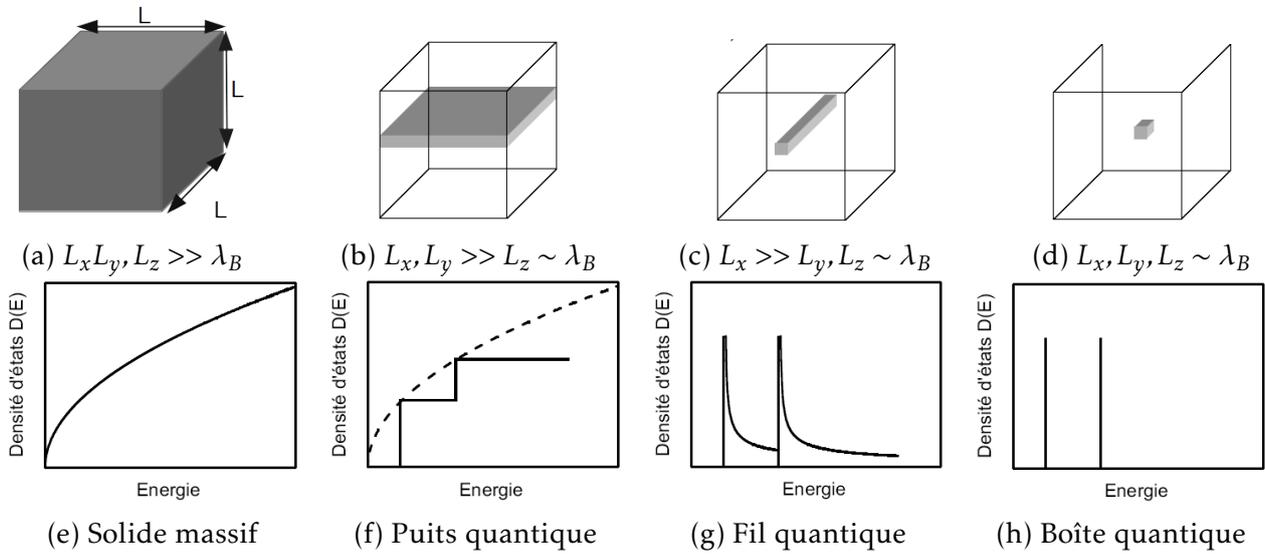


FIGURE 1.7 – Représentation schématiques des différentes possibilités de confinement et leur densité d'états électroniques [11].

Pour utiliser les propriétés des nanocristaux dans des applications, ils sont généralement couplés à des structures métalliques, à des cavités plasmoniques ou encore à des molécules organiques. C'est ainsi que des puits quantiques ont été couplés à un composant organique pour la production de LEDs<sup>7</sup>[13] tandis que les nanocristaux sphériques sont envisagés dans plusieurs applications comme la formation d'un laser<sup>8</sup> à seuil faible [14]. Les fils quantiques parmi lesquels on peut citer les nanotubes de carbone, la chaîne polydiacétylène (PDA)[15] sont envisagés comme transistor pour leur capacité à confiner les électrons, les obligeant à se mouvoir uniquement dans une direction.

### Confinement dans une boîte tridimensionnelle

Pour mieux comprendre le confinement des porteurs de charges dans un nanocristal, considérons une particule qui se meut librement dans une boîte de dimensions  $(a \times b \times c)$  avec  $(a \neq b \neq c)$ . Le potentiel  $V(x, y, z)$  de ce système est défini est comme suit :

$$V(x, y, z) \begin{cases} 0 & \text{Si } 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c \\ \infty & \text{Sinon} \end{cases} \quad (1.11)$$

Le potentiel infini empêche la particule de franchir les faces de la boîte illustrée à la figure 1.8. La fonction d'onde  $\Psi(x, y, z)$  de la particule s'annule dès qu'elle atteint une des faces de la boîte. Ceci se traduit par  $\Psi(0, y, z) = \Psi(a, y, z) = \Psi(x, 0, z) = \Psi(x, b, z) = \Psi(x, y, 0) = \Psi(x, y, c) = 0$ . L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit sous la forme  $\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$

7. Light emitting Diodes

8. Light amplification by simulated emission of radiation

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

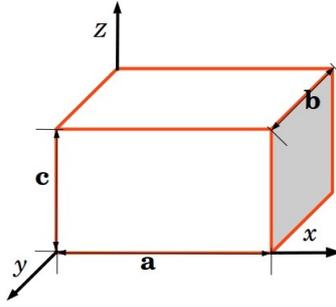


FIGURE 1.8 – Boîte tridimensionnelle de forme parallélépipédique.

avec  $\hat{H}$  et  $E$  le Hamiltonien et sa valeur propre, énergie de la particule.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \quad (1.12)$$

L'hamiltonien étant la somme de trois termes indépendantes, sa valeur propre est aussi une somme de valeurs propres et sa fonction propre un produit de fonctions propres indépendantes. L'équation de Schrödinger devient alors une somme de constantes.

$$\Psi(x, y, z) = \xi(x)\varphi(y)\zeta(z) \Rightarrow \frac{1}{\xi(x)} [\hat{H}_x \xi(x)] + \frac{1}{\varphi(y)} [\hat{H}_y \varphi(y)] + \frac{1}{\zeta(z)} [\hat{H}_z \zeta(z)] = E \quad (1.13)$$

La dérivée de chacune des constantes à gauche de l'équation (1.13) par rapport à sa variable est nulle. Cela donne une équation différentielle de second ordre pour chaque termes avec des solutions de la forme  $A \times \sin(kx)$  en tenant compte des conditions aux limites.

$A = \sqrt{2/a}$  et  $k = (n\pi)/a$  avec  $n \in \mathbb{N}^*$ .

$$\begin{cases} \Psi_{\lambda\mu\nu}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{a \times b \times c}} \sin(\lambda x) \sin(\mu y) \sin(\nu z) \\ E_{\lambda\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} (\lambda^2 + \mu^2 + \nu^2) \end{cases} \quad (\lambda, \mu, \nu) \in \mathbb{N}^* \quad (1.14)$$

La densité de probabilité est le produit des densités de probabilité suivant chaque direction.

Elle s'écrit sous la forme  $|\Psi_{\lambda\mu\nu}(x, y, z)|^2 = |\xi(x)|^2 \times |\varphi(y)|^2 \times |\zeta(z)|^2$ .

Les fonctions propres et valeurs propres sont appelées *états* et *niveaux d'énergie* de la particule. Le niveau fondamental ( $E_0$ ) est celui de plus basse énergie et vaut :

$E_0 = \frac{\hbar^2}{8m} \times \left( \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right) \Rightarrow E_{111} \Rightarrow \Psi_{111}$  qui est non dégénéré.

Les premiers niveaux et états excités sont :  $E_{211} \Rightarrow \Psi_{211}$  ;  $E_{121} \Rightarrow \Psi_{121}$  ;  $E_{112} \Rightarrow \Psi_{112}$ . Ces niveaux sont non dégérés car  $a \neq b \neq c$ .

Si  $a \neq b = c$ , cas d'une boîte à base carré, le niveau fondamental n'est pas dégénéré. Le premier niveau excité est doublement dégénéré. car  $E_{121} = E_{112}$ .

Si la particule se meut librement dans une boîte cubique ( $a = b = c$ ), le premier niveau excité est triplement dégénéré car  $E_{211} = E_{121} = E_{112}$ .

Donc l'introduction d'une symétrie dans la structure, donc dans le confinement se traduit par une dégénérescence des niveaux d'énergie. La dépendance de l'énergie à des nombres entiers montre une **discrétisation de l'énergie** conséquence du **confinement** de la particule.

### Confinement d'une particule dans un potentiel à symétrie sphérique

Dans le cas d'une particule de masse  $m$  confinée dans une structure sphérique de rayon  $r$  par un potentiel ( $V(r)$ ) dépendant uniquement de la coordonnée radiale du système, le Laplacien du Hamiltonien de l'équation de Schrödinger est à coordonnées sphériques (1.15).

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \right] \quad (1.15)$$

Le fait que le Hamiltonien ( $-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)$ ) ne dépend pas du temps découple les fonctions propres en fonction spatiale et temporelle. L'équation 1.15 montre que l'hamiltonien peut être écrit sous la forme d'une somme d'un *opérateur radial*  $\hat{H}_r$ , et d'un *opérateur orbital*  $\hat{L}$  dont les fonctions propres sont  $R(r)$  et  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  respectivement. Les fonctions propres de l'hamiltonien sont sous la forme  $\Phi(\vec{r}) = R(r) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ . Les valeurs propres de  $\hat{L}$  seront sous la forme  $\hat{L}Y_{l,m} = l(l+1)Y_{l,m}$  et l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit alors après quelques transformations<sup>9</sup> et en remplaçant  $R(r) = rU(r)$  :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} U(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m \times r^2} U(r) + V(r)U(r) = EU(r). \quad (1.16)$$

Le premier terme de l'équation 1.16 représente l'énergie cinétique de la particule. La somme  $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m \times r^2} + V(r)$  est généralement appelée potentiel effectif et notée  $V_{eff}(r)$ . Le terme en  $1/r^2$  du potentiel effectif absent dans le cas d'un potentiel de forme parallélépipédique est dû à la symétrie sphérique du potentiel et est comme une barrière centrifuge<sup>10</sup> de la particule. Lorsque le rayon de la structure sphérique tend vers 0, cette partie du potentiel devient importante.

*On peut retenir que dans une structure à symétrie sphérique, le potentiel de confinement est augmenté d'un terme positif qui augmentent avec la diminution du rayon de la structure.*

### 1.4.3 Nanocristaux colloïdaux

*La description théorique ci-dessus 1.4.2 du confinement sera appliquée aux nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux de forme sphériques, de rayon  $a$ , confinés dans un potentiel à symétrie sphérique infiniment profond (cas idéal).*

La bande des trous étant dégénéré à  $\vec{k} = \vec{0}$ , on décrira par la suite que les niveaux d'énergie et les états de l'électron dans la bande de conduction. On remplacera la masse de la particule dans l'équation de Schrödinger indépendante du temps par la masse réduite de la paire électron-trou  $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$ . Le potentiel s'écrit sous la forme de l'équation (1.17).

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases} \quad (1.17)$$

Les états de l'électron dans la bande de conduction  $\Phi_{l,m}(\vec{r})$  sont le produit d'une fonction enveloppe  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  représentant les effets de confinement et d'une fonction périodique  $R(r)$  (fonction

9.  $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \Rightarrow \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r$

10. force de rappel vers le centre de la structure

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

de Bloch) dépendante de la structure cristalline du semi-conducteur.

La fonction périodique est un produit d'un coefficient de normalisation  $A$  et d'une fonction de Bessel  $j_l(kr)$ <sup>11</sup> d'ordre  $l$ . La fonction enveloppe  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  est une harmonique sphérique. Les états de l'électron s'écrivent sous la forme  $\phi_{l,m}(\vec{r}) = A j_l(kr) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  avec  $\alpha_{l,k}$  le  $k^{eme}$  zéro de la fonction de Bessel d'ordre  $l$  [23]. Les fonctions d'ondes doivent être régulière à  $r = 0$  et nulle à  $r = a$  car le puits est infiniment profond. Ces deux conditions aux limites imposent  $R(r)$  comme fonction de Bessel d'ordre  $l$ .

En désignant comme origine des énergies le haut de la bande de valence, les électrons dans la bande de conduction auront accès aux énergies et états propres  $E_{l,k}$  et  $\Phi_{l,m}(\vec{r})$  (1.18).

$$\begin{cases} E_{l,k} = E_g^{massif} + \frac{\hbar^2 \alpha_{l,k}^2}{2\mu a^2} \\ \Phi_{l,m}(\vec{r}) = A j_l(kr) \times Y_{l,m}(\theta, \varphi) \end{cases} \quad (1.18)$$

Les premiers niveaux sont  $l = 0$  et  $\alpha_{0,k} = k\pi$ ; puis  $l = 1, k = 1$  et  $\alpha_{11} = 4.49$  [17] avec  $k \in \mathbb{N}^*$ .

*La dépendance des niveaux d'énergie à  $k$  nombre entier naturel discrétise l'énergie. Cette discrétisation des niveaux d'énergie des porteurs de charges dans un nanocristal fait que, par analogie aux états discrets d'un atome, on les appelle "atome artificiel". La différence entre les niveaux d'énergie augmente avec la réduction de la taille du nanocristaux car  $E_{l,k} \propto \frac{1}{a^2}$ . Donc le confinement induit la discrétisation de l'énergie.*

*Dans les nanocristaux, le potentiel  $V(r) \neq 0$  pour  $r < a$ . Ce potentiel est lié à la fois à l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou et le puit de potentiel. Cependant il est souvent traité comme une perturbation de l'hamiltonien de confinement.*

### Effet du confinement quantique

Un des effets de la réduction de la taille d'un semi-conducteur est la discrétisation des niveaux d'énergie. En effet d'après les calculs effectués par Brus en 1984 sur un nanocristal semi-conducteur sphérique, l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) augmente par rapport à celle de son parent massif ( $E_g^{massif}$ ) d'un terme fonction de  $\frac{1}{r^2}$  et diminue de deux termes en  $\frac{1}{r}$ .

$$E_g = E_g^{massif} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon r} + f\left(\frac{1}{r}\right) \quad [16] \quad (1.19)$$

- $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu r^2}$  : énergie de confinement quantique de la paire l'électron-trou.
- $\frac{1,8e^2}{\epsilon r}$  : interaction coulombienne entre l'électron et le trou,
- $f\left(\frac{1}{r}\right)$  : interaction coquille/solvant (perte d'énergie par solvatation).

Le quatrième terme de l'énergie de la bande interdite d'un nanocristal (1.19) est faible devant le troisième pour les rayons des nanocristaux considérés et est donc négligeable.

On peut donc considérer que l'énergie de la bande interdite d'un nanocristal est le siège d'une concurrence entre l'effet de confinement et l'interaction coulombienne. Comme le premier est en

---

11.  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

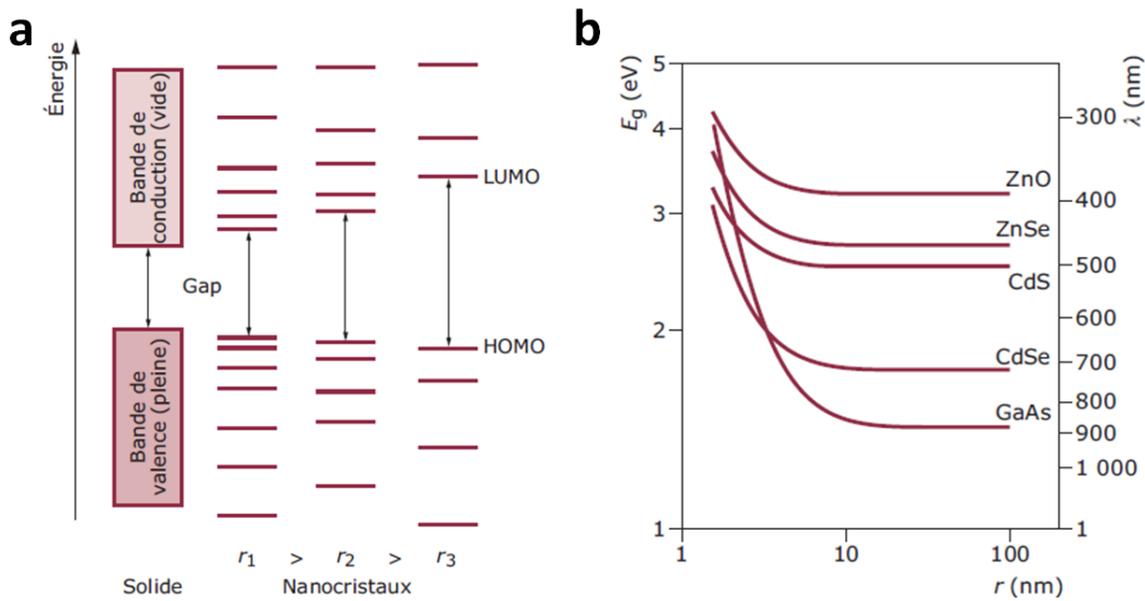


FIGURE 1.9 – **a** : Structure électronique : du massif aux nanocristaux. **b** : Variation du gap calculée sur la base de l'équation (1.20) pour des nanocristaux de composition et de taille différentes [17].

$1/r^2$ , il prédomine à rayon faible ( $r \rightarrow 0$ ) tandis que le second en  $1/r$  est prépondérant au grand rayon ( $r \rightarrow \infty$ ). L'énergie de la bande interdite de ces objets augmente avec la diminution de leur dimensions.

Il doit donc exister un rayon critique ( $r_c$ ) pour lequel la réduction des dimensions du nanocristal semi-conducteur annihile les effets de l'interaction coulombienne.

En réécrivant  $E_g$  en fonction de  $r_{ex}$  rayon de Bohr de la paire électron-trou (1.9), on remarque que les deux effets s'annihilent pour  $r_c(nm) = 2,74 \times r_{ex}$ .

$$E_g(eV) = E_g^{massif}(eV) + \frac{2,6}{\epsilon_r r(nm)} \times \left( 2,74 \frac{r_{ex}(nm)}{r(nm)} - 1 \right) \quad [17-18] \quad (1.20)$$

Cette limite a une grande importance car elle stipule que l'effet de la réduction de la taille d'un semi-conducteur ne se fait sentir que dans un nanocristal de taille inférieure à  $\sim 2 \times r_{ex}$ .

Des calculs de l'énergie du gap en fonction du rayon de Bohr basés sur l'équation (1.20) ont par exemple été décrits en 2004 par F. Chandezon et P. Reiss [17] sur des nanocristaux de ZnO, ZnSe, CdS, CdSe et GaAs dont le rayon varie de 1 nm à plus de 100 nm et émettant sur une bande spectrale ( $\lambda$ ) allant de l'ultraviolet (300 nm) à l'infrarouge (1  $\mu m$ ) (Cf.figure 1.9).

Ces résultats montrent que pour un rayon  $r \geq 10nm$ , l'énergie du gap est presque constante et égale à celle du massif pour tous les matériaux sondés. Cette limite peut être considérée comme le rayon maximal au delà duquel les effets de confinement peuvent être traités comme perturbation des niveaux  $E^{massif} + 1,8e^2/\epsilon r$ .

### Régimes de confinement quantique

L'existence d'un rayon critique fait apparaître deux régimes de confinement : un régime de confinement fort où les effets du confinement, effet purement quantique, dominant largement sur l'interaction coulombienne et un régime de confinement faible où l'interaction coulombienne

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

prédomine (effet classique). Cette distinction est nécessaire pour faire des approximations et définir lequel de ces deux phénomènes doit être traité de manière perturbative. L'hamiltonien s'écrit de manière générale sous la forme suivante (1.21) avec  $V(r_e)$  et  $V(r_h)$  le potentiel de confinement de l'électron et du trou respectivement  $\Delta_r = \frac{d^2}{dr^2}$ .

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{r_e} + V(r_e) - \frac{\hbar^2}{2m_h}\Delta_{r_h} + V(r_h) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{e,h}} \right) \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E^{e,h} \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) \quad [19] \quad (1.21)$$

- Pour  $r \gg r_{ex}$ , l'énergie d'interaction coulombienne domine les effets de confinement. Ceci justifie une élimination des termes  $V(r_{e,h})$  en première approximation dans l'Hamiltonien qui devient.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h}\Delta_h - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r_{e,h}} \right) \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E^{e,h} \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h). \quad (1.22)$$

Cet Hamiltonien rappelle celui décrivant l'énergie de l'exciton de Wannier [20] dans un cristal (système hydrogénoïde) idéal dont le potentiel est l'interaction coulombienne. Les termes  $V(r)$  qui définissent le potentiel de confinement seront traités comme une perturbation du système en deuxième approximation car même si le rayon du nanocristal est grand, le nombre d'atomes est fini conférant ainsi un confinement aussi petit soit-il à l'exciton. L'énergie de confinement est sous la forme  $\frac{\hbar^2}{mr^2}$  avec  $m = m_e + m_h$ .

Ce régime est appelé *régime de confinement faible* car le potentiel de confinement est faible devant le potentiel coulombien. Ceci a pour conséquence une réduction de la largeur de la bande interdite de l'objet par rapport à celle du massif. On peut citer comme exemple le cas des nanocristaux CuCl (voir tableau n°1) [21].

- Pour  $r \ll r_{ex}$  les effets quantiques prennent le pas sur l'interaction coulombienne. Dans ce cas l'interaction coulombienne devient une perturbation du confinement quantique et sera traitée comme telle en deuxième approximation.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_{e,h}}\Delta_{e,h} + V(r_{e,h}) \right) \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = E^{e,h} \Phi(\vec{r}_e, \vec{r}_h). \quad (1.23)$$

Le Hamiltonien est alors composé de deux termes indépendants en première approximation. Ceci découple le mouvement de l'électron de celui du trou. Les fonctions propres d'un tel Hamiltonien sont une superposition d'harmoniques sphériques pour les *coordonnées angulaires* et de fonctions de Bessel pour la *coordonnée radiale* dans le cas d'un nanocristal sphérique.

Matériaux	CuCl	CdS	CdSe	ZnSe	CdTe	GaAs	InAs
Structure		Wurtzite	Wurtzite	Cubique	Cubique	Cubique	Cubique
Rayon de Bohr $r_{ex}$ (Å)	7	27	46	34	46	116	335
$E_g^{massif}$ (eV)	-	2,49	1,74	2,69	1,43	1,43	0,35

Tableau n°1 : Rayons de Bohr de l'exciton et gap de quelques matériaux à 300 K [17]

Les transitions se font entre niveaux quantifiés. On obtient ce type de régime plus facilement dans le cas des semi-conducteurs dont le rayon de Bohr de l'exciton est grand.

## 1.5 Structure hyper fine de l'état fondamental

Intéressons-nous maintenant à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie par composition des moments de l'électron et du trou dans leur niveau fondamental respectif  $1s_{\frac{3}{2}}1s_{\frac{1}{2}}$ . Cette composition des moments nous renseignera sur les états accessibles à la paire électron-trou dans son niveau fondamental.

### 1.5.1 Composition des moments du trou et de l'électron

Pour comprendre les propriétés des nanocristaux, il faut s'intéresser à la structure fine de la paire électron-trou en faisant la composition des niveaux fondamentaux de l'électron et du trou tenant compte du spin.

Le bon nombre quantique à considérer sera alors le *moment cinétique total*  $\vec{F}$  résultat de la composition du *moment orbital total*  $\vec{J}$  et du *spin*  $\vec{S}$ . Dans la bande de valence, le niveau fondamental est occupé par les trous lourds et légers avec  $\|\vec{J}\| = \frac{3}{2}$  et le spin  $\|\vec{S}\| = \frac{1}{2}$  de l'électron dans la bande de conduction. La norme du moment cinétique total étant donnée par  $|J - S| \leq F \leq J + S$ ,  $F$  prendra que les valeurs 2 et 1. Comme le *nombre quantique magnétique*  $m_F$  prend les valeurs  $-F \leq m_F \leq F$ , le niveau fondamental est 8 fois dégénéré. Cette dégénérescence sera partiellement levée par l'*interaction d'échange, la structure cristalline du nanocristal et sa forme* [07].

La formation d'un Hamiltonien complet rendant compte de l'énergie totale du système doit tenir compte de :

- L'interaction d'échange qui provient du recouvrement des fonctions d'ondes de l'électron et du trou, lequel mélange les états de spin de l'électron et du trou. L'hamiltonien est écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{exch} = -\left(\frac{2}{3}\right)\epsilon_{exch}(a_0)^3\delta(r_e - r_h)\sigma J \quad [07 - 22]. \quad (1.24)$$

$\epsilon_{exch}$  : constante de la force d'échange,  $a_0$  : paramètre de maille,  $\delta$  : fonction de Dirac,  $\sigma$  : matrice de Pauli du spin  $\frac{1}{2}$  de l'électron et  $J$  : la matrice du spin du trou  $\frac{3}{2}$ ;

- La structure cristalline hexagonale compacte dans le cas échéant ;
- La forme asymétrique du nanocristal, traitée comme une perturbation de l'hamiltonien en considérant le degré d'ellipticité ( $\rho$ ) du nanocristal. En effet selon l'ellipticité du nanocristal, les niveaux localisés sur le bord ont une énergie élevée par rapport au cas sphérique [22].

Ces trois cas font qu'il ait cinq niveaux d'énergie distincts car  $m_F = \pm 2$ ,  $m_F = \pm 1$  et  $m_F = 0$ .

Les expressions de l'énergie de l'électron et du trou vont être désormais plus explicites en ajoutant en indice la valeur du spin.

### 1.5.2 États excitoniques de la structure hyper fine

Dans le niveau fondamental de la bande de conduction comme dans celui de la bande de valence, l'état de l'électron respectivement du trou sont  $1s_{\frac{1}{2}}$  et  $1s_{\frac{3}{2}}$  (en omettant  $m_j$ ). Les expressions des états suivants, parfois reformulées et les interprétations, sont tirées des travaux de Al. Efros, M. Rosen et M. Nirmal de l'équipe de Bawendi [07-22].

$$E_e^{1s_e} = E_g^{massif} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e^* a^2} \quad (1.25)$$

## 1.5. Structure hyper fine de l'état fondamental

Dans la bande de valence, en tenant compte de la dégénérescence, le calcul de l'énergie se fait à l'aide de l'hamiltonien de Luttinger [23] dont le modèle est basé sur une structure à trois bandes. Du fait de la dégénérescence des niveaux des trous lourds et légers, ils seront plus compliqués à décrire.

Les fonctions propres  $|m_F\rangle$ , états de l'exciton (la paire électron-trou) sont données par une recombinaison des états du trou et de l'électron qui sont sous la forme  $(\Psi_{\alpha,s_z}(r_e, r_h))$  avec  $\alpha : \uparrow$  ou  $\downarrow$ ,  $s_z$  projection du spin du trou.

$$\bullet m_F = \pm 2 : \quad \begin{cases} |2\rangle = |\Psi_{\uparrow,+\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle \\ |-2\rangle = |\Psi_{\downarrow,-\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle \end{cases}$$

$m_F = \pm 1$  : chaque valeur de  $m_F$  engendre un doublet. A et B sont des coefficients permettant de normaliser les fonctions. Ils dépendent de l'énergie d'échange coulombienne donc du rapport  $(\frac{r_{ex}}{a})^3$ .

$$\bullet m_F = \pm 1 \quad \begin{cases} |1^u\rangle = iA|\Psi_{\uparrow,+\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle + B|\Psi_{\downarrow,+\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle \\ |1^l\rangle = -iA|\Psi_{\uparrow,+\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle + B|\Psi_{\downarrow,+\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle \\ |-1^u\rangle = iB|\Psi_{\uparrow,-\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle + A|\Psi_{\downarrow,-\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle \\ |-1^l\rangle = -iB|\Psi_{\uparrow,-\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle + A|\Psi_{\downarrow,-\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle \end{cases}$$

$m_F = 0$  est un doublet.

$$\bullet m_F = 0 \quad \begin{cases} |0^u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\Psi_{\uparrow,-\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle + |\Psi_{\downarrow,\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle] \\ |0^l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [-|\Psi_{\uparrow,-\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle + |\Psi_{\downarrow,\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle] \end{cases}$$

$u$  : niveau d'énergie haute,  $l$  : niveau d'énergie basse.

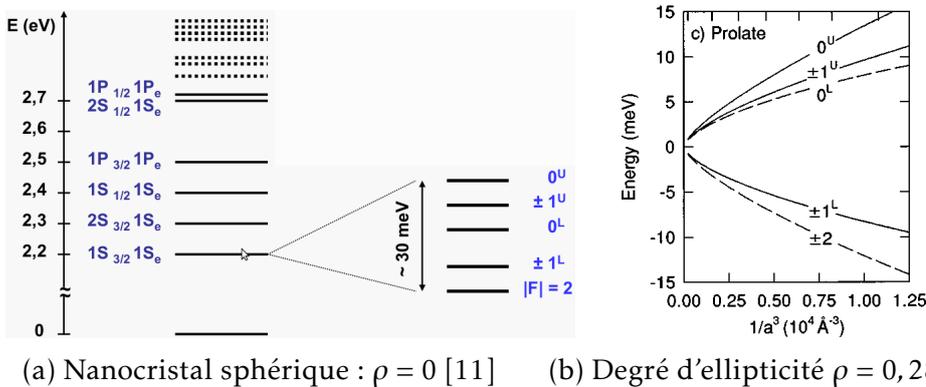


FIGURE 1.10 – Levée partielle de dégénérescence théorique selon l'ellipticité  $\rho$  du nanocristal. En pointillé les états optiquement passifs [11–07–22].

La figure 1.10 montre une levée partielle de dégénérescence des niveaux due à l'interaction

## 1.5. Structure hyper fine de l'état fondamental

d'échange, et à l'anisotropie introduite par l'assymétrie de la forme des nanocristaux. En effet la forme des nanocristaux n'est pas rigoureusement sphérique. Il existe donc un degré d'ellipticité ( $\rho$ ) non nul qui introduit une levée de dégénérescence entre les niveaux des trous avec une différence d'énergie  $\Delta_h$ .

$$\Delta_h = 2\rho v(\beta)E_{\frac{3}{2}}(\beta) \quad [07] \quad (1.26)$$

$\beta$  : rapport entre les masse effectives des trous légers et lourds ;

$v(\beta)$  : fonction adimensionnée égale à  $\frac{4}{15}$  à  $\beta = 0$  ; décroît et change de signe à  $\beta \simeq 0,14$  et s'annule à  $\beta = 1$  [24] ;

$E_{\frac{3}{2}}$  : énergie du niveau fondamental des trous dans un nanocristal sphérique.

### 1.5.3 Origine des "excitons brillants" et "excitons noirs"

On a remarqué que certains états excitoniques sont optiquement inactifs (figure 1.10(b)). Regardons maintenant les causes à l'origine de l'inactivité de certains de ces états et les conséquences sur l'émission du nanocristal.

La structure fine du niveau fondamental  $1s_{\frac{3}{2}}1s_{\frac{1}{2}}$  ou selon la notation de Nirmal [22]  $1S_{\frac{3}{2}}1S_e$  a montré qu'il y a des états excitoniques optiquement passifs à la température ambiante.

Dans le cas  $m_F = \pm 2$ , la transition est optiquement inactive dans l'approximation dipolaire car la projection du moment cinétique total est égale à  $\pm 2\hbar$  alors que la projection du moment cinétique du photon est de  $\pm\hbar$ . Par ailleurs les états  $m_F = \pm 2$  représentent l'état fondamental de l'exciton quelle que soit la taille du nanocristal [07–22]. Mais une transition vers cet état est possible à l'aide d'une absorption ou émission d'un phonon dont la projection du moment est  $m = \pm\hbar$ . À basse température, la probabilité de transition  $|\langle \uparrow | \mathbf{e}\hat{\mathbf{p}} | \frac{3}{2} \rangle|^2$ <sup>12</sup> depuis cet état n'est pas faible. Elle est donc observable avec un temps de vie de l'exciton très long ( $\sim 1 \mu\text{s}$ ) [25].

Pour  $m_F = 0$ , l'indiscernabilité [07] des fonctions  $|\Psi_{\uparrow, -\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle$  et  $|\Psi_{\downarrow, \frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle$  a pour conséquence une interférence destructive pour l'état  $|0^l\rangle$  et constructive pour  $|0^u\rangle$ . En effet la probabilité d'une excitation optique ou d'une recombinaison de l'état excitonique  $|0^l\rangle$  est nulle. Cet état est *optiquement inactif même à basse température* (Cf. figure 1.10). Les états actifs sont excités de deux manières :

Lorsque l'axe de symétrie "c" (axe d'un hexagone) du nanocristal est perpendiculaire à la polarisation de la lumière d'excitation, seul l'état  $|0^u\rangle$  peut être excité. Au contraire si l'axe est parallèle à la polarisation de la lumière excitante, seuls seront excités les états  $|\pm 1^{u,l}\rangle$ .

*La durée de vie de la paire électron-trou dans un état optiquement inactif est de l'ordre du picoseconde. Ces processus sont donc inobservables par notre montage expérimental.*

### 1.5.4 Conséquence sur les propriétés optiques

*L'état dans lequel se trouve l'exciton, la forme du nanocristal, sa pureté, la température et les propriétés de son environnement influent sur ses propriétés optiques. Les propriétés des nanocristaux sont*

12. opérateur  $\mathbf{e}$  : polarisation excitation,  $\hat{\mathbf{p}}$  : impulsion

## 1.5. Structure hyper fine de l'état fondamental

très sensibles à la modification de la température, à la puissance d'excitation et au solvant dans lequel ils sont solubilisés.

### Influence de la température sur l'absorption

À la température nulle  $T = 0$  K, l'exciton est dans son état fondamental, ie. l'état  $|m_F| = 2$ . En 2003, Labeau et al. [26] travaillant sur des nanocristaux coeur/coquille CdSe/ZnS à la température  $T = 16$  K, obtinrent une photoluminescence dont le *temps de vie* de la recombinaison radiative est relativement long  $\sim 1 \mu\text{s}$ . Ce temps de vie est long pour ces nanocristaux et justifie le fait qu'on considère ces états inactifs. À la température ambiante, ces états se couplent aux états actifs par agitation thermique permettant ainsi une recombinaison radiative de la paire électron-trou dans ces états dit "état noir ou sombre" [11].

Par ailleurs d'autres travaux associent cette recombinaison à l'intervention de phonons ou un phénomène dit de *spin flip* qui est un retournement de spin par absorption d'un phonon dont la projection du moment est égale à  $\pm \hbar$  [25].

Lorsque la température passe de 2,3 K à 140 K, le temps de déclin de la photoluminescence passe de  $\tau_r = 865$  ns à  $\tau = 19$  ns [26]. En effet lorsque la température croît, la probabilité d'une transition vers les états  $|m_F| = 1$  optiquement actifs croît, augmentant ainsi la probabilité d'une recombinaison radiative.

La baisse de la température ( $T$ ) entraîne une croissance de l'intensité photolumineuse [17] (Cf. figure 1.11) par la suppression de phonons [27], diminuant ainsi la perte d'énergie par relaxation de la paire électron-trou vers son niveau fondamental par couplage aux phonons. Dans ce cas, l'électron et le trou restent plus longtemps dans leur état excité respectif avant de se relaxer et de former une paire électron-trou. Ceci entraîne donc une augmentation du temps de vie de ladite paire. La croissance de la température entraîne une dilatation de la maille cristalline, une diminution de l'énergie du gap ( $E_g(T)$ ) d'après la loi empirique de Varshni [27] donc une augmentation de la longueur d'onde d'émission.

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha : \text{coefficient thermique du matériau,} \\ \beta : \text{constante proche de la température de Debye.} \end{array} \right. \quad E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad [27] \quad (1.27)$$

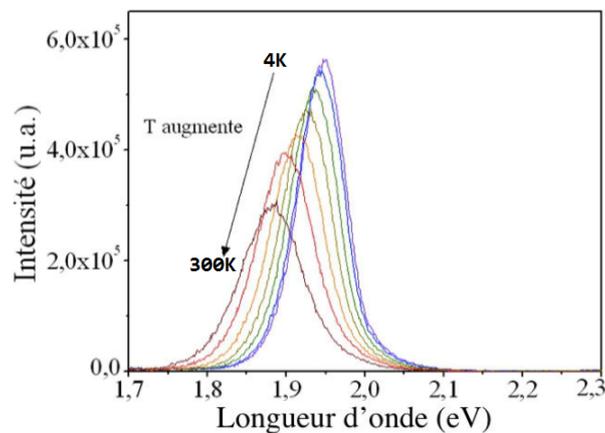


FIGURE 1.11 – Effet de la température sur la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et l'intensité émise mesurée pour des nanocristaux de CdSe/ZnS [18]

## 1.5. Structure hyper fine de l'état fondamental

En atteste la mesure du spectre d'émission (figure 1.11) de nanocristaux coeur/coquille CdSe/ZnS de taille 2,5/6 nm, pour une température variant de 4 à 300 K. Le déplacement de la longueur d'onde émise est  $\sim 30$  nm soit de 590 nm à 619 nm [18]. Le même constat est fait par Walker et al.[28] sur des nanocristaux CdSe/ZnS coeur/coquille de taille 5,5/5 nm entre les températures 100–315 K.

*L'augmentation de la température a donc pour effet une augmentation des canaux de relaxation des porteurs de charges par couplage aux phonons. Ceci augmente l'émission de photons photoluminescents de moins en moins énergétique avec un rendement quantique proche de 100%.*

### Probabilité de recombinaison radiative

On sait désormais que les états fondamentaux  $|\pm 2\rangle$  se couplent aux états brillants par l'intermédiaire de l'agitation thermique et qu'à très basse température, ils se découplent et constituent exclusivement le niveau fondamental. Les applications visées pour les nanocristaux étant à la température ambiante, la probabilité de recombinaison ou d'excitation ou encore de transition d'un état excitonique vers un état vide doit prendre en compte l'agitation thermique ( $k_B T$ ).

La probabilité ( $P_F$ ) d'excitation ou de recombinaison d'un état excitonique  $|m_F\rangle$  vers un état vide  $|0\rangle = \delta(r_e - r_h)$  est proportionnelle au carré de la matrice du produit scalaire entre l'opérateur impulsion  $\hat{p}$  et le vecteur de polarisation de la lumière incidente ou absorbée.

$$f \propto P_F = |\langle 0 | e\hat{p} | m_F \rangle|^2 \quad [07] \quad (1.28)$$

$f_i$  est la force d'oscillateur de l'état excitonique  $|m_F\rangle$ .

En tenant compte de l'agitation thermique, la transition entre tout état d'énergie  $E_i$  au dessus de l'état fondamental a une probabilité  $P_i(T)$ .

$$P_i(T) = \frac{f_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i f_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \propto \frac{|\langle 0 | e\hat{p} | m_i \rangle|^2 e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i |\langle 0 | e\hat{p} | m_i \rangle|^2 e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad [11] \quad (1.29)$$

Des calculs menés sur les nanocristaux CdSe de rayon  $r = 27\text{\AA}$  ont donné, pour les états actifs à la température ambiante les probabilités ci-dessous [11].

$$\begin{cases} P_{|\pm 1^l\rangle} = 56\% \\ P_{|0^u\rangle} = 21\% \\ P_{|\pm 1^u\rangle} = 23\%. \end{cases}$$

Donc la plupart des transitions optiques se font, à la température ambiante à partir du niveau  $|\pm 1^l\rangle$  vers l'état vide  $|0\rangle$ .

Ces transitions doivent être optimisées en protégeant le coeur du nanocristal des influences de son environnement, par dépôt d'une couche de passivation à la surface du coeur afin d'éliminer le maximum de défauts pouvant piéger l'électron excité ou le trou. Cette couche appelée coquille ou enveloppe doit être formée d'un matériau ayant certaines caractéristiques dont la plus importante est le *paramètre de maille*, proche de celui du matériau constituant le coeur afin de ne pas créer une contrainte dont la maille du coeur se relaxerait en créant des défauts (distorsion de la maille) [29].

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

### Décalage des pics d'absorption et d'émission

Une autre remarque faite sur les nanocristaux est le décalage entre les courbes d'absorption et celle d'émission.

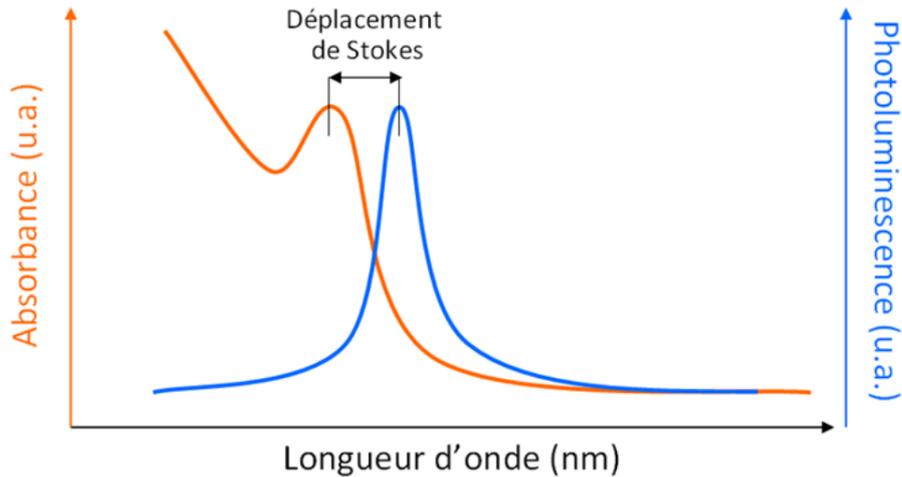


FIGURE 1.12 – Schéma du décalage de Stokes d'un nanocristal

En effet sur les spectres d'émission et d'absorption, il y a un décalage entre le maximum de l'intensité du spectre d'émission et le maximum de celui d'absorption. Ce décalage est connu sous le nom de *décalage de Stokes* et a des origines diverses.

Le décalage de Stokes  $\Delta_{Stokes}$  est dépendant de la taille des nanocristaux. Il augmente avec la diminution du rayon moyen des nanocristaux. Les explications du décalage de Stokes sont à tirer de la structure fine de l'état fondamental  $1S_{\frac{3}{2}}1S_e$ .

À la température ambiante, l'absorption d'un photon envoie la paire électron-trou vers un des niveaux  $|\pm 1^U\rangle$ ,  $|0^U\rangle$  et  $|\pm 2\rangle$  d'où il se relaxera vers l'état optiquement actif  $|\pm 1^l\rangle$ . De cet état, la paire se désexcite en émettant un photon d'énergie plus faible que celui absorbé. Ceci fait que la longueur d'onde du maximum d'émission est décalée spectralement de celle d'absorption.

La réduction de la taille d'un semi-conducteur augmente le décalage entre les niveaux d'énergie accessibles aux charges ainsi confinés. Ceci explique l'augmentation du décalage de Stokes en fonction du rayon de manière parabolique [07].

D'après l'expérience faite par Efros et al.[07], tous les nanocristaux dont le rayon est inférieur à 2,5 nm ont un décalage de Stokes supérieur à 10 meV à 10 K.

On peut par ailleurs augmenter le confinement des porteurs de charges en enveloppant le coeur d'une coquille d'un semi-conducteur de bande interdite plus large que celle du coeur. Le lieu (dans le coeur ou dans la coquille) où sont confinées les charges dépend de la différence des niveaux de la bande de conduction et de valence du coeur et de la coquille.

## 1.6 Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

*Le dépôt d'une coquille sur les coeurs est délicat et sa réussite fut la clé des avancées et des applications déjà réalisées et potentielles. Dans cette section, nous allons étudier les méthodes de synthèse permettant d'abord d'obtenir des coeurs monodisperses et ensuite leur recouvrement par une coquille.*

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

---

La coquille permet de réduire le scintillement, augmente le rendement quantique [30–31–32] en protégeant le coeur de son l'environnement. Pour l'utilisation des nanocristaux comme biomarqueur, il est important que la coquille soit biocompatible [33] et que les rayons soient au plus de 25 nm afin qu'ils puissent rester dans la circulation sanguine et que par leur fonctionnalisation, on puisse par diffusion à travers les parois des vaisseaux sanguins suivre leur déplacement. Les méthodes de dépôt dépendent de la forme et de l'épaisseur recherchées. Mais toutes les méthodes de synthèse du coeur comme de la coquille demandent un contrôle strict de la température et de la vitesse d'injection des précurseurs afin d'éviter une grande dispersion en taille.

### 1.6.1 Méthode de synthèse des coeurs

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour faire la synthèse des coeurs dont celles par voie aqueuse à haute ou ambiante température qui ont ouvert la voie aux procédés dans les solvants coordinants et non coordinants.

#### Synthèse par voie aqueuse à 300 K

Cette méthode fait partie des premières utilisées pour synthétiser des nanocristaux dans l'eau à la température ambiante en partant du principe que les matériaux inorganiques se forment dans l'eau [34]. Pour obtenir une solution dans laquelle des particules de l'oxyde de zinc (ZnO) sont en suspension (colloïdaux), les précurseurs du zinc et de l'oxygène sont mis dans l'eau en même temps que les surfactants (molécules stabilisantes). La technique consiste à compter sur les surfactants pour stabiliser la croissance des nucléides de ZnO en créant une gêne stérique (encombrement) autour de chaque nucléide les empêchant de s'agréger entre eux.

Le taux de la dispersion en taille étant grand (>15%), cette technique ne permet pas d'obtenir des nanocristaux qui peuvent être utilisés dans l'étude du *transfert d'énergie résonante non radiative*<sup>13</sup> échangée entre fluorophore (distance entre 2–8 nm), ni pour le suivi du mouvement des protéines dans les neurones[35], ni pour voir l'effet du confinement sur les spectres d'absorption.

Cette technique a débouché sur une autre technique qui utilise la création d'une émulsion à l'interface de la phase huile-aqueuse pour corriger cette dispersion. Cette nouvelle technique appelée *synthèse par micelles inverses* utilise de petites gouttes d'eau dans l'huile (fortifiée par les surfactants) comme centre de nucléation limitant ainsi la dispersion et l'agrégation. Cette méthode est remplacée à son tour par une autre utilisant un solvant non aqueux qui doit rester neutre<sup>14</sup> au cours de l'expérience permettant de mieux maîtriser la dispersion en taille des nanocristaux.

#### Synthèse par voie non aqueuse à haute température

Cette voie de synthèse a ouvert de grandes perspectives en termes de synthèse de particules de taille nanométrique. La théorie qui sous-tend cette méthode est développée dans un article de 1950 de LaMer et Dinegar [36]. Il montrèrent dans ce papier les différentes étapes qui permettent d'obtenir une monodispersion en taille des noyaux synthétisés et surtout la nécessité de séparer *temporellement la nucléation de la croissance*.

En 1993, Murray, Norris et Bawendi [37] publièrent la synthèse d'une série de particules presque monodisperse CdE(E=S, Se, Te) composées de semi-conducteurs.

---

13. FRET en anglais

14. température d'ébullition grande devant celle de la synthèse

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

Dans la description de LaMer et Dinegar, la synthèse se fait en trois étapes :

– Injection rapide des précurseurs dans un solvant sous haute température (300 °C [37] sous 1 atm. Argon) afin d'obtenir rapidement une concentration saturée (supersaturation). En effet, d'après LaMer et Dinegar, la formation d'un "noyau" (nucléation) se fait instantanément ("burst") à condition de dépasser une certaine concentration seuil.

– Déclenchement de la nucléation en dépassant la concentration seuil.

Les vitesses de nucléation et de consommation des monomères sont telles qu'elles ne permettent pas en même temps une croissance. Ceci diminue aussi la concentration des précurseurs dans le milieu, ramenant ainsi la saturation en dessous du seuil critique et éliminant de facto la nucléation. Les monomères qui restent dans la solution sont consommés par les nucléides nouvellement formés pour s'accroître.

– Une troisième étape appelée *mûrissement d'Ostwald* et généralement indésirable<sup>15</sup> apparaît lorsque les précurseurs sont épuisés. En effet les nanocristaux de petites tailles se désagrègent au profit de ceux de grosse taille [38].

On évite ce phénomène en diminuant la température de la réaction.

En tenant compte de la température de réaction entre les précurseurs, cette méthode a engendré une autre appelée *heating-up* qui consiste à mettre tous les précurseurs en même temps avant d'augmenter la température jusqu'à celle de synthèse. Il est par contre difficile d'obtenir une dispersion faible en taille du fait de la différence de vitesse de réaction en fonction de la température (Cf. Chapitre 2) des précurseurs.

### Synthèse dans un solvant coordonnant (organométallique ou inorganique)

On appelle solvant coordonnant un solvant ayant une propension à se fixer chimiquement par des liaisons de coordination sur les molécules mises en solution (Cf. Glossaire). Il joue le rôle de ligand, stabilisant ainsi la dispersion colloïdale des nanocristaux en se liant aux atomes de surface du coeur. Le solvant coordonnant permet aussi de ralentir la croissance en influençant la cinétique de réaction par la formation d'une barrière entre les précurseurs.

Parmi les précurseurs utilisés pour la synthèse des nanocristaux se trouvent les précurseurs organométalliques<sup>16</sup>. Les premières synthèses de nanocristaux avec ces précurseurs montrent une dispersion en taille entre 8-10% pour le CdSe et entre 8-15 % pour le CdS et CdTe [37]. L'introduction de molécules co-surfactants<sup>17</sup> (tensioactifs) a permis d'améliorer la passivation de la surface des coeurs grâce à l'encombrement stérique qu'elles produisent. Cela augmente le rendement quantique et donne des nanocristaux quasi-monodisperses en taille. Ces précurseurs sont au fur et à mesure remplacés par des précurseurs inorganiques car ils ont une toxicité élevée et leur coût limite la quantité productible à l'échelle expérimentale.

Les précurseurs inorganiques quant à eux sont constitués d'oxydes ou de sels de métaux permettant de repousser la limite de diamètre maximal que peuvent atteindre les nanocristaux. En effet ils permettent d'atteindre un diamètre de 25 nm pour le CdSe [39]. Par ailleurs des travaux ont montré que la forme des nanocristaux (batonnet, sphère) peut être contrôlée par la concentration des monomères à une température donnée (voir 2<sup>ème</sup> paragraphe de 1.6.3).

15. car elle entraîne une augmentation de la dispersion

16. Composé formé par au moins une liaison covalente entre un carbone et un métal.

17. Molécules utilisées pour amorcer une tension à l'interface entre deux liquides aux propriétés antagonistes.

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

### Synthèse dans un solvant non coordonnant

Contrairement au solvant coordonnant, les solvants non coordonnants ne jouent pas le rôle de ligands. Ils sont constitués essentiellement d'alcènes et d'alcanes ayant une chaîne d'une dizaine d'atomes de carbones. Le contrôle de la taille des nanocristaux par celui de la cinétique de la réaction se fait par changement de la quantité de ligands [12]. L'inconvénient est qu'il y a deux fois moins de nucléides formés dans un solvant non coordonnant que dans un solvant coordonnant.

Plusieurs essais pour trouver un solvant coordonnant ou non coordonnant à moins coût sont en cours d'élaboration. Sapra et al.[40] ont rapporté des résultats de nanocristaux de diamètre 2,3–6 nm, de 15% de rendement quantique, émettant entre de 480 à 640 nm et synthétisés dans solvant coordonnant comme l'huile d'olive.

### 1.6.2 Méthode de croissance de la coquille

La synthèse de la coquille des nanocristaux est en général la troisième étape après celle de la synthèse des coeurs (nucléation) et celle de la purification par précipitation ou par redispersion pour éliminer les précurseurs restant dans le milieu de la réaction. Le dépôt de la coquille est très délicat car soumis à deux contraintes qui influent sur les propriétés optiques des nanocristaux obtenus.

Lorsque la coquille est très fine, la surface du coeur est mal passivée. Le coeur n'est pas à l'abri d'une ionisation par une charge venant du solvant dans lequel il baigne. Ceci pose alors un problème de photostabilité.

Si par contre la coquille est trop épaisse, la pression subie par l'interface [29] du coeur fait qu'elle se relaxe par création de défauts surfaciques qui deviennent des pièges à charges. Ceci diminue le rendement quantique des nanocristaux en augmentant au niveau individuel le scintillement. Donc une purification des coeurs, une monodispersion de leur taille en amont et un calcul rigoureux des quantités de précurseurs de la coquille nécessaires sont indispensables.

#### Croissance goutte-à-goutte

*Deux méthodes sont en général utilisées pour le dépôt des coquilles. La seconde méthode découle de la première par amélioration de la dispersion en taille des nanocristaux.*

La méthode de goutte à goutte est l'une des plus anciennes. Le matériau qui constitue la coquille est choisi de telle sorte que son paramètre de maille soit très proche de celui du coeur.

La première coquille synthétisée par Hines et Guyot-Sionnest [05] est en ZnSe de 0,3–0,9 nm d'épaisseur (~1-2 monocouches) couvrant un coeur de CdSe de 2,7–3 nm de diamètre. Cette synthèse est suivie par celle d'une coquille de CdS réalisée par X. Peng et al [32] en 1997 autour d'un coeur de CdSe de diamètre compris entre 2,3–3,9 nm. Ils obtinrent une augmentation du rendement quantique à la température ambiante d'environ 50% tout en observant un décalage vers le rouge du spectre d'absorption et une meilleure photostabilité.

Le protocole de la méthode consiste à injecter les précurseurs par goutte dans un ballon contenant déjà les coeurs dilués dans un solvant. Un contrôle de la température et de la vitesse d'injection des précurseurs permet d'éviter une nucléation des précurseurs de la coquille et de contrôler la dispersion en épaisseur des coquilles ainsi formées.

L'inconvénient majeur de cette méthode est la dégradation de la dispersion en taille des coeurs

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

entraînant une croissance inhomogène de la coquille. Elle permet néanmoins de synthétiser des coquilles d'épaisseur fine. Le protocole de cette méthode fut modifié pour synthétiser des coquilles de plus en plus épaisses en utilisant des précurseurs organométalliques ou inorganiques moins toxiques. C'est l'amélioration de la méthode du goutte-à-goutte qui a abouti à la méthode SILAR.

### Croissance SILAR

SILAR<sup>18</sup> est une méthode de synthèse qui permet de déposer la coquille couche atomique par couche atomique figure 1.13 en calculant au préalable la quantité nécessaire pour former une monocouche du matériau constituant la coquille. Ce calcul est basé sur des fonctions empiriques reliant le diamètre moyen des nanocristaux et la longueur d'onde du pic excitonique (maximal) du spectre d'absorption [38].

Soit S (shell) la coquille constituée de  $x$  monocouches (ML) d'épaisseur  $d$ [nm] chacune devant couvrir un coeur (C) sphérique de rayon  $r_C$ [nm] en moyenne. Le nombre d'atomes rapporté au nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A$  est appelé la quantité de matière. Notons  $n_C$  la quantité de matière des coeurs à couvrir et  $m_S$  la masse d'une monocouche de la coquille dont le matériau massif à une masse volumique  $\rho_S$ .

$$[38] \begin{cases} V_S(xML) = \frac{4}{3}\pi((r_C + x \times d)^3 - r_C^3) & \text{volume rempli par la coquille autour d'un coeur} \\ n_S(xML) = \rho_S \times V_S(xML) \times 10^{-27}/m_S & \text{nombre de monomère de } x \text{ monocouche} \\ n_S = n_C \times n_S(xML) & n_S : \text{quantité de matière des précurseurs de la coquille} \end{cases}$$

Entre deux injections il est parfois nécessaire, selon le protocole suivi et la cinétique des réactions entre précurseurs, d'attendre quelques heures. Pour éviter que l'injection des précurseurs ne forme des nucléides, la température de synthèse de la coquille ( $T_2$ ) est en général inférieure à celle ( $T_1$ ) de la synthèse des coeurs. Cette méthode schématiquement décrite par la figure 1.13 est bien adaptée pour la synthèse de coquille ayant une bonne cristallinité et une monodispersion en épaisseur.

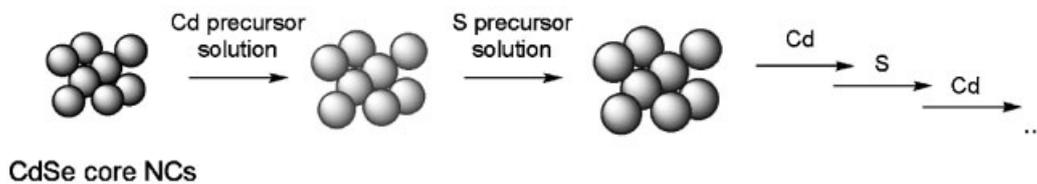


FIGURE 1.13 – Dépôt de coquille CdS sur des coeurs CdSe par la méthode SILAR. [38]

En 2003, J. Jack Li et al.[41] publièrent avec cette méthode la synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS coeurs/coquille à la température comprise entre 220-240 °C. Malgré une coquille épaisse de plus de 5 monocouches sur un coeur de diamètre 3,5 nm, la méthode a permis de maintenir la taille des nanocristaux quasi monodisperse car la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission est comprise entre 23 et 26 nm.

C'est aussi le début du remplacement des précurseurs organométalliques constitués de métaux

18. Successive Ion Layer Absorption and Reaction

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

pyrophoriques, toxiques et coûteux par ceux inorganiques moins chers et stables à l'air permettant une synthèse à plus grande échelle des nanocristaux.

La méthode est cependant chronophage pour la synthèse de coquille épaisse et des nanocristaux multicoquilles.

### 1.6.3 Différentes types de structures coeur/coquille

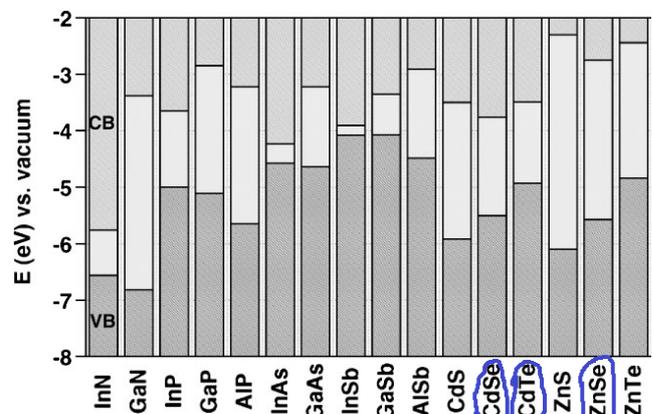
Selon le choix du matériau constituant la coquille, la structure coeur/coquille qui en résulte sera de type I ou de type II selon les niveaux de la bande de conduction et de valence du coeur et de la coquille.

L'étude des semi-conducteurs a mis en évidence un nombre de matériaux binaires dont les plus utilisés ont un gap compris entre 3,61 eV (ZnS) et 0,23 eV (InSb) qui se cristallisent dans trois structures (blende de zinc, Wurtzite et Rocksalt). La plupart des semi-conducteurs binaires sont de type II-VI, III-V et IV-VI. Un tableau des niveaux de la bande de conduction et de valence permettra de mieux illustrer notre propos. Lorsqu'un noyau est enveloppé par une coquille, selon le niveau d'énergie de sa bande de conduction et de valence, (voir figure 1.14(b)) trois cas apparaissent :

a)- Le niveau d'énergie de la bande de conduction du coeur est plus bas que celui de la coquille et le niveau d'énergie de la bande de valence de la coquille est plus bas que celui du coeur. L'exemple le plus étudié est celui des nanocristaux CdSe/ZnS (Cf figure 1.14 (b)&1.15).

Material	Structure [300K]	Type	$E_{\text{gap}}$ [eV]	Lattice parameter [Å]	Density [kg m <sup>-3</sup> ]
ZnS	Zinc blende	II-VI	3.61	5.41	4090
ZnSe	Zinc blende	II-VI	2.69	5.668	5266
ZnTe	Zinc blende	II-VI	2.39	6.104	5636
CdS	Wurtzite	II-VI	2.49	4.136/6.714	4820
CdSe	Wurtzite	II-VI	1.74	4.3/7.01	5810
CdTe	Zinc blende	II-VI	1.43	6.482	5870
GaN	Wurtzite	III-V	3.44	3.188/5.185	6095
GaP	Zinc-blende	III-V	2.27	5.45	4138
GaAs	Zinc blende	III-V	1.42	5.653	5318
GaSb	Zinc blende	III-V	0.75	6.096	5614
InN	Wurtzite	III-V	0.8	3.545/5.703	6810
InP	Zinc blende	III-V	1.35	5.869	4787
InAs	Zinc blende	III-V	0.35	6.058	5667
InSb	Zinc blende	III-V	0.23	6.479	5774
PbS	Rocksalt	IV-VI	0.41	5.936	7597
PbSe	Rocksalt	IV-VI	0.28	6.117	8260
PbTe	Rocksalt	IV-VI	0.31	6.462	8219

(a) Paramètres de matériaux massifs [38]



(b) Niveau d'énergie des matériaux massifs [42]

FIGURE 1.14 – Paramètres de matériaux massifs et niveaux d'énergie de matériaux II-VI et III-V. CB : bande de conduction ; VB : bande de valence [38-42].

b)- Le niveau d'énergie de la bande de conduction du coeur est plus bas que celui de la coquille et le niveau d'énergie de la bande de valence de la coquille est moins bas que celui du coeur. Exemple celui des nanocristaux CdSe/CdTe (Cf figure 1.14 (b)&1.16 b)).

c)- Le niveau d'énergie de la bande de conduction du coeur est plus haut que celui de la coquille et le niveau d'énergie de la bande de valence de la coquille est plus bas que celui du coeur. Exemple celui des nanocristaux CdTe/CdSe (Cf figure 1.14 (b)&1.16 c)).

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

### Nanocristaux coeur/coquille de gap Type I

La figure 1.15 présente le schéma des niveaux d'énergie décrit en 1.6.3.a) pour un nanocristal coeur/ coquille.

On appelle nanocristal de type I, une structure coeur/coquille dont les porteurs de charges sont confinés exclusivement dans le coeur.

Parmi tous les systèmes coeur/coquille de type I, les nanocristaux CdSe/ZnS font parti des premiers à faire l'objet d'une publication par Hines et Guyot-Sionnest [05], Dabbousi et al.[43] suivi de Peng et al.[32] sur les nanocristaux CdSe/CdS. Ces nanocristaux sont tous de type II–VI et leur émission est dans le jaune (500-600) nm. Selon la préparation des nanocristaux, le rendement quantique est en général supérieure à 50%. Ainsi Yang-Wei Lin et al.[44] ont rapporté des nanocristaux CdSe/CdS émettant à 589 nm avec un rendement quantique de 60%. En 2007, Protière et Reiss [45] publièrent la synthèse d'un nanocristal dont le coeur est un alliage du type  $\text{CdZn}_{1-x}\text{Se}_x$  recouvert d'une coquille ZnS émettant à 530 nm avec un rendement de 67%. Enfin en 2004, pour ses travaux de thèse, X. Brokmann [46] a publié un rendement quantique de nanocristaux coeur/coquille CdSe/ZnS émettant entre 535 nm et 610 nm supérieur à 95%. Ce rendement est l'un des plus importants publiés à ce jour.

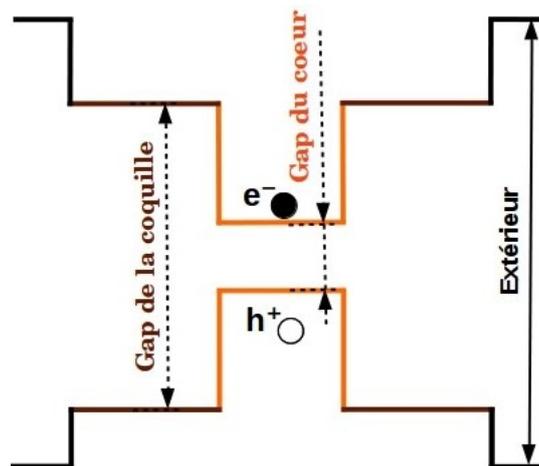


FIGURE 1.15 – Schématisation des niveaux d'énergie d'un nanocristal coeur/coquille de type I

Pour obtenir des nanocristaux colloïdaux qui émettent dans le bleu, des matériaux de gap plus large ont été utilisés comme coeur. On peut citer les nanocristaux coeur/coquille CdS/ZnS de L. Spanhel et al.[47] qui émettent, selon un traitement post synthèse dans  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  vers le rouge selon que le rapport  $\text{Zn}/\text{Cd} \rightarrow 0$ . La date de publication (1987) de ce papier montre que les premiers nanocristaux coeur/coquille synthétisés et caractérisés sont de type CdS/ZnS. Des nanocristaux coeur/coquille ZnSe/ZnS [48] émettant entre 400–440 nm ont montré un rendement quantique de 32%.

On voit qu'avec des nanocristaux de type II–VI à gap direct, la fluorescence est selon la largeur de la bande du matériau constituant le coeur, entre le bleu et le rouge. Pour élargir cette fluorescence dans le proche infrarouge, on a changé de structure pour le coeur en gardant dans le cas général une coquille de type II–VI.

C'est ainsi que des nanocristaux de type III–V et IV–VI ont fait leur apparition. Mais compte tenu de l'instabilité à l'air des précurseurs de ces matériaux et du rendement quantique insuffisant des

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

nanocristaux composés desdits matériaux, les nanocristaux de type II–VI sont encore largement plus étudiés. Cependant, pour des applications dans l'imagerie *in vivo*, du fait de la forte absorption des cellules biologiques dans le visible, les nanocristaux III–V et IV–VI connaissent un regain d'intérêt du fait de leur faible toxicité [49] par rapport aux alliages contenant du cadmium.

La plupart des nanocristaux de types III–V sont de coeur InP. Les premiers nanocristaux de coeur InP et de diamètre  $2,6 \pm 0,75$  nm sont publiés en 1994 par Olga I. Mičić et al.[50]. Il s'en suit d'autres publications [51] avec de plus en plus une amélioration du rendement quantique par innovation sur la méthode de synthèse des coeurs d'une part et en recouvrant ces derniers d'une coquille de ZnS d'autre part [52].

En 2002, Talapin et al.[53] couvrant des coeurs d'InP d'une coquille de ZnS atteignirent un rendement quantique compris entre 20 et 40 % avec une émission comprise entre 522 et 751 nm. John P. Zimmer et al.[54] synthétisèrent une série de nanocristaux de coeur/coquille InAs/ZnS émettant entre 687 et 831 nm d'un rendement quantique 6-9% qu'ils utilisèrent pour l'imagerie *in vivo*. Deux autres publications [55–56] en 2008, avec des nanocristaux coeur/coquille InP/ZnS montrèrent un rendement quantique de 30–60% et de 50–70% avec des émissions entre 480–735 nm respectivement 535 nm.

Un article publié en 2018 par A. Brodu et al.[57] sur des nanocristaux coeur/coquille InP/ZnSe de diamètre 2,9–3,6 nm recouverts d'une épaisseur de 6,3 nm montre sous un champ magnétique d'intensité 30 T une dynamique de désexcitation à deux niveaux. On peut ajouter aussi la synthèse de nanocristaux dont le coeur est constitué d'éléments des colonnes IV–VI comme PbSe recouvert d'une coquille PbS ou d'un alliage  $\text{PbSe}_x\text{S}_{1-x}$  émettant dans l'infrarouge entre 1–2  $\mu\text{m}$  avec un rendement quantique de 40–50% et respect. de 65% [58]. Mais comme les ions cadmium, l'Arsenic et le Plomb sont toxiques, ils ne peuvent être envisagés comme biomarqueurs pour l'imagerie *in vivo* médicale (destinée aux humains).

### Nanocristaux coeur/coquille de type II

On dit d'un nanocristal qu'il est de type II si l'un des porteurs de charge est confiné dans son coeur et l'autre dans la coquille.

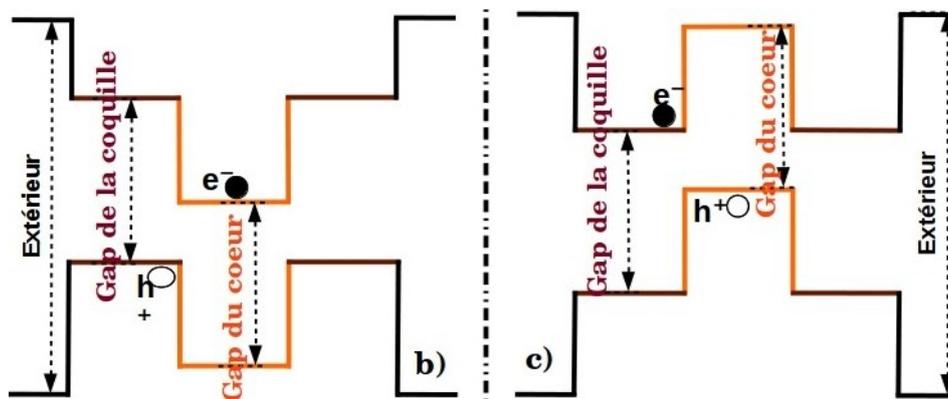


FIGURE 1.16 – Schématisation des niveaux d'énergie d'un nanocristal coeur/coquille de type II. b)&c) correspondent à la description de ces schémas décrits en 1.6.3

Pour obtenir ce type de nanocristaux, il faut choisir des matériaux dont le niveau d'énergie (fondamental) de la bande de conduction du coeur est plus bas (plus haut) que celui de la bande de

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

conduction de la coquille. Et en même temps le niveau d'énergie de la bande de valence de la coquille doit être plus haut (plus bas) que celui de la bande de valence du coeur. La figure 1.16 schématise ces deux cas décrits en 1.6.3 b) et 1.6.3 c).

Ce type de nanocristaux a une longueur d'onde d'émission très sensible à la modification de la taille du coeur et de l'épaisseur de la coquille du fait de la délocalisation de l'une des charges. La figure 1.17 confirme cette délocalisation en schématisant à la fois la structure de bande du nanocristal et en traçant les fonctions d'onde de l'électron  $\Psi_e$  et du trou  $\Psi_h$ .

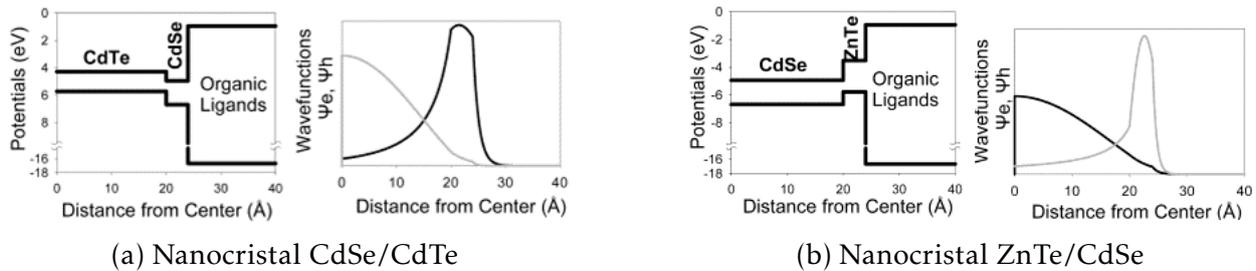


FIGURE 1.17 – Structure de bande du coeur et de la coquille et fonction d'onde de l'électron (trait foncé) et du trou (trait clair) de nanocristaux coeur/coquille II–VI [09].

Ceci permet de choisir la longueur d'onde d'émission selon l'application visée en modifiant simplement la taille du nanocristal de type II. Pour protéger la charge délocalisée dans la coquille de son environnement, on utilise en général des ligands organiques pour passiver la surface de la coquille et confiner la charge délocalisée dans la coquille.

Le premier article sur les propriétés optiques des nanocristaux de type II a été publié par Sungjee Kim et al. [09] sur des nanocristaux coeur/coquille CdTe/CdSe et CdSe/ZnTe en 2003 (figures 1.17 & 1.18). Ils montrèrent qu'en fixant la taille du coeur et en augmentant l'épaisseur de la coquille et vice versa, on obtient un déplacement de la longueur d'onde d'émission vers le rouge avec un rendement quantique de 40%. Le même constat est fait avec 50% de rendement quantique sur des nanocristaux coeur/coquille CdS/ZnSe [59] où il y a eu pour le même coeur un changement de l'épaisseur de la coquille d'une part et de la composition de l'interface coeur coquille d'autre part. Ils montrent ainsi qu'on peut de manière réversible déplacer la longueur d'onde d'émission du rouge vers le vert en contrôlant la taille du coeur, l'épaisseur de la coquille ou encore l'interface coeur/coquille.

Le fait que les porteurs (électron, trou) ne soient pas confinés aux mêmes endroits fait que leurs fonctions d'onde se recouvrent spatialement de manière partielle (figure 1.17). Ceci a pour conséquence un temps de vie de l'exciton plus long que dans les nanocristaux de type I. Pour les nanocristaux coeur/coquille de CdTe/CdSe le temps de vie est de 57 ns, très long devant 9,6 ns pour le coeur de CdTe [09] figure 1.18 (b). La figure 1.18(a) confirme la sensibilité de l'émission du nanocristal en fonction du diamètre du coeur et de l'épaisseur de la coquille. On peut remarquer sur cette figure un déplacement de la longueur d'onde d'émission soit en fixant le diamètre du coeur à 1,6 nm et en augmentant l'épaisseur de la coquille de 1,9 à 3,2 nm par exemple ou en fixant la taille de l'épaisseur à 1,9 nm et en augmentant le diamètre du coeur de 1,6 à 5,6 nm. Toutes les variations du diamètre du coeur ou de l'épaisseur de la coquille ont conduit au déplacement de la longueur d'onde d'émission de 700 nm à plus de 1  $\mu\text{m}$ .

Lors de la synthèse de nanocristaux colloïdaux, il a été observé une transition de la structure

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

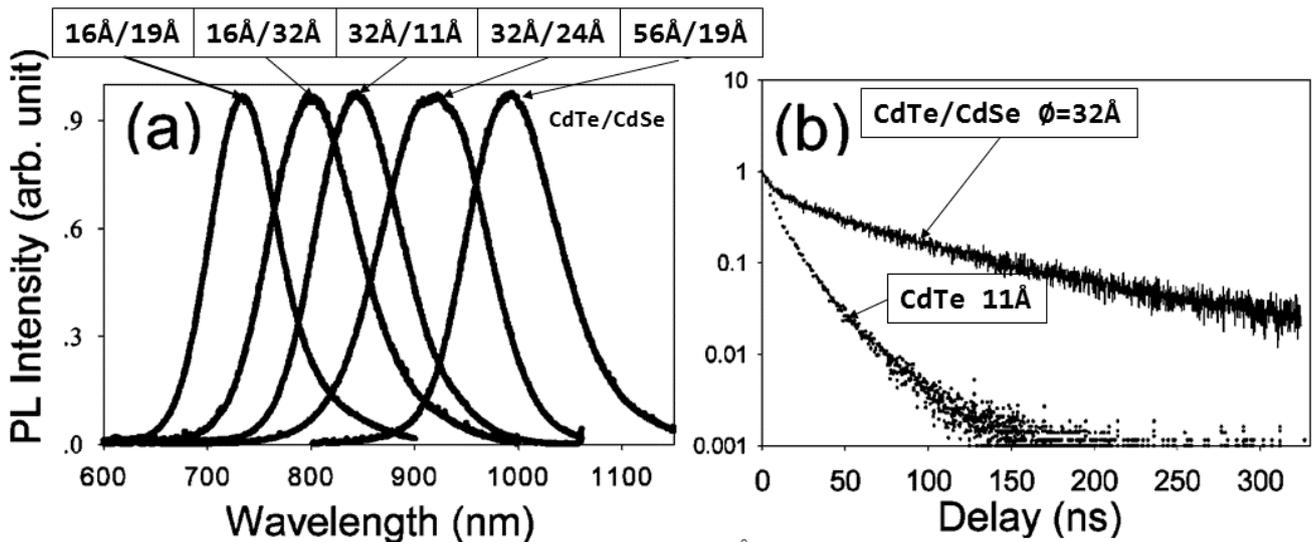


FIGURE 1.18 – Délocalisation de la fonction d'onde d'un des porteurs, déplacement de l'émission en fonction de la taille et temps de vie dans les nanocristaux CdTe/CdSe. [09]

vers une forme pyramidale ou vers une forme de nanobâtonnet [60]. Des mesures de polarisation sur ces nanocristaux coeur/nanobâtonnet de CdSe/CdS ont montré une émission polarisée parallèlement à l'axe le plus long avec un rendement quantique de 70%. On peut ajouter une autre structure en forme de tétrapode formée par des nanobâtonnets de CdSe et CdTe [61].

Dans ces formes, la théorie de la structure fine ne rend pas très bien compte des phénomènes observés car le trou ou l'électron confiné dans le coeur voit un environnement à 3 dimensions (D) tandis que celui dans la coquille voit un environnement à 2 dimensions. Ces structures ont l'avantage d'avoir une émission polarisée d'un degré 0,48 [62] parallèlement à l'excitation.

Dans la recherche de nanocristaux émettant dans l'infrarouge, des nanocristaux constitués de plusieurs coquilles ont été synthétisés. En 2005, A. Aharoni et al.[63] ont publié la synthèse et la caractérisation de nanocristaux coeur/multicoquilles InAs/CdSe/ZnSe de type I d'un rendement quantique de 40% pour le coeur seul et 70% pour le système coeur/multicoquilles avec pour un coeur de 6,3 nm et une coquille de 7,8 nm, une émission à la longueur d'onde 1,425  $\mu\text{m}$ . Il est intéressant de voir qu'on peut, selon le choix des matériaux, confiner séparément sans commune frontière l'électron et le trou dans un nanocristal coeurs multicoquilles CdSe/CdTe/ZnTe et obtenir une émission dans l'infrarouge moyen à 1,518  $\mu\text{m}$  [64].

### Rendement quantique

On appelle *rendement quantique* la probabilité de la transition de la paire électron-trou d'un état excité vers un état vide après sa recombinaison.

Le rendement quantique permet d'estimer le taux d'extinction, l'énergie de transfert, le taux radiative et non radiative.

Soit  $\Gamma_r$  le taux de déexcitation radiative et  $\Gamma_{nr}$  le taux de déexcitation non radiative, le rendement quantique  $\Phi$  est donné par l'équation (1.30).

$$\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (1.30)$$

## 1.7. Propriétés et applications des nanocristaux semiconducteurs

---

On peut définir aussi le rendement quantique comme étant la proportion de nanocristaux qui sont excités et qui se dés excitent par émission d'un photon. Ces deux définitions ne sont équivalentes qu'en considérant dans la première définition que le temps de vie de la paire électron-trou dans son état brillant.

On a montré au paragraphe précédent à travers des exemples que le rendement quantique des nanocristaux dépasse rarement 75% et est dans la plupart des cas supérieur à 50% quelque soit le type de nanocristal.

## 1.7 Propriétés et applications des nanocristaux semiconducteurs

*Une des raisons de la création et de l'innovation des méthodes de synthèse des nanocristaux est leur potentiel dans l'opto-électronique, dans les cellules solaires, dans l'imagerie visuelle ou in vivo, dans les télécommunications.*

Les nanocristaux colloïdaux, de par leur spectres d'absorption et d'émission, peuvent être situés entre les caractéristiques d'un matériau massif et celle d'un atome. En effet le spectre d'absorption d'un nanocristal est quasi aussi large que celui d'un matériau massif tandis que son spectre d'émission est très étroit et rappelle les raies d'émission d'un atome. En plus de ces caractéristiques s'y ajoute la faible influence de leur environnement protégés qu'ils sont par une coquille et des ligands, leur non photoblanchement, une grande section efficace d'absorption de l'ordre de  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup> qui est environ 10 à 100 fois [35] plus grand que celle des molécules fluorescentes. L'autre atout est la modulabilité de leur longueur d'onde d'émission et de leur taille qui permet de les incorporer dans des structures de type antenne patch [10], cavité plasmonique ou réseau de piliers en silicium.

C'est ainsi qu'une *diode électroluminescente* quasi monochromatique a été produite en 2002 [13–65] en utilisant l'énergie de molécules excitables électriquement pour exciter des nanocristaux et obtenir une radiation lumineuse qui, par l'étroitesse de la bande d'émission est presque monochromatique.

L'autre défi dans le domaine de l'électroluminescence est la réalisation d'un laser à faible seuil [66]. Le seuil d'un laser est le gain minimal qu'il faut pour avoir un régime stationnaire. Ce gain permet de compenser les pertes par agitation thermique des porteurs de charges. Compte tenu de la corrélation entre la taille des nanocristaux et la longueur d'onde émise, ie l'énergie de recombinaison<sup>19</sup>, on peut en perspective utiliser comme amplificateur optique un seul nanocristal ou un réseau de nanocristaux dont l'énergie de recombinaison est supérieure à l'agitation thermique.

Les nanocristaux, du fait de la large bande d'absorption, sont infiltrés dans une matrice dans les cellules solaires. La matrice est un polymère qui constitue avec les nanocristaux un matériau appelé *matériau composite*.

Pour moins de réflexion à l'interface air/verre, une couche anti-réfléchissante est déposée sur un verre. La cathode devant être transparente, on utilise l'*oxyde d'indium d'étain* (ITO en anglais) et on met entre ce dernier et la couche active un polymère dont le rôle est de faciliter le passage des

---

19. énergie entre le fondamental de la bande de valence à celui de la bande de conduction

## 1.7. Propriétés et applications des nanocristaux semiconducteurs

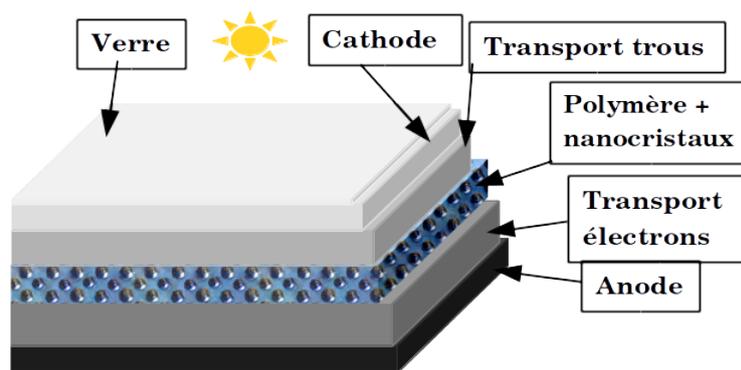


FIGURE 1.19 – Schématisation de la fonction des différentes couches d'une cellule solaire

trous vers ITO. On en fait de même entre l'anode constitué d'un métal, en général l'aluminium et la couche active avec un polymère dont le rôle est de transporter les électrons vers l'anode (figure 1.19). En effet entre le matériau composite et chaque transporteur de charge, il y a une jonction. Ceci rend le dispositif plus efficace. Les cellules solaires [01–67] ont montré un rendement de 4,2–3,3% très largement en dessous des cellules à base de silicium dont le rendement est actuellement de 24% .

De manière général les cellules à base de nanocristaux ont un rendement trop faible pour remplacer ceux à base de silicium. Cependant, l'amélioration continue de la synthèse des nanocristaux et des polymères permet d'augmenter l'efficacité du dispositif.

En biologie, les nanocristaux émettant dans le proche infrarouge sont essentiellement utilisés, pour l'imagerie *in vivo*, pour étudier le transfert d'énergie non radiative par résonance fluorescente entre fluorophores (FRET)<sup>20</sup> ce qui donne accès aux distances courtes (quelques nm) entre deux

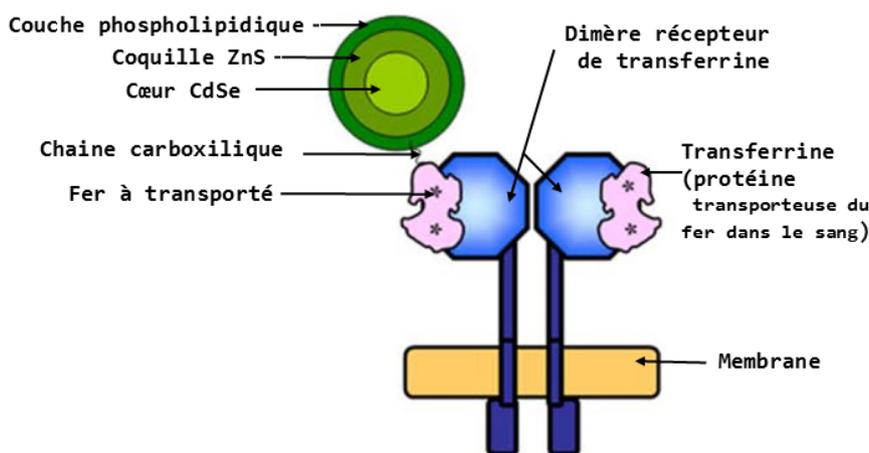


FIGURE 1.20 – Fonctionnalisation d'un nanocristal CdSe/ZnSe coeur/coquille pour étudier le dépôt de fer par le transferrine à travers la membrane d'un endosome [33].

émetteurs, pour suivre dans les neurones le mouvement d'une protéine (SPT)<sup>21</sup>.

La préférence des nanocristaux aux molécules fluorescentes est due à leur fluorescence, à leur

20. Fluorescence resonance energy transfer en anglais

21. single- molecular tracking en anglais

## 1.7. Propriétés et applications des nanocristaux semiconducteurs

taille et à leur photostabilité plus grande que celle des colorants organiques. L'inconvénient est leur clignotement, leur taille car la distance du FRET est de 2 à 8 nm et la toxicité des éléments comme le cadmium, le plomb etc. Ce dernier aspect a poussé à la synthèse de nouveaux nanocristaux de petite taille avec un scintillement très réduit ou encore de nanocristaux à base d'InP dont l'émission est dans le proche infrarouge et moins toxiques.

La figure 1.20 montre comment la fluorescence d'un nanocristal fonctionnalisé par une chaîne carboxylique et relié à une protéine transporteuse du fer elle même portée par une molécule dimère permettra de connaître le lieu de réception du fer, son mécanisme de transport et son lieu de dépôt à travers la membrane d'un endosome. La surface du nanocristal est recouverte d'une couche de phospholipides pour éviter les rejets.

D'ailleurs une étude a montré que le fait d'encapsuler d'une couche épaisse de ZnS les nanocristaux de CdSe empêche le langage d'ions lourds comme l'ion cadmium ( $\text{Cd}^{+2}$ ) [68].

D'autres applications potentielles basées sur la fluorescence des nanocristaux (intensité et longueur d'onde d'émission) ont déjà fait l'objet d'études. On peut en citer les *codes à barres* par dopage contrôlé (nombre de nanocristaux limité) de microbilles en polystyrène de taille  $1,2 \mu\text{m}$  [69] avec une largeur du spectre d'émission de chaque type de nanocristal (chaque couleur) de l'ordre de  $\pm 10 \text{ nm}$  [70]. Ceci montre encore l'importance du contrôle de la dispersion en taille des nanocristaux.

La figure 1.21 (a) représente un exemple de codage à trois chiffres basé sur la longueur d'onde d'émission et le nombre de nanocristaux contenu dans la même microbille. Ainsi le nombre de codes différents est de  $4 \times 3 = 12$  de  $4(0,1,2,3)^{22}$  et de 3 (noire, blanche, gris)<sup>23</sup>.

La figure 1.21 (b) montre qu'on peut augmenter les possibilités de codage en augmentant le nombre de nanocristaux de 1 à 10 avec trois longueurs d'onde différentes ( $10^3 - 1 = 999$ ) et en fonctionnalisant les microbilles avec des protéines de A à E. Ceci augmente considérablement la sécurité et le nombre de codes différents.

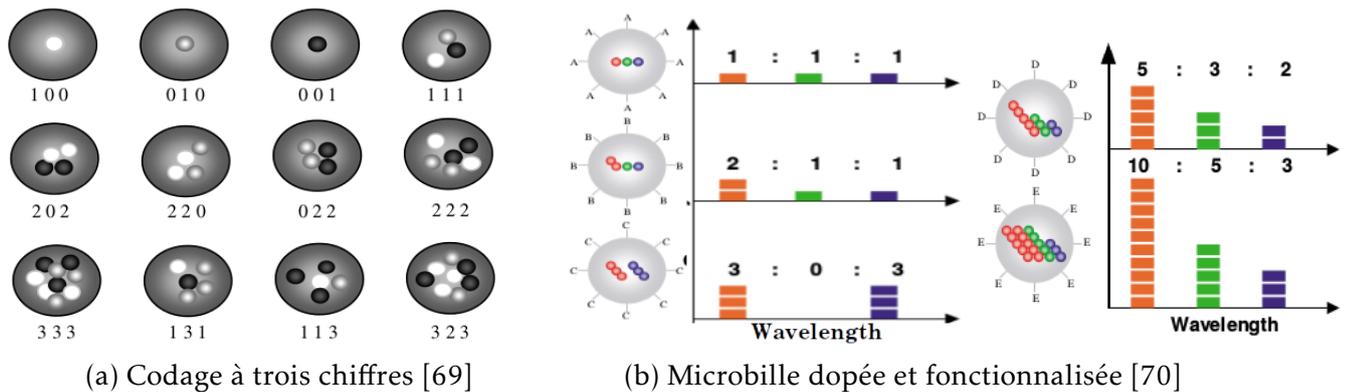


FIGURE 1.21 – Codage par nanocristaux infiltrés dans des microbilles. Le codage est basé sur le spectre d'émission avec trois couleurs différentes [69–70].

Il est donc possible d'augmenter le nombre de chiffres du codage en utilisant plusieurs couleurs différentes. Donc pour des nanocristaux coeur/coquille CdSe/CdS de différentes tailles, la dispersion doit être très faible pour éliminer tout recouvrement aussi partiel soit-il des spectres d'émission. Il a été montré qu'en considérant 10 niveaux d'intensité (nombre de nanocristaux maximal)

22. nombre de nanocristaux possible par bille

23. nombre de couleur de chaque type de nanocristal

avec des nanocristaux émettant six couleurs différentes (6 types de nanocristaux), on a  $(10^6-1)$  possibilités de codes différents [69]. Il suffit de mélanger ces microbilles à de l'encre pour pouvoir coder et donner une traçabilité d'objets comme les oeuvres d'art, des plaques de monnaies, des livres anciens... La lecture devra se faire par un dispositif basé sur la fluorescence (intensité et longueur d'onde ie. couleur). On peut élargir la base et la complexité du codage (nombre de chiffres) en ajoutant à l'intensité et à la longueur d'onde une mesure de polarisation des nanocristaux.

On peut encore citer d'autres applications comme la *Spintronique* qui consiste à transférer des électrons d'un spin défini entre deux nanocristaux reliés par une molécule (exemple PDA<sup>24</sup>) qui joue le rôle de fil quantique [71–72], la *Cryptographie quantique* où l'émission contrôlée de photons uniques par la source servirait de voie de communication [73].

Enfin une des applications des nanocristaux la plus commercialisée actuellement est *l'imagerie*. En effet dans les écrans dits QLED, sont placés par pixel trois types de nanocristaux émettant chacun une couleur parmi le rouge, le vert et le bleu. Compte tenu de la largeur étroite du spectre d'émission des nanocristaux, la pureté calorimétrique est meilleure, notamment dans le domaine de la couleur verte que celles des écrans à base de diodes.

## 1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les conditions d'aggrégation et de sédimentation des particules, la structure de bande des semi-conducteurs massif II–VI et leurs propriétés optiques. Ces propriétés optiques sont expliquées d'une part par l'interaction spin-orbite qui scinde la bande de valence en deux, d'autre part par l'existence d'une bande interdite caractéristique des semi-conducteurs.

On a par ailleurs passé en revue les différentes possibilités de confinement et montré qu'avec une structure tridimensionnelle, l'apparition d'une symétrie induit une dégénérescence des niveaux d'énergie tandis qu'avec une symétrie sphérique apparaît un potentiel centrifuge qui, même à énergie potentielle nulle, existe et confine la particule dans la boîte.

Appliqué aux nanocristaux, ce potentiel est en concurrence avec l'interaction coulombienne de l'électron et du trou. Ceci définit un confinement faible pour les grandes dimensions et un confinement fort pour les petites dimensions du nanocristal. Le rayon limite se trouve à  $r \simeq 10$  nm.

La structure hyper fine du fondamental nous a permis de schématiser la dynamique de la paire électron trou avant émission d'un photon. Entre autre, on sait qu'à la température ambiante, la paire se relaxe de tous les autres états de la structure hyper fine de l'état fondamental vers l'état  $|\pm 1'\rangle$  d'où il se désexcite généralement vers l'état  $|0\rangle$ .

Les méthodes de synthèse du coeur ont permis de constater le contrôle de plus en plus rigoureux de la température de synthèse et la séparation temporelle de la nucléation et de la croissance pour obtenir des nanocristaux monodisperses en taille. L'introduction d'une coquille enveloppant le coeur augmente le rendement quantique, rallonge le temps de vie de la paire électron-trou mais

---

24. polydiacétylène

## 1.8. Conclusion

---

et surtout introduit une catégorisation des nanocristaux selon l'endroit où sont confinés les porteurs de charges. Ceci a pour conséquence une possibilité de choisir la longueur d'onde d'émission selon l'application visée.

Enfin quelques applications en électroluminescence, en biologie, en énergie solaire et en code à barres utilisant les nanocristaux ont été énumérées. En biologie, la nécessité d'avoir à la fois des nanocristaux de petite taille (de 2 à 8 nm diamètre), émettant dans l'infrarouge et non toxiques pousse à la synthèse de nouveaux nanocristaux dont le coeur est un alliage ternaire de semi-conducteurs tandis que la coquille reste souvent binaire.

## 1.9 Bibliographie

- [01] X. Wang, G. I. Koleilat, J. Tang, H. Liu, I. J. Kramer, R. Debnath, L. Brzozowski, D.A.R. Barkhouse, L. Levina, S. Hoogland and E. H. Sargent, Tandem colloidal quantum dot solar cells employing a graded recombination layer, *Nature Photonics*, vol.123, p.1–5, 2011.
- [02] A.I. Ekimov, A.I.L.Efros and A.A.Onushchenko, Quantum size effect in semiconductor microcrystals, *Solid State Communications*, vol.56, n°11, p.921–924, 1985.
- [03] L.E. Brus, Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters : Experiment and Theory, *Journal of Chemical Physics*, vol.90, p.2555–2560, 1986.
- [04] C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE(E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *Journal of American Chemical Society*, vol.115, p.8706–8715, 1993.
- [05] M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest, Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry*, vol.100, p.468–471, 1995.
- [06] A. P. Alivisatos, Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry*, vol.100, p.13226–13239, 1996.
- [07] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris and Bawendi, Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states, *Physical Review B*, Vol.54, n°7, 15 1996.
- [08] J. M. di Meglio, La matière molle, *Techniques de l'ingénieur*, A 1 195, p.1–9, 1994.
- [09] S. Kim, B. Fisher, Hans-J. Eisler, and M. Bawendi, Type-II Quantum Dots : CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell) Heterostructures, *Journal of American Chemical Society*, vol.125, n°38, p.11466–11467, 2003.
- [10] C. Béalacel, Emission de nanocristaux semi-conducteurs dans une antenne patch plasmonique, *Université Pierre et Marie Curie*, p.1–127, 2013.
- [11] S. Carayon, Propriétés de fluorescence de nanocristaux de semiconducteurs II-VI, *Université Joseph Fourier – Grenoble I*, 2005.
- [12] A. de Kergommeaux, Synthèse de nouveaux types de nanocristaux semi-conducteurs pour application en cellules solaires, *Université de Grenoble*, 2012,.
- [13] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi and V. Bulovic, Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices, *Nature*, vol.420, p.800–803, 2002.
- [14] X. Brokmann, J. P. Hermier, P. Desbiolles and M. Dahan, Des nanosources de lumière pour l'optique et la biologie, *Quanta et Photons*, p.126–132, 2005.

## 1.9. Bibliographie

---

- [15] *F. Dubin, R. Melet, T. Barisin, R. Grousson, L. Legrand, M. Schott and V. Voliotis*, Macroscopic coherence of a single exciton state in an organic quantum wire, *Nature Physics*, vol.2, p.32–35, 2006.
- [16] *L.E. Brus*, Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state, *Journal of Chemical Physics*, vol.80, p.403–409, 1984.
- [17] *F. Chandezon et P. Reiss*, Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents, *NM 2*, vol.30, p.1–15, 2004.
- [18] *F. Eloi*, Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à températures ambiante et cryogénique, Université P aris– Saclay, 2016.
- [19] *D. Ricard*, Les nanocristaux semi-conducteurs ou boîtes quantiques, Laboratoire d'Optique Quantique, École Polytechnique. *EDP Sciences*, 1998.
- [20] *G. H. Wannier*, The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals, *Physical Review*, vol.52, p.191–197, 1937.
- [21] *A.I. Ekimov and Al.L. Efros*, Nonlinear Optics of Semiconductor-Doped Glasses, *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol.160, p.627–633, 1988.
- [22] *M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros and M. Rosen*, Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots, *Physical Review Letters*, vol.75, n°20, p.3728–3731, 1995.
- [23] *J. M. Luttinger and W. Kohn*, Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields, *Physical Review*, Vol.97, n°4, p.869–883, 1955.
- [24] *Al. L. Efros and A. V. Rodina*, Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals, *Physical Review B*, Vol.47, n°15, p.10005–10007, 1993-I.
- [25] *Al. L. Efros*, Luminescence polarization of CdSe microcrystals, *Physical Review B*, vol.46, p.7448–7458, 1992.
- [26] *O. Lebeau, P. Tamarat and B Lounis*, Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe=ZnS Quantum Dots, *Physical Review Letters*, Vol.99, n°25, p.1–4, 2003.
- [27] *Y. P. Varshni*, Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors, *Physica*, Vol.34, p.149–154 , 1967.
- [28] *G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi and D. G. Nocera*, Quantum-dot optical temperature probes, *Applied Physics Letters*, vol.83, n°17, p.3555–3557, 2003.

## 1.9. Bibliographie

---

- [29] S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, B. Mahler and B. Dubertret,  $Mn^{+2}$  as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals, *Physical Review Letters*, vol.99, n°265501, p.1–4, 2007.
- [30] M. Protiere, Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2007.
- [31] C. Javaux, Etude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [32] X. Peng *et al.*, Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell, Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility. *Journal of American Chemical Society*, vol.119, n°30, 1997
- [33] M. M. Barroso, Quantum Dots in Cell Biology, *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, vol.59, n°3, p.237–251, 2011.
- [34] M. Haase, H. Weller and A. Henglein, Photochemistry and Radiation Chemistry of Colloidal Semiconductors. 23. Electron Storage on ZnO Particles and Size Quantization, *Journal of Physical Chemistry.*, vol.92, n°2, p.482–487, 1988.
- [35] X. Brokmann, J. P. Hermier, P. Desbiolles and M. Dahan, Des nanosources de lumière pour l'optique et la biologie, *Quanta et Photons*, p.126–132, 2005.
- [36] V.K. Lamer and R. H. Dinergar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *Journal of the American Chemical Society*, vol.72, n°11, p.4847–4857, 1950.
- [37] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, *Journal of American Chemical Society*, vol.115, n°19, p.8706–8615, 1993.
- [38] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, Core/Shell Semiconductor Nanocrystals, *Small*, vol.5, n°2, p.154–168, 2009.
- [39] L. Qu, Z. Adam. Peng and X. Peng, Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals, *Nano Letters*, vol.1, n°6, p.333–337, 2001.
- [40] S. Sapra, A. L. Rogach and J. Feldmann, Phosphine-free synthesis of monodisperse CdSe nanocrystals in olive oil, *Journal of Materials Chemistry*, vol.16, p.3391–3395, 2006.
- [41] J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson and X. Peng, Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals Using Air-Stable Reagents via Successive Ion Layer Adsorption and Reaction, *Journal of American Chemical Society*, vol.125, n°41, p.12567–12573, 2003.
- [42] Su-H. Wei and A. Zunger, Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors : Chemical trends and the role of cation d orbitals, *Applied Physics Letters*, vol.72, n°16, p.2011–2013, 1998.

## 1.9. Bibliographie

---

- [43] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites, *Journal of Physical Chemical B*, vol.101, n°46, p.9463–9475, 1997.
- [44] Yang-Wei Lin, Ming-Mu Hsieh, Ching-Piao Liu and Huan-Tsung Chang, Photoassisted Synthesis of CdSe and Core-Shell CdSe/CdS Quantum Dots, *Langmuir*, vol.21, p.728–734, 2005.
- [45] M. Protière and P. Reiss, Highly Luminescent Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub> Se/ZnS Core/Shell Nanocrystals Emitting in the Blue–Green Spectral Range, *small*, vol.3, n°3, p.399–403, 2007.
- [46] X. Brokmann, Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [47] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller and A. Henglein, Photochemistry of Colloidal Semiconductors. 20. Surface Modification and Stability of Strong Luminescing, *Journal of American Chemical Society*, vol.109, n°19, p.5649–5655, 1987.
- [48] Hsueh-S. Chen, B. Lo, Jen-Y. Hwang, Gwo-Y. Chang, Chien-M. Chen, Shih-J. Tasi and Shian-J. J. Wang, Colloidal ZnSe, ZnSe/ZnS, and ZnSe/ZnSeS Quantum Dots Synthesized from ZnO, *Journal of Physical Chemical B*, vol.108, n°44, p.17119–17123, 2004.
- [49] V. Brunetti, H. Chibli, R. Fiammengo, A. Galeone, M. Ada Malvindi, G. Vecchio, R. Cingolani, Jay L. Nadeau and P. Paolo Pompa, InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots : in vitro and in vivo toxicity assessment, *Nanoscale*, vol.5, p.307–317, 2013.
- [50] O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague and A. J. Nozik, Synthesis and Characterization of InP Quantum Dots, *Journal of Physical Chemistry*, vol.98, n°19, p.4966–4969, 1994.
- [51] O. I. Mičić, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas and A. J. Nozik, Size-Dependent Spectroscopy of InP Quantum Dots, *Journal of Physical Chemistry B*, vol.101, n°25, p.4904–4912, 1997.
- [52] A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, and A. P. Alivisatos, Synthesis of Size-Selected, Surface-Passivated InP Nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry*, vol.100, n°17, p.7212–7219, 1996.
- [53] D.V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller, Etching of Colloidal InP Nanocrystals with Fluorides : Photochemical Nature of the Process Resulting in High Photoluminescence Efficiency, *Journal of Physical Chemistry B*, vol.102, n°49, p.12659–12663, 2002.
- [54] J. P. Zimmer, Sang-W. Kim, S. Ohnishi, E. Tanaka, J. V. Frangioni and M. G. Bawendi, Size Series of Small Indium Arsenide-Zinc Selenide Core-Shell Nanocrystals and Their Application to In Vivo Imaging, *Journal of American chemical Society*, vol.128, p.2526–2527, 2006.

## 1.9. Bibliographie

---

- [55] *L. Li and P. Reiss*, One-pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection, *Journal of American chemical Society*, vol.130, p.11588–11589, 2008.
- [56] *S. Xu, J. Ziegler and T. Nann*, Rapid synthesis of highly luminescent InP and InP/ZnS nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry*, vol.18, p.2653–2656, 2008.
- [57] *A. Brodu, M. V. Ballottin, J. Buhot, E. J. van Harten, D. Dupont, A. La Porta, P. Tim Prins, M. D. Tessier, M. A. M. Versteegh, V. Zwiller, S. Bals, Z. Hens, F. T. Rabouw, P. C. M. Christianen, C. de Mello Donega and D. Vanmaekelbergh*, Exciton Fine Structure and Lattice Dynamics in InP/ZnSe Core/Shell Quantum Dots, *ACS Photonics*, vol.5, p.3353–3362, 2018.
- [58] *B. M. Brumer, A. Kigel, L. Amirav, A. Sashchiuk, O. Solomesch, N. Tessler, and E. Lifshitz*, PbSe/PbS and PbSe/PbSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub> Core/Shell Nanocrystals, *Advanced Functional Materials*, vol.15, p.1111–1116, 2005.
- [59] *S. A. Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K. R. Zavadil, W. O. Wallace, D. Werder and V. I. Klimov*, Type-II Core/Shell CdS/ZnSe Nanocrystals : Synthesis, Electronic Structures, and Spectroscopic Properties, *Journal of American chemical Society*, vol.129, p.11708–11719, 2007.
- [60] *S. Kaur, G. Murali, R. Manda, Y. Cheol Chae, M. Yun, J. Hee Lee and S. Hee Lee*, Functional Film with Electric-Field-Aided Aligned Assembly of Quantum Rods for Potential Application in Liquid Crystal Display, *Advanced Optical Materials*, vol.6, n°1800235, p.3–5, 2018.
- [61] *D. J. Milliron, S. M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, Lin-W. Wang and A. P. Alivisatos*, Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology, *Nature*, vol.430, p.190–194, 2004.
- [62] *D. V. Talapin, R. Koeppel, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, and H. Weller*, Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality, *Nano Letters*, vol.3, n°12, p.1677–1681, 2003.
- [63] *A. Aharoni, T. Mokari, I. Popov and U. Banin*, Synthesis of InAs/CdSe/ZnSe Core/Shell1/Shell2 Structures with Bright and Stable Near-Infrared Fluorescence, *Journal of American chemical Society*, vol.128, p.257–264, 2006.
- [64] *Chun-Y. Chen, Chiu-T. Cheng, Chih-W. Lai, Ya-H. Hu, Pi-T. Chou, Yi-H. Chou, and Hsin-T. Chiu*, Type-II CdSe/CdTe/ZnTe (Core–Shell–Shell) Quantum Dots with Cascade Band Edges : The Separation of Electron (at CdSe) and Hole (at ZnTe) by the CdTe Layer, *small*, vol.1, n°12, p.1215–1220, 2005.
- [65] *Hans-J. Eisler, V. C. Sundar and M. G. Bawendi*, Color-selective semiconductor nanocrystal laser, *Applied Physics Letters*, vol.80, n°24, p.414–416, 2002.
- [66] *Y. Chan, J. S. Steckel, P. T. Snee, J.-M. Caruge, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera and M. G. Bawendi*, Blue semiconductor nanocrystal laser, *Applied Physics Letters*, vol.86, n°073102, p.1–3, 2005.

## 1.9. Bibliographie

---

- [67] S. K. Hau, Hin-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley and A. K.-Y. Jen, Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer, *Applied Physics Letters*, vol.92, n°253301, p.1–3, 2008.
- [68] A. M. Derfus, W. C. W. Chan and S. N. Bhatia, Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots, *Nano Letters*, vol.4, n°01, p.11–18, 2004.
- [69] S. Chang, M. Zhou and C. P. Grover, Information coding and retrieving using fluorescent semiconductor nanocrystals for object identification, *Optics Express*, vol.12, n°1, p.143–148, 2004.
- [70] M. Han, X. Gao, J. Z. Su and S. Nie, Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules, *Nature Biotechnology*, vol.19, p.631–635, 2001.
- [71] M. Ouyang and D. D. Awschalom, Coherent Spin Transfer Between Molecularly Bridged Quantum Dots, *Science*, vol.301, p.1074–1078, 2003.
- [72] O. Perales-Perez, A. Parra-Palomino, R. Singhal, P. M. Voyles, Y. Zhu, W. Jia and M. S. Tomar, Evidence of ferromagnetism in  $Zn_{1-x}M_xO$  ( M = Ni, Cu ) nanocrystals for spintronics, *Nanotechnology*, vol.18, n°315606, p.1–5, 2007.
- [73] F. Pisanello, L. Martiradonna, P. Spinicelli, A. Fiore, Jean-P. Hermier, L. Manna, R. Cingolani, E. Giacobino, A. Bramati and M. De Vittorio, Polarized Single Photon Emission for Quantum Cryptography Based on Colloidal Nanocrystals, *ICTON 2009*, Tu.D1.3, p.1–4, 2009.

## Chapitre 2: Caractérisation des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe

### 2.1 Introduction

La caractérisation des nanostructures est nécessaire pour des applications dans les cellules solaires [01–02], pour l'imagerie in-vivo [03–08], comme biomarqueurs [07], pour le codage à barres multiplexées [06], les photocatalyseurs [04–03], ou les diodes laser [05–01].

Des nanocristaux formés par l'alliage des constituants binaires CdTe et CdSe, dont l'émission photoluminescente (PL) se situe dans le proche infrarouge, ont fait l'objet d'études dont celles de Bailey et Nie [07], Pons et al.[08] sur le CdTeSe/CdZnSe, H. Zhou et al.[09] sur CdTeSe/ZnSe/ZnS, Guo-X. Liang [10] sur CdSeTe/ZnS et de X. Wang et al.[11] sur le CdZnSe/ZnSe.

L'avantage particulier des nanocristaux CdTeSe/ZnSe sur les nanocristaux binaires, est la sensibilité particulière de leurs propriétés optiques au changement de composition interne sans changement de taille.

L'étude de ces nanocristaux sera divisée en trois parties. La première décrira la synthèse des pré-curseurs. Ensuite nous montrerons les résultats de la caractérisation structurale des nanocristaux par diffraction des rayons X, par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie Raman et enfin des mesures d'émission et d'absorption d'ensemble et individuelle de scintillement, de temps de vie et de dégroupement seront mises en oeuvre.

Commençons par faire l'état de l'art de l'étude des nanocristaux ternaires essentiellement de coeur CdTeSe.

### 2.2 État de l'art des nanocristaux ternaires

Par rapport à leurs parents binaires, les publications sur les nanocristaux ternaires de coeur CdTeSe sont moins nombreuses et sont plus récentes. La première publication sur des nanocristaux formés d'un alliage de CdTeSe est apparue en 2002 [05]. En 2003, Bailey et Nie [07] montrèrent que la relation entre la composition du coeur et le spectre d'absorption/d'émission est non linéaire. Ce qui signifie que l'alliage possède de nouvelles propriétés structurale et optoélectronique différentes et absentes chez ses parents binaires. En 2009, Pons et al.[08] synthétisèrent des nanocristaux en CdTeSe/CdZnS coeur/coquille émettant entre 700–800 nm et se cristallisant dans la structure blende de zinc. Ces deux publications vont marquer le début de la synthèse des nanocristaux ternaires dont la finalité vise principalement deux applications.

## 2.2. État de l'art des nanocristaux ternaires

Dans les cellules solaires, les nanocristaux peuvent être utilisés comme couche active à cause de leur large bande d'absorption [04], leur grande stabilité, l'adaptabilité de leur spectre d'absorption et à la génération de plusieurs excitons. Grâce à l'amélioration et à la simplification des procédés de synthèse, au faible coût de synthèse et la possibilité de booster efficacement la conversion des porteurs au delà de la limite de Shockley-Queisser [12] pour une simple jonction, les nanocristaux permettront peut être d'augmenter l'efficacité [01] de la troisième génération de cellules solaires. Il est par ailleurs important de noter qu'actuellement le rendement des cellules solaires à base de nanocristaux est très faible par rapport aux cellules à base de silicium.

L'autre application ayant motivé leur développement est *l'imagerie in vivo* car l'absorption des photons par les tissus biologiques est faible dans l'infrarouge [08-03]. Des expériences d'imagerie *in vivo* menées sur des souris (figure 2.1) ont montré que le ganglion lymphatique, les poumons[13] au même titre qu'une tumeur peuvent être détectés par injection d'une solution de nanocristaux, respectivement de CdTeSe/CdZnS [14] et de ZnCuInSe/ZnS [15], dont la fluorescence est dans le proche infrarouge ( $\sim 800$  nm).

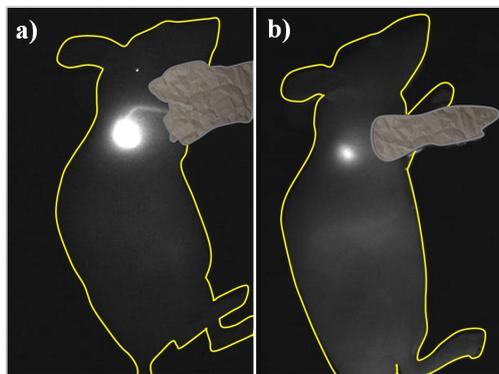


FIGURE 2.1 – Imagerie de fluorescence *in vivo* du ganglion lymphatique axillaire : a) 3 min après l'injection de nanocristaux CuInS/ZnS échangés avec du DHLA-PEG1000, b) 7 jours après, dans la patte antérieure droite (le point d'injection est caché pour un meilleur contraste)[14].

Par contre les premiers tests faits avec des nanocristaux de CdTeSe/CdZnS ont montré une inflammation du ganglion suite à l'injection. Cette inflammation est due à la toxicité des composants des nanocristaux comme Cd, Hg, Te et Pb etc.) [16–17]. Ce qui est valable pour cet alliage l'est aussi pour les nanocristaux à base de *cadmium* comme le CdSe/CdSe ou CdSe/ZnS.

En effet une étude *in vitro* et *in vivo* sur la toxicité montre que ces nanoparticules binaires, bien que présentant des avantages optiques certains (longueur d'onde d'émission modifiable, synthèse très bien maîtrisée, spectre d'absorption large, résistance au photoblanchiment) sur les fluorophores, présentent une toxicité due au langage d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans les cellules qui induit des dommages de la membrane et du matériel génétique des cellules [18]. Cet effet limite le choix des matériaux devant constituer les nanocristaux destinés à l'imagerie *in vivo* et freine son application aux humains.

Cependant des nanocristaux III-V à basse d'indium et de phosphore InP/ZnS dont la toxicité est beaucoup plus faible avec une plus grande stabilité dans l'eau que ses pairs CdSe/ZnS et CdTe [19] sont pressentis pour les applications médicales. Leur synthèse nécessite cependant des conditions beaucoup plus strictes à cause de leur instabilité dans l'air [20].

## 2.3 Synthèse des nanocristaux CdTeSe/ZnSe coeur/coquille

Les nanocristaux de CdTeSe/ZnSe dont nous étudierons ici les caractéristiques structurales et optiques font partie des séries [21] de nanocristaux<sup>1</sup> synthétisés à l'Institute of Materials Science (IMS) à Hanoï par l'équipe de Pham Thu Nga.

### 2.3.1 Composés chimiques utilisés

Pour la synthèse de précurseurs Cd, Te, Zn et Se, l'équipe d'Hanoï [21] s'est fournie chez Aldrich. Il est possible de se fournir aussi chez Alfa Aesar les mêmes composants [07].

nom du composé	Formule ou abréviation	Pureté	Source de
Acétate dihydrate de Cadmium	Cd(Ac) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	99.9%	Cd
Acétate de Zinc	Zn(Ac) <sub>2</sub>	99.9%	Zn
Sélénium	Se	99.9%	Se
Tellurium	Te	99.9%	Te
Acide Oléique	OA	90.0%	ligands
Oleyamine	OLA	90.0 %	
1-octadecene	ODE	90.0%	milieu de réaction
Triotiphophine	TOP	90.0 %	

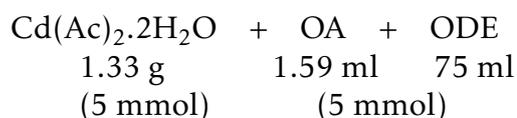
Tableau n°1 : Composés chimiques utilisés pour la synthèse des nanocristaux

Les différentes sources de précurseurs exposées sur le tableau ci-dessus ont une pureté très élevée permettant de ne pas recourir à leur purification. D'autres équipes utilisent comme source de cadmium et de zinc respectivement de l'oxyde de cadmium et de zinc.

### 2.3.2 Préparation des précurseurs Cd, Te et Se

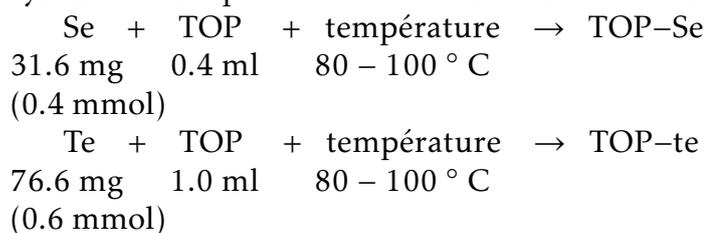
La synthèse des précurseurs se fait en deux étapes.

D'abord sont synthétisés les précurseurs de Cd dans une fiole à trois cols sous un gaz d'azote à 120°C durant 1 heure.



Pour une température inférieure à 220 °C, on ajoute 5 ml de OLA. Par contre, à cause du changement de couleur vers le marron et de l'accélération du dépôt des coeurs [16] qu'il provoque, l'OLA n'est pas ajouté à température supérieure ou égale à 240°C.

Ensuite sont synthétisés les précurseurs du sélénium et du tellure sous du diazote.



1. CdTeSe/ZnSe ou ZnTe (0,1,2,4 et 6)ML

### 2.3.3 Synthèse des coeurs de CdTeSe

Avec ces précurseurs, deux séries de nanocristaux ont été synthétisées. Pour la première série, on a varié la température de synthèse entre 180 °C et 280 °C par pas de 20 °C à quantité de précurseurs introduite constante.

La seconde série sera une variation de  $x$  fraction molaire du tellurure à température de synthèse fixée. On appelle  $x$  la fraction molaire de tellurure introduite dans le milieu de la réaction et définie par le rapport de la concentration du tellurure sur la somme des concentrations du tellurure et du sélénure introduites ( $x = \frac{[Te]}{[Te]+[Se]}$ ).

La première série est composée de nanocristaux synthétisés avec une fraction molaire (5 :0.6 :0.4) initialement introduite respectivement de Cd :Te :Se. La réaction entre les éléments Cd, Te et Se est analysée en soumettant cette concentration (5 :0.6 :0.4) à chacune des températures 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C et 280 °C maintenue durant 10 minutes. Pendant ce temps la solution est vigoureusement remuée afin de créer les nucléides des nanocristaux et leur croissance. On permet à la solution de se refroidir doucement tout en la remuant par l'agitateur magnétique. Au final, on obtient 85,5 ml de solution dont la concentration des nucléides est de ~ 1 mmol.

Une fois que la température de synthèse permettant d'obtenir une vitesse d'incorporation environ égale du sélénure et du tellurure fixée (voir le choix de la température 2.5.1), on fait varier la composition des nanocristaux dans une deuxième série.

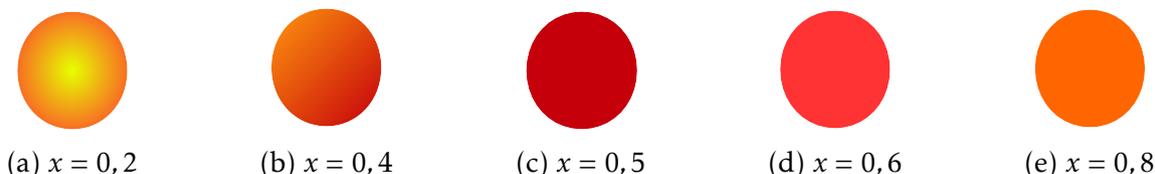


FIGURE 2.2 – Série de coeurs de CdTeSe de fraction molaire  $x$  initialement introduite et de taille à maintenir constante à la température de synthèse fixée.

Cette seconde série de nanocristaux est aussi obtenue avec la même méthode que précédemment en introduisant initialement, pour chaque échantillon de la série, la fraction molaire  $x$  prenant les valeurs 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 et 0,8 à une température fixée après analyse de la caractérisation de la première série. On obtient une solution de 79,6 ml avec ~ 1 mmol de nanocristaux.

Avec la première série, le but est de connaître la température à laquelle les précurseurs du tellurure et du sélénure ont la même cinétique de réaction afin d'incorporer au mieux les deux éléments pour obtenir un alliage. La caractérisation de ladite série par la spectroscopie Raman donnera la vitesse d'incorporation de ces deux précurseurs tandis qu'une caractérisation par microscopie électronique à transmission donnera une estimation de leur taille.

La deuxième série sera synthétisée à la température pour laquelle les précurseurs du sélénure et du tellurure de la première série ont environ la même vitesse de réaction. Cette température sera fixée et l'accent sera mis sur les conditions expérimentales pour maintenir la taille des nanocristaux constante quelles que soient les fractions molaires de sélénure et de tellurure introduites. Cette série nous permettra de démontrer un contrôle de la formation de l'alliage et de la longueur d'onde d'émission.

### 2.3.4 Synthèse de la coquille ZnSe sur les coeurs CdTeSe

Une troisième série de CdTeSe/ZnSe coeur/coquille est synthétisée à la température 260 °C. Après avoir arrêté la réaction, on obtient 46,4 ml avec  $\sim 1,6$  mmol de coeurs CdTeSe sur lesquels on fait croître une coquille de ZnSe d'épaisseur différente. Les précurseurs du zinc sont préparés comme ceux de Cd (Cf. 2.3.2). La quantité des précurseurs de zinc et de sélénure introduite est calculée à partir du paramètre de maille de la matrice cristalline de ZnSe pour obtenir une coquille de 1ML, 2ML, 4ML et 6ML<sup>2</sup>. La fraction molaire de zinc et du sélénure introduite pour la croissance de la coquille ZnSe est de 1 :1.

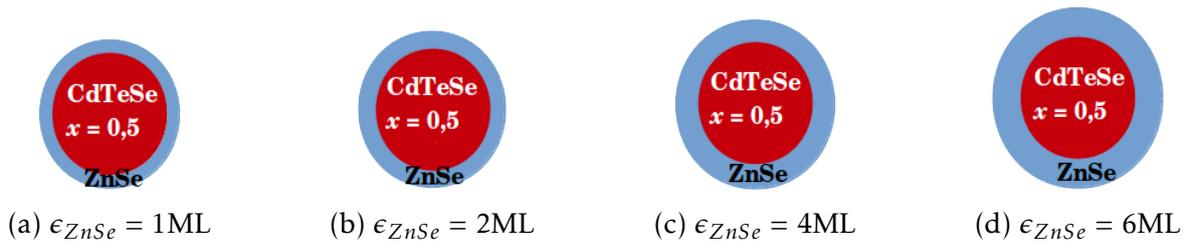


FIGURE 2.3 – Série de nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe synthétisés avec  $x$  et  $\epsilon_{ZnSe}$  la fraction molaire respectivement l'épaisseur introduites initialement pour la synthèse du coeur CdTeSe respectivement la coquille ZnSe.

Pour faire croître l'épaisseur, on diminue la température à 230 °C avant d'injecter 2,8 ml de la solution des précurseurs du zinc tout en remuant le milieu de réaction durant 15 mns. On ajoute ensuite 1,3 ml des précurseurs du sélénure en continuant de remuer encore durant 15 mns. Les quantités des précurseurs du zinc et du sélénure injectées dans la solution correspondent à la quantité nécessaire pour obtenir une monocouche de ZnSe. On prélève dans cette solution un volume de 25 ml constituant ainsi la première solution de nanocristaux aux coeurs de CdTeSe enveloppés chacun d'une monocouche de ZnSe (1 ML).

Avec les 25,5 ml restant, on injecte rapidement 1,4 ml de Zn en remuant vigoureusement durant 10 mns puis on injecte 0,7 ml de Top-Se et on agite encore durant 15 mns. On obtient ainsi la quantité suffisante pour une coquille de ZnSe de 2 monocouches (2ML). Les coques de 4 ML et 6 ML sont synthétisées de la même manière. Tous les échantillons ont été purifiés par centrifugation avec plusieurs rotations et précipitations à la température ambiante (300 K).

*Les trois séries de nanocristaux vont être caractérisées structurellement par diffusion Raman, diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission afin de connaître la taille, la forme, la composition et la phase dans laquelle ils se sont cristallisés et l'épaisseur de la coquille selon la température de synthèse, les concentrations des précurseurs du tellurure, du sélénure et du zinc introduites.*

*Par des mesures optiques d'ensemble, on caractérisa par des spectres d'émission et d'absorption les différentes séries afin de comprendre l'effet de la variation de ces différents paramètres sur les propriétés optiques.*

2. monolayer en anglais ie. monocouche

# Caractérisation structurelle et optique des nanocristaux

## 2.4 Introduction sur les méthodes de caractérisation

Dans *l'Annual Review of Material Science de l'année 2000*, Murray, Kagan et Bawendi [22] ont passé en revue les techniques utilisées pour caractériser la forme, la taille et la structure interne des nanocristaux. Parmi les techniques citées, on retrouve le plus souvent dans les publications la diffraction des rayons X (SAXS<sup>3</sup>, WAXS<sup>4</sup> et EXAFS<sup>5</sup>), la microscopie électronique à transmission (TEM<sup>6</sup>). S'y ajoutent la spectroscopie Raman pour les alliages en général et la microscopie à transmission à haute résolution (HRTEM<sup>7</sup>). Mis à part la TEM en particulier HRTEM qui permet de caractériser individuellement la forme et la structure interne d'un nanocristal individuel, les autres techniques citées ci-dessus permettent de sonder un ensemble statistique de nanocristaux [23].

Pour déterminer la taille des nanocristaux, on a utilisé un TEM opérant à 100 kV. La diffraction des rayons X (XRD en anglais) permet de déterminer la structure dans laquelle se sont cristallisés les nanocristaux. Elle est de la forme Wurtzite (w) ou blende de Zinc (zb) pour les II-VI.

Les nanocristaux sont analysés par spectroscopie Micro Raman (XploRa-Horiba) utilisant une excitation laser<sup>8</sup> à la longueur d'onde 532 nm, à la puissance 25 mW pour analyser les vibrations des liaisons et leur fréquences Raman. Un objectif  $\times 10$  est utilisé pour focaliser l'excitation sur l'échantillon. La spectroscopie Raman et les mesures de photoluminescence à basse température (de 77 à 293 K) combinent le système Raman XploRa avec le contrôleur de température THMS 600 Linkam.

Pour la diffraction des rayons X et la spectroscopie Micro Raman, les échantillons de nanocristaux CdTeSe sont sous forme solide. Ils sont auparavant purifiés trois fois à l'éthanol. Par contre les échantillons utilisés pour les mesures de transmission, d'absorption et de fluorescence sont dans le toluène avant qu'ils soient purifiés des autres substances en excès après fabrication.

Le spectre de photoluminescence (PL) est mesuré à l'aide d'un système fluorolog-322 de Jobin-Yvon avec une source Xénon puissante de 450 W et un détecteur photomultiplicateur (PM) détectant un spectre entre 250 et 1800 nm. Ces mesures d'ensemble se font avec une solution concentrée car le détecteur n'est pas sensible aux faibles intensités. Pour la mesure de déclin de l'intensité, on a utilisé un laser pulsé à Azote gazeux émettant à 337 nm avec une largeur d'impulsion égale à 0,6 ns répétée à une fréquence de 10 Hz ie 100 ms pour exciter l'échantillon. L'intensité de photoluminescence venant de l'échantillon est collectée par une fibre optique dans la même enceinte que l'excitation et analysée par un spectromètre Jobin-Yvon HR460 tandis que le déclin d'ensemble est mesuré par un PM Hamamatsu R5600U et un oscilloscope Tektronix TDS784A ayant une résolution de 1 ns.

*Dans les mesures qui vont suivre, a été réalisée par notre équipe Nanostructures et Optique à l'Ins-*

- 
3. Small-Angle X-ray Scattering
  4. Wide-Angle X-ray Scattering
  5. Extend X-ray absorption Fine Structure
  6. Transmission Electronique Microscopy
  7. High Resolution Transmission Electronique Microscopy
  8. Le laser a une puissance de 100 mW.

## 2.5. Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

titut des NanoSciences de Paris (INSP) la caractérisation optique (spectre d'émission et d'absorption, les mesures de scintillement, de temps de vie et de dégroupement) tandis que celle structurale (spectres Raman, images TEM et diffraction aux rayons X) a été réalisée à Hanoï.

## 2.5 Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

La température est un paramètre important pour la synthèse des nanocristaux. Elle constitue avec la séparation temporelle de la nucléation et de la croissance [23] deux des paramètres les plus essentiels. Dans cette section, une série d'échantillons de nanocristaux est synthétisée en faisant varier la température. Le premier échantillon est synthétisé à la température 180 °C, le second à 200 °C ainsi de suite, par pas de 20 °C jusqu'au dernier à 280 °C. La caractérisation des échantillons de cette série nous renseignera sur l'effet de la température sur la composition, la taille, la forme, le spectre d'absorption et d'émission des coeurs de CdTeSe.

### 2.5.1 Effet sur la composition des coeurs

Pour caractériser l'effet de la température sur la composition du coeur, on utilise une spectroscopie Raman dont le principe de fonctionnement permet de déterminer la structure moléculaire. La spectroscopie Raman utilise la diffusion inélastique de la lumière. En effet l'énergie diffusée est une somme de l'énergie des photons thermiques (photons Rayleigh) et Raman. Les positions des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ ) du spectre correspondent aux fréquences de vibration des liaisons moléculaires et dépendent aussi de la masse atomique.

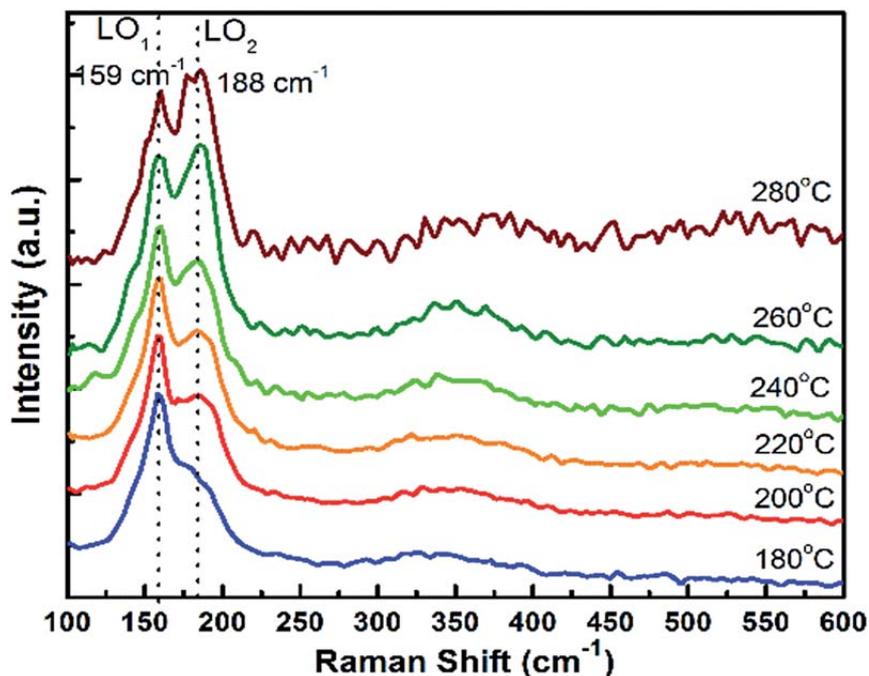


FIGURE 2.4 – Spectres Raman d'une série de coeurs CdTeSe préparés entre 180°C et 280°C

La figure 2.4 montre les spectres Raman de la série d'échantillons des nanocristaux CdTeSe fabriqués aux températures 180°C, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C et 280°C. Sur l'intervalle des fréquences  $[125,225] \text{ cm}^{-1}$ , les spectres Raman ont révélé des phonons optiques longitudinaux (LO)

## 2.5. Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

proche de ceux des nanocristaux CdTe et CdSe notés respectivement LO<sub>1</sub> et LO<sub>2</sub> (Cf. figure 2.4). À la température de croissance 180 °C, le spectre montre un seul grand pic à 159 cm<sup>-1</sup> (mode LO du CdTe) et un épaulement à 188 cm<sup>-1</sup> (mode LO(X) ou TO(Γ) CdSe) [25–26–81].

Au fur et à mesure que la température de croissance augmente, le pic à 188 cm<sup>-1</sup> apparaît distinctement, augmente en intensité, égale presque celui de 159 cm<sup>-1</sup> à la température de croissance de 260°C et le dépasse pour atteindre son maximum à 280°C. On remarque une bande large centrée à 325 cm<sup>-1</sup> à la température 180 °C qui se déplace vers les grandes fréquences en fonction de la température en se recentrant.

*On peut conclure que les nanocristaux synthétisés à faible température sont riches en tellure du fait de sa plus forte réactivité et que la quantité de sélénure contenue dans le coeur augmente avec la température. Le pic qui apparaît à 325 cm<sup>-1</sup> est interprété comme le deuxième ordre de celui à 159 cm<sup>-1</sup> (2LO CdTe) [21–25]. Comme rapporté par S. K. Gupta et al. [27], le ratio entre les pics des spectres Raman des composés est proche de celui de leur concentration. On déduit alors que les concentrations de tellure et sélénure sont du même ordre à la température de croissance 260°C (Cf. figure 2.4). On interprète l'égalité des pics comme une incorporation dans le coeur au même taux de tellure et sélénure puisqu'à la température 280 °C, le pic à la fréquence 188 cm<sup>-1</sup> (LO CdSe) dépasse celui à 159 cm<sup>-1</sup> (LO CdTe).*

### 2.5.2 Effet sur la taille et la forme

Pour apprécier l'effet de la température sur la taille et la forme des nanocristaux, des mesures en microscopie électronique à transmission ont été effectuées sur ces mêmes échantillons. Les tailles moyennes des nanocristaux de ces 6 échantillons de la série sont calculées suivant la dimension la plus longue sur un échantillonnage de 80 à 90 nanocristaux et représentées ci-dessus (Cf. Tableau n°2).

Température(°C)	Taille moyenne (nm)	Forme
180	6.2	sphérique
200	6.8	sphérique
220	7.3	~ sphérique
240	8.2	~ allongée
260	8.7	~ allongée
280	9.3	allongée

Tableau n°2 : Taille moyenne et forme des coeurs CdTeSe en fonction de la température

Les coeurs CdTeSe fabriqués entre 180° et 220°C ont une forme presque sphérique. À température de croissance élevée (> 220 °C), les nanocristaux présentent une forme allongée.

On remarque donc que la taille du coeur augmente suivant un axe avec la température de croissance. Cela peut être une autre voie pour obtenir des nanocristaux dont la coquille en CdTeSe est en forme de tige comme celle rapportée par C. Xia et al.[28]. En effet ils ont montré qu'on peut réaliser des nanopiliers coeur/tige de CuInS<sub>2</sub> selon la séquence d'injection.

*Étant donnée la croissance de la cinétique de réaction du sélénure et du tellure dans le coeur en fonction de la température de synthèse (2.5.1), on peut considérer que l'augmentation de la taille des coeurs de CdTeSe en est une des conséquences. Et comme l'augmentation de la taille réduit le confinement*

## 2.5. Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

quantique, une mesure du spectre d'émission et d'absorption de chaque échantillon devrait montrer un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes.

### 2.5.3 Effet sur l'absorption et l'émission

Les spectres d'émission des coeurs de CdTeSe pour chaque température de synthèse sont obtenus en excitant chaque échantillon avec une longueur d'onde  $\lambda_{exc}$  égale à 532 nm tandis que pour les spectres d'absorption, chacun des échantillons est excité par une lampe émettant un spectre (ultraviolet-visible-infrarouge).

Le pic d'intensité maximale de fluorescence des coeurs synthétisés à la température de 180 °C est à la longueur d'onde 716 nm alors qu'il est à 860 nm pour les nanocristaux synthétisés à 280 °C (Cf. figure 2.5 (b)).

On observe donc un déplacement vers le rouge de  $\sim 144$  nm de l'émission accompagné d'un élargissement du spectre et d'une diminution de l'intensité de photoluminescence des coeurs de CdTeSe en fonction de leur température de synthèse (Cf. figure 2.5 & 2.6 (b)). Le spectre d'absorption montre une augmentation significative de la capacité d'absorption des coeurs de CdTeSe synthétisés à la température 240°C et surtout à 260°C dans la région du proche infrarouge (Cf. figure 2.5 (a)). On constate une absorption à égale intensité à la longueur d'onde 600 nm quelle que soit la température de synthèse des coeurs de CdTeSe.

Les longueurs d'ondes des spectres d'absorption et d'émission sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Bailey et al.[07] et le déplacement vers le rouge est aussi rapporté par T. Pons et al.[17].

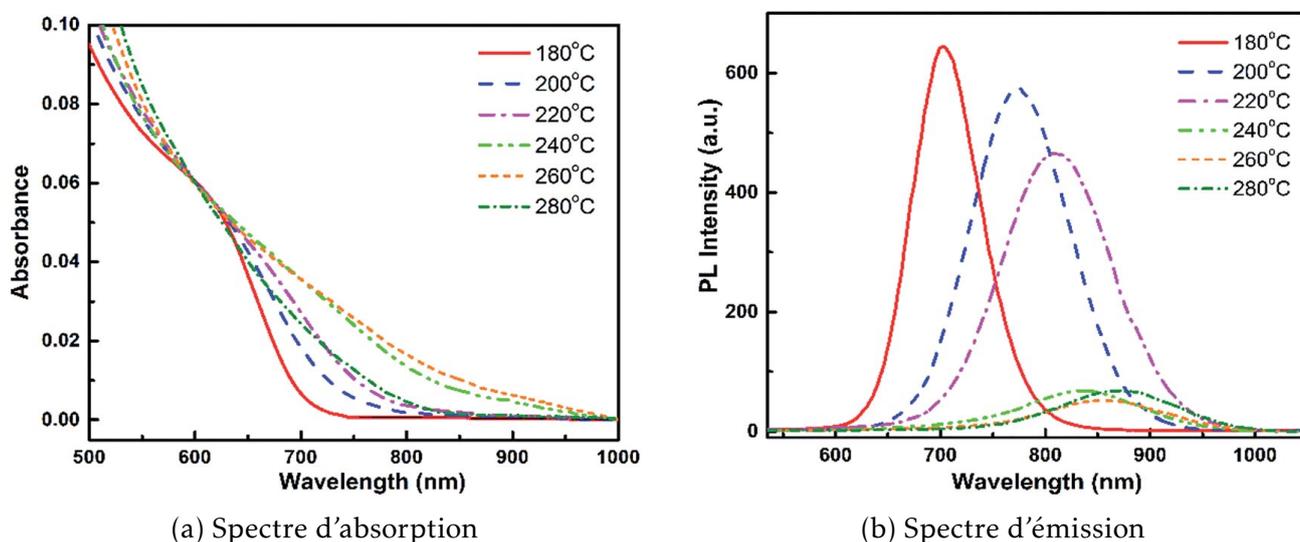


FIGURE 2.5 – Spectres d'émission et d'absorption d'une série de coeurs en CdTeSe préparés à 180, 200, 220, 240, 260 et 280 °C.

Pour toute température de synthèse supérieur à 220 °C, les vitesses d'incorporation du sélénium et du tellure augmentent la dispersion de la taille moyenne et modifient la forme des nanocristaux (Tableau n°2) en favorisant une croissance anisotrope.

Enfin une intensité d'absorption non nulle dans le proche infrarouge  $\sim 900$  nm est remarquée pour les coeurs de CdTeSe synthétisés à 240 et 260 °C (Cf. figure 2.5(a)).

## 2.5. Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

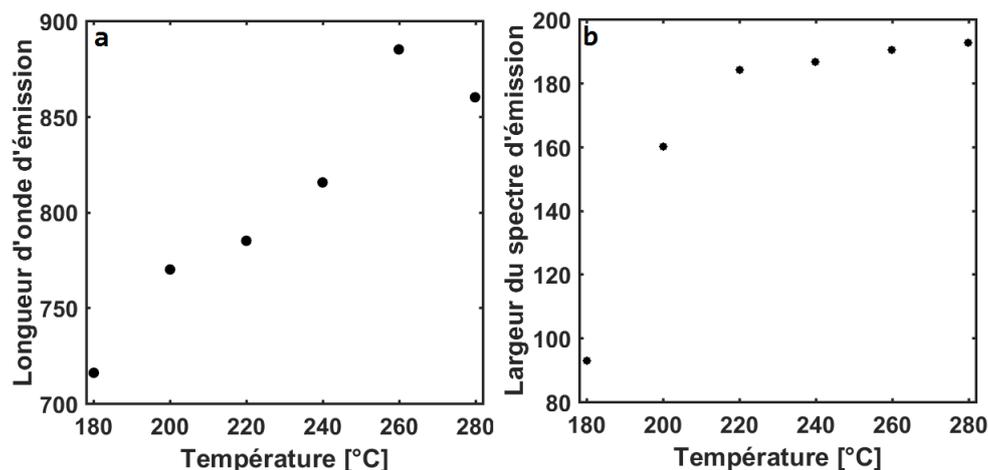


FIGURE 2.6 – Longueur d'onde d'émission[nm] et largeur de la bande à mi-hauteur[nm] des coeur de CdTeSe en fonction de la température.

Quant à l'intensité photoluminescente des coeurs de CdTeSe, elle décroît avec un déplacement vers le rouge du pic d'intensité maximale émise (Cf. figure 2.5(b)) même si on remarque à 280°C un début de déplacement vers le bleu (Cf. figure 2.6(a)).

On peut conclure sur la première série que le déplacement vers les grandes longueurs d'ondes du spectre d'émission en fonction de la température (Cf. figure 2.5&2.6) est une manifestation de l'augmentation de la taille moyenne, de la composition et de la déformation (anisotropie) des nanocristaux (Tableau n°2) dues à une incorporation rapide du sélénure et du tellure en fonction de la température synthèse (Cf. figure 2.4).

Du point de vue de la composition des coeurs de CdTeSe en fonction de la température, on peut interpréter le déplacement de la longueur d'onde d'émission vers le rouge comme un effet de l'évolution du paramètre de maille des nanocristaux. En effet le paramètre de maille du CdSe massif (0,701 nm) étant plus grand que celui du CdTe massif (0.6482 nm), le paramètre de maille de l'alliage va augmenter en fonction de l'incorporation du sélénure. Ceci entraîne une diminution de l'énergie de la bande interdite et donc une augmentation de la longueur d'onde d'émission (Cf. figure 2.5(a)). Cette augmentation atteindra sa valeur maximale lorsque la quantité des précurseurs de sélénure et de tellure sont du même ordre de grandeur dans le coeur et diminuera lorsque la quantité du CdSe devient marquée dans le coeur (Cf. figure 2.6(a)). Cet évolution est en désaccord avec la loi de Vegard qui prévoit une évolution linéaire du paramètre de maille des alliages massifs en fonction de l'énergie de la bande interdite. Les nouvelles propriétés qu'obtient un nanocristal formé d'un alliage de semi-conducteurs proviennent de la variation parabolique de l'énergie de la bande interdite par rapport à sa composition (loi de Vegard).

Globalement, retenons que la température de synthèse permettant une égale incorporation des quantités de sélénure et de tellure mises dans le milieu de synthèse en présence du cadmium (Cf. figure 2.4) et permettant d'atteindre la plus grande longueur d'onde d'émission et d'obtenir le plus large spectre d'absorption (Cf. figure 2.5&2.6) est égale à 260 °C.

## 2.6 Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

Étant donné que la première série de coeurs de CdTeSe a été synthétisée en fixant la quantité de précurseurs de cadmium, de tellurure et de sélénure respectivement à 5 :0,6 :0,4 et en variant la température de synthèse de 180 °C à 280 °C, une deuxième série va être synthétisée en faisant varier les fractions molaires du sélénure et du tellurure et en fixant la température de synthèse à 260 °C, température à laquelle on s'attend à pouvoir faire varier la composition des coeurs le plus largement possible puisque les réactivités du sélénure et du tellurure sont comparables.

Pour ce faire, on fait prendre à la fraction molaire  $x$  du tellurure les valeurs 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 et 0,8. Le temps d'injection des précurseurs sera tenu constant afin de maintenir la dispersion de la taille des nanocristaux constante quelque soit  $x$ .

### 2.6.1 Influence sur la phase de cristallisation

Pour connaître la phase dans laquelle se cristallisent les nanocristaux, on utilise la diffraction des rayons X et on compare ensuite les plans obtenus avec ceux tabulés des phases cubique, blende de zinc ou encore wurtzite dans lesquelles le CdTe et le CdSe massif se cristallisent en général.

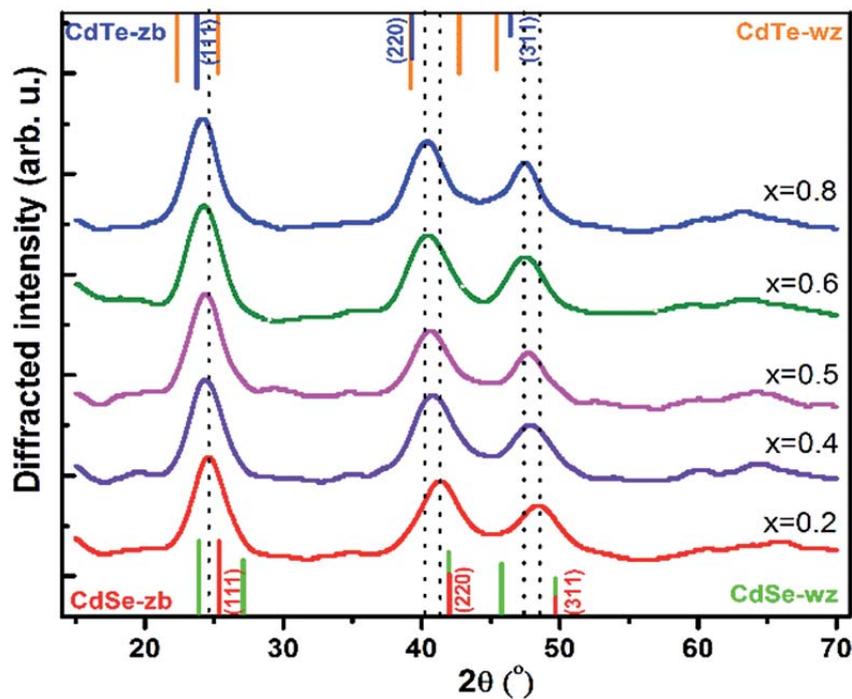


FIGURE 2.7 – Modes de diffraction des coeurs en CdTeSe préparés à la température 260 °C pour  $x = 0,2, 0,4, 0,5, 0,6$  et  $0,8$ . Les valeurs tabulées des pics de la diffraction du CdTe et CdSe massif en phase blende de zinc (zb) et wurtzite (wz) sont en couleur. Les lignes en pointillés sont un guide pour l'oeil.

On remarque sur la figure 2.7 que les positions des pics de diffraction se déplacent toutes vers les petits angles ( $2\theta$ ) [07–29–30] au fur et à mesure que  $x$  croît de 0,2 à 0,8 (ie [Te] croît dans le coeur). Pour  $x$  égale à 0,2 et à 0,8, les pics de diffraction des coeurs CdTe<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub> et CdTe<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub> sont proches respectivement des positions des lignes de diffraction de la phase blende de zinc du

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

CdSe massif<sup>9</sup> et du CdTe massif<sup>10</sup>. Donc pour des concentrations du tellurure inférieures à 0,4 ( $x < 0,4$ ) et supérieure à 0,8 ( $x > 0,8$ ), les coeurs de CdTeSe se forment dans la phase blende de zinc en partant d'une configuration proche de celle du CdSe massif vers celle proche de CdTe massif.

Pour  $x$  prenant les valeurs 0,4, 0,5 et 0,6, les pics de diffraction sont entre les valeurs tabulées de CdSe et CdTe massif et montrent que les coeurs de ces échantillons se sont formés dans une phase blende de zinc avec une structure intermédiaire entre celle du CdSe et du CdTe massif.

On constate en prenant en compte les valeurs de la diffraction des rayons X des nanocristaux de CdSe [31] que la présence du tellurure ( $x = 0,2$ ) même faible provoque un déplacement des pics vers les petits angles. La figure 2.7 montre que la phase dans laquelle se cristallise l'alliage CdTeSe est blende de zinc quelque soit la valeur de  $x$ . Donc elle est indépendante du rapport des fractions molaires  $[Te]/[Se]$  des réactifs.

### 2.6.2 Effet sur la composition des coeurs de CdTeSe

La spectroscopie Raman nous renseigne sur la composition des nanocristaux CdTeSe. La figure 2.8 montre que pour  $x = 0,2$ , l'échantillon de l'alliage ternaire contient plus de sélénure que de tellure.

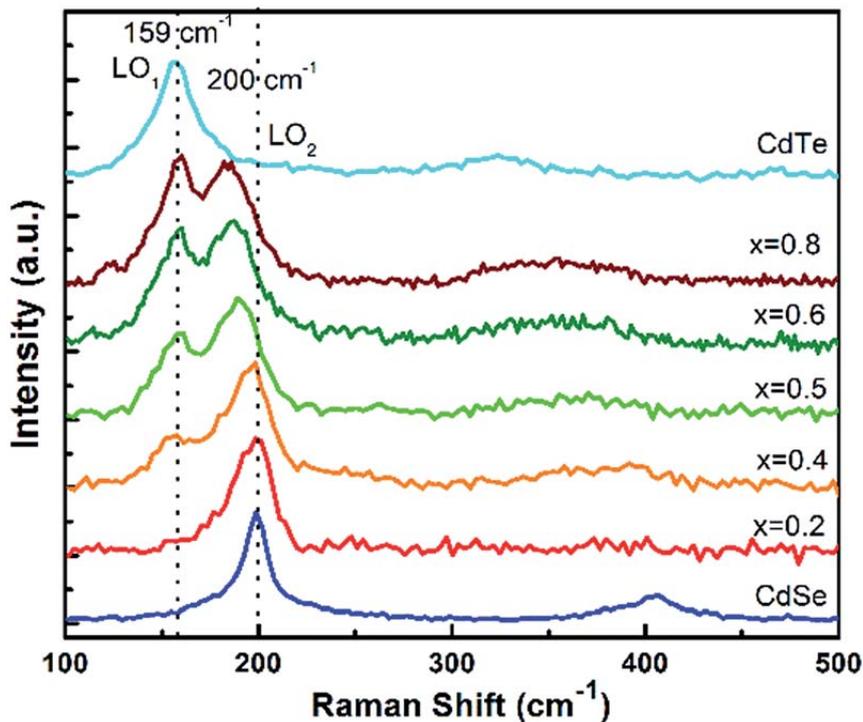


FIGURE 2.8 – Spectres Raman des coeurs en  $CdTe_xSe_{1-x}$  préparés à la température  $260^\circ C$  pour  $x = 0,2, 0,4, 0,5, 0,6$  et  $0,8$ . En pointillés les vibrations des nanocristaux binaire CdSe et CdTe.

Cela se manifeste par un seul pic dans le spectre Raman à la fréquence  $200\text{ cm}^{-1}$  des phonons longitudinaux optiques du CdSe. Lorsque  $x$  croît, un deuxième pic apparaît à la fréquence  $159\text{ cm}^{-1}$ , augmentant en intensité avec  $x$  et caractéristique de la vibration longitudinale des phonons dans

9.  $25^\circ (111)$

10.  $< 25^\circ (111)$  et  $47,5^\circ (311)$

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

les nanocristaux de CdTe. Ce pic montre ainsi l'augmentation de la concentration de [Te] dans l'alliage CdTeSe. On peut d'ailleurs constater qu'à  $x = 0,6$ , la concentration des précurseurs du sélénure et du tellure dans la solution est la même que celle de la première série à la température de synthèse  $280\text{ °C}$  (Cf. figure 2.4).

On remarque une similarité des pics dans les deux spectres Raman (voir figure 2.4&2.8) avec une intensité de la vibration à la fréquence  $188\text{ cm}^{-1}$  (proche de CdSe) plus élevée à  $280\text{ °C}$ . Ceci confirme que l'incorporation du sélénure croît avec la température. À  $x = 0,8$ , les nanocristaux ne vibrent pas exclusivement à  $159\text{ cm}^{-1}$ , fréquence caractéristique du CdTe alors qu'à  $x = 0,2$  les nanocristaux vibrent à  $200\text{ cm}^{-1}$ , fréquence du CdSe (LO( $\Gamma$ )). Donc la structure des nanocristaux est plus sensible au variation de la quantité de sélénure qu'à celle du tellure.

À  $x \geq 0,5$ , le pic à  $200\text{ cm}^{-1}$  se démarque de la ligne de vibration des nanocristaux CdSe et se situe à  $\sim 188\text{ cm}^{-1}$ . Ce changement de fréquence qui survient avec l'augmentation de la concentration du tellure peut s'expliquer par un changement de structure cristalline comme on l'a remarqué sur la diffraction des rayons X (figure 2.7). Les effets sont néanmoins faibles pour provoquer un changement de phase. Par conséquent les coeurs de CdTeSe restent sous la phase blende de zinc. Ainsi, on peut noter que la modification de la fréquence des phonons dépend de la composition de l'alliage et que la structure moléculaire des coeurs de CdTeSe présente une forte sensibilité aux variations de la fraction molaire du sélénure.

### 2.6.3 Effet sur la taille et la forme

Le microscope électronique à transmission permet d'estimer la taille moyenne et la forme des nanocristaux de CdTeSe selon la composition molaire du sélénure et du tellure.

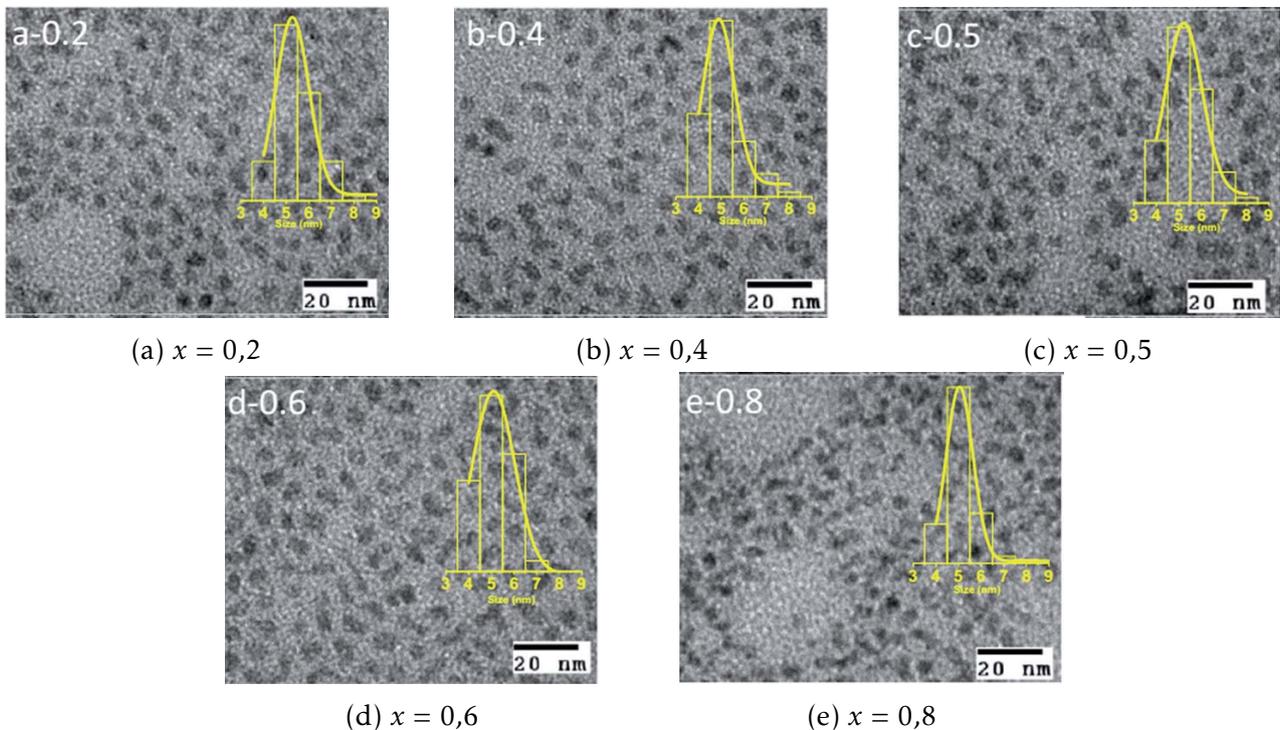


FIGURE 2.9 – Images du microscope électronique à transmission (TEM) de la série des échantillons de nanocristaux de CdTeSe préparés à  $260\text{ °C}$ . Encart : distribution de la taille suivant le plus long axe.

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

La figure 2.9 montre les images des nanocristaux de CdTeSe au microscope à transmission pour  $x$  prenant les valeurs 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 et 0,8. On remarque que les nanocristaux ont une forme assez cubique comme celle de leur parent binaire et une taille plutôt uniforme en moyenne variant entre 5,1 et 5,4 nm. Contrairement à la première série où la taille moyenne suivant l'axe de plus grande dimension augmente avec la température de synthèse, le changement de composition des coeurs de CdTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> se fait sans un grand changement de taille moyenne ni de forme. Par conséquent le faible changement de fréquence des phonons noté sur les spectres Raman (Cf. figure 2.8) n'est pas dû à un changement de manière significative du diamètre des nanocristaux. Ces images valident donc le protocole de synthèse utilisé par nos collègues de Hanoi, pour sa capacité à maintenir presque constante la taille des nanocristaux en passant d'un coeur riche en sélénure à un coeur riche en tellurure.

### 2.6.4 Effet sur le spectre d'émission

Par une mesure de photoluminescence, voyons comment la diminution de la concentration du sélénure au profit de celle du tellurure agit sur le spectre d'émission des nanocristaux de CdTeSe synthétisés à la température 260 °C. La figure 2.10 montre les spectres d'émission des coeurs de CdTeSe pour chaque concentration du tellurure.

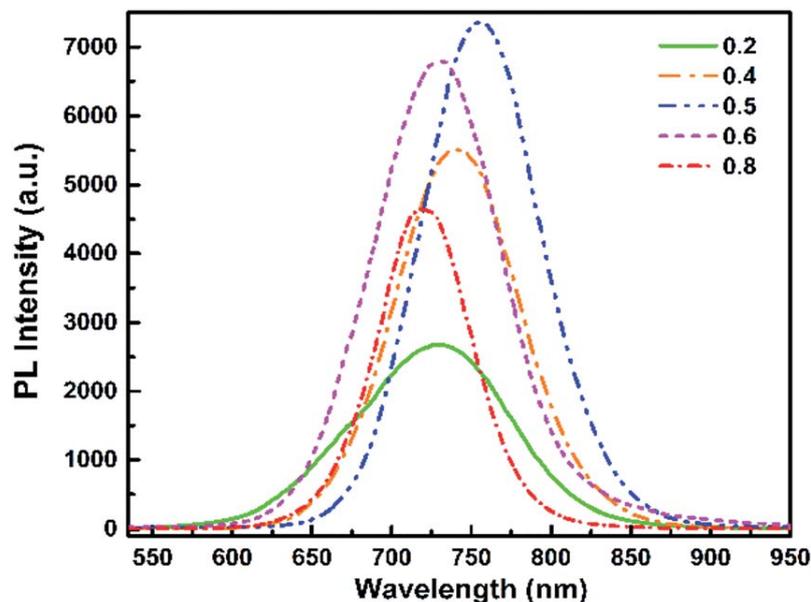


FIGURE 2.10 – Spectres d'émission des coeurs de CdTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> synthétisés à 260°C et excités avec  $\lambda_{exc} = 532nm$

On remarque deux tendances : un déplacement du spectre vers le rouge avec croissance de l'intensité de photoluminescence en fonction de la concentration du tellurure puis un déplacement vers les petites longueurs d'ondes (bleu) accompagné d'une décroissance d'intensité émise. Cette dynamique rappelle celle de la figure 2.5 (b) où l'intensité émise a décru en fonction de la température de synthèse (donc avec l'incorporation du sélénure) avec un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. Lorsque la concentration des précurseurs du tellurure augmente, le spectre d'émission montre un déplacement de la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  correspondant au maximum d'intensité émise vers le rouge.

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

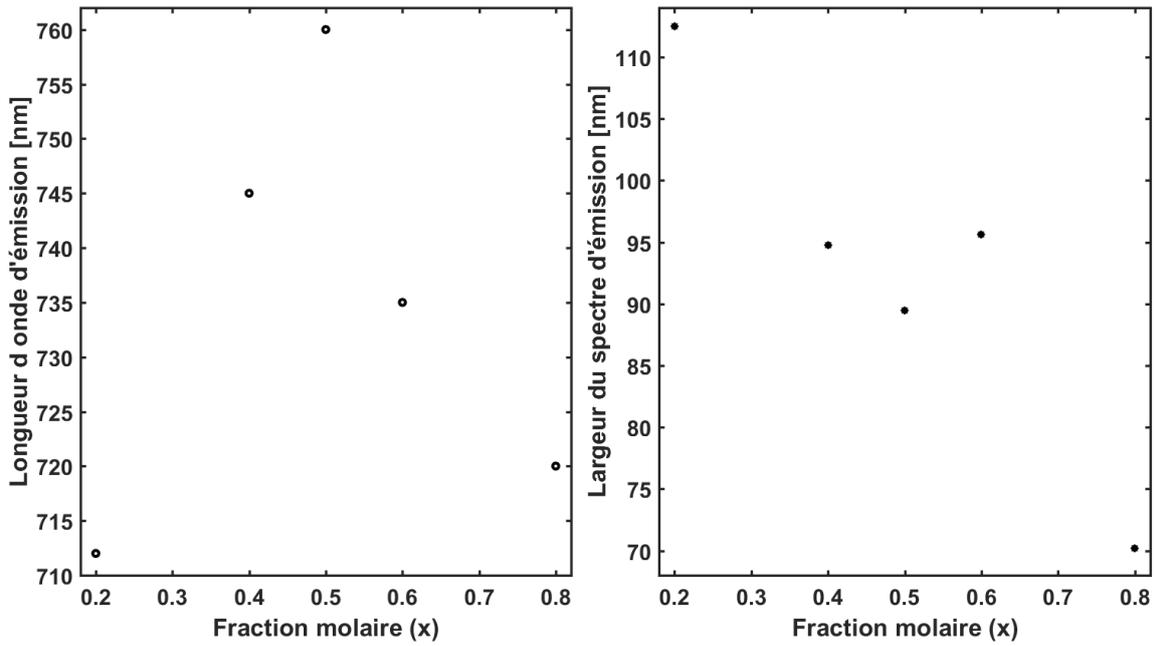


FIGURE 2.11 – Longueur d'onde d'émission et largeur spectrale en fonction de la fraction molaire  $x$ .

De  $x = 0,2$  à  $x = 0,5$ , la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  se déplace jusqu'à 760 nm avec une augmentation d'intensité maximale émise et diminution de la largeur du spectre (Cf. figure 2.11).

À partir de  $x \geq 0,6$  on a un déplacement vers le bleu jusqu'à 720 nm avec diminution de l'intensité émise. Ces deux déplacements montrent que l'évolution de la longueur d'onde maximale de la photoluminescence en fonction de la composition du coeur de l'alliage est non monotone. Cela est probablement une conséquence de la courbure du gap de l'alliage massif suivant la loi de Végard.

$$E_g(\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}) = xE_g(\text{CdTe}) + (1-x)E_g(\text{CdSe}) + bx(1-x)$$

$$a^{bulk}(\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}) = xa^{bulk}(\text{CdTe}) + (1-x)a^{bulk}(\text{CdSe})$$

En effet la décroissance de la concentration du sélénure augmente l'intensité de photoluminescence des nanocristaux CdTeSe comme dans le cas de la température de synthèse en partant de 280 °C vers 180 °C (Cf. figure 2.5 (b)). Compte tenu du fait que le gap du CdSe massif (1,74 eV) est supérieur à celui du CdTe massif (1,43 eV), un alliage dont le coeur s'enrichit en tellurure en s'appauvrissant en sélénure verra l'énergie de sa bande interdite se diminuer.

Cette évolution du gap de l'alliage est décrite par la loi de Végard comme parabolique avec un minimum théorique à  $x = 0,61$  (Cf. figure 2.12) pour le  $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$  massif avec une courbure  $b = -1.46$  eV alors que expérimentalement le minimum du gap ( $\lambda_{max}$ ) correspond à un rapport  $\frac{[Te]}{[Se]} \sim 1$  (Cf. figure 2.10&2.11(a)) pour les nanocristaux  $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ .

Une étude menée sur des nanocristaux  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  avec  $0 \leq x \leq 1$  et la taille variant de 2,2 à 4,6 nm a montré que la constante de courbure de la bande interdite est légèrement plus grande pour les nanocristaux que les structures massives [32]. Plusieurs études sur des nanocristaux et des alliages massifs ont été menées pour expliquer la courbure du gap et des explications sont avancées parmi lesquelles :

- La déformation du volume de la structure (de la première zone de Brillouin) du fait de la modifi-

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

cation du paramètre de maille selon la loi de Végard. Cette modification serait due à la relaxation des liaisons cation-anion [33].

• En étudiant des alliages massifs II–VI de types cationique ( $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ;  $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ) et anionique ( $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Se}$ ;  $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ ), Tit et al.[34] ont montré que dans les alliages de type cationique, il y a une grande compétition entre les anions pour piéger sur eux-même le plus de charges. Il y a par ailleurs une courbure de la bande interdite de l’alliage. Cette compétition est absente dans les alliages anioniques et la bande interdite varie linéairement avec la composition  $x$  de l’alliage. Ces deux résultats ont permis de conclure que la courbure du gap est due essentiellement à la compétition anionique (transfert de charges).

Pour les nanoalliages, des études trouvent une variation linéaire du gap du nanocrystal avec sa composition  $x$ . On peut citer l’étude de Thi et al.[35] sur les nanoalliages de  $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$  de taille homogène de diamètre 7 nm et Zong et al.[36] sur les nanocristaux  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  de rayon variant de 2,4 à 4 nm et  $x$  prenant les valeurs 0,10, 0,25, 0,36 et 0,53.

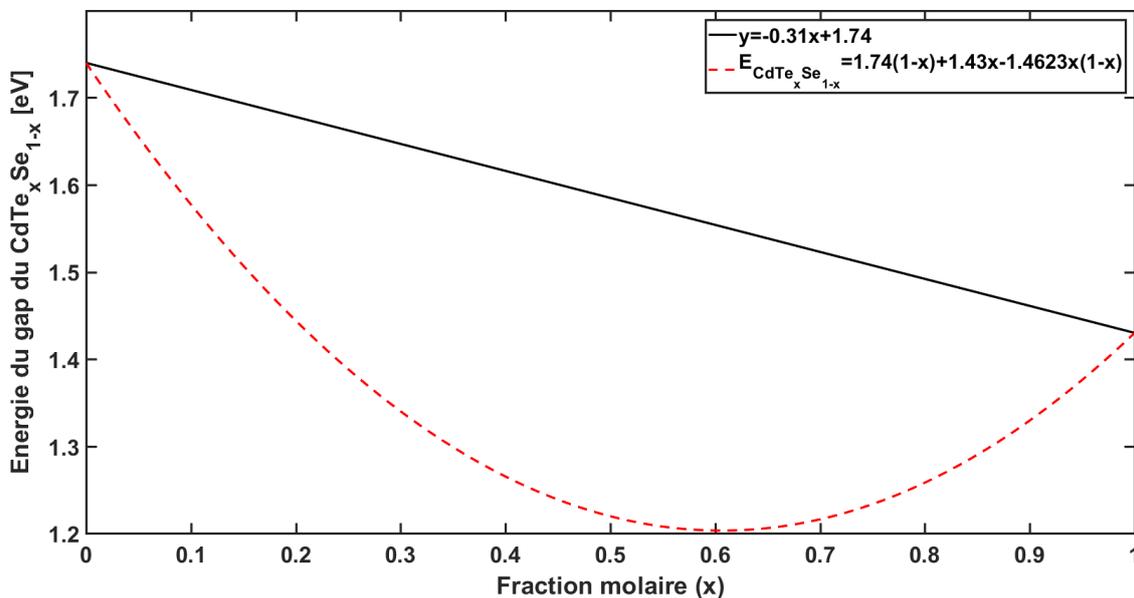


FIGURE 2.12 – Variation théorique de l’énergie de la bande interdite en fonction de la composition  $x$  de l’alliage massif  $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$  selon la loi de Végard.

Tandis que d’autres études ont montrés une relation non linéaire entre le gap et la composition du nanocrystal. On peut nommer l’étude de Song et al.[37] sur des nanocristaux  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  de taille moyenne 3,9 nm avec une constante de courbure égale à  $0,56 \pm 0,12$  eV; Wang et al.[38] étudiant la dynamique des porteurs de charges dans des agrégats (clusters en anglais) de type  $(\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x})_{42}$  de diamètre 3,6 nm et P. Maity et al.[39] sur les nanoalliages de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  de taille  $5 \pm 0,15$  nm avec une composition prenant les valeurs 0, 0,1, 0,3, 0,7, 0,9 et 1.

On remarque que la variation du gap dans les nanoalliages dépend d’autres paramètres comme la taille qui viennent s’ajouter à sa composition. En effet pour les nanocristaux, il faut prendre en compte dans la loi de Végard l’augmentation de l’énergie du massif par le confinement pour marquer la différence avec les semi-conducteurs massifs. C’est ce qui explique le fait que pour les nanocristaux  $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ , selon qu’on prend en compte la taille du nanocrystal ou pas dans ladite équation, il y ait une variation non linéaire ou linéaire respectivement de la bande interdite en fonction de la taille du nanocrystal.

D’ailleurs la variation de la bande interdite  $\epsilon_g^{\text{nano}}(d, x)$  d’un nanocrystal de type  $\text{CA}_x\text{B}_{1-x}$  en fonc-

## 2.7. Caractérisation des nanocristaux CdTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>/ZnSe (nML)

tion sa taille ( $d$ ) et de sa composition ( $x$ ) s'écrit sous la forme :

$$\epsilon_g^{nano}(d, x) = x \left( \frac{\alpha_A}{d^2} + \frac{\beta_A}{d} + \epsilon_g^{massif}(A) \right) + (1-x) \left( \frac{\alpha_B}{d^2} + \frac{\beta_B}{d} + \epsilon_g^{massif}(B) \right) - x(1-x)b(d). \quad [32] \quad (2.1)$$

avec  $\alpha > 0$ ,  $\beta < 0$  obtenue avec l'approximation de la masse effective<sup>11</sup> et  $d$  diamètre en nm du nanocristal sphérique.

*La synthèse d'une deuxième série de nanocristaux à la température 260 °C en faisant varier la composition des précurseurs du tellurure et du sélénure tout en maintenant la taille des nanocristaux (Cf. figure 2.9) en moyenne à 5,25±0,15 nm a montré une grande sensibilité des nanocristaux CdTeSe à la variation de la quantité de sélénure le composant (Cf. figure 2.8). Les figures 2.7, 2.8, et 2.10 montrent que la composition et la structure des nanocristaux s'obtiennent pour un taux minimal  $x = 0,5$ . Les figures 2.10&2.11 montrent que le maximum d'intensité photoluminescente, la longueur d'onde d'émission la plus grande (760 nm) de la série des nanocristaux revient aux échantillons dont la concentration des précurseurs de sélénure et de tellurure sont égales. Le fait que les spectres d'émission se déplacent vers le rouge et ensuite vers le bleu (Cf. figure 2.11(a)) est une manifestation des effets optiques de la courbure de la bande interdite du nanocristal.*

*En effet la diminution de la quantité de sélénure et l'augmentation de celle du tellurure font décroître l'énergie de la bande interdite donc font croître la longueur d'onde d'émission. Comme prévu par la loi de Vegard, cette variation du gap est non linéaire dans le cas des alliages massif et même adaptée aux nanocristaux (équation 2.1). La figure 2.12 montre que cette variation pour le CdTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> en fonction de la composition  $x$  est parabolique. Donc il existe des quantités  $x$  du tellurure donc du sélénure pour lesquelles  $E_g(\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}) < E_g(\text{CdTe}) < E_g(\text{CdSe})$ . Cette composition correspond aussi à un paramètre de maille théorique du massif ( $a^{\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}}$ ) égal à 0,6746 nm ( $x = 0,5$ ), optimal pour la stabilité de l'alliage sous sa phase cristalline blende de zinc. En effet la loi de Vegard prévoit une variation linéaire du paramètre de maille de l'alliage par rapport à ses composants binaires.*

## 2.7 Caractérisation des nanocristaux CdTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>/ZnSe (nML)

*Maintenant que toute les mesures antérieures ont permis de fixer la température de synthèse adéquate (260°C) et la fraction molaire du tellurure et du sélénure de l'alliage ( $x = 0,5$ ), ajoutons une coquille en ZnSe d'épaisseur 1, 2, 4 et 6 monocouche(s) aux coeurs CdTe<sub>0,5</sub>Se<sub>0,5</sub>.*

Commençons par analyser les images du microscope électronique à transmission afin de voir le résultat de la croissance de la coquille.

On remarque sur la figure 2.13 que les facettes des nano-alliages coeur/coquille CdTeSe/ZnSe sont plus larges que celles des coeurs de CdTeSe. D'ailleurs la mesure de la taille moyenne des nanocristaux montre un diamètre qui a crû de 6,3 nm (coeur en CdTeSe, figure 2.13-a) à 8,3 nm (coeur/coquille CdTeSe/ZnSe (2ML), figure 2.13-b) pour les nanocristaux recouverts d'une coquille d'épaisseur 2 monocouches. Cette différence de taille montre que deux monocouches font croître le diamètre du nanocristal de 2 nm *donc la coquille à une épaisseur de 1 nm*. Or les quantités de précurseurs de zinc et de sélénure introduites doivent permettre d'obtenir deux fois le paramètre de maille du ZnSe massif ie  $2 \times 0,56 = 1,13$  nm.

11.  $E^{nano} = E^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.78e^2}{\epsilon R}$  plus le terme de l'énergie effective de Rudberg ( $-0.248E_{Ry}$ ) qui est négligeable.

## 2.7. Caractérisation des nanocristaux $\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}/\text{ZnSe}$ (nML)

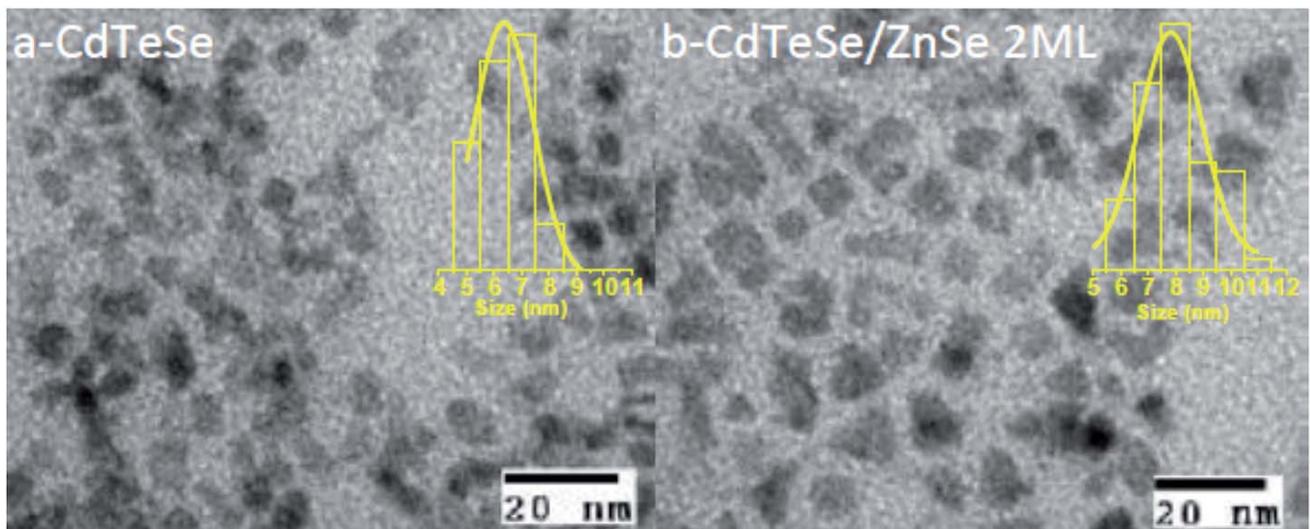


FIGURE 2.13 – Images TEM des coeurs  $\text{CdTeSe}$  (a) et des coeur/coquille  $\text{CdTeSe}/\text{ZnSe}(2\text{ML})$  en (b)

L'épaisseur de la coquille de ZnSe mesurée par microscopie électronique à transmission étant de 1 nm et celle de 2 monocouches de la même coquille calculée à partir du paramètre de maille étant 1,13 nm, on conclure qu'on a un accord entre l'épaisseur des 2 monocouches de ZnSe introduite et la différence de diamètre entre les coeurs de  $\text{CdTeSe}$  et les coeurs/coquille  $\text{CdTeSe}/\text{ZnSe}(2\text{ML})$ . Ces images montrent aussi des nanocristaux coeur/coquille à la forme allongée et fortement facetés. Ceci permet de dire que les nanocristaux sont très peu sphériques et de forme très variables.

Passons à la spectroscopie Raman pour voir comment la coquille modifie la structure du nanocristal.

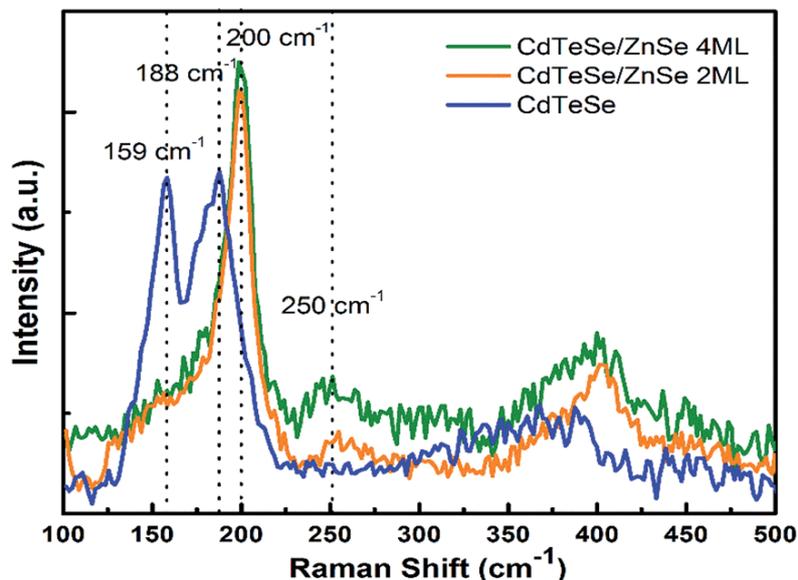


FIGURE 2.14 – Spectres Raman des nanocristaux coeur/coquille  $\text{CdTeSe}/\text{ZnSe}$  (0ML, 2ML, 4ML).

La figure 2.14 présente les spectres Raman du coeurs de  $\text{CdTeSe}$  et des coeurs/coquille  $\text{CdTeSe}/\text{ZnSe}$ . On note un pic intense à 200  $\text{cm}^{-1}$ , fréquence correspondant à la vibration des na-

## 2.7. Caractérisation des nanocristaux $\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}/\text{ZnSe}$ (nML)

nocristaux CdSe (Cf. figure 2.8). Ce pic est suivi d'une vibration du CdTe (Cf. figure 2.8) à  $159\text{ cm}^{-1}$  qui ne change pas en intensité avec l'accroissement de l'épaisseur de la coquille. Ce résultat suggère que, lorsque les précurseurs du zinc et du sélénure sont introduits pour la croissance de la coquille, les ions de cadmium en excès ou pendant à la surface du coeur forment avec le sélénure une couche de CdSe autour du coeur CdTeSe.

Ceci crée une concurrence entre la formation de la couche de ZnSe et celle de CdSe au tour du coeur en CdTeSe [21]. Le pic proche de  $400\text{ cm}^{-1}$  (Cf. figure 2.14) est un harmonie du second ordre du premier pic ( $200\text{ cm}^{-1}$ ) Raman de CdSe [79].

Le pic qui apparaît à  $250\text{ cm}^{-1}$  (Cf. figure 2.14) seulement pour les nanocristaux coeur/coquille et dont l'intensité augmente avec l'épaisseur de la coquille est la signature de la formation de la coquille ZnSe.

Caractérisons maintenant l'influence de la formation de la coquille autour du coeur sur la phase de cristallisation des nanocristaux en utilisant la diffraction des rayons X (XRD <sup>12</sup>).

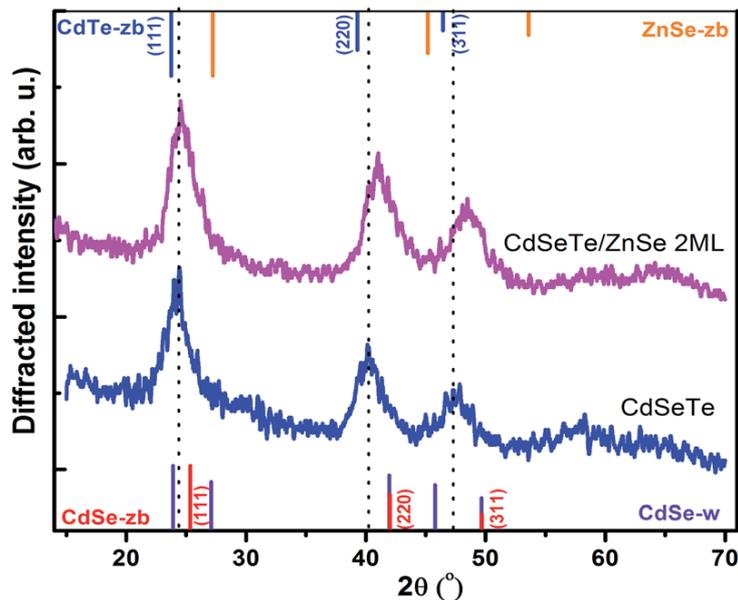


FIGURE 2.15 – Spectres de la XRD des nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe (0ML, 2ML).

D'après la figure 2.7, les coeurs de CdTeSe se cristallisent dans la phase blende de zinc. Le fait qu'il n'ait eu que trois pics de diffraction (Cf. figure 2.15) proches des pics de diffraction des coeurs sans coquille montre que les nanocristaux coeur/coquille se sont cristallisés dans la phase blende de zinc. On remarque aussi un léger décalage vers les grands angles des pics par rapport aux plans des coeurs de CdTeSe sans coquille. On peut considérer ce déplacement comme un effet de la formation avec les ions de cadmium en surface ou en excès d'une couche de CdSe autour du coeur durant la croissance de la coquille car les spectres de la diffraction des rayons X (Cf. figure 2.7) des coeurs  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$  [07–21] ont montré un déplacement vers les petits angles au fur et à mesure que la concentration du sélénure diminue. Cependant ce déplacement mineur n'est pas une preuve suffisante car il peut être à la fois provoqué par un apport de CdSe tout comme de ZnSe.

12. X-Ray diffraction

## 2.7. Caractérisation des nanocristaux $\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}/\text{ZnSe}$ (nML)

---

*Cette première partie a permis de connaître la température pour laquelle les précurseurs du tellure et du sélénure ont la même cinétique de réaction. Une fois la température de synthèse fixée à 260 °C, le changement de taux nous a indiqué que la technique est fiable pour maintenir constante la taille des nanocristaux en faisant varier la concentration du sélénure et du tellure. Pour la suite, la fraction molaire  $x$  est choisie égale à 0,5 pour former les coeurs de CdTeSe. Le résultat est la fabrication de nanocristaux, absorbant dans le proche infrarouge et émettant autour de 760 nm à la température ambiante.*

*Des mesures de photoluminescence sous différentes températures (100 K et 315 K) sur les nanocristaux CdSe/ZnS coeur/coquille [40] ont montré un déplacement vers le rouge du spectre d'émission en accord avec la loi de Varshni [41] reliant l'énergie de la bande interdite ( $E_g$ ) à la température. Ce qui montre qu'une mesure de photoluminescence à une température supérieure (inférieure) à 300 K de nos nanocristaux donnera la même tendance avec un déplacement vers le rouge (le bleu).*

*La caractérisation par la diffraction des rayons X des nanocristaux a montré qu'ils se cristallisent dans la phase blende de zinc. Les images TEM montrent que la croissance de la coquille sur le coeur crée une anisotropie sur la forme des nanocristaux coeur/coquille qui deviennent moins sphérique que les coeurs de CdTeSe tandis que les spectres Raman donnent la preuve que la coquille s'est déposée sur les coeurs.*

## Propriétés optiques d'ensemble et individuel des nanocristaux CdTeSe/ZnSe

Faisons maintenant des mesures d'absorption et d'émission d'ensemble sur les nanocristaux CdTeSe/ZnSe coeur/coquille d'abord et ensuite des mesures de temps de vie, de scintillement et de dégroupement sur les nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML) coeur/coquille de manière individuelle.

### 2.8 Propriétés optiques d'ensemble

À cause de la fibre qui collecte une faible partie de l'émission venant du détecteur, les mesures de photoluminescence et d'absorption se font avec un échantillon concentré en nanocristaux.

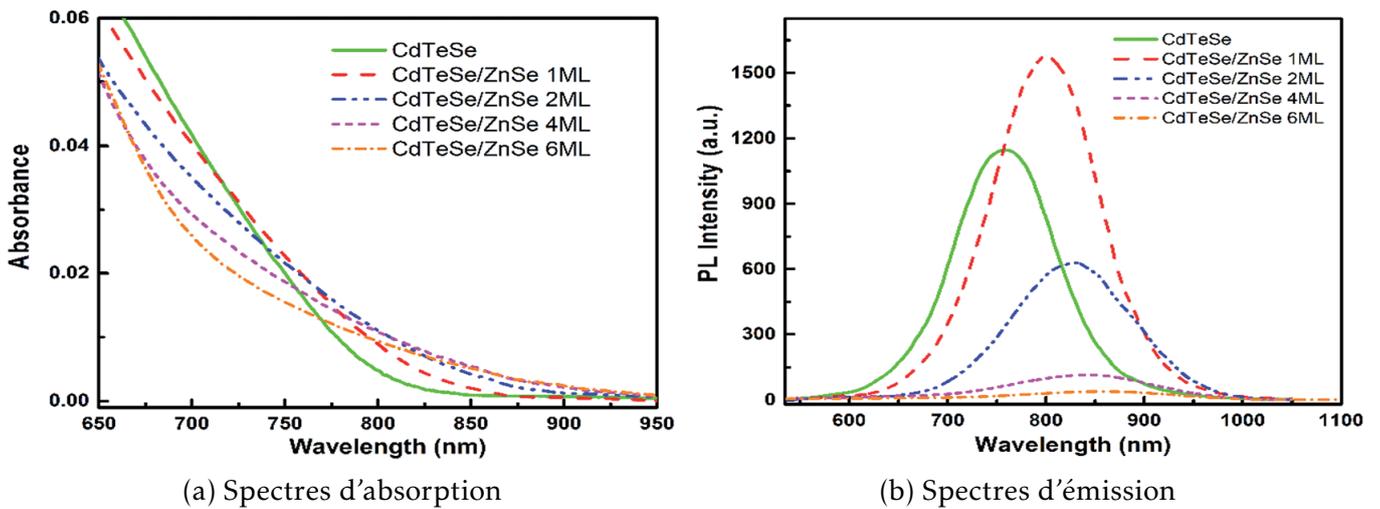


FIGURE 2.16 – Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission des nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe d'épaisseur nominale 0, 1, 2, 4, 5 et 6 monocouche(s). Pour (b) l'excitation est à la longueur d'onde  $\lambda_{exc} = 337\text{nm}$ .

Le spectre d'émission des nanocristaux de coeur CdTeSe est une bande large dont le maximum (pic) est centré à la longueur d'onde 760 nm. Lorsqu'on recouvre ces coeurs d'une (ou plusieurs) monocouche(s) de ZnSe, le maximum de l'intensité émise se déplace vers les grandes longueurs d'ondes.

Pour une coque de ZnSe d'épaisseur croissante d'une à six monocouche(s), la figure 2.16(b) montre une longueur d'onde d'émission qui se déplace de  $\sim 812\text{ nm}$  à plus de 882 nm. L'intensité émise croît entre les coeurs sans coquille et les coeurs recouverts d'une monocouche de ZnSe puis décroît à partir de ces nanocristaux en fonction de l'épaisseur de la coquille. La figure 2.16(a) montre une croissance de l'absorption dans le proche infrarouge en fonction de la croissance de la coquille qui s'accompagne d'une décroissance de l'intensité absorbée dans le visible. Pour une coquille d'épaisseur 6 ML, les nanocristaux absorbent jusqu'à  $\sim 900\text{ nm}$ , ceci rend ces nanocristaux intéressants pour des applications dans les cellules solaires en tant que couche active [42].

La largeur totale à mi-hauteur ( $\Delta\lambda$ ) (FWHM<sup>13</sup> en anglais) de la bande d'émission des coeurs de CdTeSe est de 152 nm et s'accroît en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnSe déposée.

13. full width at half maximum

## 2.8. Propriétés optiques d'ensemble

On remarque que l'écart entre les longueurs d'ondes d'intensité maximale s'atténue à partir de l'épaisseur de la coquille  $\epsilon_{ZnSe} = 4ML$  (Cf. Tableau n°3). En effet, entre les coeurs de CdTeSe et les coeurs couverts d'une monocouche de ZnSe puis entre ces derniers et les coeurs enveloppés de deux monocouches la longueur d'onde d'émission se déplace d'une manière constante de 52 nm. Ce déplacement constant vers le rouge s'accompagne d'un élargissement de la bande qui passe respectivement de 18 à 22 nm et d'une intensité émise qui croît d'abord de  $\sim 450$  (u.a.) puis décroît de  $\sim 975$  (u.a.). Au-delà d'une épaisseur de deux monocouches, le déplacement de la longueur d'onde d'émission des nanocristaux CdTeSe/ZnSe ( $2 < n \text{ ML}$ ) s'atténue fortement passant de 15 nm ( $2 \rightarrow 4 \text{ ML}$ ) à 7 nm ( $4 \rightarrow 6 \text{ ML}$ ).

$\epsilon_{ZnSe}$ [ML]	$\lambda_{em}$ [nm]	$\Delta(\lambda)$ [nm]	
0	760	152	$\epsilon_{ZnSe}$ : épaisseur de la coquille de ZnSe ;
1	812	170	$\lambda_{em}$ : longueur d'onde émise ;
2	860	192	$\Delta(\lambda)$ : largeur de la bande autour de $\lambda_{em}$
4	875	225	à mi-hauteur
6	882	225	

**Tableau n°3** : Longueur d'onde d'émission et largeur de la bande des nanocristaux CdTeSe/ZnSe en fonction de l'épaisseur (en ML) de la coquille ZnSe.

Le fait que l'intensité émise augmente entre les coeurs de CdTeSe et les coeurs enveloppés d'une monocouche de ZnSe est la conséquence de la passivation de la surface du coeur. En effet la quantité de sélénure introduite pour la formation de la coquille réagit à la fois avec les ions du zinc et du cadmium en surface. Ceci passive la surface du coeur donc élimine les pièges à charge et forme la couche de ZnSe qui confine alors ces charges dans le coeur du fait de son gap ( $\sim 2,69\text{eV}$ ). La figure 2.16 et le tableau n°3 montrent un déplacement de la longueur d'onde d'émission des nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe(2ML) vers le rouge et une différence entre longueur d'onde d'émission décroissante en fonction de l'épaisseur de la coquille. La comparaison des tailles des nanocristaux de coeurs et de coeur/coquilles CdTeSe/ZnSe(2ML) a montré que pour une coquille de ZnSe d'épaisseur nominale 2 monocouches (1,13 nm) introduite, la taille des nanocristaux croît de 2 nm (figure 2.13-b).

Il en résulte une diminution de l'énergie de la bande interdite par réduction du confinement des porteurs de charges dans le coeur. Ce fait a déjà été vérifié sur les nanocristaux CdSe<sub>0,34</sub>Te<sub>0,66</sub> homogènes de taille 5 nm et 6,5 nm dont la longueur d'onde d'émission s'est déplacée vers le rouge entre 800 nm pour le premier et 825 nm pour le second échantillon respectivement [07]. Donc l'augmentation de la taille du coeur de 1,5 nm a pour effet un déplacement de 25 nm de la longueur d'onde d'émission. Et comme on considère que la coquille de ZnSe s'est effectivement bien formée, l'augmentation du diamètre des nanocristaux est alors de l'ordre de 2 nm.

*Donc le déplacement de la longueur d'onde d'émission de 100 nm (voir tableau n°3) des nanocristaux CdTeSe/ZnSe(2ML) par rapport aux coeurs de CdTeSe n'est pas dû uniquement à l'augmentation de la taille du coeur de CdTeSe. Un des cas où la longueur d'onde d'émission est très sensible au dépôt de la coquille est la délocalisation d'un des porteurs de charge vers ce dernier.*

*En effet, selon que le niveau de la bande de conduction (valence) de la coquille de ZnSe est inférieur (supérieur) au niveau de la bande de conduction (valence) du coeur de CdTeSe et que celui de la bande de valence (conduction) de la coquille soit supérieur (inférieur) au niveau d'énergie de la bande de valence (conduction) du coeur et vice versa, l'une des charges dans le coeur sera délocalisée dans la coquille.*

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

Ceci entrainera un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission par diminution de l'énergie de liaison de la paire électron-trou qui devient inférieure à celle de la bande interdite du coeur.

Plus la taille de la coquille augmente plus la différence entre le niveau fondamental d'énergie de la charge délocalisée et celle localisée va diminuer donc la longueur d'onde émise va croître.

La chute de l'intensité émise par les nanocristaux entre une et deux monocouche(s) montre que l'épaisseur optimale donnant une bonne passivation de la surface du coeur est d'une monocouche de ZnSe (figure 2.16(b)). Cette diminution d'intensité est peut être accentuée par la faible collection des photons dans le proche infrarouge à cause de la limite du détecteur.

Le Tableau n°3 montre qu'il est possible de choisir à partir de l'épaisseur de la coquille ZnSe et en partant d'un coeur de CdTeSe émettant à 760 nm une longueur d'onde d'émission plus éloignée dans le proche infrarouge entre 812 nm et 882 nm.

## 2.9 Propriétés optiques individuelles

Afin de connaître les propriétés optiques de chaque nanocristal, on dilue fortement les prélèvements de la solution concentrée en nanocristaux obtenue après synthèse.

### 2.9.1 Préparation de la solution pour des mesures en individuel

#### Préparation de la solution

Après la synthèse des nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe à l'Institute for Materials Science du Vietnam Academy of Science and Technology à Hanoï, ils sont envoyés à l'équipe Nanostructures et Optique de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) où nous les caractérisons du point de vue optique.

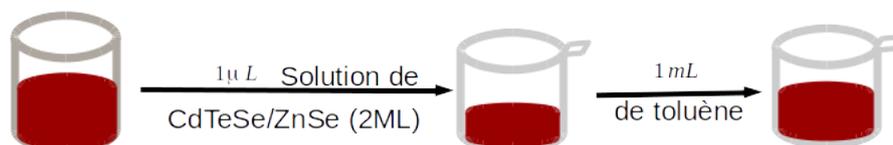


FIGURE 2.17 – Préparation de la solution des nanocristaux CdTeSe/ZnSe(2ML) à déposer

Pour faire des mesures en individuel, on prélève avec un micro-pipette  $1\mu\text{l}$  de la solution concentrée de nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML) qu'on met dans un tube Eppendorf avec  $1\text{ml}$  de toluène. Le toluène a une affinité avec les ligands dont le rôle est déjà décliné au Chapitre 1. Les ligands empêchent la dislocation des nanocristaux après une forte dilution en formant autour d'eux des micelles.

#### Méthode de dépôt

Pour étudier la luminescence des nanocristaux individuellement, nous devons les déposer de manière homogène et séparer les uns des autres afin d'éviter toute formation d'agrégats sur le substrat. Ce dernier en verre de forme circulaire est nettoyé d'abord par un traitement au bain sonore pour éliminer toute contamination inorganique. Pour ce faire, le substrat est placé dans un bécher contenant de l'acétone<sup>14</sup> et l'ensemble est ensuite plongé dans l'eau du bain sonore

14. tout comme l'éthanol il s'évapore vite

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

durant 20 *mn* tout en évitant que l'eau entre dans le bécher.

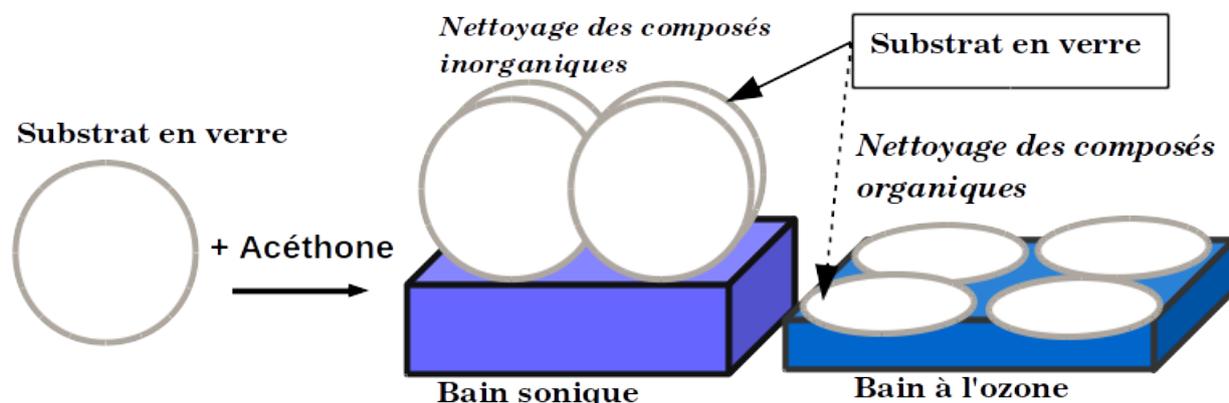


FIGURE 2.18 – Différentes étapes de nettoyage des substrats en verre

On retire les substrats du bain sonore et on les introduit dans un *Procleaner UV Ozone* après les avoir séchés grâce à une pompe à air. Dans le *Procleaner UV Ozone*, le nettoyage se fait grâce à des rayons ultraviolet (UV) compris entre 185 *nm* et 254 *nm*, d'une intensité de  $\sim 15 \text{mW/cm}^2$ , produits à faible pression par une *lampe à vapeur de Mercure*. Irradié à cette plage de longueurs d'ondes, le dioxygène se transforme en ozone  $\text{O}_3$ . À 254 *nm*, l'oxydation de l'oxygène décompose tous les composés organiques rendant ainsi la surface hydrophile. Le substrat est ainsi décontaminé de toute matière organique après un traitement d'une durée choisie de 30 *mn* par face.

Pour déposer les nanocristaux de CdTeSe/ZnSe de la solution diluée et préparée comme indiqué à la section 2.9.1, on place le substrat pré-nettoyé sur le plateau d'une tournette (*spin coater* en anglais). On prélève à l'aide d'une micro-pipette 40  $\mu\text{l}$  de ladite solution et avant de déposer son contenu sur le substrat, on démarre la tournette afin d'éviter toute agrégation et accumulation des nanocristaux due à l'aspiration du plateau et son contenant par la pompe. Le réglage de la tournette se fait avec deux paramètres importants et ajustables qui sont la vitesse et l'accélération. L'accélération est le paramètre qu'il faut ajuster pour mieux étaler le fluide sur le substrat lorsque la concentration des nanocristaux est jugée dense. Alors qu'en augmentant la vitesse, on augmente les pertes de nanocristaux dues au liquide projeté au démarrage. L'appareil est équipé d'une pompe à vide qui permet de fixer le substrat et son contenu lorsque le plateau tourne. Durant nos dépôts et après plusieurs essais, la vitesse de rotation a été fixée à  $4.10^3 \text{ rpm}$  (révolution per minute en anglais) ou *tr/min* et l'accélération fixée à  $2.10^3 \text{ rpm/s}$ . On attend 2 *mn*, après l'arrêt du plateau avant de déposer une couche fine d'épaisseur 50 *nm* de *pmma* (polymère) pour protéger les nanocristaux de l'environnement (air).

Après 5 à 10 *mn* d'attente pour que le dépôt sèche, on place l'échantillon sur la platine porte échantillon du microscope confocal pour observation.

### 2.9.2 Présentation du schéma expérimental

#### Chemin optique

Une fois le dépôt placé sur le plateau porte échantillon, on éclaire l'échantillon d'abord par une *lampe mercure* dont le spectre émis est filtré par un filtre passe bande centré à 438 *nm* et de

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

largeur de bande 24 nm (438/24 nm) afin d'exciter efficacement les nanocristaux. La puissance lumineuse de la lampe nous permet aussi d'observer les nanocristaux via les oculaires ou la caméra et de placer la cible choisie sur la surface où le spot du laser a été préalablement repéré. La différence entre un nanocristal individuel et un agrégat (clusters en anglais) se fait par l'intensité lumineuse émise (plus intense pour les agrégats), par la taille, et surtout par une propriété des nanocristaux individuels appelée le *clignotement* (voir 2.10.3).

On remarque une difficulté à observer les nanocristaux CdTeSe/ZnSe de rayon moyen 4,1 nm dont la *section efficace d'absorption*  $\sigma$  (nm<sup>2</sup>) est de l'ordre de  $\sim 0,83 \text{ nm}^2$  à 450 nm via les moyens cités ci-dessus par un *objectif à air* due à ces raisons :

- Émission dans le proche infrarouge ;
  - $\sim 80\%$  de l'émission des nanocristaux est émise du côté du verre ( $n_{\text{verre}} = 1.54 > n_{\text{air}} \sim 1$ ) [43].
- Pour collecter davantage de lumière émise par les nanocristaux, on utilise un objectif de grossissement ( $\times 60$ ) et d'ouverture numérique (NA) 0,7 à immersion dans l'huile dont la résolution spatiale ( $r$ ) théorique calculée en fonction de l'ouverture numérique (NA) et de la longueur d'onde  $\lambda$  est donnée par  $r = 0,61 \times \frac{\lambda}{NA}$  et est de l'ordre de 390 nm.

En effet la résolution maximale permise par la théorie est obtenue seulement si la lame contenant l'objet à observer est en contact avec le front de l'objectif évitant ainsi la réflexion de l'émission à l'interface air/substrat.

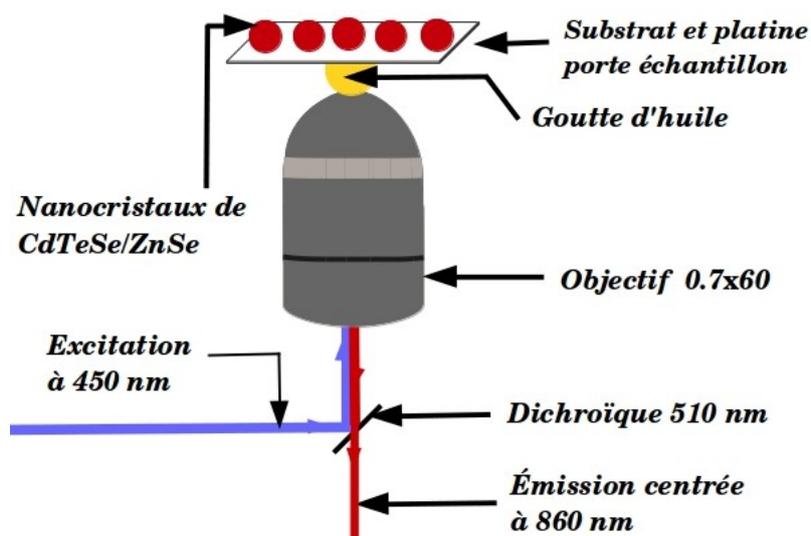


FIGURE 2.19 – Observation des nanocristaux avec un objectif à huile

Ce contact peut se faire sans endommager l'objectif seulement si un liquide d'immersion d'indice égal à celui du substrat les interconnecte. Les objectifs à immersion les plus courants sont des objectifs à immersion dans l'huile<sup>15</sup> mais il existe des objectifs calculés pour être immergés dans l'eau ou dans certains cas dans d'autres substances spéciales. L'immersion de l'objectif se fait en déposant une goutte d'huile sur la partie frontale de l'objectif (Cf. figure 2.19). La goutte ne doit pas déborder afin que l'huile n'entre point à l'intérieur de l'objectif.

On positionne ensuite l'échantillon par rapport à l'objectif grâce à deux micro-contrôleurs ( $x, y$ ) qui permettent de déplacer horizontalement la platine porte échantillon. La *focalisation* se fait grâce aux *glissières de mouvement du microscope* qui permettent à l'objectif de se déplacer sur la verticale.

15. huile spéciale fournit, pour notre cas, par Olympus

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

La focalisation se fait en deux étapes : la première se fait sur la face inférieure de la lame de verre et la seconde sur la face supérieure contenant les nanocristaux de CdTeSe/ZnSe. Le contact entre la goutte d'huile déposée sur la pupitre de l'objectif et le substrat est repérable par le gain d'intensité lumineuse émise observée via les oculaires.

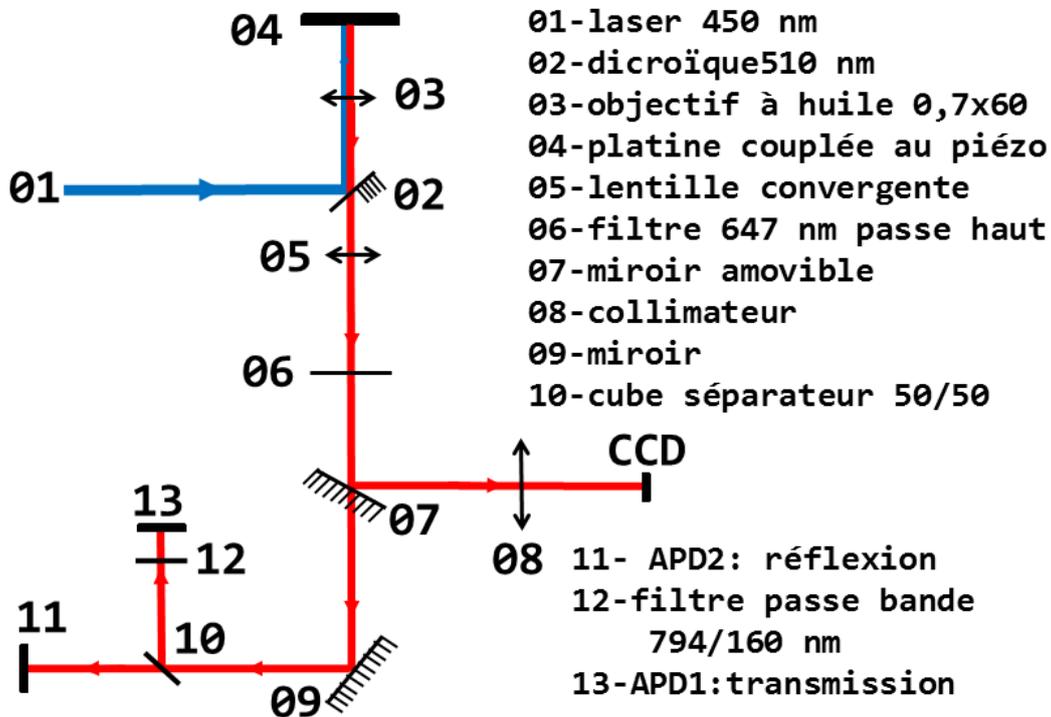


FIGURE 2.20 – Chemin optique : de l'excitation à la détection via la CCD ou via les photodiodes

Pour bien distinguer l'excitation de l'émission, un filtre 647 nm passe haut est utilisé pour éliminer la réflexion du laser et toute autre lumière émise à une longueur d'onde inférieure à 647 nm. Les micro-contrôleurs ( $x, y$ ) nous permettent de mettre un émetteur unique<sup>16</sup> sur la position où pointe le laser.

Une fois l'émetteur positionné, on coupe l'excitation par la lampe et on la remplace par celle du laser. On ouvre en même temps le chemin allant vers les Photodiodes à Avalanche (APD en anglais) à l'émission. Le chemin optique suivi par l'excitation (du laser à l'échantillon) et par l'émission (de l'échantillon à la caméra ou aux photodiodes à avalanches) est représenté à la figure 2.20.

### Circuit électrique

Le circuit électrique du montage trace le parcours du signal émanant des deux photodiodes à avalanches jusqu'à la carte d'acquisition. Les photodiodes à avalanches sont alimentées par un contrôleur (Cf. figure 2.21 03) qui en retour reçoit les photocourants générés par la détection d'un (ou plusieurs) photon(s). Le nombre de photons détectés par la photodiode est visualisé par un nombre de coups par seconde (cps/s) sur le cadran du contrôleur. Le signal envoyé par le contrôleur des photodiodes vers le routeur et la carte scan est de la forme TTL (Transistor-Transistor Logic).

Pour pouvoir cartographier les nanocristaux excités (voir les nanocristaux via une photodiode),

16. un nanocristal de CdTeSe/ZnSe suffisamment isolé

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

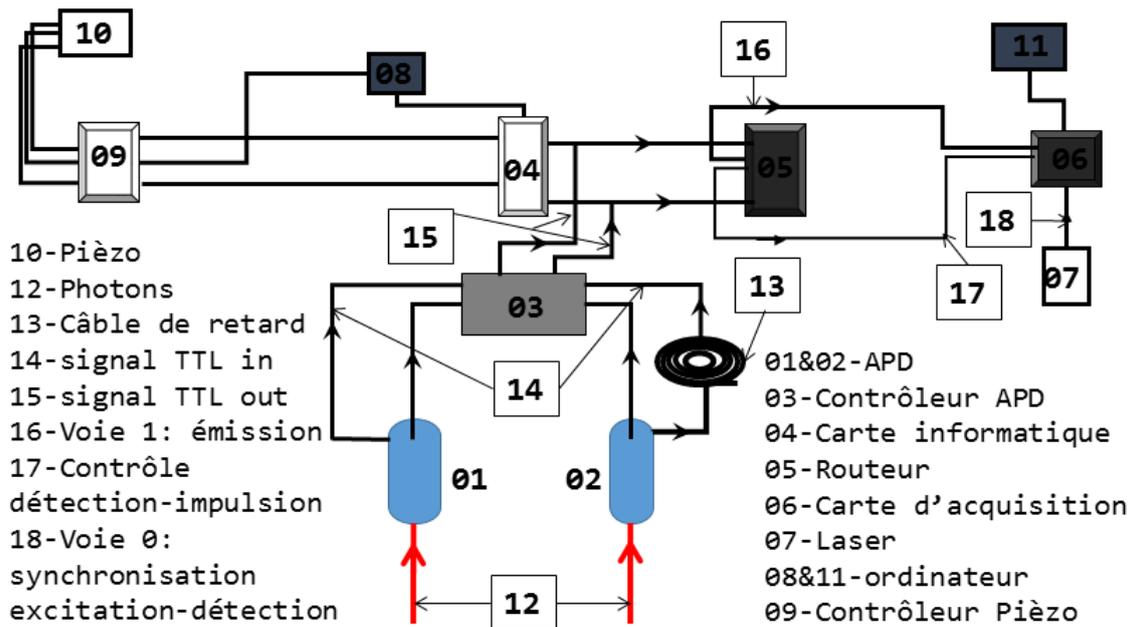


FIGURE 2.21 – Circuit électrique du montage expérimental

ce signal est envoyé vers une *carte informatique*, qui grâce au *contrôleur du pièzo* (Cf figure 2.21 04) nous permet de repérer et de scanner les nanocristaux excités sur une aire de  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  par des mouvements d'oscillations de l'objectif ou du plateau porte échantillon. Un programme permet de faire un zoom sur le nanocristal à caractériser et de faire des acquisitions. Le même signal est envoyé sur la voie 1 de la *carte d'acquisition* par le *routeur* qui l'a reçu auparavant du *contrôleur des photodiodes*. Le *routeur* envoie l'ensemble des impulsions électriques qu'il reçoit sur la carte d'acquisition qui synchronise la réception de chaque photon avec la dernière impulsion laser qui le précède. On utilise un programme pour sauvegarder des fichiers pt3 exploitables via Matlab.

### Fonctionnement d'une photodiode à avalanche (APD)

Une photodiode est une diode qui génère un photocourant ou génère des porteurs qui supportent la conduction du photocourant après absorption d'un photon d'énergie  $\hbar\omega > E_g$ . Les diodes sont utilisées pour leur détection sur une large gamme spectrale (ultraviolet – visible – infrarouge).

La photodiode à avalanche est constituée schématiquement d'une jonction entre une couche  $P^{17}$  et une couche  $N^{18}$ . Du fait de l'agitation thermique, les électrons de la couche N diffusent vers la couche P et les trous de ce dernier vers la couche N. L'accumulation de trous sur l'extrémité de la couche N respectivement d'électrons sur celle de la couche P fait apparaître une zone où règne un champ électrique. Lorsque le dopage est fort ( $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) dans le silicium, l'intensité du champ atteint  $10^6 \text{V/cm}$  et crée une zone de déplétion où les électrons générés dans la zone P sont

17. Dans le silicium, la couche P est une zone dopée par des atomes de la colonne III comme le Bore. C'est un dopage par des atomes ayant un électron de valence de moins que celui du matériau à doper.

18. Dans le silicium, la couche N est une zone dopée par des atomes de la colonne V comme le phosphore (P), l'Arsenic (As) et l'antimoine (Sb).

Dopage par des atomes ayant un électron de valence de plus que celui du matériau à doper.

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

accélérés vers N en même temps les trous de la couche N vers P. Donc le champ s'oppose alors à la diffusion des porteurs (Cf. figure 2.22 (a&b)).

Lorsqu'on polarise inversement (voir figure 2.22 (a)) la jonction PN en appliquant une tension ( $V_{in}$ ) à ses bords, les électrons de la couche N sont pompés par la borne positive de la batterie et les électrons générés par celle-ci viennent s'annihiler avec les trous de la couche P.

Il existe alors une valeur de  $V_{in}$  à laquelle la tension appliquée est égale à la tension nécessaire au niveau de la jonction PN pour arracher des électrons de valence. Cette tension est appelée tension de claquage ( $V_C$ ) du matériau. Lorsque  $V_{in} = V_C$ , la tension de la jonction est sensiblement "nulle".

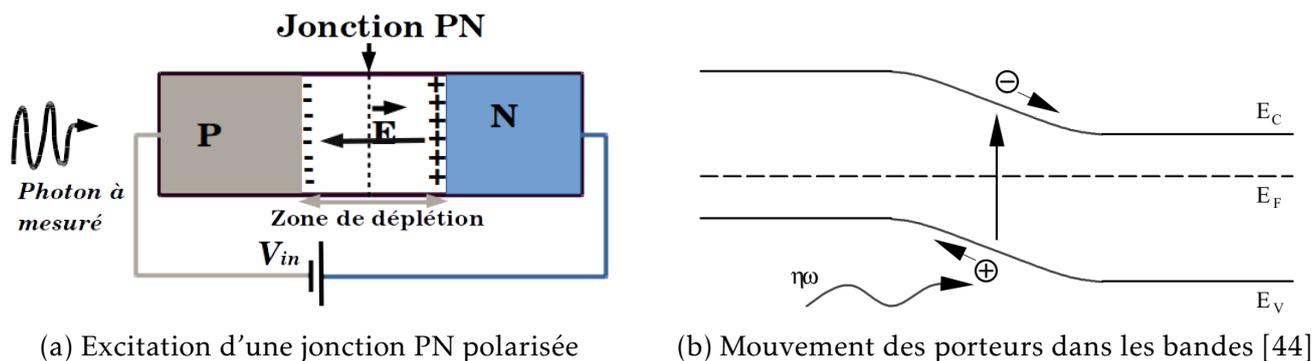


FIGURE 2.22 – Fonctionnement schématisé d'une photodiode avalanche

Lorsqu'on excite un nanocristal, il y a émission de photon(s) (on reviendra sur les mécanismes) qui peut atteindre une énergie suffisante pour exciter un électron dans la couche P qui, du fait du champ électrique qui règne au niveau de la jonction PN est accéléré, atteignant une énergie cinétique lui permettant de subir des collisions avec les atomes du semiconducteur générant à son tour d'autres électrons et trous. Cet effet rappelle celui d'une avalanche de neige. La photodiode est alors traversée par des impulsions de *photocourants* dont la tension (tension de crête) est en régime de comptage à hauteur constante. Après une détection, la photodiode à avalanche a un *temps mort* de 50 ns où elle ne détecte plus : on ne sait donc pas le nombre de photons émis durant une impulsion. Ce système rend le détecteur très sensible et rapide car capable de détecter un photon unique avec une résolution temporelle de l'ordre de 200 ps. Pour cette raison, les photodiodes à avalanche doivent être protégées de toute source lumineuse<sup>19</sup> parasite.

En effet les mesures de l'émission des nanocristaux peuvent être perturbées par trois types de bruits [44–45–46] :

- Le bruit électronique intrinsèque aux diodes qui est la somme de deux bruits :
  - Le bruit thermique de Jonhson-Nyquist  $\Delta V = \sqrt{4kT\Delta f}$ <sup>20</sup> qui est dû à l'agitation thermique qui excite les porteurs de manière aléatoire ;
  - Le passage des porteurs à travers un champ électrique crée un bruit dit de Schottky qui s'exprime sous la forme  $\sigma = \sqrt{2eI_{ph}\Delta f}$ <sup>21</sup>.

Ces deux bruits génèrent des coups appelés coup noir (dark count en anglais) qui, dans notre expérience sont de 300 cps/s (coups/seconde) .

- Le bruit provenant de la salle (lumière du jour, lampe de la salle, led d'un appareil dans la

19. salle isolée de la lumière du jour, mesures faites dans l'obscurité

20.  $k=1.38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> : constante de Boltzmann, T : température,  $\Delta f$  : la bande passante.

21.  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C : charge élémentaire,  $I_{ph}$  : intensité moyenne du courant qui traverse la photodiode.

boîte...) génère un nombre de coups/s dépendant de la protection de la boîte. Ce bruit aussi bien qu'une puissance élevée du laser peuvent endommager les diodes en les saturant. D'où la nécessité de travailler dans l'obscurité.

- Le bruit provenant de l'environnement du nanocristal est appelé *photoluminescence parasite du substrat* est dû au fait que le spot laser, plus grand que le nanocristal cible, excite son environnement et des photons non issus de la cible seront comptés par la photodiode s'ils sont émis autour de 860 nm. Ce bruit est d'autant plus gênant qu'il est corrélé au pulse laser. On minimise ce bruit en nettoyant le substrat d'une part et en choisissant de faire des mesures sur un émetteur suffisamment isolé du reste de l'échantillon mais il reste notamment la luminescence du pmma. Ce bruit dépend de la densité de l'environnement et de la puissance du laser.

Le *photocourant* (impulsion électrique) provoqué par la détection d'un photon par une photodiode parcourt un circuit électrique (figure 2.21) avant d'être visualisé sur un écran.

## 2.10 Mécanisme de l'émission des nanocristaux

Il existe plusieurs voies d'excitation d'un émetteur parmi lesquelles l'émission lumineuse après absorption d'un photon (photoluminescence) est la plus utilisée concernant les nanocristaux. D'autres méthodes comme l'électroluminescence (émission lumineuse excitée par un courant électrique) qui est utilisée dans les LEDs (Light Emission Diode), la cathodoluminescence (émission lumineuse excitée par un faisceau d'électrons), la thermoluminescence (émission lumineuse excitée par agitation thermique des porteurs) source de bruit dans les conducteurs, sont utilisées et citées dans la littérature [47].

### 2.10.1 Cas monoexcitonique

Plusieurs mécanismes de désexcitation après absorption d'un photon existent. Le diagramme de Perrin-Jablonski[48] en donne les différents modes. Nous nous intéresserons pour la suite au mécanisme de désexcitation après absorption d'un photon.

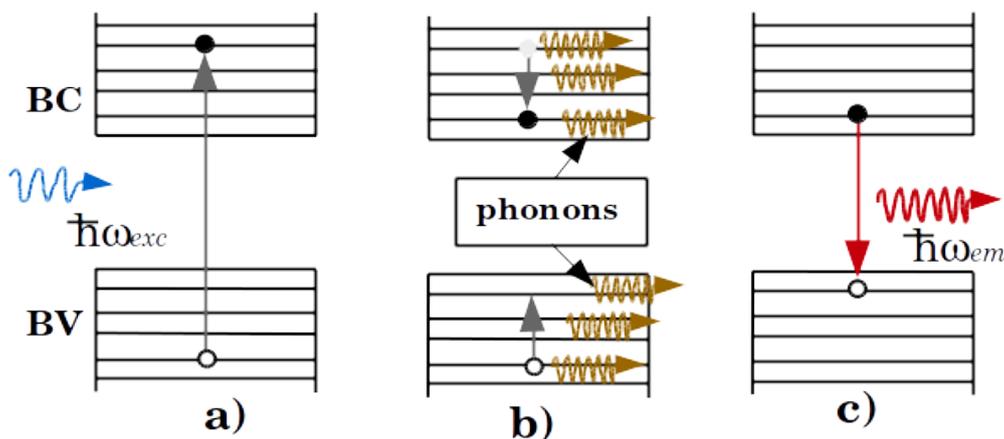


FIGURE 2.23 – Représentation du mécanisme d'émission radiative d'un exciton inspirée de [47–49]

Lorsqu'un électron est excité (Cf. figure 2.23 a)) par une onde incidente d'énergie  $\hbar\omega_{exc}$  supérieure à  $\hbar\omega_{em}$  l'énergie du photon émis, on dit que l'excitation est non résonante. Dans ce cas, l'électron excité se relaxe vers le niveau fondamental de la bande de conduction (Cf. figure 2.23 b)) par émission de phonons. Le trou se thermalise d'abord et se relaxe ensuite, revenant à son

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

niveau fondamental dans la bande de valence en émettant des phonons (Cf. figure 2.23 **b**). En regardant l'écart des niveaux d'énergie (de l'ordre de 100 meV dans CdSe) [50–51], on se rend compte que l'énergie des phonons ( $\sim 25$  meV) est insuffisante pour induire une transition. Ces deux caractéristiques ont permis de prédire un ralentissement fortement marqué du processus de décohérence et de relaxation appelé "phonon bottleneck" [52]. Pourtant l'expérience a montré que ces processus de relaxation intrabande existent sur des durées courtes de l'ordre du 500 fs [52].

L'électron et le trou dans le niveau fondamental de la bande de conduction et de valence respectivement forment une paire électron-trou et se recombinent radiativement avec l'émission d'un photon (Cf. figure 2.23(c)). La paire électron-trou se désexcite que dans son niveau fondamental [50–53].

La courbe de déclin rend compte du *temps de vie* de la paire électron-trou. En effet soit  $p_e(t)$  la probabilité qu'un électron soit dans l'état excité et notons  $\Gamma_r$  ( $\Gamma_{nr}$ ) le taux de déclin radiatif (non radiatif). Dans ce cas le nombre de paire électron-trou est soit nul soit égal à 1 (on néglige les multiexcitons pour le moment).

L'équation de la variation de la probabilité que le système soit dans l'état excité obéit à :

$$\frac{dp_e(t)}{dt} = -(\Gamma_r + \Gamma_{nr})p_e(t) \quad [47] \quad (2.2)$$

$$p_e(t) = p_e(0)e^{-\frac{t}{\tau}}; \begin{cases} p_e(0) : \text{la probabilité que le système ait été excité par l'impulsion laser à } t=0. \\ \tau : \text{le temps de vie de la paire électron-trou.} \end{cases}$$

On en déduit le taux de recombinaison  $\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{nr} = \frac{1}{\tau}$ .

Expérimentalement, on mesure les photons issus de la recombinaison radiative. En datant l'arrivée de chaque photon par rapport à l'impulsion laser qui l'a précédé, on retrouve la durée de vie du déclin car la probabilité de détecter un photon au temps ( $t$ ) est proportionnelle à  $\frac{dp_e(t)}{dt}$  et donc à  $p_e(t)$ . Donc la courbe de déclin donne la probabilité  $p_e(t)$  normalisée.

La représentation de l'émission d'un nano-émetteur par deux niveaux est acceptable dans un régime de faible couplage de ce dernier aux modes électromagnétiques. On définit alors un *taux de pompage* noté  $r$  [54] qui en régime de faible couplage aux modes électromagnétiques permet le processus ci-dessus représenté (Cf. figure 2.23).

$$r = \frac{P \times \sigma}{\hbar\omega_{exc}} \quad \begin{cases} P : \text{Puissance surfacique d'excitation} \\ \sigma : \text{Section efficace d'absorption du nanocrystal} \end{cases} \quad [52] \quad (2.3)$$

### 2.10.2 Cas multi-excitoniques et photon unique

Lorsque le taux de pompage est fort, plus d'un électron est excité par impulsion. La désexcitation de la première paire électron-trou transfère son énergie par effet Auger à l'autre paire électron-trou (voir figure 2.24) par un processus non radiatif. La paire électron-trou de la seconde paire suit le processus décrit à la figure 2.23 avant de se désexciter radiativement en émettant un photon ou non radiativement.

En définitive on émet au maximum un seul photon : *photon unique*. L'effet de l'interaction Auger est amplifié par le confinement puisque c'est une interaction coulombienne [49–50]. Ce mécanisme montre l'importance de l'effet Auger dans le processus d'émission d'un photon unique.

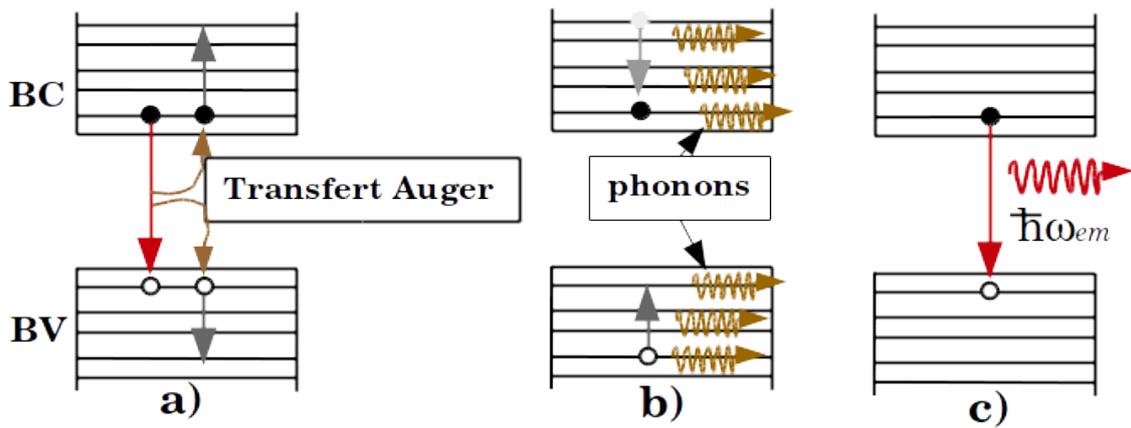


FIGURE 2.24 – Mécanisme d'émission non radiative d'un biexciton inspirée de [47–49].

Cependant l'effet Auger est en compétition avec la désexcitation radiative (cascade de photons). Selon la rapidité du déclin Auger, on sera plus ou moins proche de l'émission de photons uniques.

### 2.10.3 Scintillement des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe(2ML)

Le clignotement est l'un des grandes conséquences de l'effet Auger sur les nanocristaux. Le clignotement fait qu'un nanocristal peut s'éteindre pour une durée qui peut être très longue.

#### Les causes du scintillement

Le scintillement a été observé sur les nanotubes de carbone [47–55], les polymères [56], les molécules de colorant [57] et les nanocristaux semi-conducteurs [52–58–59–60–61].

Le clignotement des nanocristaux est attribué à la présence d'une charge dans le coeur de la structure parce que l'autre charge de la paire est piégée par un défaut surfacique.

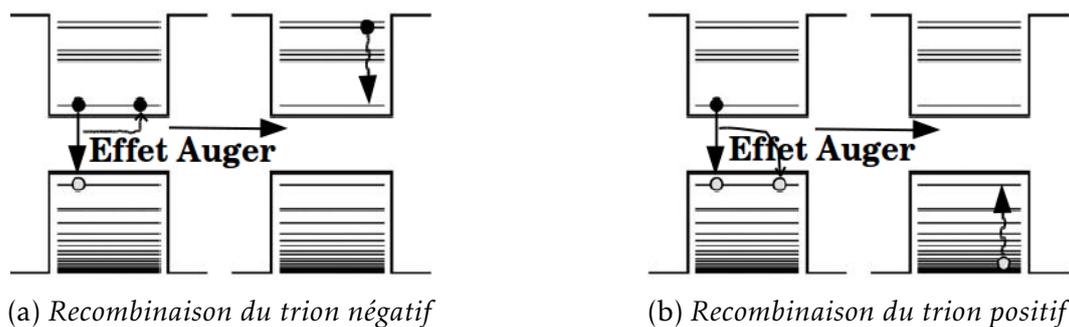


FIGURE 2.25 – Transfert de l'énergie de l'exciton vers la charge spectatrice par effet Auger. [57]

Une des causes de l'apparition d'un défaut est due aux contraintes subies par le coeur du nanocristal lorsque la différence entre son paramètre de maille et celui de la coquille est importante. Ces contraintes sont introduites par la coquille dans les nanocristaux coeur/coquille CdSe/ZnS (7,5 ML) induisant une pression de  $\sim 4$  GPa [62] sur le coeur qui se relaxe par formation d'un défaut à sa surface. Cette pression explique la non corrélation entre l'épaisseur de la coquille de ZnS et la réduction du scintillement montrée par Heyes et al.[63] et justifie en partie l'utilisation

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

de CdS comme coquille des coeurs CdSe<sup>22</sup>.

Selon qu'un électron (un trou) soit piégé, la paire électron-trou forme avec le trou (l'électron) restant un trion positif (négatif) (Cf. figure 2.26). La paire électron-trou se désexcite en transférant son énergie à la charge restante par effet Auger. Le nanocristal n'émet plus : on dit qu'il est dans un état "sombre". Le nanocristal peut être ionisé aussi par un effet thermique dû à une forte excitation ou par un échange de charge avec son environnement.

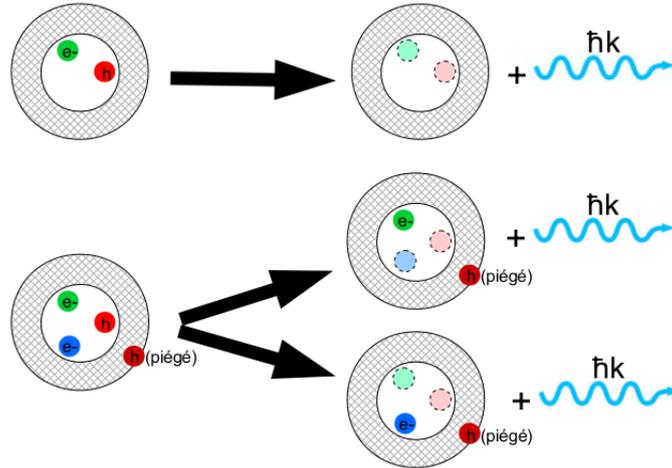


FIGURE 2.26 – Recombinaison de l'exciton (en haut) et d'un trion négatif (en bas) [58]

Des mesures à basse température corrélant scintillement et mesure spectrale ont montré une plus grande efficacité de la recombinaison non radiative par effet Auger du trion négatif par rapport à celle radiative [58–63]. Donc le nanocristal n'émet guère tant qu'il reste ionisé. Il ne se remet dans un état "brillant" que lorsqu'une charge piégée se dépiège ou qu'une charge équivalente de l'environnement vient neutraliser le nanocristal (voir figure 2.25).

Par contre lorsque la recombinaison du trion est radiative, elle est plus probable que celle de l'exciton (Cf. figure 2.26). En effet la présence de deux charges dans la bande de conduction (valence) et d'une charge dans la bande de valence (conduction) augmente la probabilité de désexcitation en offrant deux possibilités en lieu et place d'une seule dans le cas de l'exciton (Cf. figure 2.23).

D'autres hypothèses sont émises pour expliquer le clignotement par *une recombinaison par voie privilégiée* selon le niveau d'énergie où se trouve la charge et la distance piège-charge. Dans ce modèle, si le niveau d'énergie de la charge se trouve au dessus respectivement en dessous du niveau d'énergie du piège à charge surfacique, la recombinaison sera non radiative respectivement radiative [60].

$$\mathcal{P}_{off}(\tau) \propto \frac{1}{\tau^{\mu_{off}}} \quad [52] \quad (2.4)$$

Le scintillement serait alors corrélé à une variation aléatoire de la longueur d'onde d'émission. Cette variation spectrale encore appelée diffusion spectrale sera attribuée à des sauts de charges entre pièges dans l'environnement proche du nanocristal. Ce modèle à pièges dynamiques proposé par Verberk et al. [67] représente bien ce phénomène pour des valeurs de  $\mu_{off}^{23} > 1$ . Pour le modèle à *marches aléatoires*, la valeur attendue de  $\mu_{off}$  est égale à 0,5.

22. La différence du paramètre de maille CdSe-CdS est de 4% [64] tandis qu'entre CdSe-ZnS, elle est de 10% [65]

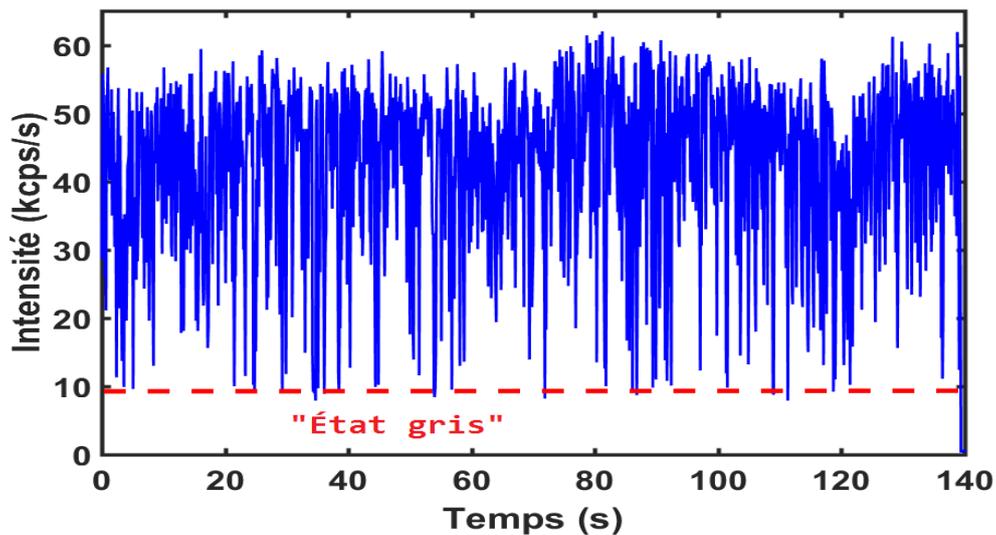
23. dépend du type de nano-émetteur considéré

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

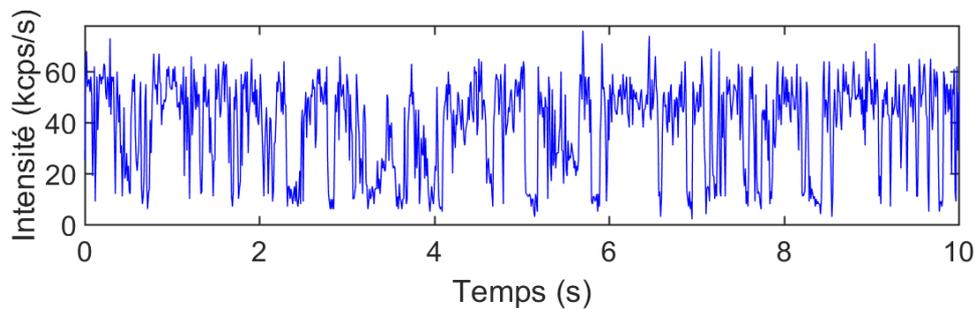
Des études statistiques sur le scintillement montrent que le phénomène est imprédictible, aléatoire et suit une *loi de puissance ou loi large sans valeur moyenne ni écart-type* caractérisée par une intégrale divergente à l'infinie.

### Scintillement d'un nanocristal CdTeSe/ZnSe (2ML)

Pour caractériser et analyser le scintillement des nanocristaux, on trace le nombre de photons détectés par seconde par une des photodiodes à avalanches en fonction du temps. Cette courbe nous renseigne sur la stabilité et les fluctuations de l'émission donc sur l'état de passivation de la surface des nanocristaux.



(a) Clignotement d'un nanocristal CdTeSe/ZnSe(2ML)



(b) Agrandissement sur la partie (a) entre 0 – 10 s

FIGURE 2.27 – Clignotement d'un nanocristal CdTeSe/ZnSe (2ML) excité à 450 nm et à 1,102  $\mu$ W. kcps/s :kilocoups/seconde

La figure 2.27(a) montre que l'intensité est au minimum à 10 kcps et est au maximum de l'ordre de 60 kcps/s. En agrandissant la figure 2.27(a), on remarque que l'intensité émise fluctue en fonction du temps (figure 2.27(b)) et que la majorité des photons détectés (événements) sont d'une intensité comprise entre 40 et 60 kcps/s. Cependant il arrive que le nanocristal émet un signal dont l'intensité est de 10 kcps/s. Cet état du nanocristal ne correspond ni à la description d'un "état brillant" ni celle d'un "état sombre" : on dit qu'il est dans un "état gris" qui est matérialisé sur la figure 2.27(a) par un trait rouge. Cet état s'explique par une compétition entre la recombinaison non radiative et celle radiative du trion (voir figure 2.25&2.26).

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

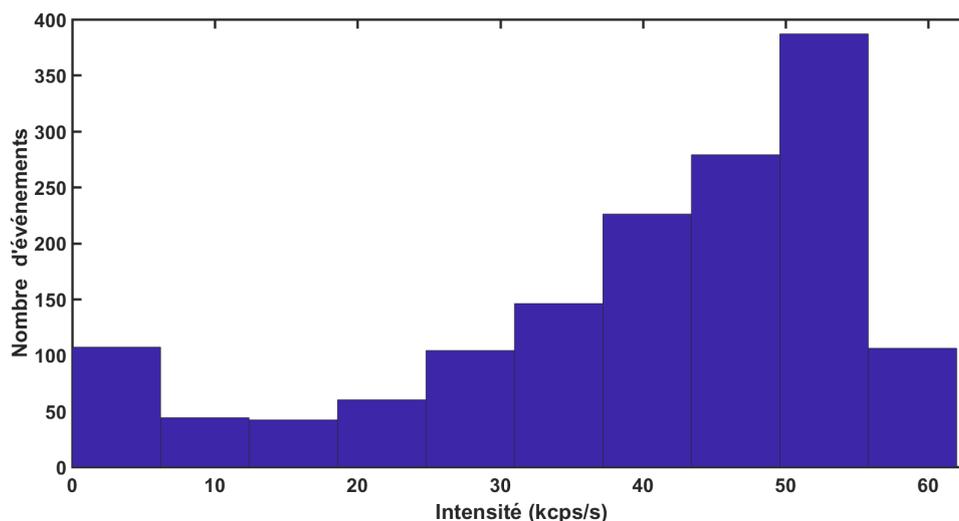


FIGURE 2.28 – Histogramme des événements enregistrés sur un nanocristal excité à 450 nm et à la puissance 1,102  $\mu\text{W}$

En faisant l'histogramme des événements (photons détectés) en fonction de l'intensité de chaque événement (figure 2.28), on constate que  $\sim 26\%$  des événements enregistrés lors de cette mesure ont une intensité de  $\sim 50$  kcps/s et plus généralement  $83,2\%$  des événements ont une intensité supérieure à 25 kcps/s. Rapporté sur la figure 2.27, on remarque que les nanocristaux de Cd-TeSe/ZnSe (2ML) sont stables dans leur état brillant sur une longue durée. Les figures 2.27&2.28 montrent que le nanocristal est la plupart du temps allumé. Une étude statistique du scintillement des nanocristaux mesurés montre qu'ils sont la plupart ( $75\text{--}87\%$ ) du temps dans leur état brillant et le reste du temps dans leur état gris.

### Méthode développée pour éliminer le scintillement

*Pour obtenir une source fiable de photons pour les nombreuses applications attendues de ces nanocristaux, il faut éliminer leur scintillement.*

L'ionisation étant la cause principale attribuée au scintillement, il est logique de penser qu'en déposant à la surface du coeur une coquille dont le matériau a été choisi pour éviter de créer d'autres défauts et en passivant le nanocristal (par exemple le thiol [68]) on devrait pouvoir éliminer le scintillement. Des expériences ont montré que l'ajout d'une coquille dont le paramètre de maille est proche de celui du coeur permet une diminution considérable du clignotement [69–70]. Ainsi sur des nanocristaux CdSe/CdS à coque épaisse, pour une observation d'une durée de 400 s à une fréquence d'analyse de 10 Hz, la probabilité qu'ils émettent en continu est de 0,8 [68] contre  $5 \cdot 10^{-3}$  pour une coquille de ZnS.

En 2008, une autre technique utilisant une multicouche comme coquille a montré une grande réduction du clignotement des nanocristaux de coeur CdSe. En effet, Y. Chen et al.[71] ont démontré une large réduction du scintillement des nanocristaux à coquille très épaisse unicomposant comme CdSe/CdS (19 monocouches ie. 15,5 nm) et multicomposant comme CdSe/CdS(11 ML)-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>S(6ML)-ZnS(2ML). Presque en même temps, B. Mahler et al.[72] confirmèrent ce résultat en couvrant un coeur de CdSe de 5 nm de diamètre d'une coquille CdS de 13 nm d'épaisseur. Compte tenu de l'apparition de défauts à la surface d'un nanocristal dont l'épaisseur de la co-

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

quille CdS est supérieure à 5 nm, ces deux expériences ont montré qu'on peut surmonter cet obstacle en déposant une coquille avec des couches ayant un gradient de concentration [11] ou un alliage qui rendra moins abrupt le potentiel de confinement (différence entre la bande interdite du coeur et celle de la coquille).

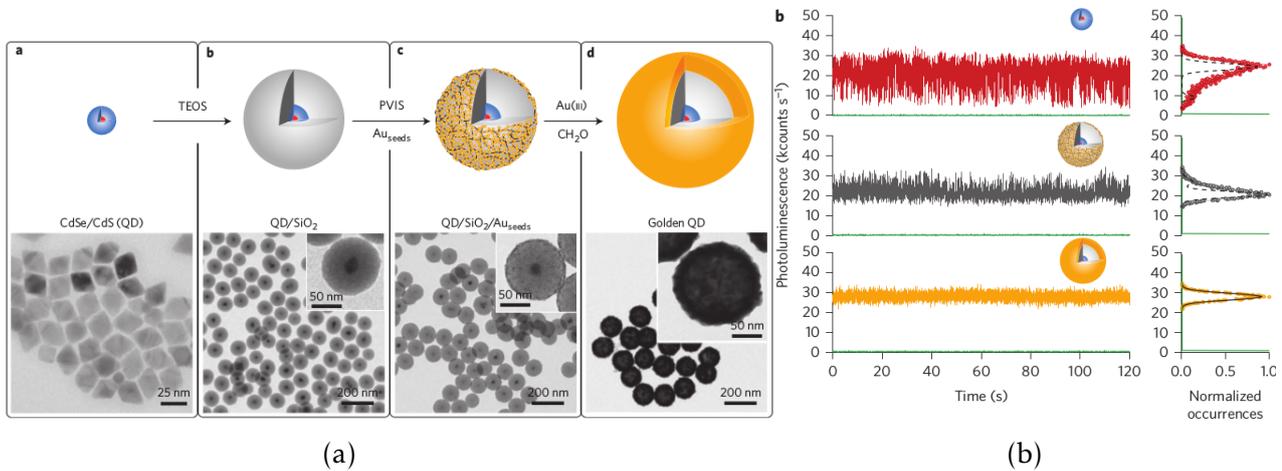


FIGURE 2.29 – Élimination du scintillement d'un nanocristal CdSe/CdS/SiO<sub>2</sub>/Au. (a) : Synthèse d'un nanocristal CdSe/CdS/SiO<sub>2</sub>/Au, (b) : Comparaison du clignotement à chaque étape de la synthèse [73]

En 2015, B. Ji et al.[73] ont montré qu'en recouvrant des nanocristaux de CdSe/CdS d'une couche de SiO<sub>2</sub>, puis de graines d'Or (Au) et enfin d'Or (figure 2.29(a)), ils ne clignotent pratiquement plus (voir figure 2.29(b)). La probabilité qu'un électron puisse par effet tunnel passer du coeur à l'extérieur de la structure ou que le coeur puisse être ionisé par son environnement est pratiquement nulle. L'électron est bien confiné à l'intérieur de la structure même si son couplage avec les plasmons de surface de l'or est bien visible sur les courbes de déclin [73].

### 2.10.4 Caractérisation du temps de vie des nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML)

Le temps de vie d'un nanocristal est la durée que la paire électron-trou fait dans son état excité avant qu'il se déexcite.

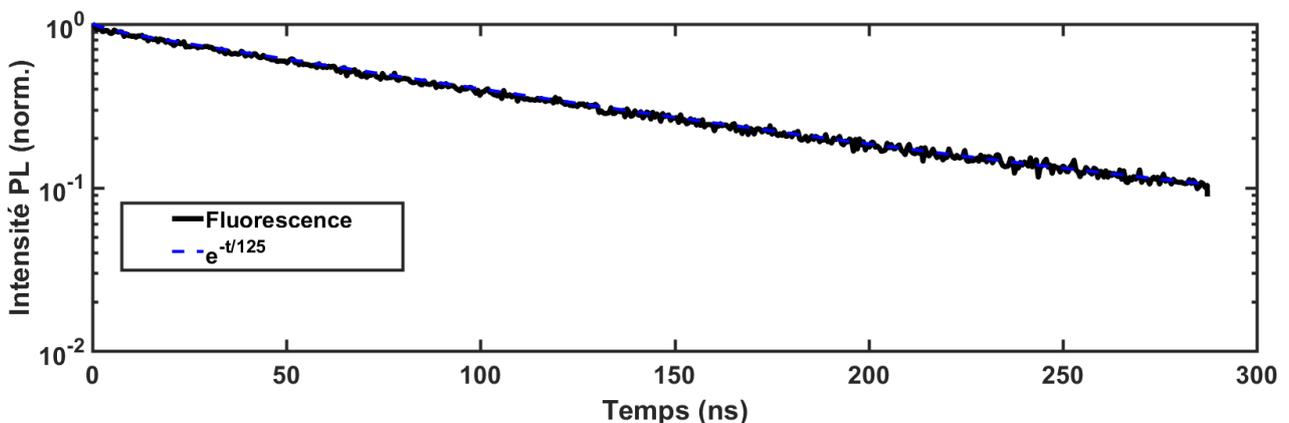


FIGURE 2.30 – Courbe de décroissance d'un nanocristal CdTeSe/ZnSe (2ML) individuel.  $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$

La figure 2.30 montre un déclin mono-exponentiel sur plus de 200 ns d'un nanocristal excité sous

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

impulsion laser à une fréquence de 2,5 MHz (400 ns) à la puissance 0,358  $\mu\text{W}$ . Ceci montre que les canaux de recombinaison non radiative sont très faibles. On remarque surtout un temps de vie extraordinairement long de 125 ns qui peut être attribué à une bande interdite de type II (chapitre 1) et d'une bonne passivation de la surface du nanocristal. En effet le décalage du spectre d'émission de la figure 2.16(b) en fonction de l'épaisseur de la coquille de ZnSe s'explique par une augmentation de la taille des nanocristaux et surtout par un gap de type II en accord avec l'absorption et l'émission dans le proche infrarouge.

*Dans les bandes interdites de type II, les charges de la paire électron-trou sont confinées séparément dans le coeur et la coquille. Cette séparation spatiale du confinement de l'électron et du trou fait qu'ils restent longtemps avant de se recombiner contrairement dans les nanocristaux de type I. Par ailleurs la passivation de la surface du coeur par la coquille élimine les pièges de charges donc les canaux non radiatifs.*

Les figures 2.27, 2.28 et 2.30 montrent que deux monocouches de ZnSe sont suffisantes pour protéger le coeur de son environnement. Le fait que la paire électron-trou ait un temps de vie aussi long montre que les canaux de recombinaison non radiative sont rares. C'est là un critère de pureté des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe. On comprend alors la remarquable stabilité de l'émission du nanocristal dans les états brillants.

En faisant une statistique sur les temps de vie d'une douzaine de nanocristaux différents mesurés individuellement (Tableau n°4), on remarque que la moyenne est de  $110 \pm 15$  ns.

$\mathcal{P}_{exc}$ ( $\mu\text{W}$ )	Forme du déclin	$\tau_X$ (ns)	$\tau_{XX}$ (ns)
0,072	Mono-expo.	124	
0,185	Mono-expo.	120	
0,259	Mono-expo.	112	
0,358	Mono-expo.	125	
0,628	Mono-expo.	111	
0,960	Mono-expo.	123	
1,102	Comp. rapide + Mono-expo.	93	1.24 ns
1,250	Comp. rapide + Mono-expo.	95	2.05 ns
2,640	Comp. rapide + Mono-expo.	109	2.50 ns

*Comp. : Composante,  
expo. : exponentiel,  
 $\mathcal{P}_{exc}$  : puissance d'excitation  
du laser utilisée*

**Tableau n°4 :** Temps de vie de l'exciton et forme du déclin en fonction de la puissance excitatrice.

Dans la littérature, Liang Li et al.[74] ont rapporté la synthèse de nanocristaux de  $\text{CuInS}_2$  émettant dans le rouge à 620 et 780 nm et ayant une courbe de déclin bi-exponentielle avec un temps de vie de 6,5 et 190 ns respectivement. C. Xia et al.[28] ont rapporté la synthèse d'une hétérostructure  $\text{CuInX}_2$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) /ZnS coeur/pilier émettant à 780 nm avec un déclin multiexponentiel en trois parties dont la partie rapide  $\tau_1 = 7,5$  ns, la partie moyenne  $\tau_2 = 107$  ns, et la partie lente  $\tau_3 = 410$  ns. Ces trois parties peuvent être expliquées par la faiblesse du recouvrement spatial des fonctions d'onde de l'électron et du trou séparément confinés dans le coeur et la coquille.

Le tableau n°4 montre l'apparition d'une composante rapide du déclin à partir d'une certaine valeur de la puissance d'excitation. La valeur de ladite puissance d'excitation peut être considérée comme la limite au dessus de laquelle le taux de pompage est fort pour ces nanocristaux. On excite alors un biexciton (voir davantage).

Soit  $|2\rangle$  l'état (assimilé à son niveau) du biexciton ( $2X^0$ ),  $|1\rangle$  celui de l'exciton ( $X^0$ ) et  $|0\rangle$  l'état vide

vers lequel la paire électron-trou se désexcite (Cf. figure 2.31).

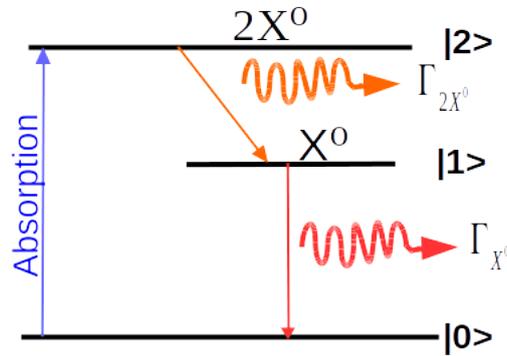


FIGURE 2.31 – *Dynamique de désexcitation d'un biexciton*

Lorsque le taux de pompage est fort, la paire électron-trou atteint le niveau  $|2\rangle$  d'où elle se désexcite radiativement ou non radiativement<sup>24</sup> vers le niveau  $|1\rangle$ . La paire se désexcite ensuite vers l'état vide  $|0\rangle$ . En datant l'arrivée de chaque photon par rapport à l'impulsion laser, on remarque que la première transition constitue la composante rapide ( $\tau_{XX}$ ) des courbes de déclin représentant une dynamique biexcitonique. À l'inverse, si la courbe de déclin est biexponentielle, on peut considérer qu'elle décrit une dynamique biexcitonique.

Des mesures spectrales sur ces dynamiques ont montré que la transition du biexciton se fait à une énergie plus grande (longueur d'onde plus petite) que celle de l'exciton [80].

### 2.10.5 Émission de photons uniques

Compte tenu du fait que les nanocristaux CdTeSe/ZnSe présentent une courbe de déclin monoexponentielle sur une longue durée, il est alors important de vérifier que l'émission est à photon unique.

*On appelle source de photons uniques un dispositif qui émet pour chaque impulsion d'excitation un photon au maximum.*

Ceci veut dire que la probabilité d'émettre, par la même impulsion excitatrice, un deuxième photon après avoir émis un premier est strictement nulle pour ce type de source. Pour démontrer qu'une source est émettrice de photon unique, il faut montrer qu'à chaque impulsion excitatrice, il y a qu'au plus un photon émis.

#### Analyse théorique de la fonction $g^{(2)}(\tau)$

Pour montrer qu'une source est à photon unique, il faut mesurer la fonction d'autocorrélation d'ordre 2 ( $g^{(2)}(\tau)$ ). Cette fonction d'autocorrélation du champ électromagnétique émis traduit la probabilité normalisée de détecter un photon à l'instant  $t+\tau$  si on a détecté un photon à l'instant  $t$ .

Pour une source classique, la fonction d'autocorrélation d'intensité lumineuse est définie comme suit :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (2.5)$$

24. Partie omise sur la figure 2.31 pour plus de clarté

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

En utilisant sa propriété de symétrie  $g^{(2)}(-\tau) = g^{(2)}(\tau)$ , l'inégalité de Cauchy-Schwartz

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle^2 < \langle (I(t))^2 \rangle \langle (I(t+\tau))^2 \rangle \quad (2.6)$$

et dans le cas stationnaire  $\langle (I(t))^2 \rangle = \langle (I(t+\tau))^2 \rangle$ , on montre que

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle \leq \langle (I(t))^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0). \quad (2.7)$$

Et comme

$$\langle I(t) \rangle^2 \leq \langle (I(t))^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad 1 \leq g^{(2)}(0), \quad (2.8)$$

on montre finalement que  $g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0)$  et  $1 \leq g^{(2)}(0)$ .

La fonction d'autocorrélation d'une source classique est supérieure à 1 à  $\tau=0$ . Donc il y a toujours une probabilité d'émettre plus d'un photon i.e qu'on émet un paquet<sup>25</sup> (bunching en anglais) de photons. Donc le cas  $g^{(2)}(0) < 1$  est purement quantique.

Pour rendre compte du cas quantique, on utilise le point de vue quantique de Heisenberg en remplaçant l'intensité par un champ électromagnétique  $E(t)$  somme des opérateurs annihilation  $E^-(t)$  et création  $E^+(t)$ . Si on considère deux instants  $t_i$  et  $t_j$  avec  $\tau = t_j - t_i \geq 0$ , la fonction d'autocorrélation s'écrit :

$$g^{(2)}(t_i, t_j) = \frac{\langle E^-(t_i)E^-(t_j)E^+(t_j)E^+(t_i) \rangle}{\langle E^-(t_i)E^+(t_i) \rangle \langle E^-(t_j)E^+(t_j) \rangle} \quad [49] \quad (2.9)$$

La non commutativité de  $E^-(t_i)$  et  $E^-(t_j)$  est la grande différence entre le cas classique et quantique. L'inégalité de Cauchy-Schwartz n'est guère applicable dans ce cas et  $g^{(2)}(t_i, t_j)$  peut être nulle. Si on considère un émetteur individuel de temps de vie  $\tau = \Gamma^{-1}$ , couplé à un mode unique du champ et excité de manière continue avec un taux de pompage  $r$ , la fonction d'autocorrélation est de la forme [75–76] :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-(r+\Gamma)\tau} \quad (2.10)$$

À  $\tau = 0 \Rightarrow g^{(2)}(0) = 0$  on a donc anticorrélation ou dégroupement entre le photon qui arrive à  $t_i$  et celui qui arrive à  $t_j$ .

On peut par ailleurs considérer la fonction  $g^{(2)}(0)$  comme proportionnelle au rapport entre la probabilité de détecter plus de deux photons  $P_{2+} = P(n \geq 2)$  et celle de détecter un photon  $P_1 = P(n = 1)$  par impulsion laser sous excitation impulsionnelle.

$$g^{(2)}(0) = \frac{2P_{2+}}{P_1^2} \quad (2.11)$$

Si le photon émis est unique, alors  $P_{2+} = 0$  et  $g^{(2)}(0) = 0$ . La probabilité de détecter un deuxième photon après la détection d'un premier photon est nulle pour toute durée inférieure à la période du pulse laser.

D'autre part, si on considère un mode unique du champ électromagnétique, avec  $\hat{n} = a^+a$  l'opérateur nombre de photon dans l'état Hatree-Fock  $|1\rangle$  contenant un photon ( $\hat{n}|1\rangle = |1\rangle$ ),  $g^{(2)}(0)$  s'écrit sous la forme :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle a^+a^+aa \rangle}{\langle a^+a \rangle^2} \quad [77] \quad (2.12)$$

En utilisant la non commutativité de  $a^+$  et  $a$  pour les bosons, on aura

$$[a, a^+] = aa^+ - a^+a = 1 \quad \text{et} \quad \langle a^+a^+aa \rangle = \langle a^+(aa^+ - 1)a \rangle = \langle \hat{n}(\hat{n} - 1) \rangle.$$

Finalement  $g^{(2)}(0) = 0$  pour l'état  $|1\rangle$ ; ce qui caractérise un faisceau lumineux de photons uniques.

On parle alors de dégroupement ou *antibunching* en anglais.

25. un groupe de photons

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

### Mesure expérimentale de la fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(\tau)$

Comme toutes les mesures sont faites avec une résolution de 512 ps et que le nombre de canaux d'enregistrement est de 4096, la *carte d'acquisition* ne peut compter que les photons arrivant avec un écart inférieur ou égal à  $(0,512 \times 4096) \approx 2,097 \mu\text{s}$  par rapport à l'impulsion de l'excitation. Pour tout photon qui arrive sur les photodiodes avec un temps de retard supérieur à  $2,097 \mu\text{s}$

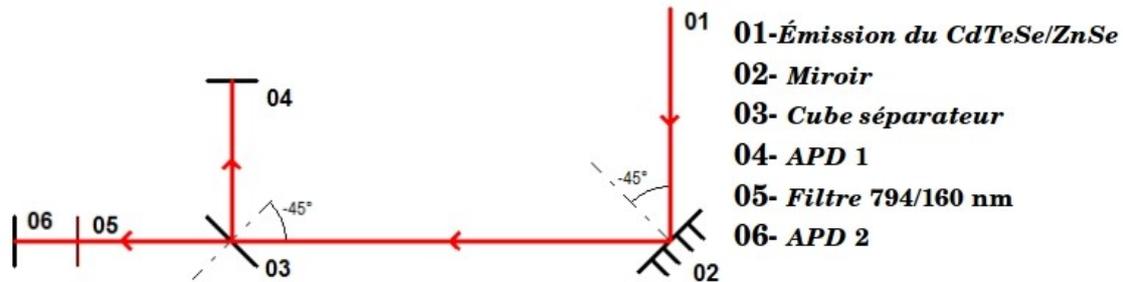


FIGURE 2.32 – Montage des photodiodes à avalanche en mode Hanbury Brown et Twiss.

par rapport à l'impulsion qui l'a immédiatement précédé, la carte sera incapable de le compter. La résolution temporelle des photodiodes est de 400 ps. Ce temps varie selon la spécificité de la photodiode. La photodiode ne peut dire si un photon est unique et ne détecte d'autres photons pendant, ici 50 ns, juste après une détection.

Ce temps est appelé *temps mort* des photodiodes à avalanche. Pour s'affranchir de cette difficulté, les physiciens adaptèrent l'interféromètre que Hanbury Brown et Twiss [78] utilisèrent pour calculer le diamètre angulaire d'étoiles émettant dans les fréquences radio ("radio stars") en séparant leur émission par une *lame séparatrice 50/50* qui envoie le faisceau vers chacune des deux photodiodes. Si on considère qu'il y a deux photons qui arrivent en même temps, la lame séparatrice permet de comptabiliser un photon dans chacune des photodiodes (Cf. figure 2.32).

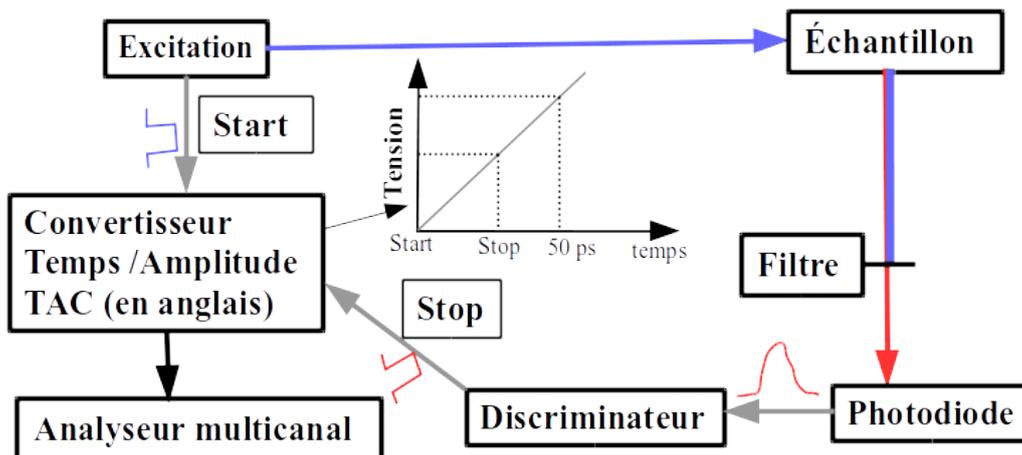


FIGURE 2.33 – Corrélation temporelle entre excitation et détection

L'arrivée d'un photon sur les photodiodes à avalanches est signalée à la carte d'acquisition PicoHarp 300 sous forme d'impulsion électronique via le routeur. Deux impulsions électroniques venant des photodiodes en même temps ne peuvent pas être détectées par le routeur et la carte

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

d'acquisition car ils présentent respectivement un temps mort de 90 et 75 ns. On résout ce problème en reliant la seconde photodiode au routeur par un câble coaxial de 80 m qui introduit un retard de 400 ns sur l'impulsion reçue par le routeur donc par la carte. Donc le montage en mode Hanbury-Brown et Twiss plus le câble de retardement permettent à la fois de résoudre le problème du temps mort des photodiodes, de la carte d'acquisition et du routeur (Cf figure 2.32&2.21).

La fonction d'autocorrélation d'ordre 2  $g^{(2)}(\tau)$  est mesurée en utilisant deux photodiodes à avalanches qui comptent les photons détectés et les envoient à la carte d'acquisition PicoHarp 300 sous forme d'impulsion électronique qui à son tour date leur arrivée et nous permet de comparer le temps de réception de chaque photon par rapport à l'impulsion laser qui l'a engendrée. En effet, la carte d'acquisition est reliée au laser (excitation) via un câble de synchronisation (figure 2.21 18) par lequel passe une impulsion électrique émise par le laser en même temps que l'impulsion lumineuse. À chaque impulsion lumineuse du laser est émise une impulsion électrique (Start) qui déclenche dans la carte d'acquisition un chronomètre.

Lorsque l'excitation d'un nanocristal par une impulsion laser engendre un photon détecté par une des photodiodes, ce dernier envoie une impulsion électrique au *discriminateur* (Cf. figure 2.33) qui soustrait son amplitude par rapport à celle du bruit électronique avant de l'envoyer (si amplitude supérieure à un seuil) ou pas (sinon) à la carte. Cette impulsion électrique (Stop) venant du détecteur (photodiode) arrête le chronomètre déclenché auparavant par l'impulsion électrique de synchronisation venant du laser.

Il arrive qu'un photon incident crée dans la photodiode qui l'a détecté un autre photon qui prend le chemin inverse et vient se faire détecter par l'autre photodiode. Ce photon sera émis à une longueur d'onde plus grande que le premier. Ce phénomène appelé *diaphonie optique* (*cross-talk* en anglais) s'identifie sur la courbe d'autocorrélation ( $g^{(2)}(\tau)$ ) par la formation de deux petits pics proches et symétriques autour du délai nul ( $\tau = 0$ ). On surmonte cette difficulté en ajoutant un filtre passe bas ou passe bande (ici de 796/160 nm) devant l'un des deux photodiodes à avalanche.

La figure 2.34 montre plusieurs pics d'intensité normalisée  $\sim 1$  et des petits pic à  $\tau = 0$ . Tous les grands pics sont espacés de 400 ns et leur largeur à mi-hauteur correspond au temps de vie du niveau émetteur du nanocristal CdTeSe/ZnSe. L'absence de grand pic au délai nul  $\tau = 0$  montre qu'il n'y a jamais eu deux photons émis par une seule impulsion laser. En d'autres termes lors qu'il y a création d'un multiexciton, l'effet Auger est suffisant pour enrayer toute cascade radiative.

Le premier pic correspond aux photons issus de deux impulsions excitatrices successives (séparées de la période  $T = 400$  ns), le second pic représente les photons détectés, excités par des impulsions séparées de deux fois la période du laser ( $2 \times T$ ) et ainsi de suite jusqu'au  $n^{eme}$  pic.

On remarque néanmoins que la fonction  $g^{(2)}(0)$  est faible mais pas nulle à  $\tau = 0$  et un petit pic est centré en 0. Ce petit pic est dû à la somme de la contribution du biexciton et du bruit provenant de la photoluminescence parasite du substrat qui est corrélé au laser.

Le temps de vie du biexciton étant court, le délai entre l'excitation par l'impulsion laser et sa détection est très court. Ceci fait que les biexcitons se trouvent comptés sur le pic de dégroupement.

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

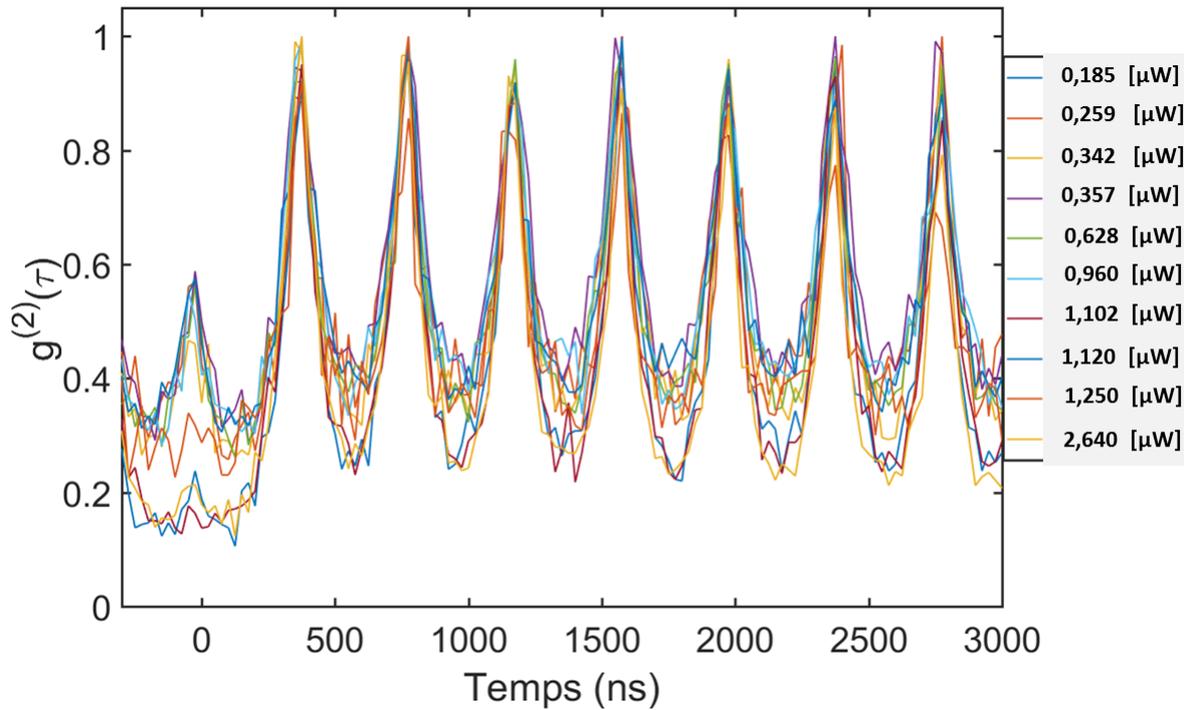


FIGURE 2.34 – Fonction d'autocorrélation d'ordre 2  $g^{(2)}(\tau)$  des nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML)

Le fait que le pic d'antibunching ne croît pas avec l'augmentation de la puissance d'excitation suggère que la contribution du biexciton n'est pas déterminante.

$\mathcal{P}_{exc}$ ( $\mu\text{W}$ )	Pic antibunching $g^{(2)}(0)$
0,185	16 %
0,259	35 %
0,342	28 %
0,357	43 %
0,628	32 %
0,960	07 %
1,102	39 %
1,250	21 %
2,640	10 %

Tableau n°5 : Pourcentage du pic de dégroupement ( $\frac{g^{(2)}(0)}{g^{(2)}(0)+g^{(2)}(T)}$ ) et puissance excitatrice

On peut voir sur la figure 2.34 que les nanocristaux sont émetteurs de photons uniques sur une large gamme de puissance d'excitation. Le Tableau n°5 montre qu'il n'y a pas une relation de proportionnalité entre l'intensité du pic à  $\tau = 0$  et la puissance d'excitation du laser. Les nanocristaux CdTeSe/ZnSe(2ML) sont donc des sources émettant dans le proche infrarouge (860 nm) un photon unique et restant la plupart du temps dans leur état brillant.

## 2.11 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la synthèse de nanocristaux de Cd-TeSe/ZnSe et avons montré que la température de croissance à laquelle le tellure et sélénure réagissent environ à la même vitesse est de 260 °C. Cette température de croissance montre une large gamme spectrale d'absorption jusque dans le proche infrarouge. En fixant la température, maintenant la taille constante et en changeant le taux de tellure et de sélénure, on a montré que le maximum de l'intensité de l'émission des coeurs CdTeSe correspond au taux  $x = 0,5$  et à la longueur d'onde 760 nm. Ceci est confirmé par les spectres Raman et de diffraction des rayons-X. Une fois les coeurs CdTeSe synthétisés à partir de ces deux paramètres (Température à 260°C et taux  $x = 0,5$ ), on constate que, pour une épaisseur nominale de 2 monocouches de ZnSe, le spectre d'absorption des nanocristaux coeur/coquille se déplace dans le proche infrarouge de même que celui d'émission qui passe de 760 à 860 nm.

Du point de vue individuel, le scintillement montre que les nanocristaux sont à  $\sim 80\%$  du temps dans un état brillant avec une émission très stable  $\sim 50$  *kcps/s* et dans  $\sim 20\%$  restant dans un état gris. Ce comportement est bien confirmé par les courbes de déclin qui montrent un temps de vie exceptionnellement long preuve de la pureté de la synthèse et des matériaux utilisés. On a montré aussi que le caractère monoexponentiel du déclin et le temps de vie long de la paire électron-trou ne sont pas, jusqu'à une certaine limite, corrélés à la puissance d'excitation. De même on peut considérer que l'effet Auger dans ces nanocristaux est fort pour enrayer une cascade radiative due à une puissance d'excitation qui, dans les nanocristaux binaires aurait généré une émission multiexcitonique. Ce long temps de vie de l'exciton pourrait éventuellement permettre de séparer l'électron du trou dans les cellules solaires.

Enfin on a montré que les nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe(2ML) sont des sources de photons uniques émettant dans le proche infrarouge à 860 nm.

## 2.12 Bibliographie

- [01] G. Wang, H. Wei, Y. Luo, H. Wu, D. Li, X. Zhong and Q. Meng, A strategy to boost the cell performance of CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> quantum dot sensitized solar cells over 8% by introducing Mn modified CdSe coating layer, *Journal of Power Sources*, vol. 302, p.266–273, 2016.
- [02] Y. Tang, X. Xu, L. Dong, L. Zhou and B. Li, Aqueous synthesis of panchromatic luminescent CdTeSe alloyed quantum dots. *Optik*, vol. 126, p.5694–5697, 2015.
- [03] P. Yang, S. Wang and N. Murase, Near-infrared emitting CdTe<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>S quantum dots : synthesis and bright luminescence, *Nanoscale Research Letters*, vol. 615, n° 7, p.1–8, 2012.
- [04] T. Xu, F. Zou, Y. Yu and J. Zhi, Synthesis and characterization of CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell with enhanced photovoltaic properties, *Materials Letters*, vol. 96, p.8–11, 2013.
- [05] B. Pukowska, J. Jaglarz, B. Such, T. Wagner, A. Kisiel and A. Mycielski, Optical investigations of the CdTeSe and CdMeTeSe (Me=Mn, Fe) semiconductors, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 335, p.35–42, 2002.
- [06] R. Wang, O. Calvignanello, Ch. I. Ratcliffe, X. Wu, D. M. Leek, Md. B. Zaman, D. Kingston, J. A. Ripmeester, and K. Yu, Homogeneously-Alloyed CdTeSe Single-Sized Nanocrystals with Bandgap Photoluminescence, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 9, p.3402–3408, 2009.
- [07] R. E. Bailey and S. Nie, Alloyed Semiconductor Quantum Dots : Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, n° 9, p.7100–7106, 2003.
- [08] T. Pons, N. Lequeux, B. Mahler, S. Sasnouski, A. Fragola, and B. Dubertret, Synthesis of Near-Infrared-Emitting, Water-Soluble CdTeSe/CdZnS Core/Shell Quantum Dots, *Chemistry of Materials*, vol. 21, n° 8, p.1418–1424, 2009.
- [09] H. Zhou, G. Zhou, J. Zhou, D. Xu, X. Zhang, P. Kong and Z. Yang, Wide emission-tunable CdTeSe/ZnSe/ZnS core-shell quantum dots and their conjugation with E. coli O-157, *Materials Research Bulletin*, vol. 65, p.53–60, 2015.
- [10] Guo-X. Liang, Ling-L. Li, Hong-Y. Liu, Jian-R. Zhang C. Burda and Jun-J. Zhu, Fabrication of near-infrared-emitting CdSeTe/ZnS core/shell quantum dots and their electrogenerated chemiluminescence, *The Royal Society of Chemistry*, vol. 46, p.2974–2976, 2010.
- [11] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros and T. D. Krauss, Non-blinking semiconductor nanocrystals *Nature Letter*, n° 08072, p.1–4, 2009.
- [12] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics*, vol. 32, n° 3, p.510–519, 1961.

## 2.12. Bibliographie

---

- [13] L. Li, T. J. Daou, I. Texier, T. Thi Kim Chi, N. Quang Liem and P. Reiss, Highly Luminescent CuInS<sub>2</sub>/ZnS Core/Shell Nanocrystals : Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging, *Chem. Mater.*, vol. 31, p.2422–2429, 2009.
- [14] E. Pic, T. Pons, L. Bezdetnaya, A. Leroux, F. Guillemin, B. Dubertret, and F. Marchal, Fluorescence Imaging and Whole-Body Biodistribution Mapping in Mice of Near-Infrared-Emitting Quantum Dots after Subcutaneous Injection for Regional Lymph Node, *Molecular Imaging and Biology*, vol.12 p.395–405, 2009.
- [15] L. Trapiella-Alfonso, T. Pons, N. Lequeux, L. Leleu, J. Grimaldi, M. Tasso, E. Oujagir, J. Seguin, F. d'Orlyé, C. Girard, Bich-T. Doan, and A. Varenne, Clickable-Zwitterionic Copolymer Capped-Quantum Dots for in Vivo Fluorescence Tumor Imaging, *Applied Materials Interfaces*, vol. 10, p.17107–17116, 2018.
- [16] E. Cassette, Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI : Contrôle des propriétés optiques de structures cœur/coque, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [17] T. Pons, E. Pic, N. Lequeux, E. Cassette, L. Bezdetnaya, F. Guillemin, F. Marchal, and B. Dubertret, Cadmium-Free CuInS<sub>2</sub> /ZnS Quantum Dots for Sentinel Lymph Node Imaging with Reduced Toxicity, *American Chemical Society*, vol.4, n<sup>o</sup> 5, p.2531–2538, 2010.
- [18] V. Brunetti, H. Chibli, R. Fiammengo, A. Galeone, M. Ada Malvindi, G. Vecchio, R. Cingolani, Jay. L. Nadeau and P. Paolo Pompa, InP/ZnS as a safer alternative to CdSe/ZnS core/shell quantum dots : in vitro and in vivo toxicity assessment, *Nanoscale*, vol.5, p.307–317, 2013.
- [19] H. Chibli, L. Carlini, S. Park, Nada M. Dimitrijevic and Jay L. Nadeau, Cytotoxicity of InP/ZnS quantum dots related to reactive oxygen species generation, *Nanoscale*, vol.3,p.2552–2559, 2011.
- [20] A. Buffard, Synthèse et Étude Mécanistique de Nanocristaux d'InP et Formation d'Hétérostructures, Université Pierre et Marie Curie, p.1–231, 2016.
- [21] L. X. Hung, P. Nam Thang, H. Van Nong, N. Hai Yen, V. Duc Chin, L. Van Vu, N. T. Thuc Hien, W. D. De Marcillac, P. Ngoc Hong, N. Thu Loan, C. Schwob, A. Maître, N. Quang Liem, P. Bénalloul, L. Coolen and P. Thu Nga, Synthesis, structural and optique characterization of CdTeSe/ZnSe and CdTeSe/ZnTe core/shell ternary quantum dots for potential application in solar cells, *Journal of Electronic Materials*, vol. 45, n<sup>o</sup> 8, p.4425–4431, 2016.
- [22] C. B. Murray, C. R. Kagan and M. G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies, *Annual Reviews of Material Science*, vol. 30, p.545–610, 2000.
- [23] F. Chandezon et P. Reiss, Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents. *N M*, vol. 2, n<sup>o</sup> 030, p.1–15, 2004.

## 2.12. Bibliographie

- [24] V. K. Lamer and R. H. Dinegar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *Journal of The American Chemical Society*, vol. 72, n° 11, p.4847–4857, 1950.
- [25] B. T. Spann and X. Xu, Quantifying electron-phonon coupling in CdTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> nanocrystals via coherent phonon manipulation, *Applied Physics Letters*, vol. 105, n° 083111, p.1–4, 2014.
- [26] E. S. F. Neto, N. O. Dantas, S. W. da Silva, P. C. Morais and M. A. Pereira da Silva, Confirming the lattice contraction in CdSe nanocrystals grown in a glass matrix by Raman scattering, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, p.1302–1305, 2010.
- [27] S. K. Gupta et A. K. Arora, Size dependent acoustic phonon dynamics of CdTe<sub>0.68</sub>Se<sub>0.32</sub> nanoparticles in borosilicate glass, *Journal of Applied Physics*, vol. 103, n° 124307, p.1–6, 2008.
- [28] C. Xia, N. Winckelmans, P. Tim Prins, S. Bals, H. C. Gerritsen, and C. de Mello Donegá, Near-Infrared-Emitting CuInS<sub>2</sub>/ZnS Dot-in-Rod Colloidal Heteronanorods by Seeded Growth, *Journal of American Chemical Society*, vol. 140, p.5755–5763, 2018.
- [29] Z. Wan, W. Luan, Shan-tung Tu, Continuous synthesis of CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> nanocrystals : Chemical composition gradient and single-step capping, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 356, p.78–85, 2011.
- [30] X. Chen, L. Li, Y. Lai, J. Yan, Y. Tang and X. Wang, Microwave-assisted Synthesis of glutathione-capped CdTe/CdSe near-infrared quantum dots for cell imaging, *International Journal of Molecular Sciences*, vol.16, p.11500–11508, 2015.
- [31] O. Adegoke, T. Nyokong and P. Forbes, Optical properties of water-soluble L-cysteine-capped alloyed CdSeS quantum dot passivated with ZnSeTe and ZnSeTe/ZnS shells, *Optical Materials* 46, vol.46, p.548–554, 2015.
- [32] L. Tatikondewar and A. Kshirsagar, Theoretical investigation of energy gap bowing in CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> alloy quantum dots, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.19, p.14495–14502, 2017.
- [33] Su-H. Wei, S. B. Zhang and Alex Zunger, First-principles calculation of band offsets, optical bowings, and defects in CdS, CdSe, CdTe, and their alloys, *Journal of Applied Physics*, vol.87, n° 3, p.1304–1311, 2000.
- [34] N. Tit, Ihab M. Obaidat and H. Alawadhi, Origins of bandgap bowing in compound-semiconductor common-cation ternary alloys, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol.21, n° 075802, p.1–6, 2009.
- [35] L.A. Thi, N.D. Cong, N.T. Dang, N.X. Nghia and V.X. Quang, Optical and Phonon Characterization of Ternary CdSe<sub>x</sub>S<sub>1-x</sub>, *Journal of Electronic Materials*, vol.45,n° 5, p.2621–2622, 2016.
- [36] X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll and M. Han, Alloyed Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S Nanocrystals with Highly Narrow Luminescence Spectral Width, *Journal of American Chemical Society*, vol.125, p.13559–13563, 2003.

## 2.12. Bibliographie

---

- [37] X. Song, M. Wang, J. Deng, Z. Yang, C. Ran, X. Zhang and X. Yao, One-Step Preparation and Assembly of Aqueous Colloidal  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  Nanocrystals within Mesoporous  $\text{TiO}_2$  Films for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells, *Applied Materials Interfaces*, vol.5, p.5139–5148, 2013.
- [38] B. Wang and N. V. Skorodumova, Structure and optical properties of  $(\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x})_{42}$  nanoclusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol.16, p.13956–13963, 2014.
- [39] P. Maity, T. Debnath and H. N. Ghosh, Slow Electron Cooling Dynamics Mediated by Electron–Hole Decoupling in Highly Luminescent  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  Alloy Quantum Dots, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.119, p.10785–10792, 2015.
- [40] G. W. Walker, V. C. Sundar, C. M. Rudzinski, A. W. Wun, M. G. Bawendi and D. G. Nocera, Quantum-dot optical temperature probes, *Applied Physics Letters*, vol.83, n° 17, p.3555–3557, 2003.
- [41] Y. P. Varshni, Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors, *Physica*, vol.34, p.149–154, 1967.
- [42] R. Soltani, A. A. Katbab, K. Schaumberger, N. Gasparini, C. J. Brabec, S. Rechberger, E. Spiecker, A. G. Alabau, A. Ruland, A. Saha, D. M. Guldi, V. Sgobba and T. Ameri, Light harvesting enhancement upon incorporating alloy structured  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  quantum dots in DPP :PC 61 BM bulk heterojunction solar cells , *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 5, p.654–662, 2017.
- [43] W. Lukosz and R. E. Kunz, Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. II. Radiation patterns of perpendicular oriented dipoles, *Journal of Optical Society of America*, Vol. 67, n° 12, p.1615–1619, 1977.
- [44] R. Garcin et Q. Grando, Photodiodes et photodiodes avalanche, Université de la Méditerranée, Maîtrise de Physique et Applications, 2000.
- [45] L. Jacobowicz, F. Roch, J.P. Poizat et P. Grangier, Étude des sources de bruits dans un système de détection optique, Cours SupOptique et Institut d’optique.
- [46] H. Brahimi, Etude en bruit de systèmes optiques hyperfréquences Modélisation, caractérisation et application à la métrologie en bruit de phase et à la génération de fréquence , Université de Toulouse, 2010.
- [47] F. Feng, Coupling between optical Tamm states and fluorescent nanocrystals ; determination of the dipole nature of single colloidal nanoplatelets, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [48] F. Anaïs Kauffer, Synthèse, stabilité et toxicité de quantum dots à cœur CdSe , Université de Lorraine, Nancy, 2014.
- [49] I. Mallek-Zouari, Propriétés quantiques de la fluorescence de nanocristaux CdSe/CdS déposés sur des nanostructures métalliques , Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2011.

## 2.12. Bibliographie

---

- [50] *T. Inoshita and H. Sakaki*, Electron-phonon interaction and the so-called phonon bottleneck effect in semiconductor quantum dots, *Physica B* vol. 227 p.373–377, 1996.
- [51] *Jacobine J. H. A. van Hest, Gerhard A. Blab, Hans C. Gerritsen, Celso de Mello Donega and Andries Meijerink*, The Role of a Phonon Bottleneck in Relaxation Processes for Ln-Doped NaYF<sub>4</sub> Nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, p. 3985–3993, 2018.
- [52] *P. Spinicelli*, Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs, *Physica B* vol. 227 p.373–377, 1996.
- [53] *Al. L. Efros and M. Rosen*, Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot, *Physical Review Letters*, Vol. 78, n° 6, p.1110–1113, 1997.
- [54] *L. Coolen*, Couplage de nanocristaux fluorescents à des structures photoniques et plasmoniques, Institut de NanoSciences de Paris (INSP), 2015.
- [55] *A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, T. D. Krauss*, Simultaneous Fluorescence and Raman Scattering from Single Carbon Nanotubes, *Science*, vol. 301, p.1354–1356, 2003.
- [56] *H. Lin, S. R. Tabaei, D. Thomsson, O. Mirzov, Per-O. Larsson, and I. G. Scheblykin*, Fluorescence Blinking, Exciton Dynamics, and Energy Transfer Domains in Single Conjugated Polymer Chains, *Journal of American Chemical Society*, vol. 130, n° 22, p.7042–7051, 2008.
- [57] *S. V. Orlov, A. V. Naumov, Yu. G. Vainer, and Lothar Kador*, Spectrally resolved analysis of fluorescence blinking of single dye molecules in polymers at low temperatures, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, n° 194903, p.1–8, 2012.
- [58] *F. Eloi*, Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à températures ambiante et cryogénique, Université Paris-Saclay, 2016.
- [59] *K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, and M. G. Bawendi*, Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots, *Physical Review B*, vol.63, n° 205316, p.1–5, 2001.
- [60] *S. Rosen, O. Schwartz, and D. Oron*, Transient Fluorescence of the Off State in Blinking CdSe/CdS/ZnS Semiconductor Nanocrystals Is Not Governed by Auger Recombination, *Physical Review Letters*, vol. 104, n° 157404, p. 1–4, 2010.
- [61] *L. X. Hung, P. D. Bassène, P. N. Thang, N. T. Loan, W. Daney de Marcillac, A. R. Dhawan, F. Feng, J. U. Esparza-Villa, N. T. T. Hien, N. Q. Liem, L. Coolen and P. T. Nga*, Near-infrared emitting CdTeSe alloyed quantum dots : Raman scattering, photoluminescence and single-emitter optical properties, *Royal Society of Chemistry*, vol. 7, p. 47966–47974, 2017.
- [62] *S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, B. Mahler, and B. Dubertret*, Mn<sup>2+</sup> as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals, *Physical Review Letters*, vol. 99, n° 265501, p. 1–4, 2007.

## 2.12. Bibliographie

---

- [63] C. D. Heyes, A. Y. Kobitski, V. V. Breus, and G. U. Nienhaus, Effect of the shell on the blinking statistics of core-shell quantum dots : A single-particle fluorescence study, *Physical Review B*, vol. 75, n° 125431, p. 1–8, 2007.
- [64] D. V. Talapin, R. Koeppe, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, and H. Weller, Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality, *Nano Letters*, vol. 3, n° 12, p.1677–1681, 2003.
- [65] Z. Yu, L. Guo, H. Du, T. Krauss, and J. Silcox, Shell Distribution on Colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots, *Nano Letters*, vol. 5, n° 4, p.565–570, 2005.
- [66] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi, Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots, *Physical Review Letters*, vol.85, n° 15, p.1–5, 2000.
- [67] R. Verberk, A. M. van Oijen, and M. Orrit, Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals, *Physical Review B*, vol. 66, n° 233202 p. 1–4, 2002.
- [68] S. Hohng and T. Ha, Near-Complete Suppression of Quantum Dot Blinking in Ambient Conditions, *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, p.1324–1325, 2004.
- [69] O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, Hee-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain and M. G. Bawendi, Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking, *Nature Materials*, vol. 12, p.445–451, 2013.
- [70] J. Vela, H. Htoon, Y. Chen, Young-S. Park, Y. Ghosh, P. M. Goodwin, J. H. Werner, N. P. Wells, J. L. Casson, J. A. Hollingsworth, Effect of shell thickness and composition on blinking suppression and the blinking mechanism in "giant" CdSe/CdS nanocrystal quantum dots, *Journal of Biophotonics*, vol. 3, n° 10-11, p.706–717, 2010.
- [71] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov and J. A. Hollingsworth, "Giant" Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking, *Journal of American Chemical Society*, vol. 130, p.5026–5027, 2008.
- [72] B. Mahler, P. Spinicelli, ST E. Buil, X. Quelin, J-P. Hermier and B. Dubertret, Towards non-blinking colloidal quantum dots, *Nature Materials*, vol. 7, p.659–664, 2008.
- [73] B. Ji, E. Giovanelli, B. Habert, P. Spinicelli, M. Nasilowski, X. Xu, N. Lequeux, J.-P. Hugonin, F. Marquier, J.-J. Greffet and B. Dubertret, Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator, *Nature Nanotechnology*, vol. 10, p.170–175, 2015.
- [74] L. Li, A. Pandey, D. J. Werder, B. P. Khanal, J. M. Pietryga, and V. I. Klimov , Efficient Synthesis of Highly Luminescent Copper Indium Sulfide-Based Core/Shell Nanocrystals with Surprisingly Long-Lived Emission, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, p.1176–1179, 2011.

## 2.12. Bibliographie

---

- [75] *A. Beveratos*, Réalisation expérimental d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : Application à la cryptographie quantique , Institut d'Optique Théorique et Appliquée, p.1–150, 2002.
- [76] *A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, Jean-P. Poizat and P. Grangier*, Single Photon Quantum Cryptography, Physical Review Letters, vol. 89 n° 18 p.1–150, 2002.
- [77] *C. Béalacel*, Emission de nanocristaux semi-conducteurs dans une antenne patch plasmonique, Université Pierre et Marie Curie, p.1–127, 2013.
- [78] *R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss*, Correlation Between Photons In Two Coherent Beams Of Light, Nature, vol.177, n° 4497, p.27–29, 1956.

## Chapitre 3: Réseau de piliers de silicium en perspective d'un capteur de particules chimiques

### 3.1 Introduction

Dans la plupart des systèmes électroniques, on trouve le silicium, un semi-conducteur dont les propriétés ont été largement étudiées et dont les techniques de fabrication sont très perfectionnées. La réflectivité du silicium plan dans le visible est très élevée (typiquement entre 30% et 40% à 625 nm [01]), limitant ainsi son utilisation pour certaines applications en optique.

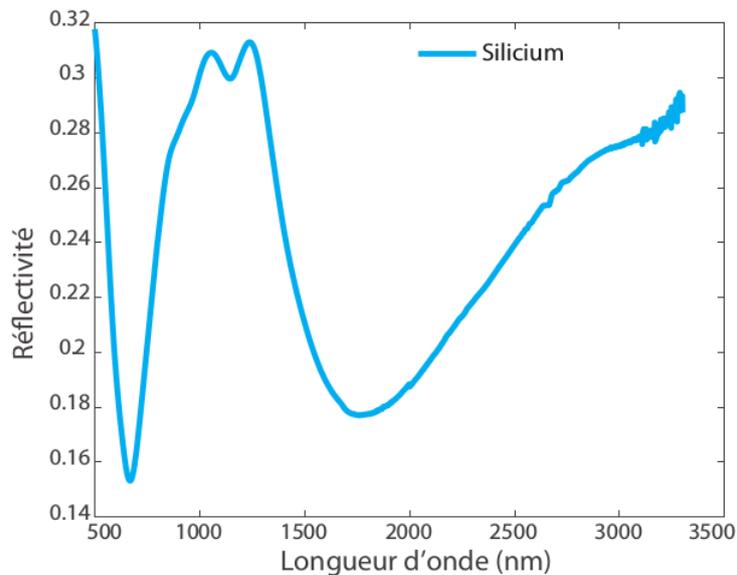


FIGURE 3.1 – Spectre de réflectivité expérimental d'un échantillon de réseau de piliers de silicium éclairé par une source émettant entre 0,5 et 3,5  $\mu\text{m}$  avec un angle d'incidence de  $15^\circ$  [02].

Pour le rendre moins réfléchissant, on peut piéger la lumière incidente en le structurant à l'échelle nano-micrométrique. Cette capacité d'absorption sur une bande spectrale d'environ 200 nm fait de ces structures de potentiels candidats pour des applications comme des couches anti-reflets pour les cellules photovoltaïques [03], des surfaces auto-nettoyantes [04], des photo-détecteurs dans l'infrarouge [05], des séparateurs de globules blancs et rouges [06] et des séparateurs et analyseurs d'ADN [07–08].

Par exemple, on peut créer un réseau de piliers par gravure plasma d'un substrat de silicium en utilisant comme masque une monocouche de billes de silice résistant au gaz gravant. C'est ce qui

### 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

---

a été fait le cadre d'une collaboration entre notre équipe *Nanostructures et Optique* de l'INSP<sup>1</sup> et celle de T. Bourouina (ESIEE<sup>2</sup>–ESYCOM<sup>3</sup>).

Le réseau de piliers en silicium, obtenu en utilisant comme masque une monocouche de billes de 450 nm de diamètre, présente une large bande d'absorption dans le visible autour de 625 nm et dans le moyen infrarouge autour de 1,750  $\mu\text{m}$  comme le montre la figure 3.1. On peut donc utiliser des nanoémetteurs qui émettent dans le rouge comme les nanocristaux coeur/coquille CdSe/CdS ou dans le moyen infrarouge comme les nanoalliages coeur/coquille CdSeTe/ZnSe ou encore PbSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> pour exciter le réseau de piliers en silicium.

*L'objectif de ce travail est d'étudier la faisabilité d'un capteur de particules chimiques basé sur la réponse optique du réseau de piliers en silicium, excité par des nanocristaux mélangés à un polymère à empreinte de nanoparticules (défini dans la suite) incorporé entre les piliers.*

Avant de rentrer dans le détail de ce projet, nous rappellerons les activités antérieures de notre équipe sur cette thématique.

## 3.2 Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

### 3.2.1 Activité sur les opales et concept du capteur

L'activité de l'équipe *Nanostructure et Optique*, en collaboration avec l'équipe de C. Mangeney du laboratoire ITODYS<sup>4</sup>, concerne la caractérisation et la synthèse des opales d'une part, et la conception de capteurs de bisphénol A (BPA) ou de nanocristaux d'autre part.

*Une opale est un cristal photonique à trois dimensions constitué de billes en silice auto-organisées selon une structure cristalline compacte (cubique faces centrées ou hexagonale compacte).*

Les premières caractérisations et synthèses d'opales ont été effectuées lors des thèses de Céline Vion [09], de Amaury Avoine [10] et de Phan Ngoc Hong [11]. Les deux premières thèses ont mis en évidence, en caractérisant les opales par spectroscopie en réflexion et en faisant des simulations, l'existence d'une *bande interdite*. Phan Ngoc Hong [11] a aussi initié, au sein de notre équipe, la synthèse des opales qui jusqu'alors nous étaient fournies dans le cadre de collaborations. Il réussit par ailleurs à introduire un défaut planaire au sein d'une opale créant ainsi une bande passante au sein de la bande interdite et a montré expérimentalement que la largeur de la bande interdite de l'opale diminuait avec le nombre de couches de billes. Ces travaux ont été confirmés par ceux de H. Frederich [12] qui étudia par ailleurs le couplage de la fluorescence des nanocristaux avec les modes plasmoniques d'une opales de billes de silice recouverte d'or.

Des applications utilisant les opales comme capteur de molécules ou de nanoparticules ont été étudiées par N. Griffete et al.[13] et par Céline Bourdillon [14]. Ces applications sont basées sur

---

1. Institut des NanoSciences de Paris

2. École Supérieure d'Ingénieurs en Électrotechnique et Électronique (Paris)

3. Électronique, Systèmes de Communication & Microsystèmes (Paris)

4. Interfaces Traitements Organisation et Dynamique des Systèmes de l'Université Paris Diderot

### 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

l'utilisation de *polymères à empreintes* qui sont des polymères réticulés autour de molécules cibles avec des liaisons qui se rompent facilement. Ces polymères sont des hydrogels qui gonflent en présence de ces molécules cibles spécifiques.

L'idée générale du capteur est basée sur la synthèse d'une opale inverse en polymère à empreintes réalisée à partir d'une opale directe de billes de silice et infiltrée par des molécules ou des nanoparticules cibles qui sont ensuite retirées. Ces cibles laissent leur empreinte dans le polymère. Lorsqu'elles sont à nouveau infiltrées dans le capteur ; elles modifient la périodicité de l'opale inverse donc sa réflectivité.

Le capteur de N. Griffete et al.[13] est conçu en créant une opale inverse dans un hydrogel préalablement mélangé avec le *bisphénol A*, la molécule à détecter (voir figure 3.2). On retire ensuite le *bisphénol A* de l'hydrogel. À la place où se trouvait chaque molécule de *bisphénol A* apparaît une cavité d'air qui est son empreinte. Lorsque le capteur ainsi constitué est exposé à nouveau aux molécules de *bisphénol A*, ces dernières retrouvent leur empreinte et font gonfler l'hydrogel modifiant ainsi la *périodicité* de l'opale inverse.

En spectroscopie de réflexion spéculaire, la longueur d'onde réfléchie ( $\lambda_{bragg}$ ) dépend du diamètre (D) des billes d'air de l'opale inverse, de l'angle d'incidence ( $\theta$ ) de l'excitation et de l'indice effectif ( $n_{eff}$ ) du milieu selon la loi de Bragg (3.1).

$$\lambda_{Bragg} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \times D \times \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad [15] \quad (3.1)$$

La présence de molécules de *bisphénol A* fait gonfler le polymère, ceci induit l'augmentation de D. La longueur d'onde réfléchie se déplace vers le rouge d'autant plus que la quantité de molécules infiltrées est grande. La mesure du spectre de réflectivité à la même incidence avant et après infiltration permet donc de mesurer la quantité de molécules cibles présentes dans le polymère.

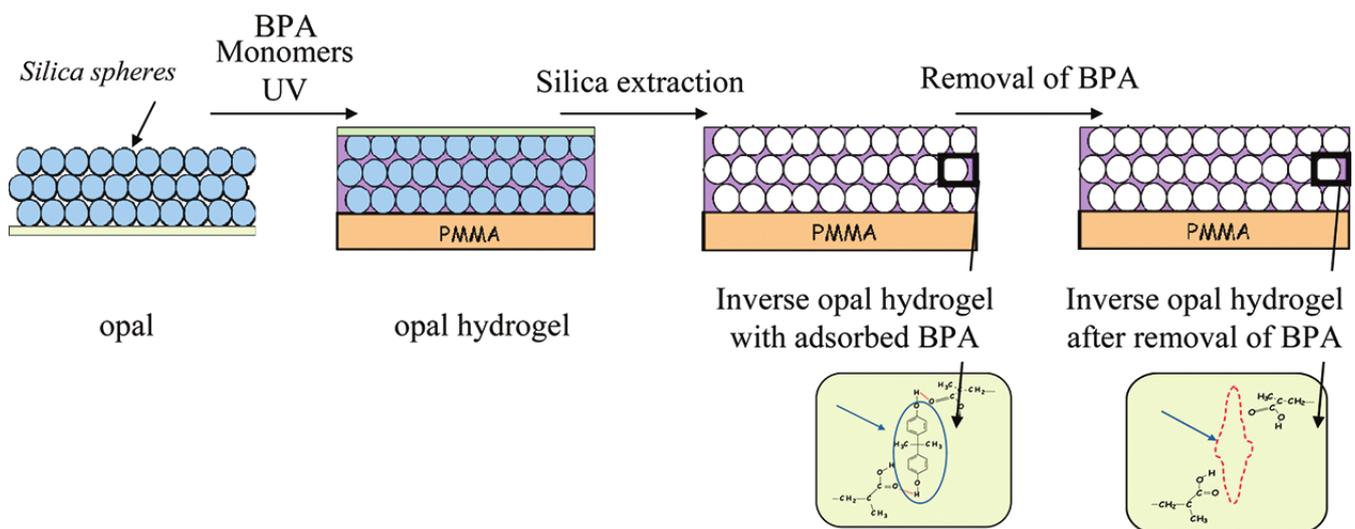


FIGURE 3.2 – Processus de fabrication d'un capteur de bisphénol A [13]

Le principe du capteur de molécules en opale inverse en polymère à empreinte a été adapté par C. Bourdillon [14] aux nanoparticules, plus précisément aux nanocristaux fluorescents coeur/coquille de CdTeSe/ZnS. Elle a montré par une série de mesures de fluorescence que les nanocristaux sont bien imprimés dans polymère. Le processus de fabrication du capteur est similaire à celui utilisé

### 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

par N. Griffete et al.[13] présenté sur la figure 3.2. Avec S. Gam-Derouich [16], elles ont montré par des mesures de réflectivité que le capteur est sensible à de faibles concentrations de nanocristaux ( $8.10^{-11}$  mol/L).

Pour tester la *sélectivité* du capteur en taille et en fonction de surface, S. Gam-Derouich et al.[16] ont préalablement imprimé dans le polymère l'empreinte des nanocristaux cibles de CdTeSe/ZnS fonctionnalisés par une fonction carboxyle. Ces nanocristaux cibles, le polymère imprimé et non imprimé sont nommés sur la figure 3.3 QD<sub>template</sub>, IP et NIP respectivement.

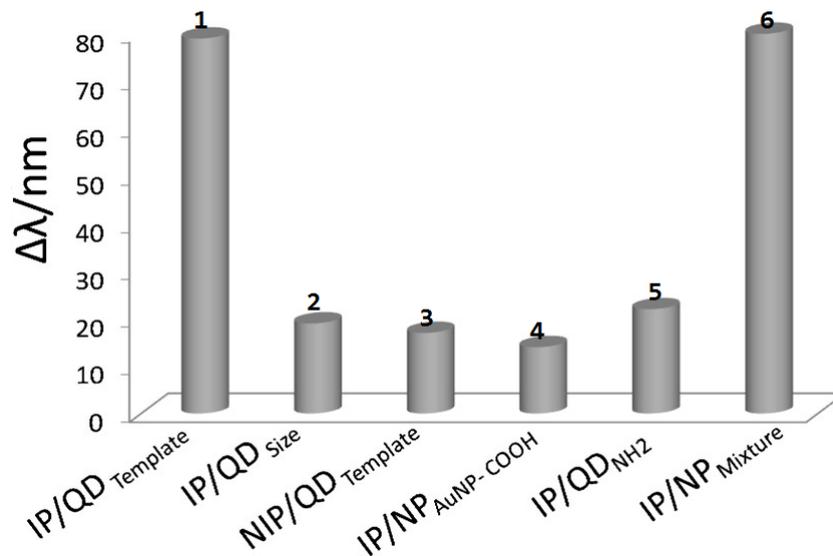


FIGURE 3.3 – Sélectivité du détecteur. IP : polymère imprimé; QD<sub>template</sub> : nanocristaux de CdTeSe/ZnS cibles; NP<sub>AUNP-COOH</sub> : nanoparticules d'Or fonctionnalisées par une fonction carboxyle; QD<sub>NH<sub>2</sub></sub> : nanocristaux de CdTeSe/ZnS fonctionnalisés par une fonction amine; NP<sub>Mixture</sub> : mélange de toutes les particules utilisées. [16]

En déposant 60μl d'une solution de concentration égale à  $8.10^{-8}$  mol/L de ces nanocristaux cibles sur le capteur, la longueur d'onde centrale du pic de réflectivité se décale vers le rouge de plus de 80 nm conformément à la loi de Bragg (3.1) (figure 3.3 1). Dans une deuxième expérience sur le même capteur, au lieu de déposer les nanocristaux cibles, elles déposent la même quantité de :

- nanocristaux CdTeSe/ZnS de taille différente mais de même fonctionnalisation ( $-COOH$ ) que celle des nanocristaux cibles (figure 3.3 2),
- nanoparticules d'or fonctionnalisées par un groupement acide carboxylique( $-COOH$ ) comme les nanocristaux cibles (figure 3.3 4),
- nanocristaux de CdTeSe/ZnS fonctionnalisés par un groupement amine ( $-NH_2$ ) mais de même taille que les nanocristaux cibles (figure 3.3 5),
- nanocristaux cibles sur une opale inverse dont le polymère n'a pas été préalablement imprimé (figure 3.3 3),
- Enfin un mélange des différentes nanoparticules utilisées (nanoparticules d'or, CdTeSe/ZnS cible, fonctionnalisé par un groupement amine ou de taille différente) a été déposé (figure 3.3 6).

Tous ces tests ont montrés que seule la présence des nanocristaux cibles, dont l'empreinte a été préalablement faite, décale la longueur d'onde de plus de 80 nm (figure 3.3). Dans tous les autres cas, le décalage spectral provenant du gonflement du polymère induit par les nanoparticules est inférieur à 20 nm pour la même concentration. Le pic n°6 montre que le capteur ne détecte que la cible désignée, même mélangée avec d'autres nanoparticules.

## 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

### 3.2.2 Activité sur les réseaux de piliers nanostructurés

En parallèle, l'équipe s'est intéressée à l'étude de réseaux de piliers de silicium. Pour obtenir des piliers de silicium par gravure plasma, on place au dessus du substrat de silicium à graver un masque qui résiste au plasma gravant.

Tarik Bourouina et Frederik Marty de l'ESIEE [17] ont utilisé une monocouche de billes de silice obtenue par la méthode de Langmuir-Schaefer dite "inverse" [18–02], décrite par la figure 3.4 et réalisée à l'INSP en collaboration avec M. Goldmann. Pour obtenir le masque, on immerge le substrat de silicium à graver dans un récipient contenant de l'eau (cuve de Langmuir).

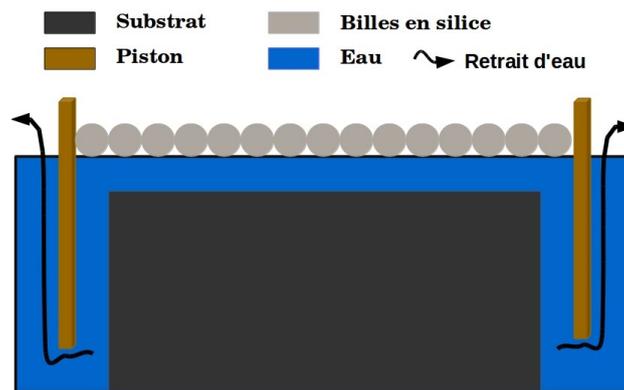


FIGURE 3.4 – Méthode Langmuir-Schaefer inverse

On dépose ensuite à la surface de l'eau des billes en silice qui sont préalablement rendues hydrophobes afin qu'elles puissent se maintenir à la surface. Deux pistons sont alors utilisés pour comprimer la couche de billes jusqu'à une pression dite critique qui permet d'avoir une *monocouche compacte*<sup>5</sup>. On vide ensuite progressivement l'eau de l'enceinte en maintenant la pression des pistons.

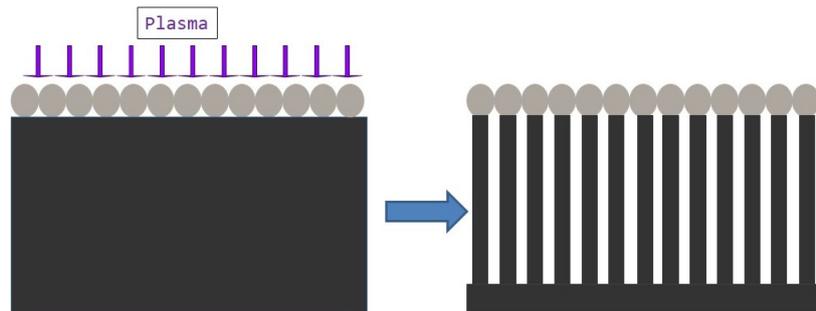


FIGURE 3.5 – Principe de la gravure plasma d'un substrat de silicium masqué par une monocouche de billes en silice. Vue de profil

La monocouche se dépose sur le substrat et devient le masque de ce dernier pour la gravure plasma (figure 3.5). Il existe plusieurs techniques<sup>6</sup> de gravure plasma [19].

5. Les billes se touchent mais ne se recouvrent pas

6. – IBE (Ions Beam Etching) qui fait une gravure par collision entre les ions du faisceau et la couche à graver,  
– RIBE (Reaction Ions Beam Etching) utilise un faisceau d'ions réagissant avec la couche à graver,  
– CAIBE (Chemically Assisted Ions Beam Etching) utilise un faisceau d'ions et un gaz réagissant avec la couche à graver.

### 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

Pour la gravure du réseau de piliers de silicium, A. A. Elsayed et al.[17] ont utilisé comme plasma l'hexafluorure de soufre  $SF_6$  qui réagit seulement avec le silicium, via des radicaux fluorés en présence de dioxygène  $O_2$  et en dégageant du  $SiF_4$  selon l'équation (3.2).

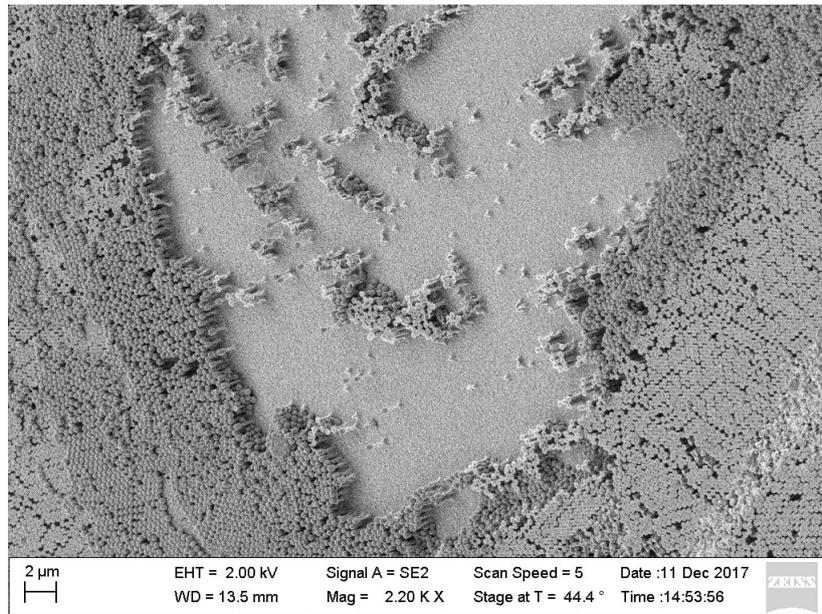


FIGURE 3.6 – Image du réseau de piliers au Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La figure 3.6 montre une image MEB de l'échantillon de réseaux de piliers de silicium sur lequel les mesures expérimentales seront effectuées. Les paramètres des piliers (hauteur et diamètre) et des billes ont été mesurés par G. Binard [02] qui a effectué sa thèse sous la direction d'Agnès Maître. Les simulations sur ces piliers sont donc basées sur des paramètres réels de la structure. C'est également sur ces échantillons de réseaux de piliers de silicium que G. Binard [02] a effectué les mesures de réflectivité (figure 3.1). On peut voir sur l'image MEB que, sur certaines zones, les billes de silice recouvrant les piliers de silicium ont été arrachées.

Par ailleurs G. Binard [02] a fait des simulations du couplage d'un nanocristal à un pilier de silicium avec et sans bille de silice afin de voir le rôle que joue la bille dans le rayonnement en champ lointain du système. Cette simulation a été réalisée à 2 dimensions et est représentée sur la figure 3.7. En excitant les modes de pilier par un dipôle polarisé perpendiculairement à l'axe du pilier et positionné sa base, il a montré que le rayonnement pilier semble être plus efficace pour un pilier avec bille que pour un pilier sans bille. Cela suggère que la bille ( $n_{SiO_2}=1,45$ ) joue le rôle d'une lentille convergente et d'un adaptateur d'indice entre le pilier ( $n_{Si}=3,48$ ) et l'air ( $n_{air}=1$ ). Le travail présenté dans la suite de ce chapitre se situe dans la prolongation de celui initié par G. Binard.

Ce chapitre se décompose en deux parties : des simulations numériques et partie expérimentale qui consiste à infiltrer des nanocristaux dans le réseau de piliers.

La première partie est divisée en deux sections :

### 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

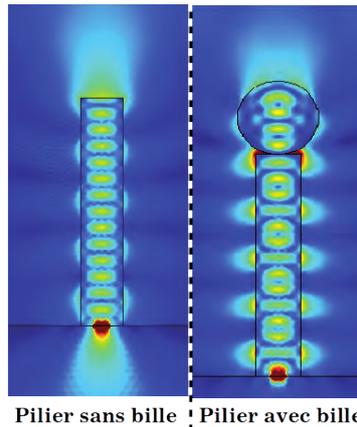


FIGURE 3.7 – Simulation d'un pilier de silicium avec/sans bille excité à la longueur d'onde 625 nm par un dipôle polarisé perpendiculairement à l'axe du pilier et placé à sa base [02]

- La simulation d'un puis de deux pilier(s) dans une cellule à trois dimensions contenant la structure (substrat, piliers et billes) dans l'air. Pour un pilier unique, ses modes sont excités par un dipôle placé au centre du pilier à sa base. Pour deux piliers, les modes sont excités par un dipôle placé à mi-distance entre les deux piliers à leur base.
- La seconde section est une simulation de la structure contenant trois piliers avec le polymère. Elle est répartie en trois sous-sections :
  - variation de la position du dipôle suivant l'axe des piliers dans le polymère d'épaisseur fixée,
  - variation de l'épaisseur du polymère en fixant la position du dipôle à la base entre les piliers,
  - Enfin variation à la fois de la position du dipôle et de l'épaisseur du polymère.Cette dernière partie se rapproche le plus possible de la réalité expérimentale.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous infiltrerons des nanocristaux coeur/coquille de CdSe/CdSe émettant à 624 nm dans le réseau de piliers de silicium (figure 3.6) et nous mesurerons leur temps de vie.

## Simulations numériques

Ces simulations numériques ont pour objectif final de modéliser un capteur de nanoparticules basé sur la modification de l'intensité de fluorescence des nanocristaux incorporés dans le réseau de piliers et détectée au dessus du capteur. Le capteur de particules est composé du réseau de piliers de hauteur ( $1,340 \mu\text{m}$ ) et de diamètre ( $250 \text{ nm}$ ) et d'un polymère à empreinte d'une particule cible mélangé à des nanocristaux. Expérimentalement, parmi les piliers, certains ont conservé leur bille de silice issue du masque de gravure, d'autres non comme le montre la figure 3.32(b). Le polymère étant confiné entre les piliers, seule son épaisseur pourra remarquablement croître, au plus de 50% de sa valeur initiale, d'après les expériences déjà menées.

*Le but des simulations est de prédire l'évolution de la puissance émise par les nanocristaux et détectée au dessus de l'échantillon en fonction du gonflement du polymère.*

Les simulations numériques sont effectuées en FDTD (Finite Difference Time Domain). Cette méthode est utilisée pour résoudre des différences finies dans le domaine temporel. En d'autres termes elle permet de résoudre des équations différentielles dépendantes du temps. Elle fût proposée [20–21] pour résoudre les équations de Maxwell en électromagnétisme dans un milieu isotrope et déterminer la pénétration de l'onde.

### 3.3 Simulation du couplage entre un dipôle et un puis deux piliers

*Avant de commencer les simulations, nous rappellons quelques éléments de la théorie sur les guides d'onde auxquels seront assimilés les piliers de silicium.*

#### 3.3.1 Pilier individuel comme guide d'onde

Un guide d'onde est un système constitué d'un cœur et d'une gaine avec des paramètres permettant de guider les modes du champ électromagnétique. Dans notre cas, on peut considérer chaque pilier comme un guide d'onde dont il est le coeur ( $n_{Si} = 3.48$ ) et l'air environnant, la gaine ( $n_{air} = 1$ ). Comme pour tout guide d'onde, l'onde qui le parcourt voit un indice effectif qui est une moyenne pondérée des indices du coeur et de la gaine. Notons  $\vec{k} = \alpha \vec{e}_\perp + \beta \vec{e}_z$  le vecteur d'onde dans le cœur, l'indice effectif du pilier vu par l'onde est défini par :

$\beta$  : constante de propagation le long de l'axe  $\vec{e}_z$  du pilier.

$n_{eff}$  : indice effectif.

$\vec{k}$  : vecteur d'onde dans le coeur.

$$n_{eff} = \frac{\beta}{k} \quad (3.3)$$

Si  $\vec{k}_0$  est le vecteur d'onde incident, le vecteur d'onde dans le coeur est décrit par la relation  $\vec{k} = n_{Si} \times \vec{k}_0$ . On peut définir l'ouverture numérique (ON), l'angle maximal d'acceptance ( $\Theta_{max}$ ) du guide d'onde et l'angle critique ( $\theta_c$ ) de guidage dans le cœur comme étant respectivement :

$$ON = \sin(\Theta_{max}) = \sqrt{n_{Si}^2 - n_{air}^2} \quad (3.4)$$

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_{air}}{n_{Si}}\right) \quad (3.5)$$

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

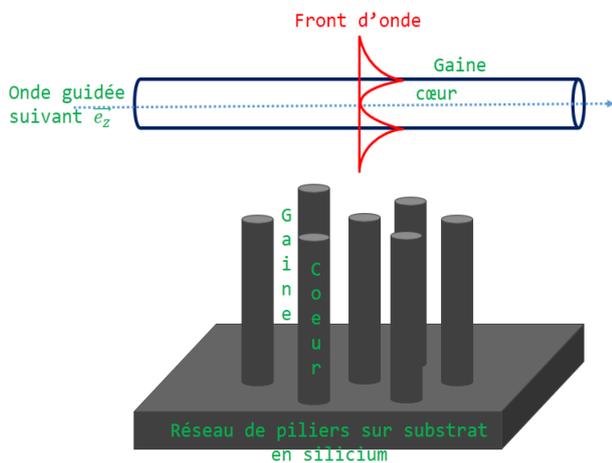
Dans le cas général, pour qu'une onde soit guidée dans le coeur, on doit avoir  $\frac{n_{coeur}}{n_{gaine}} > 1$ , mais cette condition est insuffisante dans certains cas<sup>7</sup>. Un guide d'onde est aussi caractérisé par sa fréquence normalisée  $V$  qui est proportionnelle au rayon du guide  $\rho$ , à son ouverture numérique  $ON$  et inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

$$V = 2\pi \frac{\rho}{\lambda} \cdot \sqrt{n_{Si}^2 - n_{air}^2} \quad [22] \quad (3.6)$$

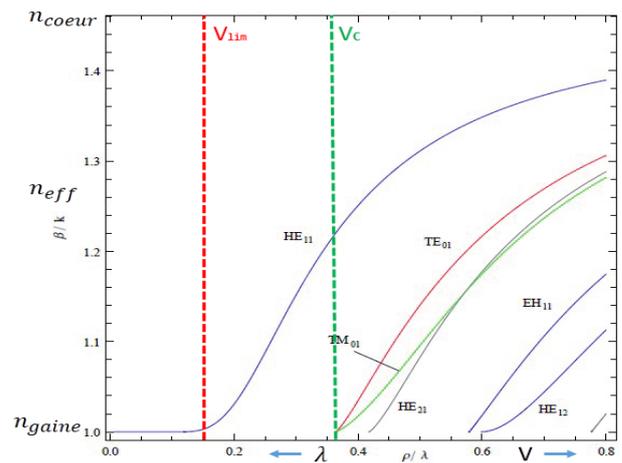
La fréquence normalisée est un paramètre adimensionné qui permet de déterminer les longueurs d'onde à utiliser pour exciter les modes guidés. D'après la définition de l'indice effectif,  $n_{air} < n_{eff} < n_{Si}$ , donc l'onde qui se propage dans la gaine est une onde évanescente. Les modes guidés sont notés  $LP_{\nu,m}$  de manière générale et expriment la répartition spatiale du champ électromagnétique.

Pour  $\nu = 0$ , les modes sont transverses électrique ou magnétique notés respectivement  $TE_{0,m}$  et  $TM_{0,m}$ .

Les modes dits hybrides sont notés  $HE_{\nu+1,m}$  ou  $EH_{\nu-1,m}$ .



(a) Analogie pilier et guide d'onde



(b) Fréquence normalisée et modes guidés [22]

FIGURE 3.8 – Pilier individuel comme guide d'onde et définition des longueurs d'onde limite et critique.

D'après l'expression de la fréquence normalisée, on peut définir deux valeurs remarquables :

- La fréquence normalisée limite  $V_{lim}$  en dessous de laquelle l'onde guidée se propage *exclusivement* dans la gaine (figure 3.8 (b)),
- La fréquence normalisée critique  $V_c$  en dessous de laquelle seul le mode fondamental  $HE_{11}$  se propage. Elle permet de déterminer la bande de fréquence pour laquelle seul le mode fondamental est guidé dans le pilier (figure 3.8 (b)).

L'expression de  $V$  montre qu'elle dépend du rapport rayon sur longueur d'onde ( $\frac{\rho}{\lambda}$ ). Elle est donc identique pour tous les guides dont la composition en cœur et en gaine est identique quelque soit leur hauteur. Les valeurs 0,8 de  $V_{lim}$  et 2,4048 de  $V_c$  sont bien connues dans la littérature [23] et permettent de connaître les valeurs de la longueur d'onde limite  $\lambda_{lim}$  et critique  $\lambda_c$  en connaissant le rayon du guide. Ainsi on peut fabriquer à partir de  $\lambda_c$  un guide *monomode* ou *multimode*. La figure 3.8(b) montre que le nombre de modes est plus grand dans l'ultra-violet et tend vers 0 dans l'infrarouge lointain. La figure 3.8(a) montre un réseau de piliers dont chaque pilier est considéré

7. Il existe des modes quantifiés qui ne sont guidés que pour certaines valeurs de  $\beta$  [23]

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

comme un guide d'onde.

En excitant un pilier par le haut avec une onde plane, G. Binard [02] a montré expérimentalement que les valeurs critique et limite de la longueur d'onde sont respectivement  $\lambda_c = 1,14 \mu m$  et  $\lambda_{lim} = 3,5 \mu m$  en bon accord avec les valeurs déduites du diamètre ( $2 \times \rho = 250 \text{ nm}$ ) du pilier et des indices optiques.

#### 3.3.2 Modes de pilier excités par un dipôle à la base du pilier

##### Simulation à 3 dimensions

La première série de simulations à 3D consiste à exciter le pilier par un dipôle placé à l'intérieur, à sa base.

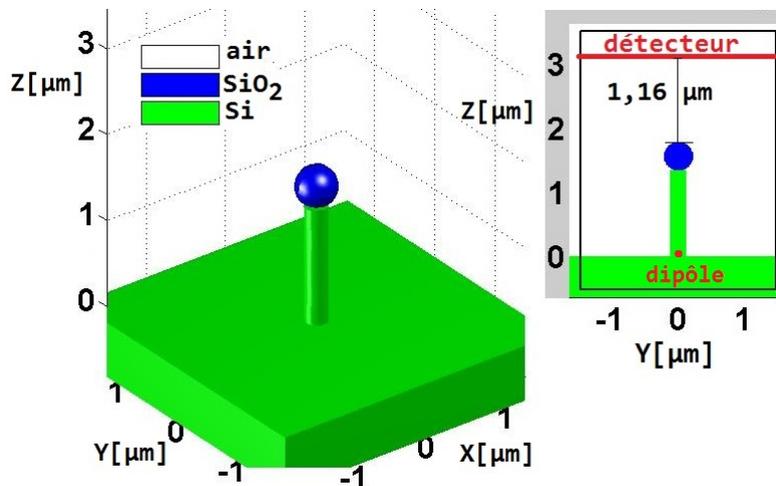


FIGURE 3.9 – Cellule de simulation et composition de la structure

La figure 3.9 représente la cellule de simulation comprenant un pilier de silicium de hauteur ( $h$ )  $1,340 \mu m$  et de diamètre ( $2 \times \rho$ )  $0,25 \mu m$  surmonté par une bille en silice de diamètre ( $D$ )  $0,45 \mu m$ . Le pilier est posé sur un substrat en silicium de  $0,5 \mu m$  d'épaisseur.

La taille de la cellule de simulation est de  $3 \times 3 \times 3,5 \mu m^3$ . Elle a des couches absorbantes de  $1 \mu m$  d'épaisseur à ses bords pour éviter que les mesures ne soient biaisées par le champ électromagnétique réfléchi. Le reste de la cellule, hormis le pilier, la bille et le substrat est rempli d'air. Les indices de réfraction sont pour l'air  $n_{air} = 1$ , pour le pilier et le substrat  $n_{Si} = 3,48$  et pour la bille  $n_{SiO_2} = 1,38$  (silice).

Les simulations sont faites sur un pilier unique avec ou sans bille en gardant tous les paramètres de la cellule constants. Finalement, les paramètres qui peuvent changer sont la présence ou non de la bille et l'orientation du dipôle. Le rayonnement des modes de piliers sera observé dans trois plans : l'intensité du champ électrique rayonné sera mesurée en champ lointain sur le plan ( $xyz = 1,16 \mu m$ ) (pour quantifier le rôle de la bille). Dans les plans ( $oxz$ ) et ( $oyz$ ), nous pourrions voir comment le mode de pilier se propage suivant l'axe de ce dernier.

La figure 3.10 représente à trois dimensions la forme du diagramme de rayonnement de chaque

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

dipôle selon son orientation dans un milieu homogène. Elle permet de garder à l'esprit le fait que le rayonnement d'un dipôle à 3D est dans un plan perpendiculaire à sa direction de polarisation.

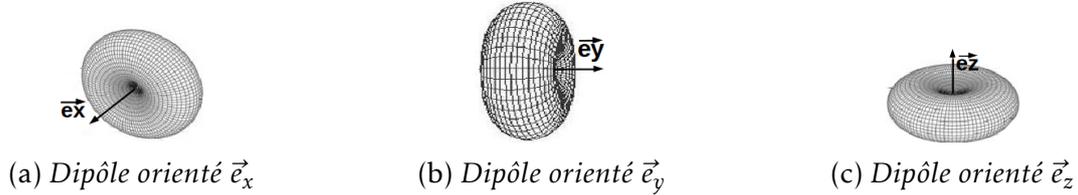


FIGURE 3.10 – Diagramme de rayonnement de chaque dipôle selon son orientation à trois dimensions. (a)&(b) : dipôle  $\perp$  à l'axe du pilier et (c) dipôle  $//$  à l'axe du pilier.

Dans la suite, les dipôles orientés suivant  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$  seront appelés dipôle *perpendiculaire* et celui orienté suivant  $\vec{e}_z$  sera appelé dipôle *parallèle*.

#### Cartographie de l'intensité du champ électrique

L'objectif de ce paragraphe est de cartographier l'intensité du champ électrique afin de mettre en évidence la propagation et la forme des modes de pilier selon l'orientation du dipôle.

Compte tenu de la symétrie de la structure, il est important de vérifier que les modes de piliers excités par un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe du pilier suivant  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$  présentent une symétrie dans le plan ( $oyz$ ) et ( $oxz$ ) respectivement. Mais d'abord, vérifions que les modes de pilier excités par un dipôle orienté parallèlement à l'axe du pilier sont identiques dans les plans ( $oxz$ ) et ( $oyz$ ) (figure 3.11).

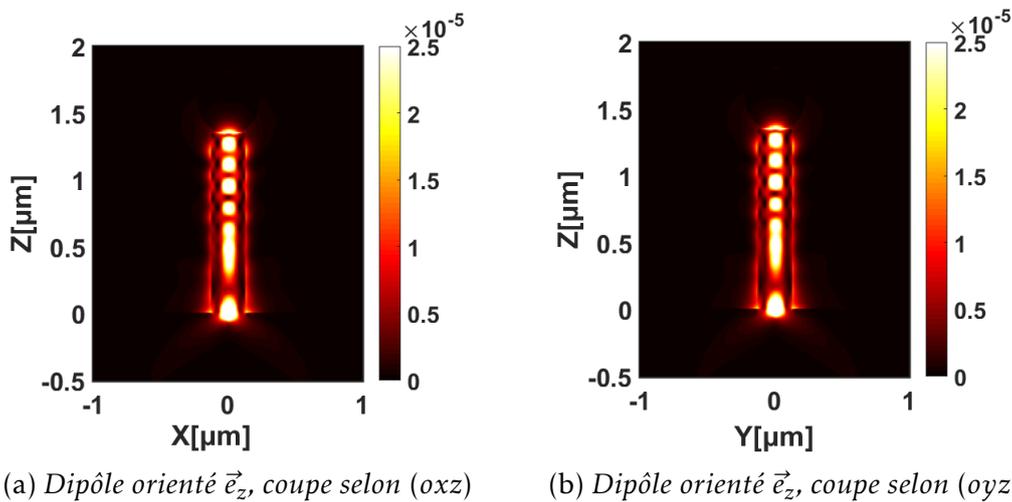


FIGURE 3.11 – Intensité du champ électrique dans un pilier avec bille éclairé à sa base par un dipôle orienté  $//$  (dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$ ) à l'axe du pilier, normalisée par le maximum de l'intensité du champ électrique émis par le même dipôle placé dans la cellule uniformément remplie de silicium.

La figure 3.11 représente la cartographie de l'intensité du champ électrique normalisée dans un pilier avec bille excitée par un dipôle selon  $\vec{e}_z$ . Cette intensité est normalisée pour chaque pixel par le maximum de celle émise par le même dipôle placé à la même position dans la même cellule

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

ne contenant que du silicium. Cela revient à normaliser par la même valeur tous les pixels de chaque simulation quelque soit l'orientation du dipôle.

On remarque que la forme des modes de piliers excités par un dipôle parallèle est la même dans les plans  $(oxz)$  et  $(oyz)$ . Ceci est dû à la fois à la symétrie du piliers et à celle du diagramme de rayonnement du dipôle autour de l'axe  $(oz)$  du piliers.

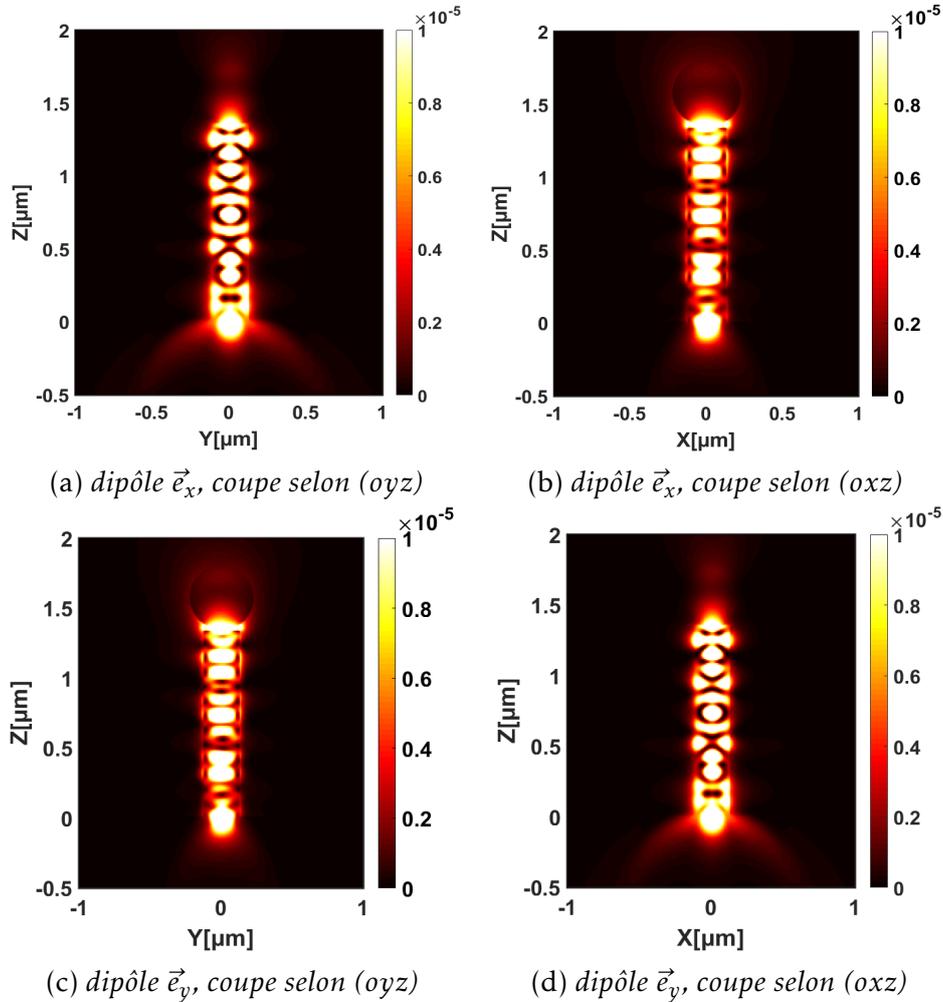


FIGURE 3.12 – Intensité du champ électrique dans un piliers avec bille éclairé à sa base par un dipôle orienté  $\perp$  (dipôle suivant  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$ ) à l'axe du piliers, normalisée par le maximum de l'intensité du champ électrique émis par un dipôle placé dans la cellule uniformément remplie de silicium.

La figure 3.12 représente la cartographie de l'intensité du champ électrique normalisée d'un piliers surmonté d'une bille excité par un dipôle perpendiculaire. L'intensité de ce champ électrique est normalisée par le maximum de celle émis par le même dipôle dans la même cellule mais ne contenant que du silicium.

On vérifie à l'aide de la figure 3.12 que les modes de piliers excités par un dipôle perpendiculaire, respectent parfaitement la symétrie de la structure. Contrairement aux simulations à 2D sur lesquelles on ne peut visualiser les modes de piliers que dans le plan contenant la direction de l'orientation du dipôle (figure 3.7), la figure 3.12(c&d) montre que la forme des modes de piliers est différente lorsqu'on regarde le piliers dans le plan perpendiculaire à l'axe de polarisation.

En particulier, les modes de piliers excités par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  à 3 dimensions sont

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

qualitativement de la même forme que ceux obtenus à 2 dimensions dans le même plan ( $oyz$ ) (figure 3.7 et 3.12(c)). Ceci nous conforte quant à la fiabilité de nos simulations.

Notons que, sur les figures 3.11, 3.12 et 3.13, la faiblesse de l'intensité rayonnée est due à la normalisation choisie pour permettre de visualiser les modes de piliers.

Vérifions maintenant que les modes de pilier excités par un dipôle ne sont pas modifiés par la présence de la bille au dessus du pilier.

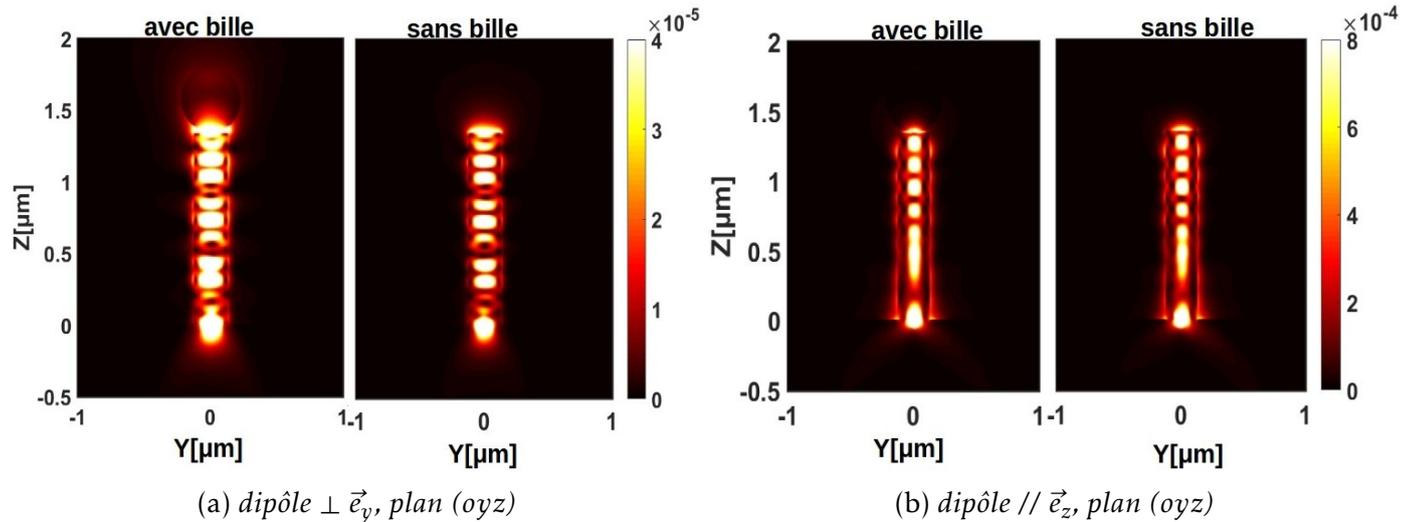


FIGURE 3.13 – Intensité du champ électrique dans un pilier avec ou sans bille éclairé à sa base par (a) un dipôle orienté  $\vec{e}_y$  (dipôle  $\perp$ ) ou (b)  $\vec{e}_z$  (dipôle  $\parallel$ ) à l'axe du pilier, normalisée par le maximum de l'intensité du champ électrique émis par un dipôle placé dans la cellule uniformément remplie de silicium.

La figure 3.13 représente la cartographie de l'intensité du champ électrique normalisée, comme sur les figures 3.11 et 3.12, dans un pilier avec ou sans bille. Les modes de pilier sont excités par un dipôle perpendiculaire (figure 3.13(a)) ou parallèle (figure 3.13(b)). Les modes observés sont bien identiques en présence et en absence de bille.

On remarque par ailleurs une différence de forme entre les modes de pilier excités par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_z$  (figure 3.13(b)) et ceux excités par un dipôle perpendiculaire (figure 3.13(a)) par exemple). En effet la figure 3.13(b) montre un mode intense sur l'axe et d'intensité nulle entre l'axe et les bords du pilier.

Pour résumer, les observations des cartographies d'intensité du champ électrique dans un pilier de silicium excité par un dipôle placé à sa base, sont les suivantes :

- Les modes de pilier excités par un dipôle perpendiculaire ont une forme différente selon qu'on les observe sur le plan ( $oxz$ ) ou ( $oyz$ ). Cette différence de forme n'est accessible qu'à 3D.
- On remarque que les modes de pilier excités par un dipôle perpendiculaire rayonnent plus que ceux excités par un dipôle parallèle. On fera plus loin une comparaison quantitative basée sur des mesures du champ lointain.
- Un dipôle parallèle positionné à la base d'un pilier excite plus efficacement les modes de pilier qu'un dipôle perpendiculaire.
- La comparaison de la forme des modes de pilier excités par un dipôle ( $\perp$  ou  $\parallel$ ) positionné à

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

la base d'un pilier avec ou sans bille (figure 3.13) montre que la bille ne modifie pas la forme du mode. Nos résultats confirment qualitativement les observations faites par G. Binard sur les simulations d'un pilier dans le plan : un dipôle perpendiculaire semble rayonner plus pour un pilier avec bille que sans bille. Cet effet sera confirmé dans la suite par des simulations de l'intensité détectée en champ lointain.

– Le fait que le mode de pilier excité par un dipôle ( $//$  ou  $\perp$ ) se propage principalement dans le pilier justifie l'interprétation des piliers comme guide d'onde.

#### Mesure de l'intensité du champ électrique au dessus de la structure

Les mesures de l'intensité du champ électrique rayonné au dessus de la structure sont effectuées avec un détecteur plan situé à  $1,16 \mu\text{m}$  au dessus du pilier avec bille (figure 3.9). À cette distance, on peut considérer qu'on détecte le champ lointain. Ces mesures permettront de déterminer quantitativement quelle orientation du dipôle maximise le rayonnement en champ lointain.

D'abord, une cartographie de l'intensité du champ électrique a été faite dans le plan du détecteur (figure 3.9) pour comparer le rayonnement des modes de piliers excités par un dipôle, positionné à la base du pilier.

La figure 3.14 représente la cartographie l'intensité du champ électrique rayonnée dans le plan ( $oxy$ ) du détecteur à  $1,16 \mu\text{m}$  au dessus d'un pilier avec bille pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  et positionné au centre de la base du pilier.

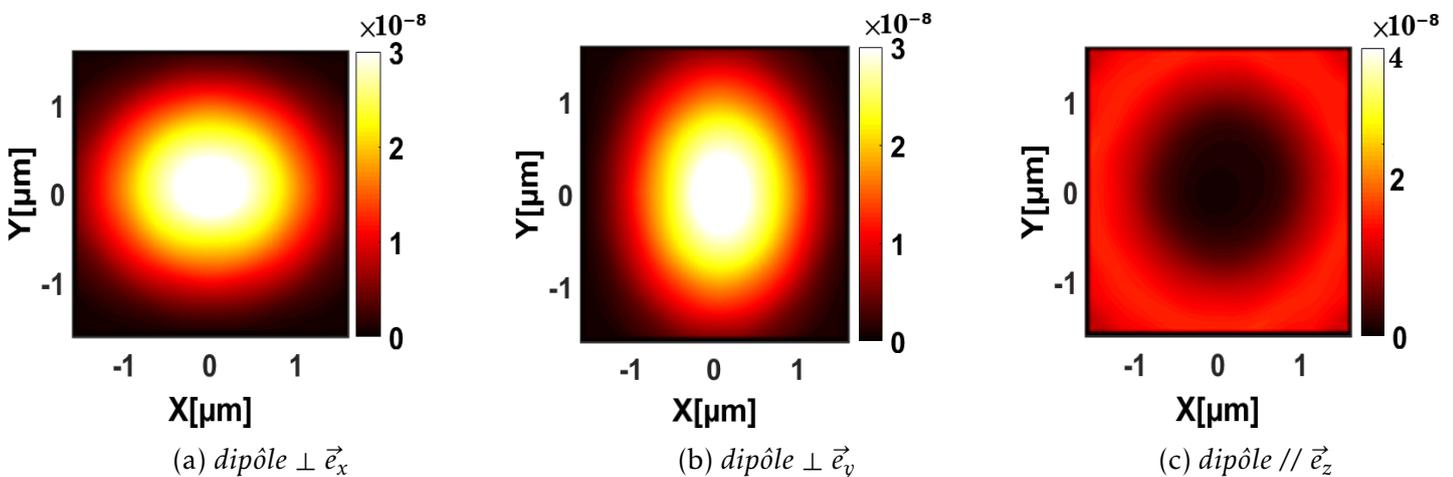


FIGURE 3.14 – Cartographie de l'intensité du champ électrique rayonné à  $1.16 \text{ nm}$  au dessus d'un pilier avec bille et excité par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$ .

Les figures 3.14 (a)&(b) montrent une intensité du champ électrique orienté selon une direction perpendiculaire à celle de l'orientation du dipôle tandis que la figure 3.14(c) montre une intensité non polarisée dans le plan ( $oxy$ ) du détecteur. On remarque que l'intensité du champ électrique en champ lointain est plus grande sur l'axe du pilier pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$  ou  $\vec{e}_y$  que pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$ .

En effet, la polarisation de l'intensité du champ électrique en champ lointain perpendiculairement à la direction d'orientation du dipôle est due au fait que le diagramme de rayonnement dudit dipôle est maximal dans le plan perpendiculaire à la polarisation (figure 3.10).

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

Pour étudier le rôle de la bille sur le rayonnement du champ électrique, on normalise point par point l'intensité du champ électrique dans le cas d'un piliers avec bille par celle du champ électrique mesurée sur le même détecteur dans le cas d'un piliers sans bille, quelle que soit la polarisation du dipôle.

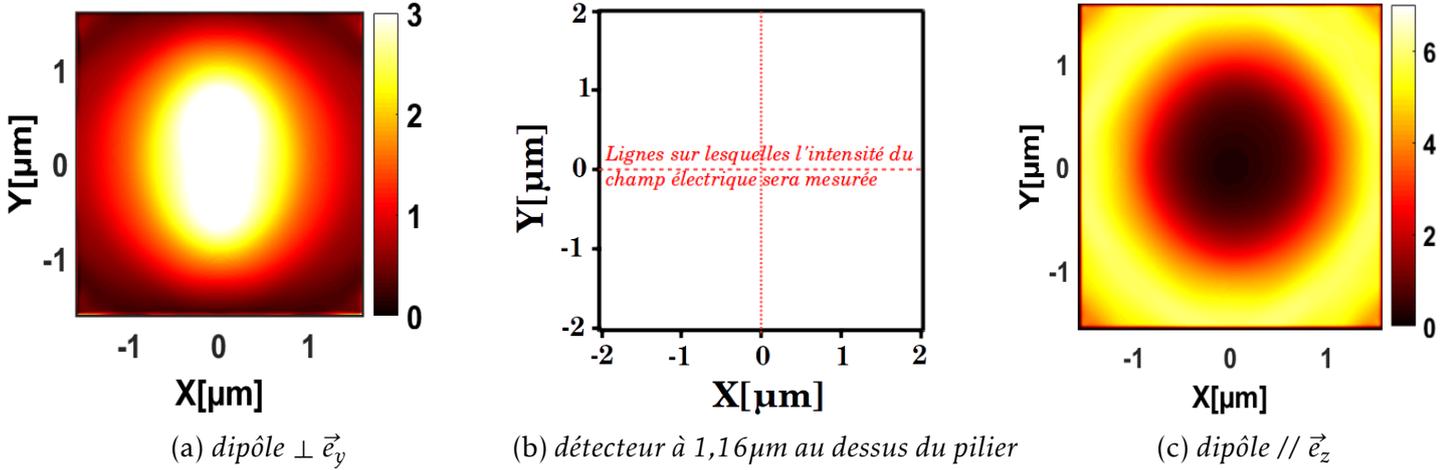


FIGURE 3.15 – (a&c) : Cartographie de l'intensité du champ électrique rayonné au dessus d'un piliers avec bille normalisée point par point par l'intensité du champ électrique rayonné dans le plan du détecteur dans le cas d'un piliers sans bille. (b) : représentation du plan du détecteur et des lignes sur lesquelles l'intensité du champ est mesurée .

La figure 3.15 représente l'intensité du champ électrique ainsi normalisée pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$  (a) et selon  $\vec{e}_z$  (c). La figure 3.15(b) représente le plan du détecteur et met en exergue les lignes sur lesquelles est mesurée l'intensité du champ électrique des cartographies représentées à la figure 3.15(a)&(c). On remarque que l'intensité normalisée est maximale pour un dipôle polarisé selon  $\vec{e}_y$  sur l'axe du piliers (figure 3.15 (a)) tandis qu'elle est maximale sur les bords de la bille à  $\sim 0,5 \mu\text{m}$  de l'axe du piliers pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$  (figure 3.15 (c)).

Pour quantifier ce rapport (figure 3.15), traçons les profils de l'intensité du champ électrique normalisée en champ lointain selon la ligne de mesure ( $ox$ ) (choix arbitraire).

La figure 3.16 représente l'intensité du champ électrique rayonnée en champ lointain par un piliers avec bille normalisée par celle rayonnée dans le cas d'un piliers sans bille dont les modes de piliers sont excités par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$  (figure 3.16(a)) ou selon  $\vec{e}_z$  (figure 3.16(b)). On remarque que l'intensité rayonnée en champ lointain est 3 fois plus grande sur l'axe du piliers, pour un piliers avec bille que pour un piliers sans bille, quelle que soit la polarisation du dipôle excitant les modes de piliers.

Sur la figure 3.16(a), on remarque que le rapport entre l'intensité du champ électrique avec/sans bille est maximal sur l'axe du piliers, la bille joue le rôle d'une lentille convergente. En effet, l'indice de la bille étant compris entre celui de l'air et celui du piliers, la bille joue le rôle d'un *adaptateur d'indice* et confirme les observations faites par G. Binard [02]. Les modes de piliers excités par un dipôle perpendiculaire sont des modes transverses magnétiques (TM). À l'interface piliers/bille, ces modes voient la surface de la bille comme une surface convexe. Ceci explique la convergence des modes de piliers au centre du détecteur.

Dans le cas d'un dipôle parallèle (figure 3.16(b)), ce rapport est de 3 sur l'axe du piliers et égal

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

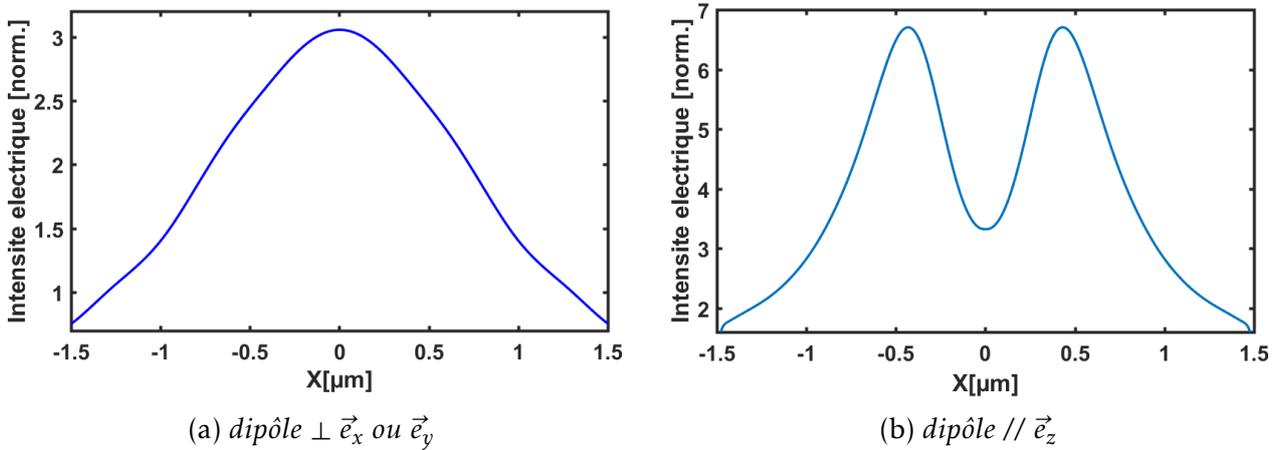


FIGURE 3.16 – Intensité du champ électrique rayonné dans le plan  $(oxy)$  à  $1,16 \mu\text{m}$  au dessus d'un pilier avec bille, normalisée point par point par celle du champ électrique rayonné dans le cas d'un pilier sans bille.

à  $6,5$  à  $500 \text{ nm}$  de ce dernier. La bille joue aussi le rôle d'une lentille convergente car sur l'axe, l'intensité du champ est amplifiée par rapport au cas sans bille.

Pour mieux comprendre le mécanisme de focalisation qu'effectue la bille sur les modes de pilier rayonnés, représentons les modes de piliers comme des rayons lumineux incidents aux interfaces pilier/air, pilier/bille et bille/air. Pour plus de clarté, la partie réfléchi d'un rayon incident dont l'angle d'incidence est inférieur à l'angle limite ne sera pas représentée sur la figure 3.17.

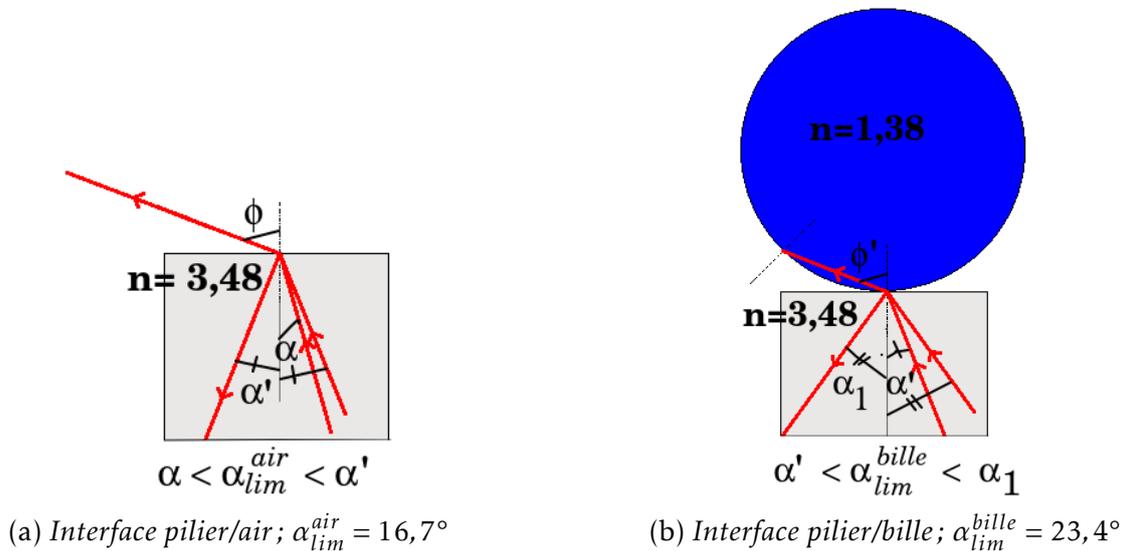


FIGURE 3.17 – Schématisation de la propagation des modes de pilier aux interfaces pilier/air et pilier/bille dans le plan  $(oyz)$ .

La figure 3.17 représente une schématisation de la propagation des rayons lumineux à l'interface pilier/air et pilier/bille. La figure 3.17(a) représente la propagation de rayons lumineux à l'interface pilier/air. Sur cette interface, l'angle limite de réfraction<sup>8</sup>  $\alpha_{lim}^{air} = \arcsin \frac{n_{air}}{n_{Si}}$  est égal à  $16,7^\circ$ . Il

8. angle critique au dessus duquel les rayons lumineux sont totalement réfléchis.

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puis deux piliers

est représenté sur la figure 3.17(a) deux rayons lumineux dont l'un réfracté a un angle d'incidence  $\alpha < \alpha_{lim}^{air}$  et l'autre totalement réfléchi a un angle d'incidence  $\alpha' < \alpha_{lim}^{air}$ .

$\alpha_{lim}^{air}$  étant petit, la quasi totalité des ondes incidentes à l'interface pilier/air est réfléchi dans le pilier.

Sur la figure 3.17(b), nous avons représenté deux rayons lumineux incidents dont celui réfracté a un angle d'incidence de  $\alpha' < \alpha_{lim}^{bille}$  et l'autre totalement réfléchi a un angle d'incidence de  $\alpha_1 < \alpha_{lim}^{bille}$  avec  $\alpha_{lim}^{bille} = \arcsin \frac{n_{SiO_2}}{n_{Si}}$ .

La bille étant tangente au pilier, ne seront réfractés dans la bille que les rayons arrivant au point de contact avec un angle d'incidence inférieur à  $\alpha_{lim}^{bille}$ . Par rapport à l'interface pilier/air, l'interface pilier/bille augmente ( $\alpha_{lim}^{air} < \alpha_{lim}^{bille}$ ) l'angle de réfraction limite donc augmente la proportion de modes de pilier réfractés dans la bille.

Pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$ , le diagramme de rayonnement montre que l'intensité du champ électrique est maximale dans le plan perpendiculaire à l'axe du pilier (figure 3.10). Cette symétrie fait que les modes électromagnétiques dudit dipôle sont réfléchis aux extrémités (interfaces latérales pilier/air) du pilier de tel sorte que les modes de pilier arrivent au sommet sur l'interface pilier/air avec une variété d'angles d'incidence dont la quasi totalité est supérieur à l'angle limite  $\alpha_{lim}^{air}$ .

L'indice du pilier étant supérieur à celui de l'air, l'angle réfracté est plus grand que celui d'incidence d'après la loi de Snell-Descartes (3.7). Les modes réfractés s'écartent de l'axe du pilier en champ lointain. Ceci explique le fait que l'intensité du champ électrique soit plus faible sur l'axe du pilier (figure 3.14(c)) en champ lointain.

$$n_{Si} \times \sin \alpha = n_{air} \times \sin \phi \quad \left\{ \begin{array}{l} n_{Si} : \text{indice du pilier} \\ n_{air} : \text{indice de l'air} \\ \alpha : \text{angle d'incidence} \\ \phi : \text{angle réfracté} \end{array} \right. \quad (3.7)$$

Pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$  ou  $\vec{e}_y$ , le diagramme de rayonnement montre une intensité du champ électrique maximale sur le plan contenant l'axe du pilier. Les modes de piliers excités arrivent sur l'interface pilier/bille avec un angle d'incidence proche de la normale. La majeure partie des modes est réfractée avec un angle faible. Ceci explique le fait que l'intensité soit maximale au centre sur les figures 3.13 (a)&(b).

En ajoutant une bille de silice au dessus du pilier (figure 3.17(b)), on augmente la proportion de modes de pilier qui est réfractée dans la bille car  $\alpha_{lim}^{air} < \alpha_{lim}^{bille}$ , donc la proportion réfractée dans la bille augmente. Dans ce cas la bille joue le rôle d'un *adaptateur d'indice*.

En s'intéressant à l'interface bille/air, on se rend compte que seuls les rayons lumineux réfractés à l'interface pilier/bille avec un angle inférieur à  $\phi_{lim} = \arcsin \frac{1}{n_{SiO_2}}$  égal à  $46,4^\circ$  se propageront dans l'air. Donc seuls les rayons lumineux incidents au point de contact pilier/bille avec un angle d'incidence inférieur à  $16,7^\circ$  seront rayonnés dans l'air. *Donc la même quantité de lumière sera réfractée dans l'air pour un pilier sans bille que pour un pilier avec bille.*

D'après l'équation (3.7), l'angle réfracté dans l'air est plus grand que celui incident dans la bille. Donc les modes réfractés dans l'air à l'interface bille/air convergeront sur l'axe de symétrie du pilier. La bille joue le rôle d'une *lentille convergente*.

Ceci explique alors le fait que l'intensité du champ électrique soit plus grande à champ lointain

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puis deux piliers

---

pour les piliers avec bille que pour ceux sans bille.

Pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$ , les modes de pilier arrivent dans la bille avec des angles d'incidence tels que leur rayonnement en champ lointain est maximal sur une couronne centrée sur l'axe du pilier de diamètre égal à celui de la bille (figure 3.15(c) & 3.16(b)).

Pour les modes de piliers excités par un dipôle perpendiculaire, les angles d'incidence étant faibles, les modes réfractés sont focalisés sur l'axe du pilier (figure 3.14(a) & (b)). Ceci justifie que le rapport entre l'intensité du champ électrique avec sans bille soit maximale sur l'axe (figure 3.15(a)) et diminue vers les cotés.

La bille joue donc le rôle d'une lentille convergente focalisant les modes de piliers sur son axe de symétrie.

*Pour conclure sur cette partie, on peut retenir que lorsqu'on place un dipôle à la base d'un pilier, l'intensité du champ électrique rayonné au dessus de ce pilier sur l'axe avec bille est environ 3 fois plus grande que celle émise dans le cas d'un pilier sans bille. L'intensité du champ diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'axe du pilier pour un dipôle perpendiculaire et augmente pour un dipôle parallèle. Les modes de pilier excités par un dipôle parallèle sont aussi intenses sur l'axe du pilier que ceux excités par un dipôle perpendiculaire, néanmoins ils rayonnent faiblement en champ lointain.*

*La bille se comporte dans tous les cas comme une lentille convergente qui focalise le champ sur l'axe du pilier.*

*Globalement, le rayonnement d'un réseau de piliers excités par des dipôles à la base de chaque pilier sera dominé en champ lointain par les modes excités par les dipôles perpendiculaires.*

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

#### 3.3.3 Modes de pilier excités par un dipôle situé entre deux piliers

La modélisation des piliers comme un guide d'onde dont les modes sont excités par un dipôle positionné à sa base est un idéal expérimentalement difficile à atteindre parce qu'on ne peut pas mettre l'émetteur dans le pilier. Expérimentalement, les nanocristaux sont à côté des piliers. On fait donc des simulations d'un dipôle entre deux, puis trois piliers.

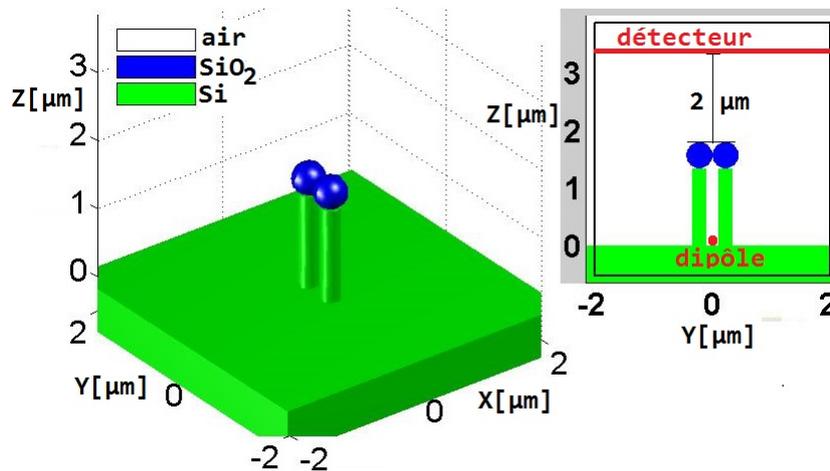


FIGURE 3.18 – Cellule de simulation et composition de la structure à deux piliers

La cellule de simulation, représentée sur la figure 3.18, a une taille  $3 \times 3 \times 4,34 \mu\text{m}^3$ . Elle contient deux piliers de silicium de hauteur ( $h$ )  $1,340 \mu\text{m}$  et de diamètre ( $2 \times \rho$ )  $0,250 \mu\text{m}$  posés sur un substrat en silicium d'épaisseur  $0,5 \mu\text{m}$  et surmonté chacun d'une bille en silice de diamètre ( $D$ )  $0,450 \mu\text{m}$ . Les deux piliers sont alignés sur la direction du vecteur ( $\vec{e}_y$ ). Sur la vue de profil (figure 3.18), est représenté le détecteur sur lequel seront effectuées les mesures en champ lointain (à  $2 \mu\text{m}$  du sommet des billes) de l'intensité des modes de piliers.

La cellule de simulation est bornée par des couches PML<sup>9</sup> qui absorbent le champ électrique réfléchi aux bords.

La monocouche de billes de silice du réseau de piliers est compacte (figure 3.6), donc les billes au dessus des piliers se touchent en principe. Le dipôle excitateur orienté parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des piliers est placé à l'interface air/substrat à la position  $(0, 0, 0)$  entre les piliers et à mi-distance de chaque pilier, soit à  $225 \text{ nm}$  du centre de la base de chaque pilier.

#### Cartographie de l'intensité du champ électrique

La figure 3.19 représente la cartographie de l'intensité du champ électrique émis dans le plan  $(oyz)$  par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  ou  $\vec{e}_z$  et placé à la position  $(0, 0, 0)$  entre deux piliers. Cette intensité du champ électrique est normalisée par le maximum de celle émise par le dipôle lorsqu'il est placé dans la cellule uniquement remplie d'air.

Quelque soit l'orientation du dipôle, l'intensité est principalement rayonnée dans le substrat de silicium car son indice de réfraction est  $\sim 3$  fois celui de l'air. On remarque à partir de la figure 3.19(b&a) que les modes de pilier excités par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  rayonnent plus que ceux excités par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ . La figure 3.19(c) montre que dans le cas d'un dipôle orienté parallèlement à l'axe du pilier, les modes de pilier ne rayonnent pas au dessus des deux

9. Perfect Matched Layer

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

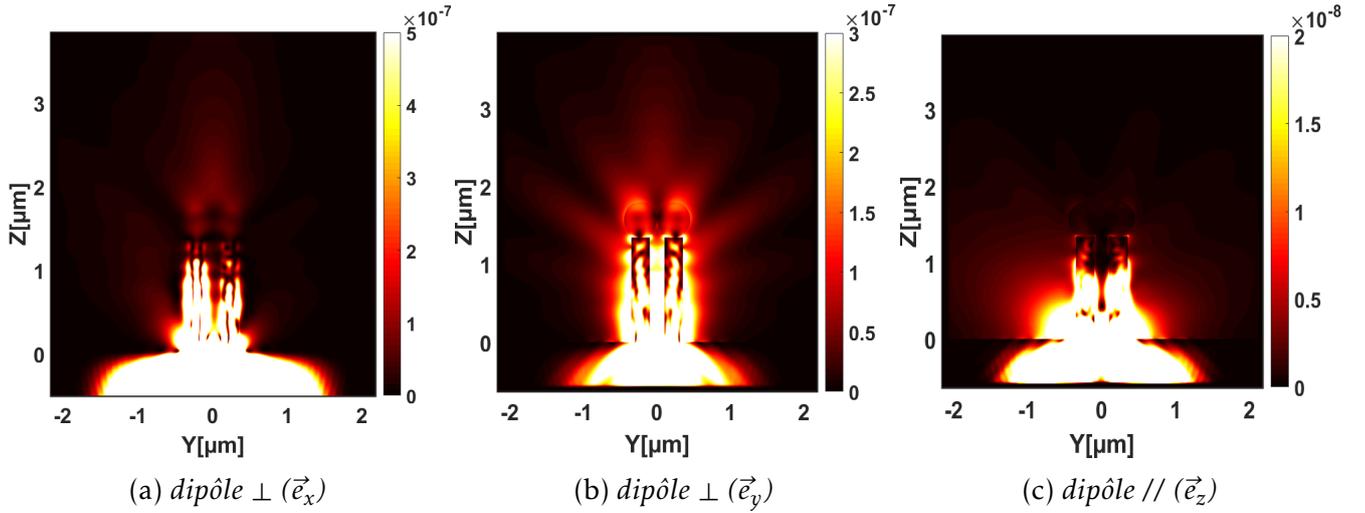


FIGURE 3.19 – Cartographie de l'intensité du champ électrique émis par un dipôle situé entre les deux piliers avec bille, selon l'orientation du dipôle et normalisée par le maximum de celle émise par le même dipôle selon la même orientation mais placé dans la cellule ne contenant que de l'air.

piliers sur l'axe de symétrie.

Sur les images de la figure 3.19, la saturation de l'intensité dans le substrat et proche du substrat ne permet pas de visualiser le champ dans ou entre les piliers. Pour ce faire nous avons tracé la figure 3.20.

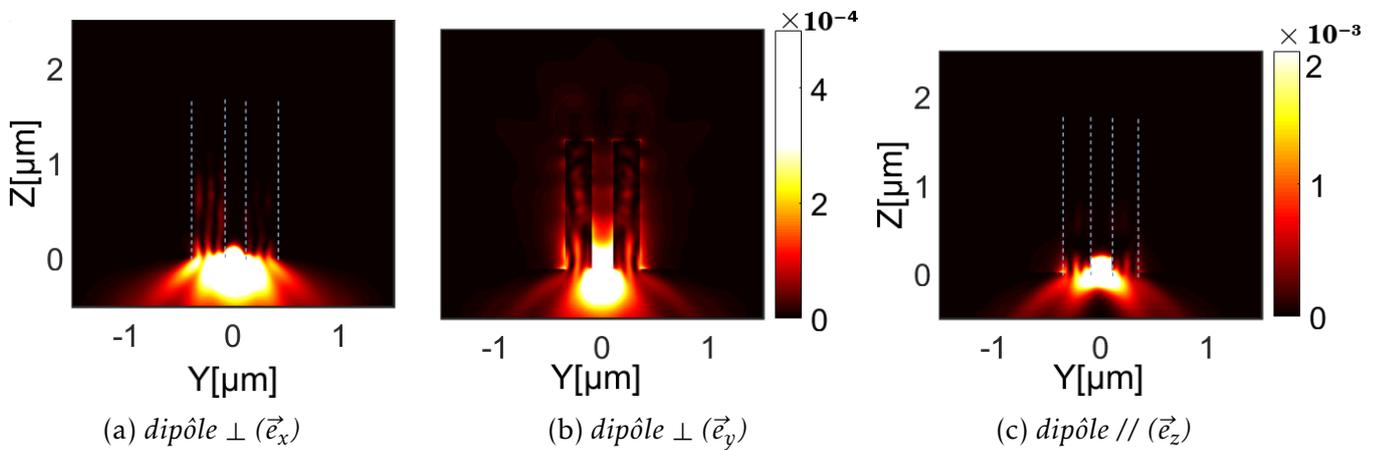


FIGURE 3.20 – Cartographie de l'intensité du champ électrique émis par un dipôle situé entre les deux piliers avec bille, selon l'orientation du dipôle et normalisée par le maximum de celle émise par le même dipôle selon la même orientation mais placé dans la cellule ne contenant que de l'air et divisée par  $10^4$  pour un dipôle parallèle et  $10^5$  pour un dipôle perpendiculaire. Les pointillés délimitent les piliers.

Elle représente également la cartographie dans le plan  $(oyz)$  de l'intensité du champ rayonné par 2 piliers excités par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  ou  $\vec{e}_z$  et positionné en  $(0, 0, 0)$  entre deux piliers. Ces modes sont normalisés par le maximum de l'intensité du champ électrique émis par le dipôle dans l'air.

Afin de visualiser la propagation et la forme des modes de pilier au sein du pilier, l'intensité

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puis deux piliers

normalisée sur la figure 3.19 est divisée par  $10^4$  et  $10^5$  respectivement pour un dipôle perpendiculaire et un dipôle parallèle.

On remarque que pour un dipôle perpendiculaire, le mode de pilier est plus efficacement excité par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  (figures 3.19 (b) et 3.20(b)) que pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$  (figures 3.19(a) & 3.20 (a)).

Sur la figure 3.20(b), le mode de pilier est centré et autour de ce dernier, une part importante du champ électrique est confinée entre les piliers. Sur la figure 3.20(a), le mode de pilier est excité moins efficacement que dans le cas d'un dipôle orienté  $\vec{e}_y$ . De plus, le champ électrique est quasi nul entre les piliers. Pour un dipôle parallèle, le mode de pilier est faiblement excité et le champ électrique entre les piliers est encore plus faible (figure 3.20(c)) que dans le cas d'un dipôle perpendiculaire suivant  $\vec{e}_x$ . Pour comprendre le couplage, représentons pour un dipôle perpendiculaire selon  $\vec{e}_x$  ou  $\vec{e}_y$  son diagramme de rayonnement par rapport aux piliers.

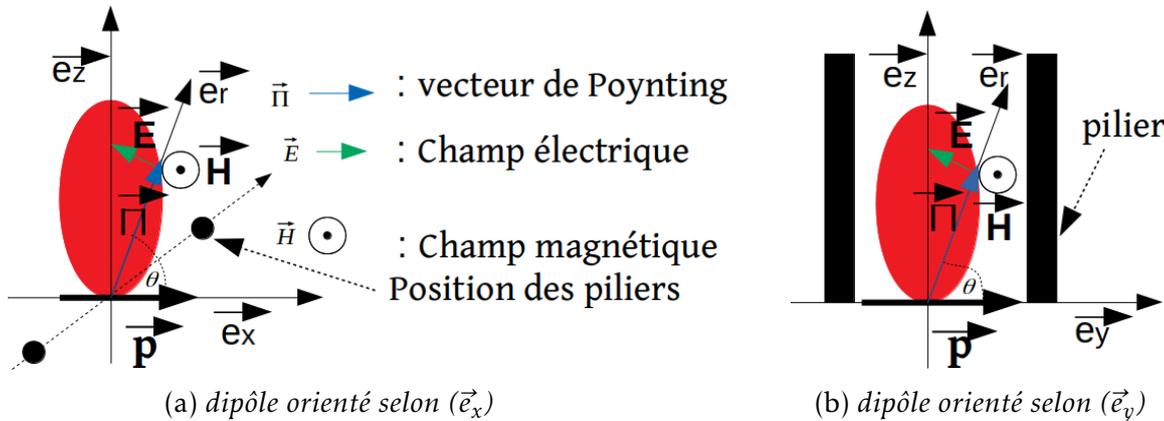


FIGURE 3.21 – Schématisation de l'orientation du vecteur de Poynting d'un dipôle orienté perpendiculairement aux piliers.

La figure 3.21 représente l'orientation du vecteur de Poynting  $\vec{\Pi}$  donc la direction de l'énergie des modes électromagnétiques émis par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$  ou  $\vec{e}_y$ .

Le vecteur de Poynting du mode électromagnétique d'un dipôle est radial pour tous les dipôles. Compte tenu de la configuration des piliers (alignés suivant  $\vec{e}_y$ ), l'énergie émise par le dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  est dans le plan des piliers. Ceci a pour conséquence un couplage efficace entre les modes de pilier et les modes électromagnétiques du dipôle.

Pour le dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ , le vecteur de Poynting est contenu dans le plan  $(0xz)$  perpendiculaire au plan  $(0yz)$  contenant les piliers. Ceci explique le fait que les modes de ce dipôle soient moins couplés aux modes de pilier par rapport au dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$ .

Par symétrie, si les piliers étaient alignés suivant l'axe  $(ox)$ , les modes de pilier se coupleraient plus efficacement au dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$  qu'au dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$ . Pour un dipôle parallèle, son émission perpendiculaire et symétrique par rapport à l'axe des piliers ne se couple pas aux modes de pilier (figure 3.20(c)).

#### Mesure de l'intensité du champ électrique au dessus de la structure

Pour quantifier l'effet de la structure sur le rayonnement en champ lointain, nous représentons sur la figure 3.22 une cartographie de l'intensité du champ électrique normalisée par le maximum de l'intensité du champ électrique émis par le dipôle dans l'air, sans la structure, (ie sans piliers,

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

billes et substrat) sur le plan ( $xyz = 3,79 \mu\text{m}$ ) du détecteur (figure 3.18).

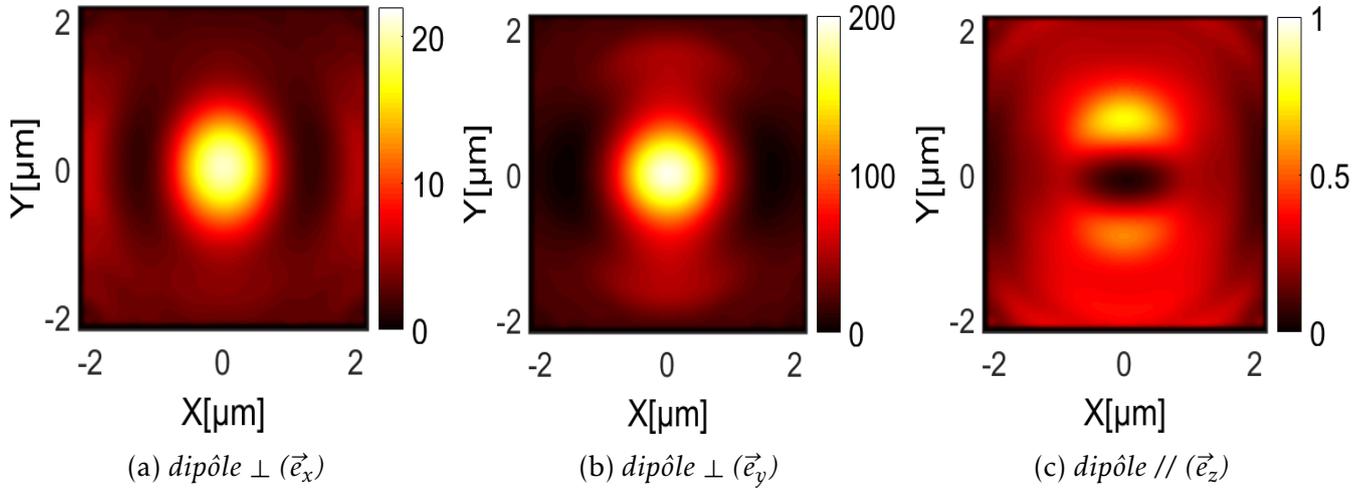


FIGURE 3.22 – Cartographie de l'intensité du champ électrique dans le plan du directeur à  $2 \mu\text{m}$  au dessus des piliers. L'intensité du champ électrique est normalisée par le maximum de l'intensité émise par un dipôle dans l'air, dans le plan du détecteur.

Cette cartographie en champ lointain en accord avec les observations faites sur la figure 3.19 montre, pour un dipôle parallèle, une interférence destructive au dessus des piliers sur l'axe de symétrie de la structure et deux lobes à la position des piliers (figure 3.22(c)). Pour les dipôles perpendiculaires, on a une interférence constructive au dessus des piliers qui est plus intense pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  (figure 3.22(b)) que suivant  $\vec{e}_x$  (figure 3.22(a)).

Notons que, sur les figures 3.19(a&c), 3.20(a&c) et 3.22(c), on observe deux lobes dont l'assymétrie s'explique par la position du dipôle dans la cellule de simulation. En effet, le principe de la simulation est de discrétiser l'espace de la cellule en plusieurs petites cellules. Dans notre cas, ces petites cellules ont un volume de  $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$  chacune dans le parallélépipède de base  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , de hauteur  $4,34 \mu\text{m}$ <sup>10</sup> autour du dipôle et le reste de l'espace est discrétisé par des cellules de volume  $22 \times 22 \times 15 \text{ nm}^3$ . Les piliers étant espacés de  $200 \text{ nm}$ , il y a donc 20 cellules élémentaires entre eux. La position du dipôle entre les deux piliers crée alors une assymétrie car il est séparé de 10 cellules élémentaires d'un piliers et de 9 de l'autre.

Comme représenté sur la figure 3.14(b), nous faisons une mesure de l'intensité du champ électrique rayonné suivant les lignes ( $ox$ ) et ( $oy$ ) sur les cartographies présentées sur la figure 3.22.

La figure 3.23 représente la mesure sur le détecteur, situé à  $2 \mu\text{m}$  au dessus des piliers, de l'intensité du champ électrique normalisée par le maximum de celle émise sur le même détecteur par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  ou  $\vec{e}_z$  dans l'air.

La figure 3.23 montre de manière quantitative le fait que l'intensité du champ électrique rayonné et le couplage aux modes de piliers sont plus efficaces lorsque le dipôle est perpendiculaire suivant  $\vec{e}_y$  et confirme les observations faites sur les figures 3.19 et 3.20. Pour pouvoir représenter sur le même graphe l'intensité du champ rayonné selon l'orientation du dipôle, nous avons multiplié par 5 l'intensité pour le dipôle selon  $\vec{e}_x$  et par 100 l'intensité pour un dipôle selon  $\vec{e}_z$ .

L'amplification de l'intensité du champ électrique sur l'axe de la structure ( $x = y = 0$ ) est très efficace :  $\sim 67$  fois l'intensité émise au dessus d'un piliers seul (figure 3.15(a)) et 200 fois celle

10.  $-0,5 - 3,84 \mu\text{m}$

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

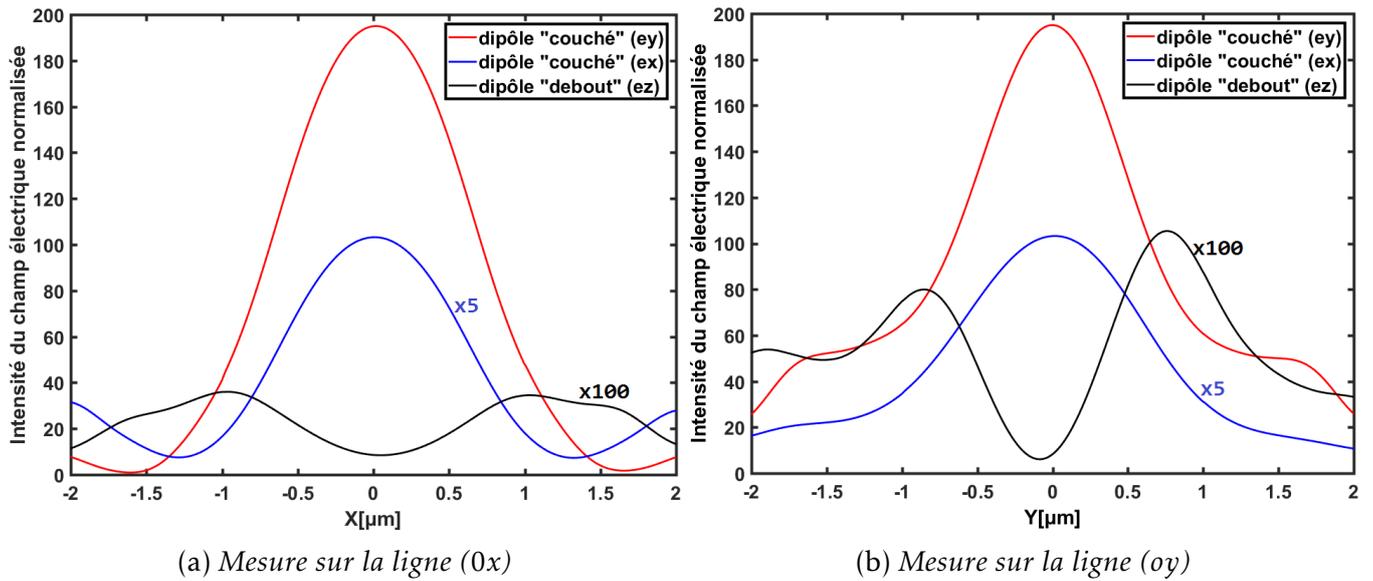


FIGURE 3.23 – Intensité du champ électrique rayonné à  $2 \mu\text{m}$  au dessus des billes, normalisée par le maximum de l'intensité émise par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  ou  $\vec{e}_z$  et placé dans une cellule ne contenant que de l'air.

émise par un dipôle dans l'air. L'intensité maximale du champ électrique des modes excités par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$  est  $\sim 8$  fois plus grande que celle excitée par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$  et  $\sim 250$  fois plus grande que pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$  (figure 3.23). Le diagramme de rayonnement du dipôle orienté  $\vec{e}_y$  étant confiné entre les piliers, l'intensité du champ électrique rayonné serait à la fois une contribution des modes se propageant dans les piliers et des modes se propageant dans l'air entre les piliers (figure 3.20(b)).

Pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ , la propagation de l'énergie des modes électromagnétiques se faisant dans le plan perpendiculaire piliers (figure 3.21(a)), cela entraîne un faible couplage avec les modes de pilier. Le diagramme de rayonnement de ce dipôle n'étant pas confiné entre les piliers, le champ ne se propage quasiment que dans les piliers (figure 3.20(a)). Ces modes se propagent au dessus des piliers et interfèrent constructivement sur l'axe de symétrie de la structure (figure 3.19&3.22(a)).

Pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_z$ , le vecteur de Poynting est perpendiculaire au plan des piliers. L'émission du dipôle se couple faiblement aux modes du piliers (figure 3.20(c)) et les modes rayonnés interfèrent destructivement au dessus des piliers sur l'axe de symétrie de la structure (figure 3.22(c)).

Étudions à présent l'effet de la présence de la bille sur le champ rayonné. La figure 3.24 représente le rapport de l'intensité du champ électrique émis sur le détecteur par un dipôle placé entre deux piliers avec billes sur celle émise sur le même détecteur avec les mêmes piliers sans billes. Le dipôle entre les piliers est orienté selon  $\vec{e}_x$  (figure 3.24(a)),  $\vec{e}_y$  (figure 3.24(b)) ou  $\vec{e}_z$  (figure 3.24(c)).

On remarque que le maximum du rapport des intensités du champ électrique rayonné par des piliers avec/sans billes sur l'axe de symétrie de la structure est de l'ordre de 2 pour les dipôles perpendiculaires et de l'ordre de 0,1 pour un dipôle parallèle. Les figures 3.24(a)&(b) montrent que l'intensité croît rapidement lorsqu'on se rapproche de l'axe de symétrie des deux piliers. La

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

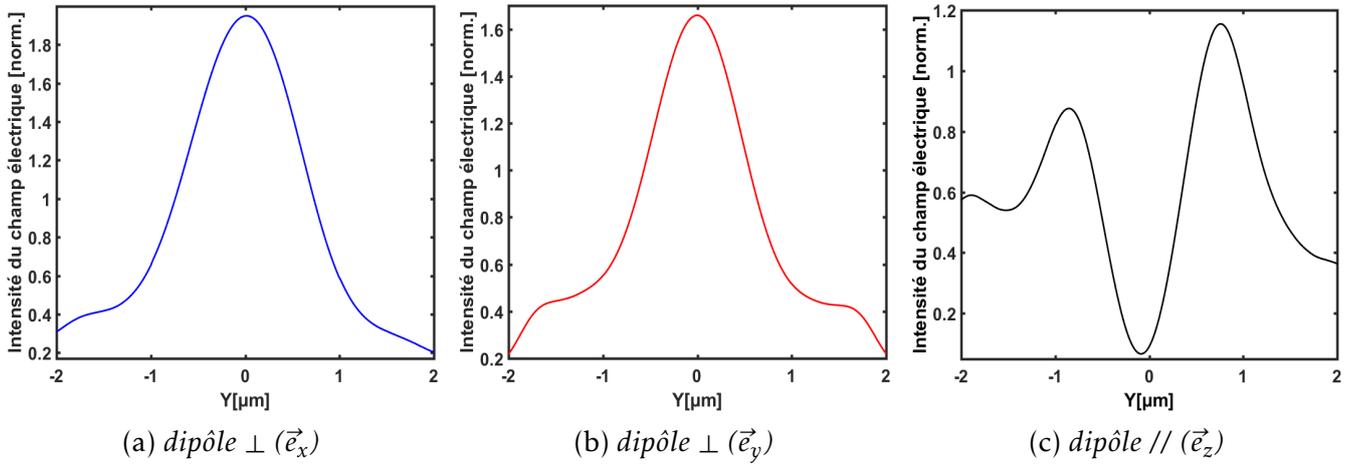


FIGURE 3.24 – Rapport entre l'intensité du champ électrique rayonné sur le détecteur par un dipôle placé entre deux piliers avec billes et celle rayonnée sur le même détecteur avec les mêmes piliers sans billes.

figure 3.24(c) montre une décroissance en s'approchant de l'axe de symétrie.

Le rapport entre l'intensité du champ rayonné au dessus des piliers avec et sans billes est égal à  $\sim 1,8$  sur l'axe du pilier pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$ , et  $\sim 1,6$  pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$  (figure 3.24(a&b)). Ceci montre que l'effet de focalisation des billes n'est pas très important et on verra même dans la partie suivante que la puissance mesurée par le détecteur est plus faible en présence de la bille (figure 3.33). Pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_z$ , le rapport est de 0,1 sur l'axe de symétrie. Donc les billes exaltent l'interférence destructive au dessus des piliers sur l'axe de symétrie.

Les simulations d'un dipôle situé entre deux piliers montrent que le rayonnement en champ lointain au dessus de la structure est plus important lorsque les modes de pilier sont excités par un dipôle perpendiculaire que lorsqu'ils sont excités par un dipôle parallèle. Et entre deux dipôles perpendiculaires, le rayonnement au dessus de la structure et le couplage aux modes de pilier est plus important lorsque le dipôle est contenu dans le plan des piliers que lorsqu'il est orienté perpendiculairement à ces derniers. Ceci est dû à la direction différente du vecteur de Poynting donc à la propagation de l'énergie du mode électromagnétique selon la polarisation des dipôles et la symétrie du rayonnement. Le rapport entre l'intensité du champ électrique émis par des piliers avec bille et celle émise par deux piliers sans bille sur l'axe de symétrie de la structure est de  $\sim 2$  pour un dipôle perpendiculaire et de 0,1 pour un dipôle parallèle. Donc les billes focalisent l'intensité du champ électrique en champ lointain et exaltent autour de l'axe de symétrie, l'interférence constructive pour les dipôles perpendiculaires et l'interférence destructive pour les dipôles parallèles.

Dans la perspective d'infiltrer des nanocristaux mélangés à un polymère entre les piliers de silicium pour la réalisation d'un capteur, l'étude précédente montre que les nanocristaux polarisés perpendiculairement à l'axe des piliers contribueront à plus de 90% au rayonnement au dessus de la structure.

### 3.4 Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

Les simulations à trois piliers sont nécessaires pour représenter et reproduire les conditions de fonctionnement du capteur de particules chimiques. Le capteur chimique sera constitué d'un polymère à empreinte mélangé avec des nanocristaux émettant autour d'une longueur d'onde

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

pour laquelle l'absorption du réseau de piliers de silicium est maximale (625 nm).

Le polymère a la capacité de gonfler lorsque les nanoparticules réintègrent leur empreinte. Étant confiné entre les piliers, l'augmentation de sa taille sera plus importante suivant son épaisseur (selon l'axe  $oz$ ) que dans le plan ( $oxy$ ) et son taux de gonflement (épaisseur avec nanoparticules cibles/épaisseur initiale) dépendra de la quantité de particules présentes dans leur empreinte.

*Expérimentalement, les nanocristaux étant mélangés au polymère, ils occuperont des positions aléatoires entre les piliers. L'augmentation de l'épaisseur du polymère induit un déplacement des nanocristaux selon l'axe ( $oz$ ), de l'interface substrat/polymère vers l'interface polymère/air. De plus, nous considérons qu'entre trois piliers, la position moyenne des nanocristaux sur l'axe ( $oz$ ) sera à mi-épaisseur du polymère et dans le plan ( $oxy$ ) à égale distance des piliers.*

Pour comprendre l'effet du gonflement du polymère, nous allons fixer d'abord l'épaisseur du polymère et faire varier la position du dipôle suivant l'axe ( $oz$ ). Ensuite nous fixerons la position du dipôle à la base des piliers (0,0,0) et nous ferons varier l'épaisseur du polymère de 102 nm à 1318 nm. La valeur 102 nm est arbitraire et correspond à l'épaisseur initiale à choisir. La seconde valeur est imposée par notre capacité de calcul car plus l'épaisseur finale est grande plus le nombre de points à simuler augmente et plus le temps de la simulation s'accroît. L'épaisseur finale correspond environ à la hauteur d'un pilier. Enfin nous ferons gonfler le polymère, le dipôle suivra cette augmentation d'épaisseur en restant à mi-épaisseur pour toutes valeurs de l'épaisseur.

#### 3.4.1 Variation de la position du dipôle à épaisseur du polymère fixée

La figure 3.25 montre une structure simulée composée d'un polymère d'une épaisseur  $h$  fixée à 1,318  $\mu\text{m}$  dans lequel se trouvent trois piliers en silicium posés sur un substrat en silicium et surmontés chacun d'une bille en silice. Le reste de la cellule de simulation est rempli par de l'air. Le dipôle sera placé (voir figure 3.23) au point barycentre du triangle que forment les centres de la base de chaque pilier sur le plan ( $oxy$ ), soit à une distance de 86,6 nm du bord de chaque pilier. Le dipôle a pour coordonnées (0,0, $z$ ) avec  $z = 0$  correspondant à l'interface substrat/polymère. Cette position varie de 51 nm au dessus du substrat à 659 nm avec un pas de 9 nm (imposé par nos capacités de calcul).

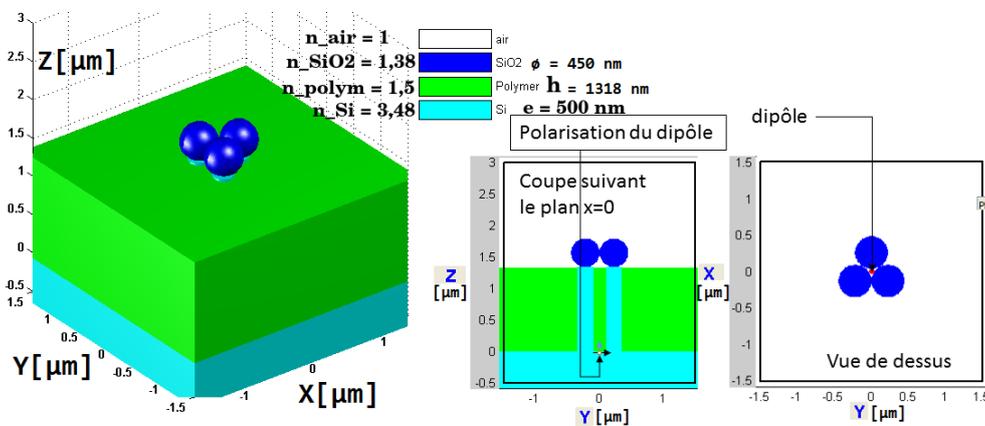


FIGURE 3.25 – Composition de la cellule de simulation

Dans cette partie, il s'agira de mesurer la puissance rayonnée au dessus de la structure pour des

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

piliers avec billes donc les modes sont excités par un dipôle orienté suivant les trois directions de l'espace. La mesure de la puissance rayonnée se fait à  $2 \mu\text{m}$  au dessus des piliers pour chaque position du dipôle, à travers la surface  $S$  du détecteur plan (voir figure 3.26).

La puissance ( $P$ ) émise au dessus de la structure est donnée par le flux du vecteur de Poynting ( $\vec{\Pi}$ ) à travers la surface du détecteur.

$$\vec{\Pi} = \vec{E} \wedge \vec{H} \quad \Longrightarrow \quad \begin{cases} P = \int \int_S \vec{\Pi} \cdot d\vec{S} \\ \vec{E} : \text{champ électrique} \\ \vec{H} : \text{champ magnétique} \end{cases} \quad (3.8)$$

La puissance émise au dessus des piliers en champ lointain est normalisée par celle émise par un dipôle orienté identiquement, placé dans la même cellule composée uniquement du polymère pour chaque position du dipôle.

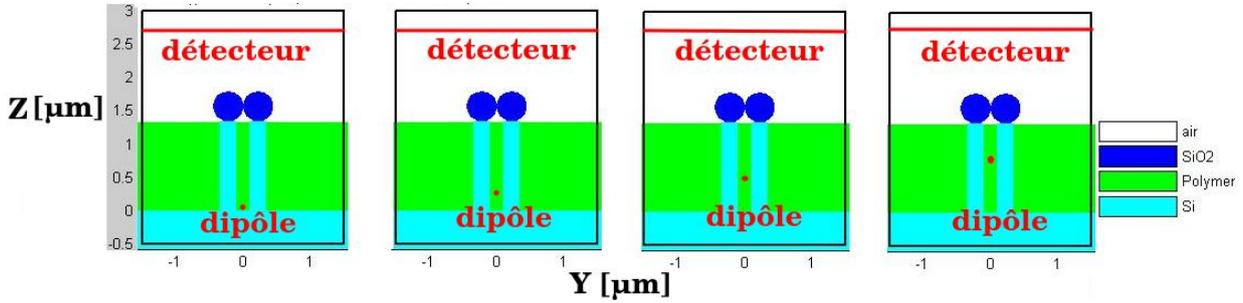


FIGURE 3.26 – Vue de profil de la cellule de simulation correspondant à la variation de la position du dipôle dans le polymère d'épaisseur fixée.

La figure 3.26 montre, vue de profil, l'évolution de la position du dipôle suivant l'axe ( $oz$ ) dans le polymère dont l'épaisseur est fixée à  $1318 \text{ nm}$  et la position du détecteur de la puissance rayonnée qui se trouve à  $2 \mu\text{m}$  du sommet de la bille.

La figure 3.27 représente la puissance émise à travers le détecteur par la structure normalisée par celle émise hors de la cellule sans la structure, en fonction de la position du dipôle. Le champ est collecté pour les 3 polarisations  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  du dipôle et la puissance est calculée pour chaque position et chaque polarisation du dipôle avant d'être moyennée sur les trois directions de polarisation. Cette normalisation permet de s'affranchir de l'effet Purcell qui est intégré dans la puissance rayonnée par le logiciel de FDTD.

Essayons d'expliquer les oscillations observées sur la figure 3.27. Les maxima correspondent aux positions du dipôle pour lesquelles la cavité respecte la condition de résonance. L'onde qui se propage entre les deux interfaces substrat/polymère et polymère/air voit un indice effectif  $n_{eff}$ , composition de l'indice des piliers et de celui du polymère.

Soit  $z$  la position du dipôle dans le polymère suivant l'axe ( $oz$ ), la condition de résonance d'une cavité Fabry-Perot éclairée en incidence normale par une longueur d'onde  $\lambda$  et d'ordre d'interférence  $m$  est donnée par la relation (3.9).

$$m\lambda = 2n_{eff} \times z \quad \Longrightarrow \quad z = \frac{\lambda}{2n_{eff}} \times m \quad (3.9)$$

À partir de l'équation (3.9), en traçant la droite  $z = a \times m$ , avec  $z$  les positions du dipôle correspondante à une résonance sur la figure 3.27, on détermine la pente  $a = 205 \text{ nm}$  de cette droite.

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

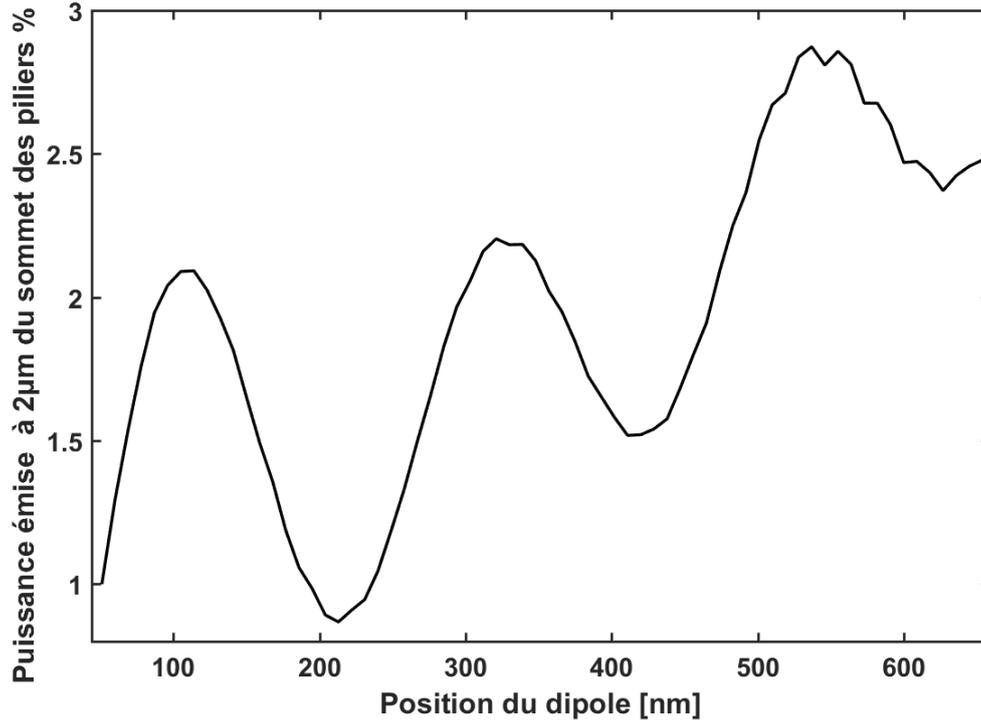


FIGURE 3.27 – Puissance rayonnée sur le détecteur plan au dessus des piliers avec bille en fonction de la position du dipôle, normalisée par la puissance rayonnée hors de la cellule ne contenant que le polymère pour chaque position du dipôle et moyennée sur les trois directions de polarisation du dipôle.

On en déduit un indice effectif  $n_{eff} = \lambda/(2 \times a)$  égal à 1,52 très proche de l'indice du polymère ( $n_{polym} = 1,5$ ) pour  $\lambda = 625$  nm et  $n_{Si} = 3,48$ . En utilisant la relation (3.10) entre l'indice effectif et le taux de remplissage  $f$ , on trouve  $f = 0,75\%$ .

$$n_{eff} = \sqrt{f \times n_{Si}^2 + (1 - f) \times n_{poly}^2} \quad \Rightarrow \quad f = \frac{n_{eff}^2 - n_{poly}^2}{n_{Si}^2 - n_{poly}^2} \quad (3.10)$$

Ce taux de remplissage est celui vu par l'onde qui se propage dans la structure et qui est rayonnée au dessus des piliers en champ lointain. Autrement dit, l'onde voit un milieu composé de 0,75% de silicium et de 99,25% de polymère.

Par ailleurs, en calculant le taux de remplissage par le rapport entre le volume occupé par le silicium, ie par les trois piliers dans la cellule ( $3 \times \pi \times 0,25^2 \times 1,318$  en  $\mu m^3$ ) et celui occupé par le polymère de surface  $3,5 \times 3,5 \mu m^2$  et de hauteur  $1,318 \mu m$  (figure 3.27), on trouve alors  $f = 0,065$  soit 6,5% et  $n_{eff} = 1,7$ .

Donc la lumière voit un taux de remplissage de 0,75% tandis que géométriquement, le taux de remplissage des piliers dans le polymère est de 6,5%. Ce calcul permet d'affirmer que l'onde rayonnée au dessus des piliers se propage essentiellement dans le polymère. Ceci semble confirmé par les images de la figure 3.20(b).

#### 3.4.2 Variation de l'épaisseur du polymère pour une position du dipôle fixée

Fixons maintenant la position du dipôle à la base des piliers au centre du triangle qu'ils forment, soit au point de coordonnées (0,0,0). On fait varier l'épaisseur du polymère de sa va-

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

leur initiale 102 nm à sa valeur limite 1318 nm par pas 9 nm (voir figure 3.28). Le choix de la valeur initiale et de la valeur finale est dicté par le choix du pas d'incrémentation qui détermine le nombre de points à simuler donc la durée de la simulation.

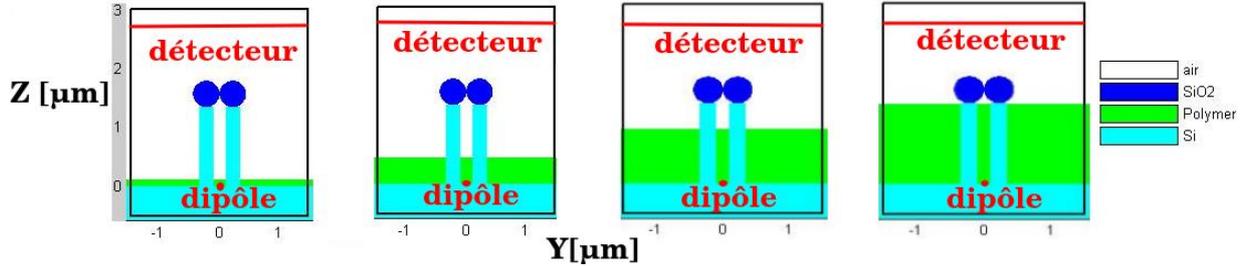


FIGURE 3.28 – Vue de profil de la cellule de simulation correspondant à la variation de l'épaisseur du polymère pour une position du dipôle fixée.

La figure 3.28 montre la cellule de simulation dans le plan ( $oyz$ ) avec l'augmentation de l'épaisseur du polymère en fixant la position du dipôle en  $(0,0,0)$ . La puissance émise par la structure sera mesurée sur le détecteur (figure 3.28) pour chaque valeur de l'épaisseur. Cette mesure de la puissance rayonnée se fait à la même position que dans le cas d'un dipôle dont la position varie pour une épaisseur du polymère fixée (figure 3.26) ie à  $2 \mu\text{m}$  du sommet de la bille.

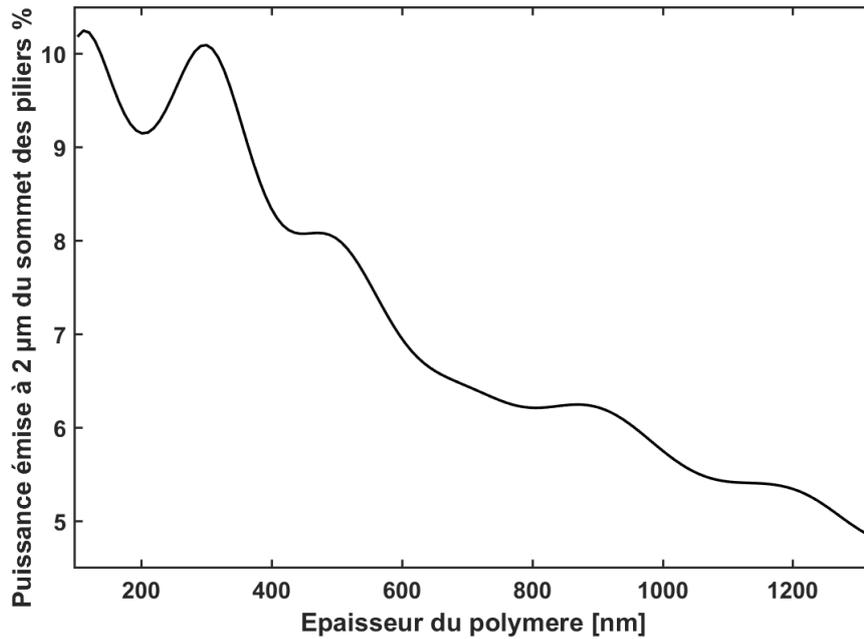


FIGURE 3.29 – Puissance rayonnée sur le détecteur plan à  $2 \mu\text{m}$  au dessus des piliers avec bille en fonction de l'épaisseur du polymère, normalisée par la puissance rayonnée hors de la cellule ne contenant que le polymère et moyennée sur les trois directions de polarisation du dipôle.

La puissance totale est alors la moyenne des puissances mesurées selon chacune des trois orientations ( $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  &  $\vec{e}_z$ ) du dipôle.

La figure 3.29 représente la puissance rayonnée par la structure et mesurée sur le détecteur en fonction de l'épaisseur du polymère comme précédemment. Cette puissance rayonnée au dessus de la structure est normalisée par celle émise hors de la même cellule (à travers ses 6 faces) composée uniquement du polymère.

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

On remarque sur la figure 3.29 que la puissance émise est globalement décroissante quand l'épaisseur augmente et présente des oscillations de faible amplitude. La puissance rayonnée est donc plus importante aux petites épaisseurs du polymère.

Une explication possible de la décroissance de la puissance rayonnée quand l'épaisseur du polymère augmente est la diminution du recouvrement entre les ondes incidentes et les ondes réfléchies aux interfaces substrat/polymère et polymère/air au fur et à mesure que l'épaisseur du polymère augmente. La position du dipôle étant fixée, la croissance de l'épaisseur réduit donc l'amplitude des interférences entre les ondes réfléchies et incidentes.

*Les résultats représentés sur les figures 3.27&3.29 suggèrent que la puissance rayonnée sur le détecteur au dessus de la structure oscille en fonction de la position du dipôle et que l'amplitude des oscillations soit décroissante du fait de l'augmentation de l'épaisseur du polymère.*

#### 3.4.3 Variation simultanée de la position du dipôle et de l'épaisseur du polymère

Dans cette dernière étude, qui se rapproche le plus du fonctionnement réel du capteur, la position du dipôle et l'épaisseur du polymère varient simultanément, le dipôle étant positionné à mi-épaisseur du polymère.

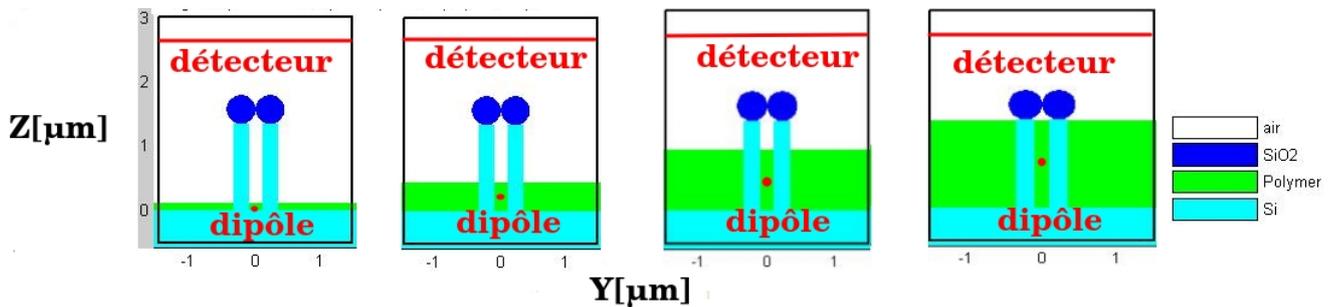


FIGURE 3.30 – Vue de profil de la cellule de simulation correspondant à la variation simultanée de l'épaisseur du polymère et de la position du dipôle.

La figure 3.30 représente la cellule de simulation dans laquelle la position du dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  et l'épaisseur du polymère varient simultanément. L'épaisseur du polymère va varier de 102 nm à 1318 nm avec un pas de 9 nm. Pour chaque valeur de l'épaisseur du polymère, le dipôle sera positionné en son milieu, donc sa position variera avec un pas de 4,5 nm.

La figure 3.31 représente la puissance rayonnée par la structure au dessus des piliers en fonction de l'augmentation de l'épaisseur du polymère de 102 nm à 1318 nm qui s'accompagne d'une variation de la position du dipôle. Cette puissance rayonnée sur le détecteur par la structure est normalisée par celle émise hors de la cellule sans la structure (ie avec uniquement le polymère) pour chaque épaisseur du polymère et position du dipôle correspondante.

La figure 3.31 montre que la puissance rayonnée au dessus de la structure en fonction de la position du dipôle, donc de l'épaisseur du polymère, oscille et augmente lorsque le dipôle se rapproche de l'interface supérieure polymère/air. Lorsque seule la position du dipôle varie (figure 3.27), on observe également une augmentation de la puissance rayonnée globale et une diminution de l'amplitude des oscillations quand on se rapproche de l'interface polymère/air.

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

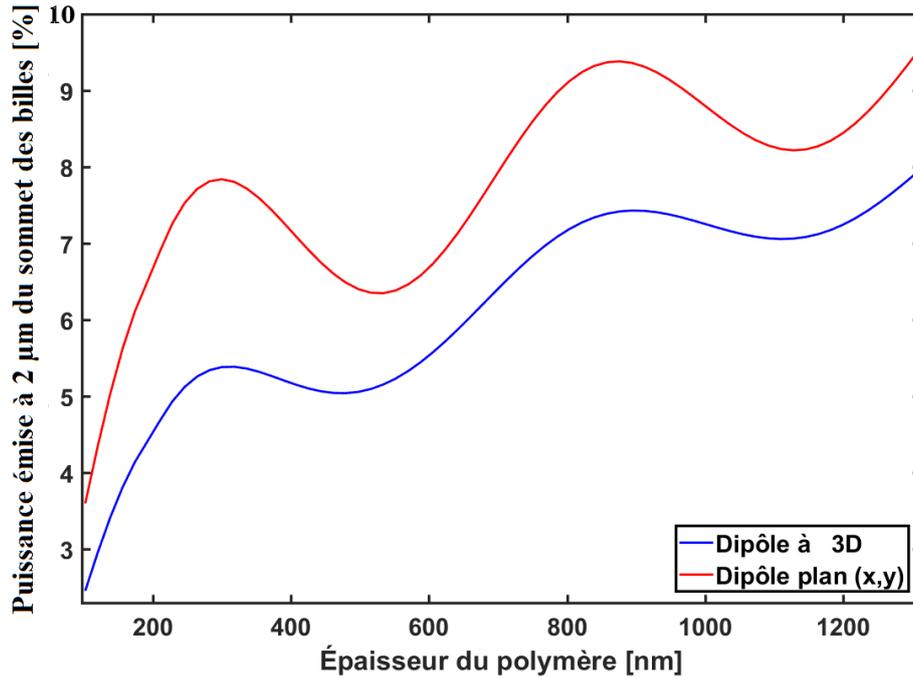


FIGURE 3.31 – Puissance rayonnée sur le détecteur plan à 2 µm au dessus des piliers avec bille en fonction de l'épaisseur du polymère et de la position du dipôle, normalisée par la puissance rayonnée hors de la cellule ne contenant que le polymère et moyennée sur les trois directions de polarisation du dipôle (dipole 3D). Dipôle plan : moyenne des deux dipôles orientés suivant  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$ .

Il semble donc que les oscillations de la puissance (figure 3.31) soient dues essentiellement à la variation de la position du dipôle.

En comparant les figures 3.27, 3.29 et 3.31, on peut tirer ces quelques remarques et interprétations :

#### Amplitude des oscillations

– La figure 3.31 montre que la puissance moyenne rayonnée est plus intense pour un dipôle plan, orienté perpendiculairement aux piliers ( $\vec{e}_x, \vec{e}_y$ ) que pour un dipôle orienté sur les 3 dimensions ( $\vec{e}_x, \vec{e}_y$  &  $\vec{e}_z$ ).

En fait, la puissance rayonnée pour un dipôle 3D étant calculée comme une moyenne<sup>11</sup> de la puissance rayonnée par chacun des trois dipôles individuellement orientés suivant  $\vec{e}_x, \vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  est affaiblie par rapport à celle émise par un dipôle plan<sup>12</sup> ou 2D (figure 3.31) car les modes excités par un dipôle parallèle aux piliers avec billes sont très peu rayonnants au dessus de la structure.

– Les figures 3.27 et 3.31 montrent des oscillations dont l'amplitude (différence de puissance entre le maximum et le minimum suivant) s'atténue au fur et à mesure que le dipôle s'éloigne de l'une des interfaces.

– Globalement l'amplitude des oscillations de la puissance rayonnée en faisant varier à la fois la position du dipôle et l'épaisseur du polymère (figure 3.31) est plus grande que celle obtenue en faisant varier que l'épaisseur du polymère (figure 3.29) et plus petite que celle obtenue en faisant

11.  $\mathcal{P}_{3D} = (\mathcal{P}_{dipole \vec{e}_x} + \mathcal{P}_{dipole \vec{e}_y} + \mathcal{P}_{dipole \vec{e}_z})/3$

12.  $\mathcal{P}_{2D} = (\mathcal{P}_{dipole \vec{e}_x} + \mathcal{P}_{dipole \vec{e}_y})/2$

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

varier uniquement le dipôle (figure 3.27).

De plus, la faible oscillation de la puissance rayonnée au dessus de la structure en fonction uniquement de l'épaisseur du polymère (figure 3.29) montre que les oscillations sont essentiellement dues à la variation de la position du dipôle.

*Cette remarque tend à montrer que l'amplitude des oscillations de la puissance rayonnée au dessus de la structure en champ lointain est dûe essentiellement à la variation de la position du dipôle qui, d'après la condition de résonance d'une cavité Fabry Perot (3.9), passe par des positions où la puissance rayonnée atteint des maxima ou des minima.*

L'amplitude des oscillations diminue au fur et à mesure que le dipôle s'éloigne de l'interface substrat/polymère lorsqu'on varie soit uniquement la position du dipôle (figure 3.27) soit à la fois la position du dipôle et l'épaisseur du polymère (figure 3.31). En bref, lorsque le dipôle s'éloigne de l'une des interfaces, le couplage entre modes électromagnétiques du dipôle et les modes de pilier diminue.

*Donc la faiblesse de l'amplitude des oscillations lorsqu'on fait varier à la fois la position du dipôle et l'épaisseur du pilier est due au recouvrement moins efficace entre les ondes réfléchies et incidentes.*

#### Période des oscillations

– La variation de la puissance émise en fonction à la fois de la position du dipôle et de l'épaisseur du polymère (figure 3.31) a une période des oscillations (609 nm) plus longue que celle (205 nm) en fonction de la position du dipôle à épaisseur du polymère fixée (figure 3.27).

*L'élargissement de la cavité Fabry-Pérot que constitue l'épaisseur du polymère a pour conséquence un éloignement du dipôle des deux interfaces. Ceci diminue la probabilité d'interférence entre les ondes réfléchies et incidents augmentant ainsi la période des oscillations. En effet plus l'épaisseur est grande plus l'onde réfléchi aux interfaces diverge. Ceci rend le recouvrement entre les ondes incidentes et réfléchies faible et leur interférence peu probable..*

#### Allure générale de la puissance rayonnée

– La variation de la puissance émise en fonction à la fois de la position du dipôle et de l'épaisseur du polymère (figure 3.31) a la même allure que celle en fonction de la position du dipôle à épaisseur du polymère fixée (figure 3.27). Par ailleurs la puissance rayonnée croît en variant à la fois la position du dipôle et l'épaisseur du polymère (figure 3.31) ou en variant seulement la position du dipôle (figure 3.27).

Par contre la puissance maximale rayonnée au dessus de la structure en faisant varier simultanément la position du dipôle et l'épaisseur du polymère (figure 3.31) est 4 fois plus importante que celle rayonnée à épaisseur fixée (figure 3.27) et du même ordre que celle rayonnée à la position du dipôle fixée (figure 3.29).

– En fixant la position du dipôle, la puissance rayonnée décroît en fonction de l'épaisseur du polymère (figure 3.29).

En effet, l'augmentation de la largeur de la cavité induit un éloignement de la position du dipôle aux interfaces substrat/polymère et polymère/air.

*L'éloignement du dipôle des deux interfaces fait que les ondes réfléchies sur les deux interfaces interfèrent moins efficacement car l'élargissement de la cavité favorise la divergence du champ réfléchi..*

*On peut donc conclure que les oscillations de la puissance rayonnée en champ lointain sont dues à la variation de la position du dipôle. La diminution de l'amplitude de ces oscillations est due à la fai-*

### 3.5. Concept du capteur de particules chimiques

blesse du recouvrement entre ondes incidentes et réfléchies du fait de l'éloignement du dipôle de l'une des interfaces. La décroissance de l'amplitude des oscillations s'accompagne d'une augmentation de la période des oscillations. L'amplitude et la période des oscillations sont amplifiées par l'augmentation de l'épaisseur du polymère. Ceci est en accord avec l'interprétation de la couche du polymère comme une cavité Fabry-Pérot ayant deux interfaces différentes et une largeur variable.

L'augmentation de la puissance rayonnée en fonction de la position du dipôle est due au fait qu'il s'approche de l'interface supérieure polymère/air. Sa diminution est associée à la faiblesse du recouvrement entre les ondes réfléchies aux interfaces.

## 3.5 Concept du capteur de particules chimiques

L'idée de notre étude est de démontrer la faisabilité d'un capteur basé sur les propriétés de gonflement d'un polymère à empreintes, et sur la capacité des piliers à guider les modes électromagnétiques, en mesurant la puissance rayonnée au dessus de la structure.

### 3.5.1 Mode de fonctionnement

Comme évoqué plus haut (3.2.1), les particules à détecter seront préalablement imprimées dans le polymère.

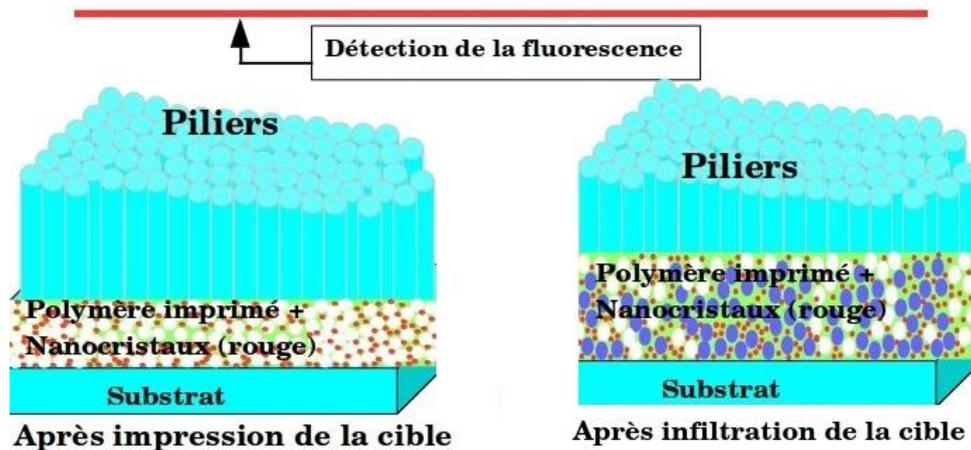


FIGURE 3.32 – Fonctionnement du capteur

À la différence du capteur en opale inverse dont la détection est basée sur la mesure du décalage entre la longueur d'onde réfléchi par l'opale inverse infiltrée par les nanoparticules et celle sans nanoparticules, le capteur dont nous démontrons ici la faisabilité est basé sur la variation de la puissance émise par des nanocristaux infiltrés dans le polymère avec des nanoparticules cibles qui provoquent un gonflement de celui-ci (figure 3.32).

Le principe de la détection repose sur la différence de puissance rayonnée avec et sans nanoparticules cibles infiltrées dans le polymère. Et comme le gonflement est amplifié par le confinement du polymère par le réseau de piliers d'une part et que l'indice du polymère joue le rôle d'adaptateur d'indice entre l'indice effectif des piliers et celui de l'air d'autre part, cette différence devrait être mesurable.

### 3.5.2 Effet de gonflement et choix de l'épaisseur initiale du polymère

La conception du capteur impose que la variation de la puissance rayonnée au dessus de la structure soit monotone (croissante ou décroissante strictement) afin qu'on puisse relier la puissance mesurée à une concentration molaire ou volumique de particules cibles. Ceci nous oblige à nous placer expérimentalement sur des tranches de la courbe représentée sur la figure 3.29 où la variation de la puissance rayonnée est monotone. On peut d'ailleurs constater que l'intervalle le plus long des valeurs de l'épaisseur du polymère pour lequel la puissance rayonnée est monotone se trouve entre 498 et 912 nm.

La figure 3.33 représente la variation de la puissance émise au dessus de la structure en fonction de l'épaisseur du polymère. On part d'une épaisseur initiale donnée et on va jusqu'à une épaisseur finale égale à 1,5 fois l'épaisseur initiale pour chaque graphe.

Le dipôle orienté selon les directions  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  est positionné au milieu de chacune des épaisseurs que prendra le polymère. La puissance représentée est une moyenne de celle mesurée sur le détecteur pour chacune des orientations du dipôle.

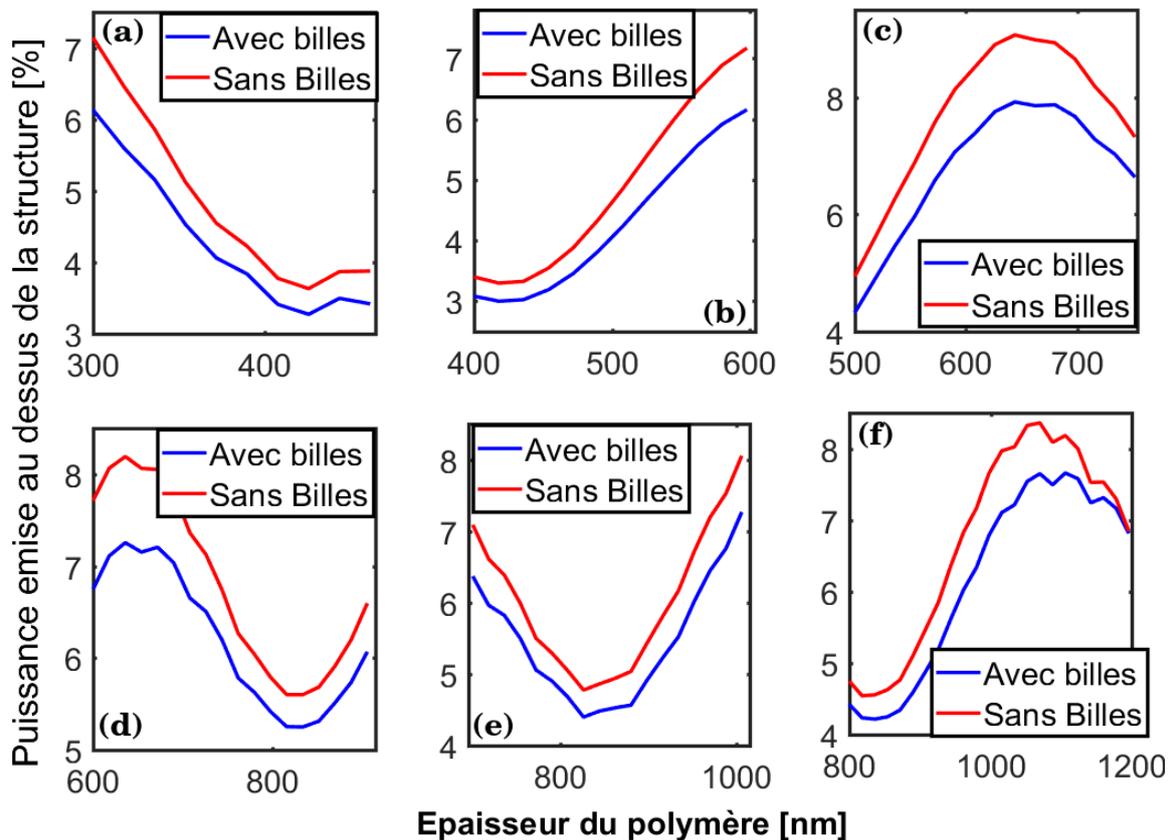


FIGURE 3.33 – La puissance moyenne émise au dessus de la structure en fonction de l'épaisseur du polymère en partant des épaisseurs initiales 300, 400, 500, 600, 700 et 800 nm normalisée par la puissance émise hors de la cellule composée que du polymère. L'augmentation de l'épaisseur initiale est au plus de 50% et le dipôle est positionné au milieu de l'épaisseur du polymère.

Pour chaque gamme d'épaisseurs, on a tracé la puissance émise avec et sans bille au sommet des piliers. La figure 3.33 montre que la puissance émise au dessus des 3 piliers sans billes (courbe rouge) est supérieure pour toutes les épaisseurs initiales du polymère à celle émise pour des pi-

### 3.5. Concept du capteur de particules chimiques

---

liers avec billes (courbe bleue).

En effet, les modes rayonnés étant majoritairement guidés dans le polymère ( $n_{eff}=1,52$ ), et celui-ci n'atteignant pas les billes, une partie du champ rayonné dans le cas des piliers sans billes, c'est à dire réfracté à l'interface polymère/air, est réfléchi à l'interface air/bille dans le cas des piliers avec bille. Par conséquent l'intensité du champ rayonné, donc la puissance rayonnée, est plus faible pour des piliers avec bille que des piliers sans bille.

On remarque que la puissance rayonnée est monotone et croissante sur la gamme d'épaisseurs  $h_{initiale}/1,5 \times h_{initiale}$ , que pour une épaisseur initiale de  $\sim 420$  nm (figure 3.33(b&c)). Il faut donc se placer expérimentalement dans cette configuration pour la réalisation du capteur.

*La puissance rayonnée étant plus grande pour un réseau de piliers sans bille que pour un réseau de piliers avec bille, on gagnerait en puissance rayonnée en enlevant les billes.*

*Par ailleurs, la puissance rayonnée peut être calculée en considérant que seuls les dipôles orientés selon  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$  émettent un rayonnement en champ lointain.*

*L'augmentation de la puissance rayonnée due à la présence de nanoparticules cibles, entraînant un gonflement de 50% du polymère, atteint un facteur 2 et est donc a priori mesurable.*

*L'intensité du couplage entre un dipôle placé entre deux piliers et les modes de piliers permet de connaître l'orientation du dipôle. En réussissant à placer un nanocrystal entre deux piliers à leur base, on peut utiliser ce critère pour estimer la polarisation du dipôle.*

*La faisabilité du capteur étant théoriquement établie, essayons de voir expérimentalement comment infiltrer les nanocristaux entre les piliers.*

# Infiltration expérimentale des nanocristaux

## 3.6 Infiltration de nanocristaux dans le réseau de piliers

L'infiltration des nanocristaux est une étape préliminaire dans le but de développer une méthode permettant plus tard d'infiltrer le mélange de monomères, de particules cibles et de nanocristaux entre les piliers de silicium, nécessaire à la réalisation du polymère à empreintes de nanoparticules cibles et contenant des nano-émetteurs.

### 3.6.1 Images des différentes zones de l'échantillon

Il existe sur l'échantillon trois zones différentes comme le montrent les images MEB de la figure 3.34.

- Zone où le substrat n'a pas été gravé ou présente des rayures ;
- Zone où les piliers sont sans bille ;
- Zone où les piliers sont avec leur bille.

Ces deux dernières zones de l'échantillon ont été étudiées dans la partie simulation.

### Images du Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les images du microscope électronique à balayage représentées sur la figure 3.34 montrent que l'échantillon est constitué de trois parties distinctes (figure 3.34(a)) énumérées plus haut (3.6.1).

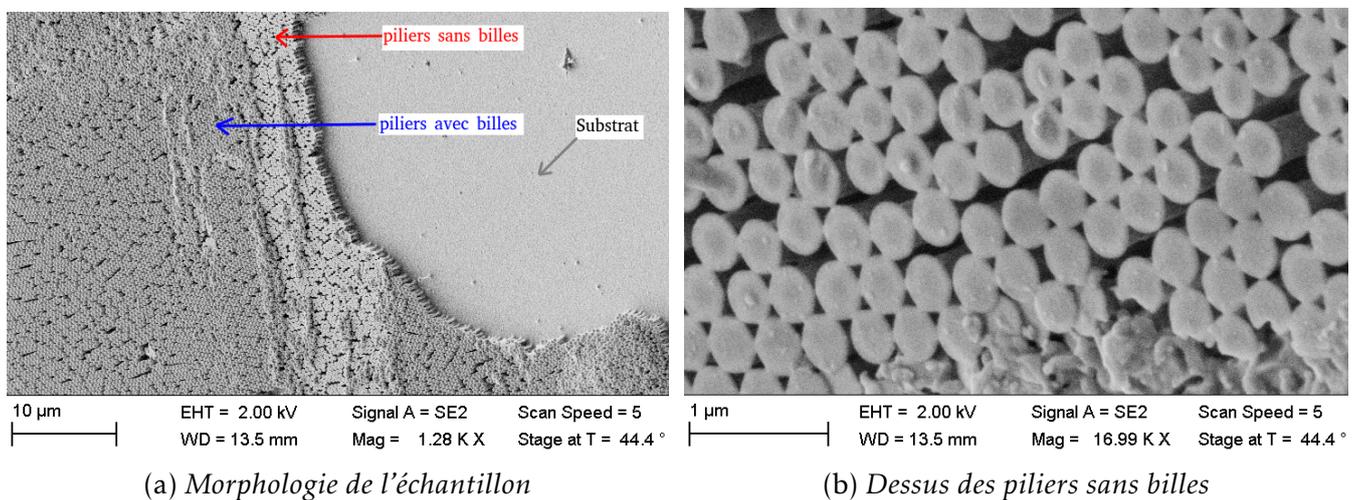


FIGURE 3.34 – Les différentes zones de l'échantillon vues au MEB.

En agrandissant la partie du réseau de piliers sans billes (figure 3.34 (b)), on remarque que les piliers forment aussi une maille hexagonale plus ou moins compacte comme celle que forme le masque de billes de silice. Et comme le diamètre moyen des piliers est de 250 nm, inférieur à celui des billes (450 nm) du masque, on peut conclure que la gravure s'est faite avec un certain angle sous les billes.

### 3.6. Infiltration de nanocristaux dans le réseau de piliers

#### Repérage des différentes zones de l'échantillon au microscope confocal

À des fins de comparaison, les images de l'échantillon au MEB seront comparées à celles obtenues via deux microscopes ; un microscope optique en couleur puis un microscope de fluorescence en noir et blanc avec lequel les mesures de temps de vie seront effectuées.

La figure 3.35 compare les images obtenues du microscope optique à celles du microscope de fluorescence, tous les deux utilisés pour faire des images en réflexion. Le microscope optique utilise un objectif (0,90×100) d'une ouverture numérique 0,90 d'un grossissement de 100 tandis que celui de fluorescence utilise un objectif (0,95×100). Dans les 2 cas, les échantillons sont éclairés par une source halogène.

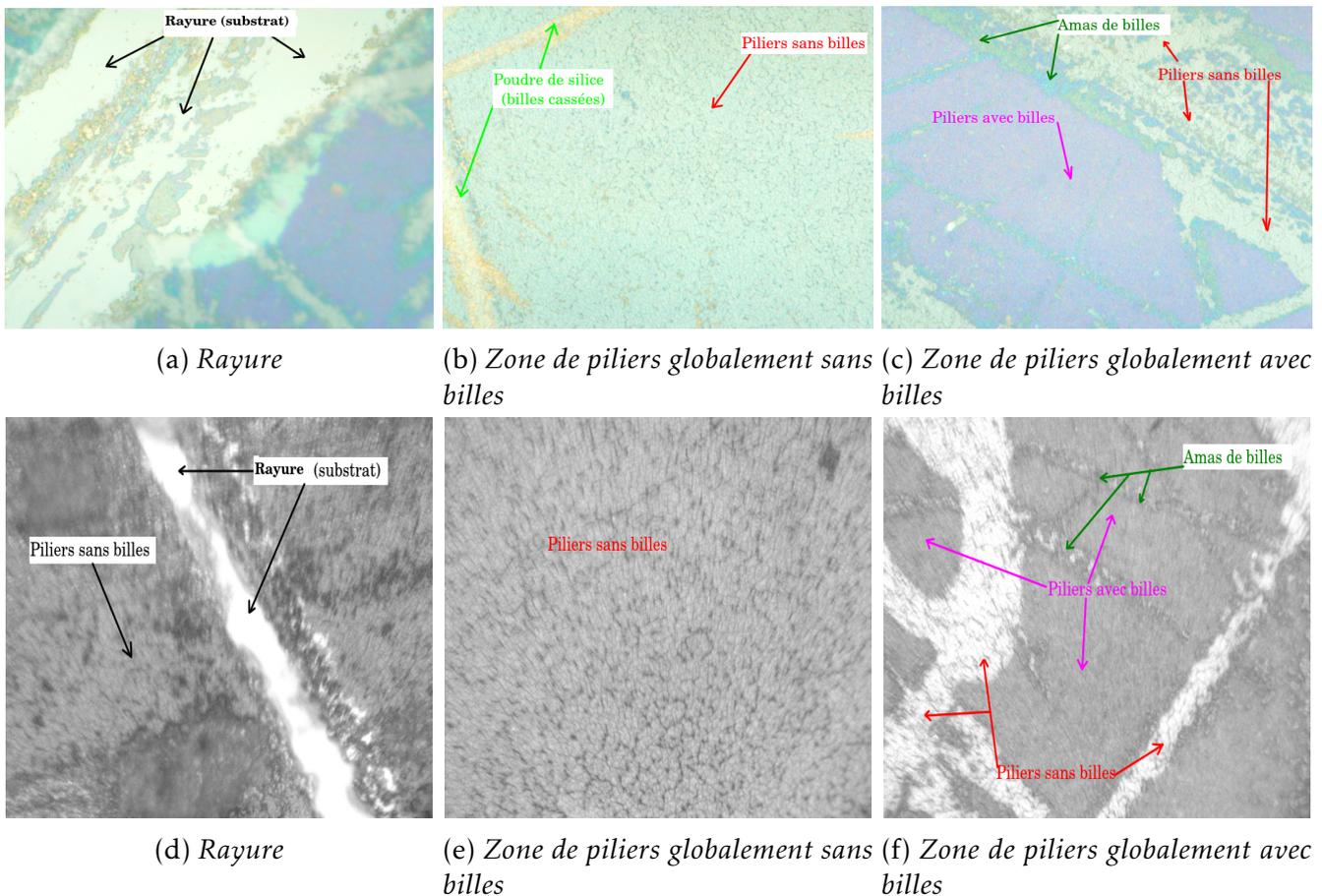


FIGURE 3.35 – Les différentes parties de l'échantillon vues par un microscope optique (couleur) et un microscope de fluorescence (noir et blanc).

Les images de la figure 3.35 nous permettent de distinguer le substrat (partie non gravée) et les rayures des zones où le réseau de piliers est majoritairement avec et sans billes.

Le fait que le réseau de piliers sans billes ait environ le même paramètre de maille que celui des piliers avec billes rend la différenciation de ces deux zones difficile pour un microscope confocal en noir/blanc. Avec le microscope en couleur, la couleur réfléchi par ces zones sera différente car le réseau de piliers sans bille (pilier+air) réfléchit la quasi totalité du spectre incident tandis que le réseau de piliers avec bille (pilier+air+bille) réfléchit une longueur d'onde particulière (violette), la monocouche de billes jouant le rôle d'un cristal photonique.

À travers l'oculaire du microscope confocal en noir/blanc, on peut retrouver les zones observées

### 3.6. Infiltration de nanocristaux dans le réseau de piliers

au microscope optique (images en couleur). On peut alors attribuer les zones les plus sombres au réseau de piliers avec billes et les plus claires au substrat ou aux rayures préalablement repérées sur les images couleurs. Ceci permet de connaître dans quel environnement sont les nanocristaux dont on va mesurer les temps de vie.

#### 3.6.2 Méthodes d'infiltration et hypothèses de vérification

##### Méthodes d'infiltration

L'objectif de cette partie expérimentale est de trouver une manière d'infiltrer des nanocristaux dans le réseau de piliers et de s'assurer qu'ils sont bien positionnés à la base des piliers.

##### Hypothèse de vérification

Pour s'assurer du fait que les nanocristaux sont bien infiltrés et se trouvent à la base des piliers, on fait l'hypothèse suivante : *les nanocristaux se trouvant à la base des piliers ont le même temps de vie que ceux qui se trouvent sur la partie du substrat non gravé. La longueur d'onde d'émission des nanocristaux CdSe/CdS (624 nm) étant deux fois plus faible que la distance qui sépare deux piliers d'une part et d'autre part le réseau de billes étant à 1,34  $\mu\text{m}$  de la position supposée des nanocristaux, on considère que l'émission n'est affectée ni par le réseau de piliers ni celui des billes.*

Donc, que les nanocristaux se trouvent sous une partie de piliers sans ou avec billes, la courbe de déclin doit être la même que sur le substrat. Et si l'émission était perturbée par le réseau de piliers, la courbe de déclin et le temps de vie des nanocristaux entre les piliers avec et sans billes seraient les mêmes, mais différentes de celles sur le substrat.

#### 3.6.3 Résultats

##### Temps de vie des nanocristaux déposés via la tournette

On dépose via la tournette une solution de nanocristaux CdSe/CdS diluée dans l'hexane. Un 1  $\mu\text{l}$  de la solution des nanocristaux coeur/coquille de CdSe/CdS est dilué dans 1 ml d'hexane. On prélève 40  $\mu\text{l}$  de cette solution qu'on dépose ensuite sur l'échantillon de piliers de silicium préalablement positionné sur le plateau de la tournette. La temps de rotation de la tournette est fixé à 40 s et la vitesse à  $2 \times 10^3$  rpm (révolution per minute en anglais) ou tr/min. Pour mieux étaler les nanocristaux, l'accélération a été fixée  $4 \times 10^3$  rpm/s.

La figure 3.33 représente trois séries de courbes de déclin des nanocristaux selon la zone de l'échantillon. L'expérience permettant la mesure du temps de vie est décrite à la figure 2.32 du chapitre 2. Chaque courbe d'une même série correspond à une mesure de temps de vie sur plusieurs nanocristaux différents se trouvant dans le même type de zone.

On remarque qu'en moyenne les courbes de déclin des nanocristaux dans l'échantillon de réseau de piliers avec/sans bille suivent la même allure et se confondent sur une large plage temporelle. Le temps de vie des nanocristaux de CdSe/CdS à la base des piliers sans bille (moyenne sur les courbes rouges) est de  $31 \pm 9$  ns.

Pour les nanocristaux à la base des piliers avec bille (moyenne sur les courbes bleues), le temps de vie est égal à  $39 \pm 8$  ns.

Enfin le temps de vie des nanocristaux sur le substrat ou sur les rayures (moyenne sur les courbes noires) est de  $39 \pm 9$  ns.

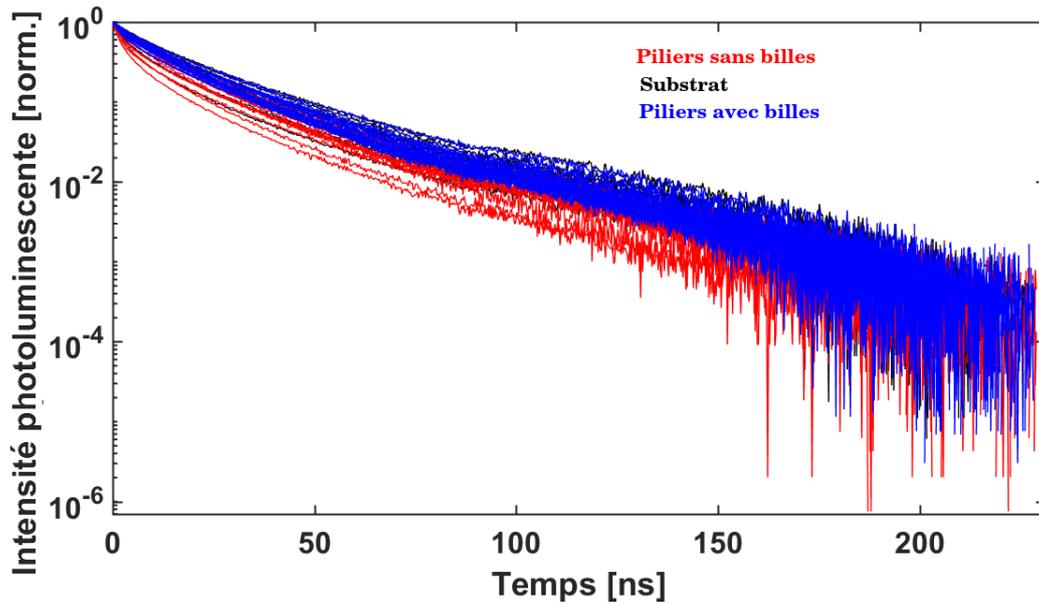


FIGURE 3.36 – Temps de vie des nanocristaux coeur/coquille CdSe/CdS émettant à 624 nm et excités par une diode laser à 450 nm sur les trois zones de l'échantillon.

L'intervalle de compatibilité entre les temps de vie des différentes zones donne un temps de vie moyen des nanocristaux CdSe/CdS égal à  $36 \pm 4$  ns. À titre de comparaison, sur une lame de verre, le temps de vie de ces nanocristaux CdSe/CdS est de 32 ns.

*Les temps de vie mesurés sont donc comparables sur les 3 zones. Ceci nous permet de conclure que les nanocristaux sont aux pieds des piliers, zone où ils voient le même indice de réfraction que ceux sur le substrat non gravé ou sur les rayures. Comme dans nos simulations avec le polymère, les nanocristaux voient un indice effectif proche de celui de l'air car la lumière est y guidée et voit très peu l'indice des piliers. On peut donc retenir à ce stade le dépôt par la tournette comme une méthode efficace pour déposer le mélange pré-polymérisation contenant des nanocristaux. Il faudra éventuellement déterminer l'accélération de la rotation du plateau porte échantillon permettant un dépôt optimal des nanocristaux à la base des piliers.*

### 3.7 Conclusion

Dans un premier temps nous avons rappelé l'activité menée par l'équipe *Nanostructures et Optique* sur la caractérisation et la synthèse des opales, sur la réalisation de capteurs à base d'une opale inverse en polymère à empreinte. L'équipe a aussi débuté des activités sur la caractérisation de réseau de piliers de silicium, sur lesquelles s'inscrit cette étude.

Par des simulations, nous avons montré que les modes de piliers excités par un dipôle orienté perpendiculairement au pilier et positionné à la base du pilier ont une intensité plus grande en champ lointain que ceux excités par un dipôle orienté parallèlement à l'axe du pilier. Ceci est interprété comme une conséquence de la forme du diagramme de rayonnement, qui est maximal, dans le premier cas, dans le plan contenant l'axe du pilier et dans le second, dans le plan perpendiculaire à l'axe du pilier.

### 3.7. Conclusion

---

La comparaison des mesures en champ lointain de l'intensité rayonnée au dessus d'un pilier avec bille par rapport à un pilier sans bille montre que celle-ci est de 3 fois plus élevée sur l'axe en présence de la bille. Ceci s'explique par un effet de focalisation du rayonnement par la bille. Ceci confirme les observations de G. Binard sur le rôle de la bille.

La mesure de l'intensité du champ électrique rayonné en champ lointain par un dipôle couplé à deux piliers a montré que le couplage entre modes de pilier et modes électromagnétiques est efficace (200 fois plus que pour un dipôle dans l'air sur l'axe de symétrie) pour un dipôle orienté dans le plan perpendiculaire à l'axe des piliers, selon la direction d'alignement des piliers ( $\vec{e}_y$ ). Il y a un phénomène d'interférence constructive pour les dipôles perpendiculaires et destructive pour un dipôle parallèle qui, avec la bille, s'amplifient. Le rapport entre l'intensité du champ électrique émis sur le détecteur par un pilier avec/sans bille est de  $\sim 2$  pour un dipôle perpendiculaire et de 0,1 pour un dipôle parallèle sur l'axe de symétrie. Le rayonnement en champ lointain est du à  $\sim 90\%$  aux dipôles perpendiculaires.

Les simulations d'un dipôle placé dans le polymère entre trois piliers à leur base ont montré des oscillations de la puissance rayonnée en champ lointain. En faisant varier tour à tour la position du dipôle seule, l'épaisseur du polymère seule et à la fois l'épaisseur du polymère et la position du dipôle, on a conclu que les oscillations de la puissance rayonnée au dessus de la structure sont dues essentiellement à la variation de la position du dipôle. De plus, on a déterminé une plage d'épaisseurs entre 498 nm et 912 nm sur laquelle la puissance rayonnée en fonction de l'épaisseur du polymère est monotone. La variation de la puissance rayonnée entre étant mesurable, on estime que la faisabilité du capteur est théoriquement démontrée.

La caractérisation du réseau de piliers de silicium au microscope électronique à balayage (MEB) a montré que l'échantillon présente trois zones : une de piliers sans bille, une autre de piliers avec bille et le substrat non gravé. On a vérifié l'efficacité de l'infiltration des nanocristaux de CdSe/CdS dans le réseau de piliers en faisant des mesures de temps de vie. On a montré que les nanocristaux ont en moyenne un temps de vie de  $36 \pm 4$  ns. Cela veut dire que les nanocristaux voient le même indice qu'ils soient dans une zone avec piliers ou sur la partie du substrat non gravée. Ils sont donc, a priori, la base des piliers. On a ainsi démontré que le dépôt de nanocristaux par la tournette (spin coating) peut être retenue comme une méthode pouvant permettre d'infiltrer les nanocristaux dans le réseau de piliers.

## 3.8 Bibliographie

- [01] *M. H. Jones and S. H. Jones*, Optical Properties of Silicon, Virginia Semiconductor, Inc, p.1–11, 1997.
- [02] *G. Binard*, Etude de cristaux plasmoniques opaliques et couplage de nanoémetteurs : Caractérisation de nano-piliers diélectriques, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [03] *H. Savin, P. Repo, G. von Gastrow, P. Ortega, E. Calle, M. Garín and R. Alcubilla*, Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency, *Nature Nanotechnology*, vol.10, p.624–629, 2015.
- [04] *J. Zhu, C.M. Hsu, Z. Yu, S. Fan and Y. Cui*, Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning, *Nano Letters*, vol. 10, p.1979–1984, 2010.
- [05] *Z. Huang, J. E. Carey, M. Liu, X. Guo, E. Mazur and J. C. Campbell*, Microstructured silicon photodetector, *Applied Physics Letters*, vol. 89, n°033506, p.1–3, 2006.
- [06] *H. M. Ji, V. Samper, Y. Chen, C. K. Heng, T. M. Lim and L. Yobas*, Silicon-based microfilters for whole blood cell separation, *Biomed Microdevices*, p.1–7, 2007.
- [07] *Y. C. Chan, Y.K. Lee and Y. Zohar*, High-throughput design and fabrication of an integrated microsystem with high aspect-ratio sub-micron pillar arrays for free-solution micro capillary electrophoresis, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol.16, p.699–707, 2006.
- [08] *L. Zhang, F. Dang, Y. Baba*, Microchip electrophoresis-based separation of DNA, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol.30, p.1645–1654, 2003.
- [09] *C. Vion*, Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [10] *A. Avoine*, Etude optique de cristaux photoniques : opales et cavités 2D, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [11] *P. N. Hong*, Planar defect in a self-organized photonic crystal : synthesis, optical characterization and study of the fluorescence of nanocrystal embedded in the defect, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [12] *H. Frederich*, Cristaux photoniques et plasmoniques, couplage à des émetteurs fluorescents, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [13] *N. Griffete, H. Frederich, A. Maître, S. Ravaine, M. M. Chehimi and C. Mangeney*, Inverse Opals of Molecularly Imprinted Hydrogels for the Detection of Bisphenol A and pH Sensing, *Langmuir*, vol.26, p.1005–1012, 2012
- [14] *C. Bourdillon*, Etude de cristaux photoniques et de polymères stimulables : Réalisation d'un capteur de nanoparticules, Université Pierre et Marie Curie, 2017

### 3.8. Bibliographie

---

- [15] *A. Avoine, P. N. Hong, H. Frederich, K. Aregahegn, P. Bénalloul, L. Coolen, C. Schwob, P. T. Nga, Bruno Gallas and A. Maître*, Measurement and modelization of silicaopal optical properties, *Nanoscience and Nanotechnology*, vol.5, n°015005, p.1–6, 2014.
- [16] *S. Gam-Derouich, C. Bourdillon, S. L. Chaouche, L. Coolen, A. Maître, C. Mangeney and C. Schwob*, Imprinted Photonic Hydrogels for the Size- and Shell-Selective Recognition of Nanoparticles, *Angewanted Chemie International edition*, vol.56, p.9710–9714, 2017.
- [17] *F. Marty, A. A. Elsayed, Y. M. Sabry, D. Khalil and T. Bourouina*, Measurement and Analysis of Weather Phenomena with K-Band Rain, *URSI Asia-Pacific Radio Science Conference*, in Seoul, 2016
- [18] *S. Kundu, A. Datta and S. Hazra*, Growth of a collapsing Langmuir monolayer, *Physical Review E*, vol.73, n°051608, p.1–7, 2006.
- [19] *X. Mellhaoui*, Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium, *Université d’Orleans*, 2006.
- [20] *K. S. Yee*, Numerical Solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, p.302–307, 1966.
- [21] *A. Taflove*, Apllication of finite-difference time-domaine method to sinusoidal steady-state electromagnetic-penetration problems, *IEEE Transactions electromagnetic compatibility*, vol.EMC-22, n°3, p.191–202, 1980.
- [22] *P. Mège*, Interférométrie avec des guides d’ondes optiques. Théorie et applications, *Université Joseph Fourier – Grenoble I*, 2002.
- [23] *B. Gouraud*, *Optical Nanofibers Interfacing Cold Atoms - A Tool for Quantum Optics*, *Université Pierre et Marie Curie*, 2016.

## Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons d'abord passé en revue les effets du confinement des porteurs de charges dans les semi-conducteurs nanostructurés et les nouvelles propriétés, différentes de ceux des semi-conducteurs massifs qui en résultent. La description des effets du confinement oblige à prendre en compte l'interaction spin-orbite en plus de celle coulombienne.

La synthèse de monocristaux monodisperses demande un contrôle rigoureux de la température et de la vitesse de réaction des précurseurs. C'est ainsi qu'on a montré par des caractérisations au Rayon-X, au microscope électronique en transmission (TEM) et à la spectroscopie Raman des coeurs CdTeSe que la température à laquelle les précurseurs de sélénure et de tellure réagissent à la même vitesse est de  $260^\circ$ , le rapport de leur fractions molaires étant de 1 et leur émission maximale à la longueur d'onde 760 nm. Le spectre d'absorption de ces nanocristaux s'allonge dans le proche infrarouge ( $\sim 900$  nm) lorsqu'on couvre les coeurs de CdTeSe d'une coquille de ZnSe de 2 monocouches. Ceci s'accompagne aussi d'un déplacement de la longueur d'onde d'émission de 760 à 860 nm.

Ce placement étant interprété comme un effet de la délocalisation de l'une des charges dans la coquille, il serait important, de caractériser les coeurs de CdTeSe couverts d'une coquille de ZnSe d'épaisseur une monocouche. En effet, la bande interdite de la coquille augmentant avec la diminution de son épaisseur, la bande de la coquille portant la charge délocalisée va s'éloigner de celle du coeur portant la charge localisée. Ceci augmente l'énergie de recombinaison entre les deux charges diminuant ainsi la longueur d'onde d'émission et l'écart entre la longueur d'onde sans et avec coquille. Si les spectres d'émission donnent ces résultats, on pourra confirmer que la structure de bande de l'alliage ternaire CdTeSe/ZnSe (2ML) est de type II. On peut introduire ces nanocristaux mélangés à la pérovskite dans la couche active d'une cellule solaire afin de voir l'amélioration de l'efficacité de la conversion des porteurs du fait de leur l'absorption dans l'infrarouge.

La caractérisation des nanocristaux du point de vue individuel a montré que ces nanocristaux possèdent des propriétés fondamentales remarquables. On a montré que peu de sources émettant à 860 ns ont un scintillement aussi stable, un temps de vie aussi long et une émission de photons uniques avec une puissance excitatrice atteignant  $2,6 \mu\text{W}$ .

Des mesures de temps de vie et de la fonction d'autocorrélation pourront être menées sur les coeurs de CdTeSe afin de voir le rôle de la coquille sur la stabilité du scintillement, la durée du temps de vie et l'émission de photons unique par rapport à la puissance d'excitation. Ces mesures pourront confirmer le type de bande interdite des nanocristaux coeur/coquille dans la mesure où le temps de vie du coeur seul doit être plus petit. Des mesures de la fonction d'autocorrélation ( $g^{(2)}(0)$ ) à  $\tau = 0$  en fonction de la puissance d'excitation devrait permettre de connaître la robustesse de l'effet Auger dans ces nanocristaux. Enfin, une caractérisation au microscope électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) pourra être menée pour déterminer la forme exacte des nanocristaux de l'alliage ternaire CdTeSe/ZnSe (2ML).

La caractérisation du réseau de piliers, les simulations de faisabilité d'un capteur de particules basé sur les propriétés des polymères d'empreintes et la florescence des nanocristaux et l'infiltration de nanocristaux via la tournette ont montré des résultats satisfaisants.

### 3.8. Bibliographie

---

Le rôle de la bille comme lentille convergente ayant été démontré, il est important de chercher les points de convergence de la bille sur l'axe en faisant des cartographies et des mesures d'intensités en champ proche comme en champ lointain sur plusieurs plans au dessus de la bille.

L'exaltation par deux piliers de l'émission en champ lointain d'un dipôle orienté dans le plan contenant ces piliers peut être utilisée comme un indicateur de la polarisation des nanocristaux. La difficulté majeure d'une telle mesure réside dans le dépôt des nanocristaux et surtout la vérification par moyen direct (microscope) de ce dépôt.

Par un objectif à profondeur de champ plus grande capable de focaliser entre deux plans distants de  $1,7 \mu\text{m}$ , il sera possible de vérifier la position des nanocristaux à la base des piliers et d'affiner (ou de trouver) la (d'autres) méthode(s) de dépôt du mélange nanocristaux polymère à empreinte.

Il est à noter que la puissance rayonnée sans bille est plus importante qu'avec bille et qu'on a intérêt à retirer les billes pour que la différence de puissance entre deux épaisseurs du polymère soit plus grande. Les simulations de la puissance rayonnée en fonction à la fois de la position du dipôle et de l'épaisseur du polymère ont permis de déterminer  $498 \text{ nm}$  comme épaisseur initiale du polymère pour les développements futurs du capteur. La puissance rayonnée en champ lointain en fonction de l'épaisseur du polymère entre  $498 \text{ nm}$  et plus de  $1,5 \times 498 \text{ nm}$  ( $912 \text{ nm}$ ) est monotone et croissante.

## Résumé

Les nanocristaux de coeur CdTeSe, alliage ternaire et de coquille ZnSe sont synthétisés à la température 260°C à l'*Institute of Materials Science* au Vietnam à Hanoï par l'équipe du professeur Pham Thu Nga.

Les caractérisations d'ensemble des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe(2ML) par rayon-X, TEM, Raman et photoluminescence ont permis de montrer qu'ils émettent à 860 nm, absorbent jusque dans le proche infrarouge, se cristallisent dans la phase blend de zinc, leur diamètre moyen est de 8,2 nm et que la bande interdite est de type II.

La caractérisation individuel de ces nanocristaux montre un scintillement faible, car ils passent 80% du temps dans leur état brillant avec une émission stable à 50 kcps/s. Elle montre aussi un temps de vie exceptionnellement long de la paire électron-trou de  $110 \pm 15$  ns avec une courbe de déclin monoexponentielle et non corrélée à la puissance excitatrice, jusqu'à  $0,96 \mu\text{W}$ . Les nanocristaux de CdTeSe/ZnSe émettent un photon unique même à une puissance excitatrice de  $2,640 \mu\text{W}$ . Ils font parti d'une petite game de sources émettant à 860 nm des photons uniques. Ces caractérisations ont été effectuées à l'*Institut des NanoSciences de Paris* dans l'équipe *Nanostructures et Optique* sous la direction Dr. Laurent Coolen.

Par ailleurs, on a étudié numériquement la faisabilité d'un capteur de nanoparticules basé sur un polymère à empreinte dont le gonflement modifie la fluorescence des nanocristaux infiltrés. Au sommet d'un pilier, la bille de silice joue à la fois le rôle d'un adaptateur d'indice et d'une lentille convergente. C'est ce dernier rôle qui plus remarquable.

Les simulations de la puissance rayonnée en champ lointain montrent que l'épaisseur initiale du polymère pour le capteur est de 498 nm car jusqu'à 1,5 fois cette épaisseur, la puissance rayonnée est monotone et croissante.

Expérimentalement, le dépôt des nanocristaux par la tournette (spin coater) a été réalisé et on a montré que les nanocristaux étaient au fond entre les piliers. Cette méthode peut être utilisée pour déposer le mélange (polymère, nanocristaux).

## Abstract

CdTeSe/ZnSe core/shell nanocrystals are synthesised at 260°C in the *Institute of Materials Science* at Hanoï in Vietnam by professor Pham Thu Nga's team.

The overall characteristics of CdTeSe/ZnSe core/shell by X-rays, TEM, Raman spectroscopy and photoluminescence show that they emit at 860 nm, absorb into the near infrared, crystallized in the blend zinc phase, average diameter is 8.2 nm and band gap is type II.

Individual characteristics of CdTeSe/ZnSe core/shell nanocrystals show fundamentals properties as blinking, lifetime and single photon. These characteristics indicate a stable fluorescence emitting 50 kcps/s about 80% of the time, an exceptional long lifetime  $110 \pm 15$  ns, a mono-exponential decay curve uncorrelated with excitation power until  $0.96 \mu\text{W}$  and a single photon emission even at excitation power of  $2.64 \mu\text{W}$ .

CdTeSe/ZnSe(2ML) core/shell nanocrystals are a part of a small groups of sources emitting single photons at 860 nm. These characteristics are performed at *Institut des NanoSciences de Paris* (INSP) in *Nanostructures et Optiques* team and supervised by Dr. Laurent Coolen.

In addition, we are proving the feasibility of a nanoparticle sensor based on the polymer properties of imprints whose swelling modifies the radiated power of nanocrystals infiltrated in far-field. The silica ball at the top of pillar behaves as both a convergent lens and index adaptor. The simulations of the radiated power in far-field show that the polymer thickness will be 498 nm because until 1.5 times of this thickness, the radiated power is monotone and growing.

Experimentally, the nanocrystals deposition by spin coater was realized and we shown by lifetime measurements that the nanocrystals are at the base of pillars.

Les nanocristaux dont il s'agira ici sont formés de matériaux semi-conducteurs.

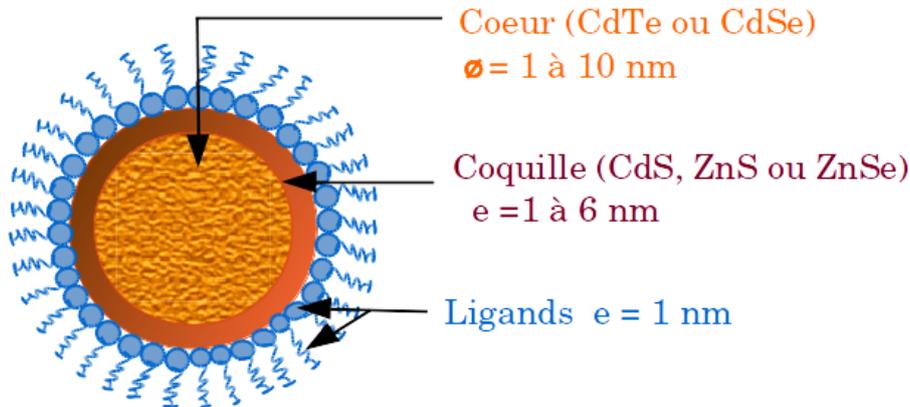


FIGURE 1.1 – Composition d'un nanocristal typique cœur/coquille/ligand.  $e$  : épaisseur

La diminution de la taille d'un semi-conducteur a pour effet un élargissement de la bande interdite et une discrétisation des niveaux d'énergie, ce qui confère à ces structures des propriétés optiques nouvelles inaccessibles aux matériaux massifs comme l'émission à photon unique et le scintillement<sup>1</sup>.

*Dans ce chapitre, on analysera les méthodes utilisées pour empêcher les nanocristaux de s'agréger et de se sédimenter avant de décrire la structure optique des semi-conducteurs massifs. Ensuite, on parlera de la structure fine du niveau fondamental de l'exciton et de l'origine des "excitons brillants" et "excitons sombres" dans les nanocristaux colloïdaux. Enfin, on définira le rôle de la coquille, les méthodes utilisées pour la déposer, les différents types de nanocristaux qu'elle engendre selon la différence des niveaux d'énergie de ses bandes de conduction et de valence avec celles du cœur et des applications auxquelles les nanocristaux donnent accès.*

## 1.2 État de l'art

La fabrication d'objets de petite taille peut être située dans le Moyen Âge car on parvenait déjà à réduire la matière en poudre. Par la suite, on a fait croître des nanocristaux par diffusion d'ions à haute température dans une matrice vitreuse pour fabriquer notamment des filtres et vitres colorés qu'on retrouve pour la plupart dans les édifices de cette époque.

En 1985, Ekimov et al.[02] montrèrent que l'augmentation du temps ( $t$ ) de traitement thermique des nanocristaux CdS et CuCl obtenus par diffusion dans une matrice vitreuse pour des températures fixées respectivement à 770 °C puis à 670 °C (CdS) et à 625 °C puis à 550 °C (CuCl) fait croître le rayon moyen ( $\bar{a}$ ) des nanocristaux. Le lien entre le rayon moyen et le temps de traitement thermique est donné alors par la relation ci-dessous (1.2).

$D$  : coefficient de diffusion

$\alpha$  : obtenu à partir de la tension surfacique interfaciale.

$$\bar{a} = \left(\frac{4}{9}\alpha Dt\right)^{\frac{1}{3}} \text{ avec } D = D_0 \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\} \quad (1.2)$$

1. fluctuation de l'intensité émise

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

électronique des semi-conducteurs qui les constituent. C'est en comparant la structure électronique des semi-conducteurs massif et des nanocristaux que nous pouvons voir les effets de la réduction de la taille de ces derniers et comprendre l'origine de leur propriétés nouvelles.

### 1.4.1 Semi-conducteur massif

Dans cette partie sera rappelée la structure de bande des semi-conducteurs massifs II–VI car des éléments de la colonne II et de la colonne VI du *tableau de classification périodique* ont été utilisés au chapitre 2 pour synthétiser des nanocristaux coeur/coquille (CdTeSe/ZnSe) émettant dans le proche infrarouge et surtout les semi-conducteurs II–VI comme le CdSe sont les plus anciens, les plus étudiés et les plus commercialisés.

#### Structure de bande du CdSe massif

Les éléments II–VI sont constitués d'atomes dont la configuration électronique est sous la forme respectivement  $[A]nd^{10} (n+1)s^2$  et  $[A]nd^{10} (n+1)s^2 (n+1)p^4$ .<sup>4</sup> Par exemple,  $[A = \text{Kr}]$  et  $n = 4$  pour Cd et Te, tandis que pour Se et Zn  $[A = \text{Ar}]$  et  $n = 3$ . Les atomes Cd et Zn appartiennent à la colonne II et Te et Se à la colonne VI.

Pour un matériau cristallin tel que CdSe, les énergies accessibles aux électrons se distribuent sous forme de bandes.

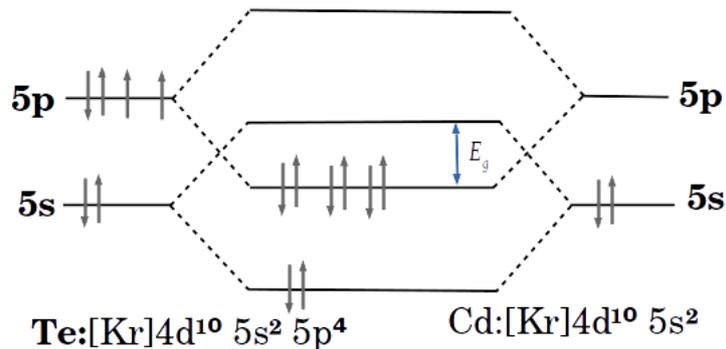


FIGURE 1.4 – Configuration de la structure électronique du CdSe massif.

Pour le CdSe par exemple, si on ne prend en compte que les niveaux d'énergies  $s$  et  $p$  de la dernière couche du cadmium et du sélénium, on se rend compte que la bande d'énergie interdite du matériau massif est la différence entre le niveau d'énergie de la dernière couche pleine d'électrons et la première couche vide. On remarque que la couche  $ns$  de l'élément II est vide et la couche  $np$  de l'élément VI est pleine (Cf. figure 1.4).

La structure électronique des matériaux massifs est fonction de celle des atomes qu'ils contiennent. En effet les atomes se couplent en mettant en commun leurs électrons des couches externes remplissant ainsi certains de leurs niveaux et vidant d'autres. Le matériau massif a ainsi une bande de niveaux remplie d'électrons et une bande de niveaux sans électrons. La bande remplie d'électrons est dite *bande de valence* et celle sans électrons, la *bande de conduction*. L'intervalle d'énergie qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est appelée *bande interdite* ou *gap* en anglais.

4.  $[A]$  un gaz rare ;  $n$  : la couche électronique et  $s, p$  ou  $d \dots$  le niveau d'énergie.

taille réduite doivent avoir des propriétés optiques nouvelles absentes chez les semi-conducteurs massifs.

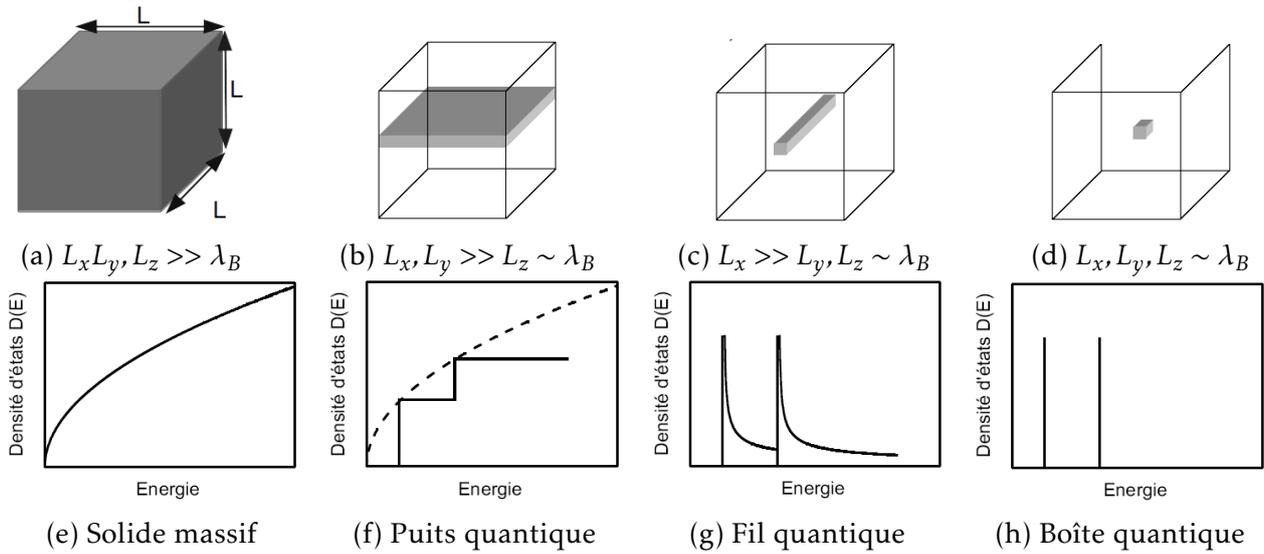


FIGURE 1.7 – Représentation schématisées des différentes possibilités de confinement et leur densité d'états électroniques [11].

Pour utiliser les propriétés des nanocristaux dans des applications, ils sont généralement couplés à des structures métalliques, à des cavités plasmoniques ou encore à des molécules organiques. C'est ainsi que des puits quantiques ont été couplés à un composant organique pour la production de LEDs<sup>7</sup>[13] tandis que les nanocristaux sphériques sont envisagés dans plusieurs applications comme la formation d'un laser<sup>8</sup> à seuil faible [14]. Les fils quantiques parmi lesquels on peut citer les nanotubes de carbone, la chaîne polydiacétylène (PDA)[15] sont envisagés comme transistor pour leur capacité à confiner les électrons, les obligeant à se mouvoir uniquement dans une direction.

### Confinement dans une boîte tridimensionnelle

Pour mieux comprendre le confinement des porteurs de charges dans un nanocristal, considérons une particule qui se meut librement dans une boîte de dimensions  $(a \times b \times c)$  avec  $(a \neq b \neq c)$ . Le potentiel  $V(x, y, z)$  de ce système est défini est comme suit :

$$V(x, y, z) \begin{cases} 0 & \text{Si } 0 < x < a, 0 < y < b, 0 < z < c \\ \infty & \text{Sinon} \end{cases} \quad (1.11)$$

Le potentiel infini empêche la particule de franchir les faces de la boîte illustrée à la figure 1.8. La fonction d'onde  $\Psi(x, y, z)$  de la particule s'annule dès qu'elle atteint une des faces de la boîte. Ceci se traduit par  $\Psi(0, y, z) = \Psi(a, y, z) = \Psi(x, 0, z) = \Psi(x, b, z) = \Psi(x, y, 0) = \Psi(x, y, c) = 0$ . L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit sous la forme  $\hat{H}\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$

7. Light emitting Diodes

8. Light amplification by simulated emission of radiation

## 1.4. Structure électronique des semi-conducteurs II-VI

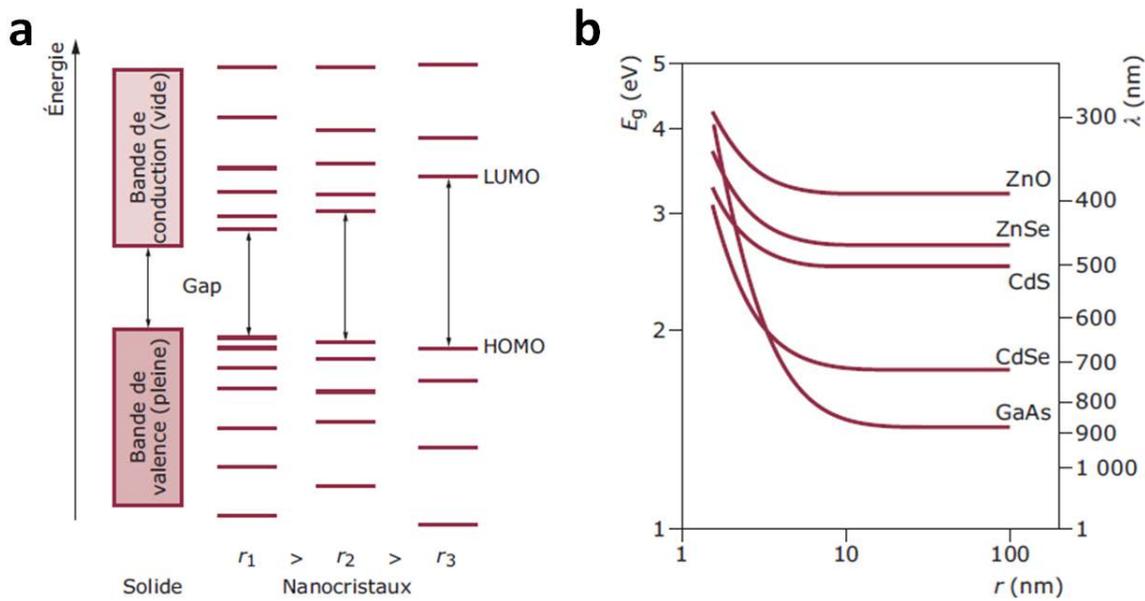


FIGURE 1.9 – **a** : Structure électronique : du massif aux nanocristaux. **b** : Variation du gap calculée sur la base de l'équation (1.20) pour des nanocristaux de composition et de taille différentes [17].

$1/r^2$ , il prédomine à rayon faible ( $r \rightarrow 0$ ) tandis que le second en  $1/r$  est prépondérant au grand rayon ( $r \rightarrow \infty$ ). L'énergie de la bande interdite de ces objets augmente avec la diminution de leur dimensions.

Il doit donc exister un rayon critique ( $r_c$ ) pour lequel la réduction des dimensions du nanocristal semi-conducteur annihile les effets de l'interaction coulombienne.

En réécrivant  $E_g$  en fonction de  $r_{ex}$  rayon de Bohr de la paire électron-trou (1.9), on remarque que les deux effets s'annihilent pour  $r_c(nm) = 2,74 \times r_{ex}$ .

$$E_g(eV) = E_g^{massif}(eV) + \frac{2,6}{\epsilon_r r(nm)} \times \left( 2,74 \frac{r_{ex}(nm)}{r(nm)} - 1 \right) \quad [17-18] \quad (1.20)$$

Cette limite a une grande importance car elle stipule que l'effet de la réduction de la taille d'un semi-conducteur ne se fait sentir que dans un nanocristal de taille inférieure à  $\sim 2 \times r_{ex}$ .

Des calculs de l'énergie du gap en fonction du rayon de Bohr basés sur l'équation (1.20) ont par exemple été décrits en 2004 par F. Chandezon et P. Reiss [17] sur des nanocristaux de ZnO, ZnSe, CdS, CdSe et GaAs dont le rayon varie de 1 nm à plus de 100 nm et émettant sur une bande spectrale ( $\lambda$ ) allant de l'ultraviolet (300 nm) à l'infrarouge (1  $\mu m$ ) (Cf.figure 1.9).

Ces résultats montrent que pour un rayon  $r \geq 10nm$ , l'énergie du gap est presque constante et égale à celle du massif pour tous les matériaux sondés. Cette limite peut être considérée comme le rayon maximal au delà duquel les effets de confinement peuvent être traités comme perturbation des niveaux  $E^{massif} + 1,8e^2/\epsilon r$ .

### Régimes de confinement quantique

L'existence d'un rayon critique fait apparaître deux régimes de confinement : un régime de confinement fort où les effets du confinement, effet purement quantique, dominant largement sur l'interaction coulombienne et un régime de confinement faible où l'interaction coulombienne

## 1.5. Structure hyper fine de l'état fondamental

Dans la bande de valence, en tenant compte de la dégénérescence, le calcul de l'énergie se fait à l'aide de l'hamiltonien de Luttinger [23] dont le modèle est basé sur une structure à trois bandes. Du fait de la dégénérescence des niveaux des trous lourds et légers, ils seront plus compliqués à décrire.

Les fonctions propres  $|m_F\rangle$ , états de l'exciton (la paire électron-trou) sont données par une recombinaison des états du trou et de l'électron qui sont sous la forme  $(\Psi_{\alpha,s_z}(r_e, r_h))$  avec  $\alpha : \uparrow$  ou  $\downarrow$ ,  $s_z$  projection du spin du trou.

$$\bullet m_F = \pm 2 : \quad \begin{cases} |2\rangle = |\Psi_{\uparrow,+\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle \\ |-2\rangle = |\Psi_{\downarrow,-\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle \end{cases}$$

$m_F = \pm 1$  : chaque valeur de  $m_F$  engendre un doublet. A et B sont des coefficients permettant de normaliser les fonctions. Ils dépendent de l'énergie d'échange coulombienne donc du rapport  $(\frac{r_{ex}}{a})^3$ .

$$\bullet m_F = \pm 1 \quad \begin{cases} |1^u\rangle = iA|\Psi_{\uparrow,+\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle + B|\Psi_{\downarrow,+\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle \\ |1^l\rangle = -iA|\Psi_{\uparrow,+\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle + B|\Psi_{\downarrow,+\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle \\ |-1^u\rangle = iB|\Psi_{\uparrow,-\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle + A|\Psi_{\downarrow,-\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle \\ |-1^l\rangle = -iB|\Psi_{\uparrow,-\frac{3}{2}}(r_e, r_h)\rangle + A|\Psi_{\downarrow,-\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle \end{cases}$$

$m_F = 0$  est un doublet.

$$\bullet m_F = 0 \quad \begin{cases} |0^u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\Psi_{\uparrow,-\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle + |\Psi_{\downarrow,\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle] \\ |0^l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [-|\Psi_{\uparrow,-\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle + |\Psi_{\downarrow,\frac{1}{2}}(r_e, r_h)\rangle] \end{cases}$$

$u$  : niveau d'énergie haute,  $l$  : niveau d'énergie basse.

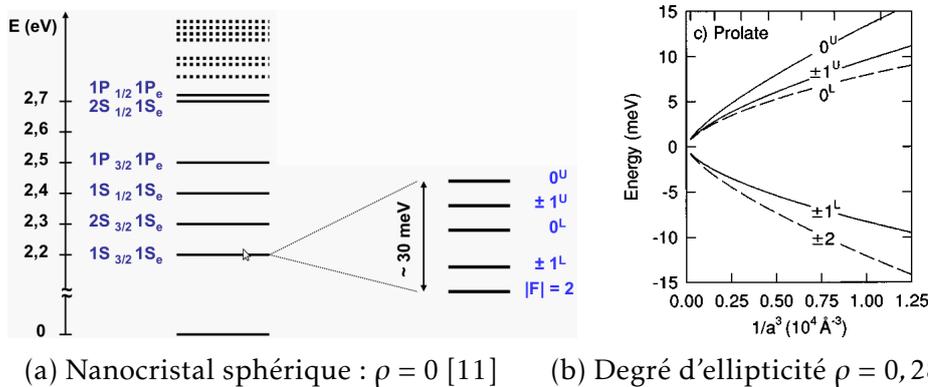


FIGURE 1.10 – Levée partielle de dégénérescence théorique selon l'ellipticité  $\rho$  du nanocristal. En pointillé les états optiquement passifs [11–07–22].

La figure 1.10 montre une levée partielle de dégénérescence des niveaux due à l'interaction

## 1.5. Structure hyper fine de l'état fondamental

très sensibles à la modification de la température, à la puissance d'excitation et au solvant dans lequel ils sont solubilisés.

### Influence de la température sur l'absorption

À la température nulle  $T = 0$  K, l'exciton est dans son état fondamental, ie. l'état  $|m_F| = 2$ . En 2003, Labeau et al. [26] travaillant sur des nanocristaux coeur/coquille CdSe/ZnS à la température  $T = 16$  K, obtinrent une photoluminescence dont le *temps de vie* de la recombinaison radiative est relativement long  $\sim 1$   $\mu$ s. Ce temps de vie est long pour ces nanocristaux et justifie le fait qu'on considère ces états inactifs. À la température ambiante, ces états se couplent aux états actifs par agitation thermique permettant ainsi une recombinaison radiative de la paire électron-trou dans ces états dit "état noir ou sombre" [11].

Par ailleurs d'autres travaux associent cette recombinaison à l'intervention de phonons ou un phénomène dit de *spin flip* qui est un retournement de spin par absorption d'un phonon dont la projection du moment est égale à  $\pm \hbar$  [25].

Lorsque la température passe de 2,3 K à 140 K, le temps de déclin de la photoluminescence passe de  $\tau_r = 865$  ns à  $\tau = 19$  ns [26]. En effet lorsque la température croît, la probabilité d'une transition vers les états  $|m_F| = 1$  optiquement actifs croît, augmentant ainsi la probabilité d'une recombinaison radiative.

La baisse de la température ( $T$ ) entraîne une croissance de l'intensité photolumineuse [17] (Cf. figure 1.11) par la suppression de phonons [27], diminuant ainsi la perte d'énergie par relaxation de la paire électron-trou vers son niveau fondamental par couplage aux phonons. Dans ce cas, l'électron et le trou restent plus longtemps dans leur état excité respectif avant de se relaxer et de former une paire électron-trou. Ceci entraîne donc une augmentation du temps de vie de ladite paire. La croissance de la température entraîne une dilatation de la maille cristalline, une diminution de l'énergie du gap ( $E_g(T)$ ) d'après la loi empirique de Varshni [27] donc une augmentation de la longueur d'onde d'émission.

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha : \text{coefficient thermique du matériau,} \\ \beta : \text{constante proche de la température de Debye.} \end{array} \right. \quad E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad [27] \quad (1.27)$$

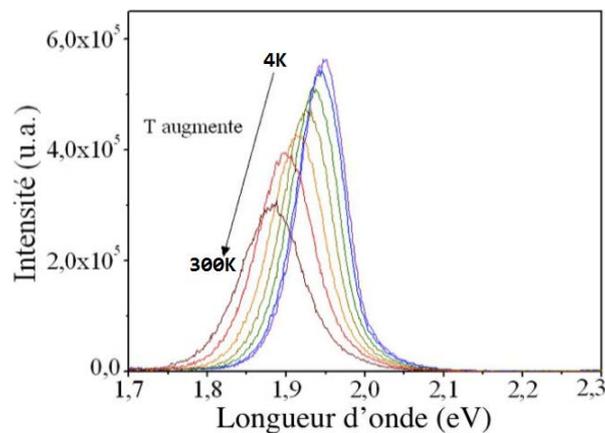


FIGURE 1.11 – Effet de la température sur la longueur d'onde ( $\lambda$ ) et l'intensité émise mesurée pour des nanocristaux de CdSe/ZnS [18]

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

entraînant une croissance inhomogène de la coquille. Elle permet néanmoins de synthétiser des coquilles d'épaisseur fine. Le protocole de cette méthode fut modifié pour synthétiser des coquilles de plus en plus épaisses en utilisant des précurseurs organométalliques ou inorganiques moins toxiques. C'est l'amélioration de la méthode du goutte-à-goutte qui a abouti à la méthode SILAR.

### Croissance SILAR

SILAR<sup>18</sup> est une méthode de synthèse qui permet de déposer la coquille couche atomique par couche atomique figure 1.13 en calculant au préalable la quantité nécessaire pour former une monocouche du matériau constituant la coquille. Ce calcul est basé sur des fonctions empiriques reliant le diamètre moyen des nanocristaux et la longueur d'onde du pic excitonique (maximal) du spectre d'absorption [38].

Soit S (shell) la coquille constituée de  $x$  monocouches (ML) d'épaisseur  $d$ [nm] chacune devant couvrir un coeur (C) sphérique de rayon  $r_C$ [nm] en moyenne. Le nombre d'atomes rapporté au nombre d'Avogadro  $\mathcal{N}_A$  est appelé la quantité de matière. Notons  $n_C$  la quantité de matière des coeurs à couvrir et  $m_S$  la masse d'une monocouche de la coquille dont le matériau massif à une masse volumique  $\rho_S$ .

$$[38] \begin{cases} V_S(xML) = \frac{4}{3}\pi((r_C + x \times d)^3 - r_C^3) & \text{volume rempli par la coquille autour d'un coeur} \\ n_S(xML) = \rho_S \times V_S(xML) \times 10^{-27}/m_S & \text{nombre de monomère de } x \text{ monocouche} \\ n_S = n_C \times n_S(xML) & n_S : \text{quantité de matière des précurseurs de la coquille} \end{cases}$$

Entre deux injections il est parfois nécessaire, selon le protocole suivi et la cinétique des réactions entre précurseurs, d'attendre quelques heures. Pour éviter que l'injection des précurseurs ne forme des nucléides, la température de synthèse de la coquille ( $T_2$ ) est en général inférieure à celle ( $T_1$ ) de la synthèse des coeurs. Cette méthode schématiquement décrite par la figure 1.13 est bien adaptée pour la synthèse de coquille ayant une bonne cristallinité et une monodispersion en épaisseur.

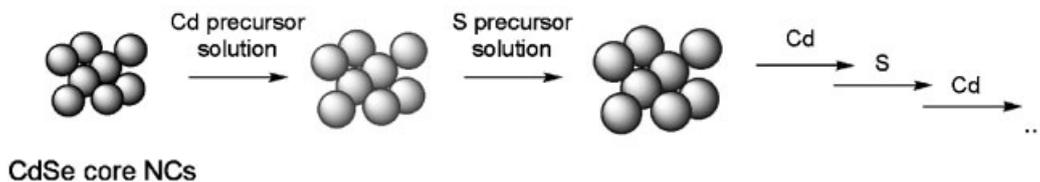


FIGURE 1.13 – Dépôt de coquille CdS sur des coeurs CdSe par la méthode SILAR. [38]

En 2003, J. Jack Li et al.[41] publièrent avec cette méthode la synthèse de nanocristaux de CdSe/CdS coeurs/coquille à la température comprise entre 220-240 °C. Malgré une coquille épaisse de plus de 5 monocouches sur un coeur de diamètre 3,5 nm, la méthode a permis de maintenir la taille des nanocristaux quasi monodisperse car la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission est comprise entre 23 et 26 nm.

C'est aussi le début du remplacement des précurseurs organométalliques constitués de métaux

18. Successive Ion Layer Absorption and Reaction

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

pyrophoriques, toxiques et coûteux par ceux inorganiques moins chers et stables à l'air permettant une synthèse à plus grande échelle des nanocristaux.

La méthode est cependant chronophage pour la synthèse de coquille épaisse et des nanocristaux multicoquilles.

### 1.6.3 Différentes types de structures coeur/coquille

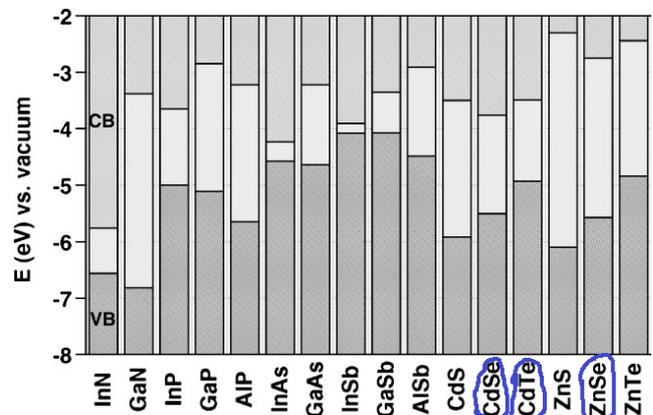
Selon le choix du matériau constituant la coquille, la structure coeur/coquille qui en résulte sera de type I ou de type II selon les niveaux de la bande de conduction et de valence du coeur et de la coquille.

L'étude des semi-conducteurs a mis en évidence un nombre de matériaux binaires dont les plus utilisés ont un gap compris entre 3,61 eV (ZnS) et 0,23 eV (InSb) qui se cristallisent dans trois structures (blende de zinc, Wurtzite et Rocksalt). La plupart des semi-conducteurs binaires sont de type II–VI, III–V et IV–VI. Un tableau des niveaux de la bande de conduction et de valence permettra de mieux illustrer notre propos. Lorsqu'un noyau est enveloppé par une coquille, selon le niveau d'énergie de sa bande de conduction et de valence, (voir figure 1.14(b)) trois cas apparaissent :

a)- Le niveau d'énergie de la bande de conduction du coeur est plus bas que celui de la coquille et le niveau d'énergie de la bande de valence de la coquille est plus bas que celui du coeur. L'exemple le plus étudié est celui des nanocristaux CdSe/ZnS (Cf figure 1.14 (b)&1.15).

Material	Structure [300K]	Type	$E_{\text{gap}}$ [eV]	Lattice parameter [Å]	Density [kg m <sup>-3</sup> ]
ZnS	Zinc blende	II–VI	3.61	5.41	4090
ZnSe	Zinc blende	II–VI	2.69	5.668	5266
ZnTe	Zinc blende	II–VI	2.39	6.104	5636
CdS	Wurtzite	II–VI	2.49	4.136/6.714	4820
CdSe	Wurtzite	II–VI	1.74	4.3/7.01	5810
CdTe	Zinc blende	II–VI	1.43	6.482	5870
GaN	Wurtzite	III–V	3.44	3.188/5.185	6095
GaP	Zinc-blende	III–V	2.27	5.45	4138
GaAs	Zinc blende	III–V	1.42	5.653	5318
GaSb	Zinc blende	III–V	0.75	6.096	5614
InN	Wurtzite	III–V	0.8	3.545/5.703	6810
InP	Zinc blende	III–V	1.35	5.869	4787
InAs	Zinc blende	III–V	0.35	6.058	5667
InSb	Zinc blende	III–V	0.23	6.479	5774
PbS	Rocksalt	IV–VI	0.41	5.936	7597
PbSe	Rocksalt	IV–VI	0.28	6.117	8260
PbTe	Rocksalt	IV–VI	0.31	6.462	8219

(a) Paramètres de matériaux massifs [38]



(b) Niveau d'énergie des matériaux massifs [42]

FIGURE 1.14 – Paramètres de matériaux massifs et niveaux d'énergie de matériaux II–VI et III–V. CB : bande de conduction ; VB : bande de valence [38–42].

b)- Le niveau d'énergie de la bande de conduction du coeur est plus bas que celui de la coquille et le niveau d'énergie de la bande de valence de la coquille est moins bas que celui du coeur. Exemple celui des nanocristaux CdSe/CdTe (Cf figure 1.14 (b)&1.16 b)).

c)- Le niveau d'énergie de la bande de conduction du coeur est plus haut que celui de la coquille et le niveau d'énergie de la bande de valence de la coquille est plus bas que celui du coeur. Exemple celui des nanocristaux CdTe/CdSe (Cf figure 1.14 (b)&1.16 c)).

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

conduction de la coquille. Et en même temps le niveau d'énergie de la bande de valence de la coquille doit être plus haut (plus bas) que celui de la bande de valence du coeur. La figure 1.16 schématise ces deux cas décrits en 1.6.3 b) et 1.6.3 c).

Ce type de nanocristaux a une longueur d'onde d'émission très sensible à la modification de la taille du coeur et de l'épaisseur de la coquille du fait de la délocalisation de l'une des charges. La figure 1.17 confirme cette délocalisation en schématisant à la fois la structure de bande du nanocristal et en traçant les fonctions d'onde de l'électron  $\Psi_e$  et du trou  $\Psi_h$ .

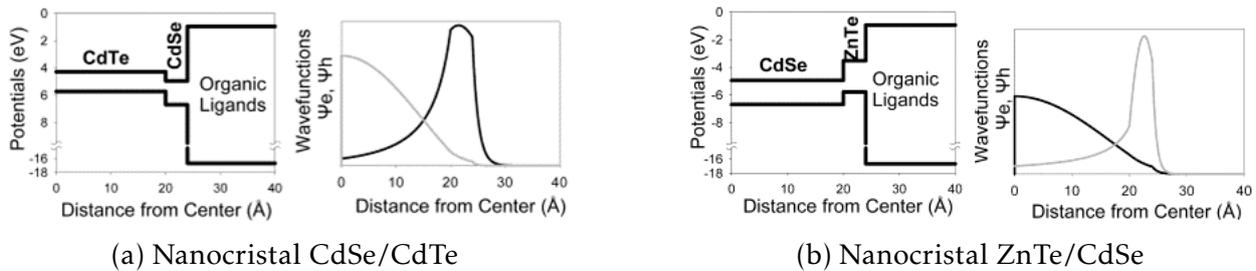


FIGURE 1.17 – Structure de bande du coeur et de la coquille et fonction d'onde de l'électron (trait foncé) et du trou (trait clair) de nanocristaux coeur/coquille II–VI [09].

Ceci permet de choisir la longueur d'onde d'émission selon l'application visée en modifiant simplement la taille du nanocristal de type II. Pour protéger la charge délocalisée dans la coquille de son environnement, on utilise en général des ligands organiques pour passiver la surface de la coquille et confiner la charge délocalisée dans la coquille.

Le premier article sur les propriétés optiques des nanocristaux de type II a été publié par Sungjee Kim et al. [09] sur des nanocristaux coeur/coquille CdTe/CdSe et CdSe/ZnTe en 2003 (figures 1.17 & 1.18). Ils montrèrent qu'en fixant la taille du coeur et en augmentant l'épaisseur de la coquille et vice versa, on obtient un déplacement de la longueur d'onde d'émission vers le rouge avec un rendement quantique de 40%. Le même constat est fait avec 50% de rendement quantique sur des nanocristaux coeur/coquille CdS/ZnSe [59] où il y a eu pour le même coeur un changement de l'épaisseur de la coquille d'une part et de la composition de l'interface coeur coquille d'autre part. Ils montrent ainsi qu'on peut de manière réversible déplacer la longueur d'onde d'émission du rouge vers le vert en contrôlant la taille du coeur, l'épaisseur de la coquille ou encore l'interface coeur/coquille.

Le fait que les porteurs (électron, trou) ne soient pas confinés aux mêmes endroits fait que leurs fonctions d'onde se recouvrent spatialement de manière partielle (figure 1.17). Ceci a pour conséquence un temps de vie de l'exciton plus long que dans les nanocristaux de type I. Pour les nanocristaux coeur/coquille de CdTe/CdSe le temps de vie est de 57 ns, très long devant 9,6 ns pour le coeur de CdTe [09] figure 1.18 (b). La figure 1.18(a) confirme la sensibilité de l'émission du nanocristal en fonction du diamètre du coeur et de l'épaisseur de la coquille. On peut remarquer sur cette figure un déplacement de la longueur d'onde d'émission soit en fixant le diamètre du coeur à 1,6 nm et en augmentant l'épaisseur de la coquille de 1,9 à 3,2 nm par exemple ou en fixant la taille de l'épaisseur à 1,9 nm et en augmentant le diamètre du coeur de 1,6 à 5,6 nm. Toutes les variations du diamètre du coeur ou de l'épaisseur de la coquille ont conduit au déplacement de la longueur d'onde d'émission de 700 nm à plus de 1  $\mu\text{m}$ .

Lors de la synthèse de nanocristaux colloïdaux, il a été observé une transition de la structure

## 1.6. Méthode de synthèse des nanocristaux coeur/coquille

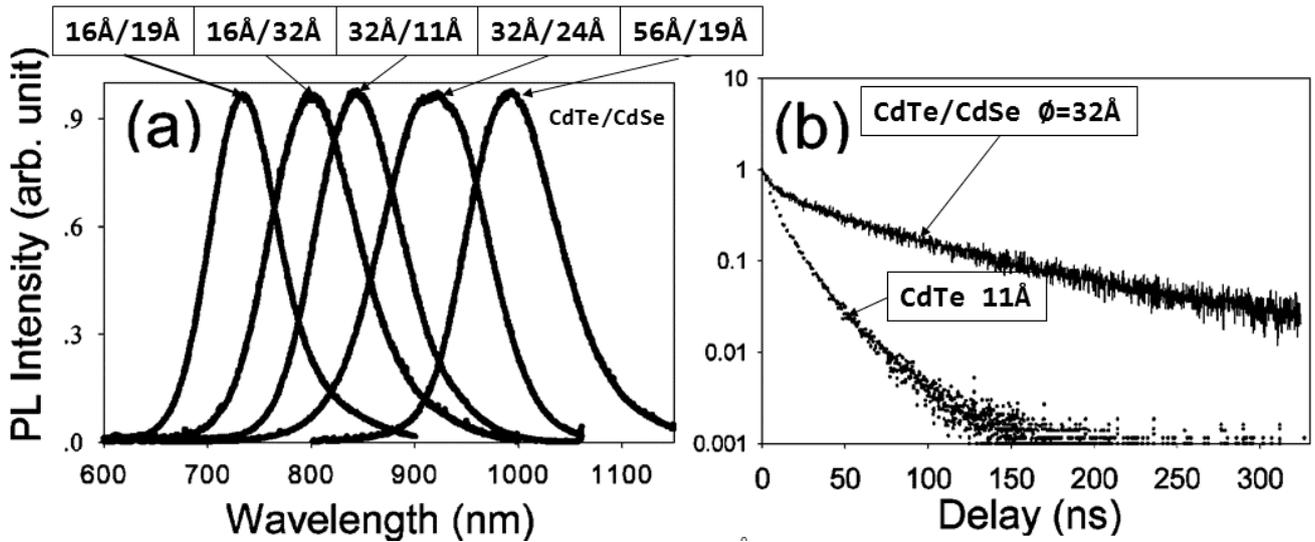


FIGURE 1.18 – Délocalisation de la fonction d'onde d'un des porteurs, déplacement de l'émission en fonction de la taille et temps de vie dans les nanocristaux CdTe/CdSe. [09]

vers une forme pyramidale ou vers une forme de nanobâtonnet [60]. Des mesures de polarisation sur ces nanocristaux coeur/nanobâtonnet de CdSe/CdS ont montré une émission polarisée parallèlement à l'axe le plus long avec un rendement quantique de 70%. On peut ajouter une autre structure en forme de tétrapode formée par des nanobâtonnets de CdSe et CdTe [61].

Dans ces formes, la théorie de la structure fine ne rend pas très bien compte des phénomènes observés car le trou ou l'électron confiné dans le coeur voit un environnement à 3 dimensions (D) tandis que celui dans la coquille voit un environnement à 2 dimensions. Ces structures ont l'avantage d'avoir une émission polarisée d'un degré 0,48 [62] parallèlement à l'excitation.

Dans la recherche de nanocristaux émettant dans l'infrarouge, des nanocristaux constitués de plusieurs coquilles ont été synthétisés. En 2005, A. Aharoni et al. [63] ont publié la synthèse et la caractérisation de nanocristaux coeur/multicoquilles InAs/CdSe/ZnSe de type I d'un rendement quantique de 40% pour le coeur seul et 70% pour le système coeur/multicoquilles avec pour un coeur de 6,3 nm et une coquille de 7,8 nm, une émission à la longueur d'onde 1,425  $\mu\text{m}$ . Il est intéressant de voir qu'on peut, selon le choix des matériaux, confiner séparément sans commune frontière l'électron et le trou dans un nanocristal coeurs multicoquilles CdSe/CdTe/ZnTe et obtenir une émission dans l'infrarouge moyen à 1,518  $\mu\text{m}$  [64].

### Rendement quantique

On appelle *rendement quantique* la probabilité de la transition de la paire électron-trou d'un état excité vers un état vide après sa recombinaison.

Le rendement quantique permet d'estimer le taux d'extinction, l'énergie de transfert, le taux radiative et non radiative.

Soit  $\Gamma_r$  le taux de déexcitation radiative et  $\Gamma_{nr}$  le taux de déexcitation non radiative, le rendement quantique  $\Phi$  est donné par l'équation (1.30).

$$\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (1.30)$$

## 1.7. Propriétés et applications des nanocristaux semiconducteurs

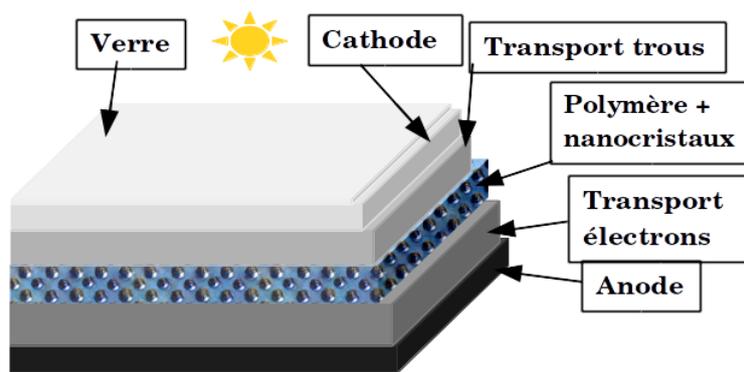


FIGURE 1.19 – Schématisation de la fonction des différentes couches d'une cellule solaire

trous vers ITO. On en fait de même entre l'anode constitué d'un métal, en général l'aluminium et la couche active avec un polymère dont le rôle est de transporter les électrons vers l'anode (figure 1.19). En effet entre le matériau composite et chaque transporteur de charge, il y a une jonction. Ceci rend le dispositif plus efficace. Les cellules solaires [01–67] ont montré un rendement de 4,2–3,3% très largement en dessous des cellules à base de silicium dont le rendement est actuellement de 24% .

De manière général les cellules à base de nanocristaux ont un rendement trop faible pour remplacer ceux à base de silicium. Cependant, l'amélioration continue de la synthèse des nanocristaux et des polymères permet d'augmenter l'efficacité du dispositif.

En biologie, les nanocristaux émettant dans le proche infrarouge sont essentiellement utilisés, pour l'imagerie *in vivo*, pour étudier le transfert d'énergie non radiative par résonance fluorescente entre fluorophores (FRET)<sup>20</sup> ce qui donne accès aux distances courtes (quelques nm) entre deux

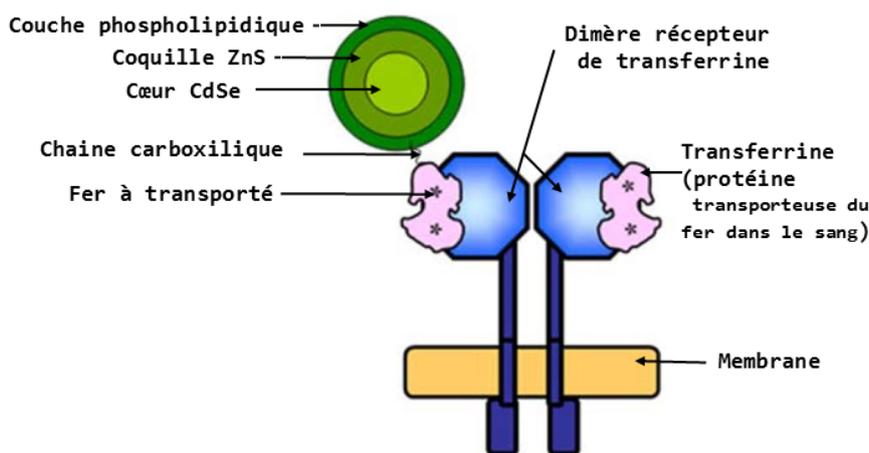


FIGURE 1.20 – Fonctionnalisation d'un nanocristal CdSe/ZnSe coeur/coquille pour étudier le dépôt de fer par le transferrine à travers la membrane d'un endosome [33].

émetteurs, pour suivre dans les neurones le mouvement d'une protéine (SPT)<sup>21</sup>.

La préférence des nanocristaux aux molécules fluorescentes est due à leur fluorescence, à leur

20. Fluorescence resonance energy transfer en anglais

21. single- molecular tracking en anglais

## 1.7. Propriétés et applications des nanocristaux semiconducteurs

taille et à leur photostabilité plus grande que celle des colorants organiques. L'inconvénient est leur clignotement, leur taille car la distance du FRET est de 2 à 8 nm et la toxicité des éléments comme le cadmium, le plomb etc. Ce dernier aspect a poussé à la synthèse de nouveaux nanocristaux de petite taille avec un scintillement très réduit ou encore de nanocristaux à base d'InP dont l'émission est dans le proche infrarouge et moins toxiques.

La figure 1.20 montre comment la fluorescence d'un nanocristal fonctionnalisé par une chaîne carboxylique et relié à une protéine transporteuse du fer elle-même portée par une molécule dimère permettra de connaître le lieu de réception du fer, son mécanisme de transport et son lieu de dépôt à travers la membrane d'un endosome. La surface du nanocristal est recouverte d'une couche de phospholipides pour éviter les rejets.

D'ailleurs une étude a montré que le fait d'encapsuler d'une couche épaisse de ZnS les nanocristaux de CdSe empêche le langage d'ions lourds comme l'ion cadmium ( $\text{Cd}^{+2}$ ) [68].

D'autres applications potentielles basées sur la fluorescence des nanocristaux (intensité et longueur d'onde d'émission) ont déjà fait l'objet d'études. On peut en citer les *codes à barres* par dopage contrôlé (nombre de nanocristaux limité) de microbilles en polystyrène de taille  $1,2 \mu\text{m}$  [69] avec une largeur du spectre d'émission de chaque type de nanocristal (chaque couleur) de l'ordre de  $\pm 10 \text{ nm}$  [70]. Ceci montre encore l'importance du contrôle de la dispersion en taille des nanocristaux.

La figure 1.21 (a) représente un exemple de codage à trois chiffres basé sur la longueur d'onde d'émission et le nombre de nanocristaux contenu dans la même microbille. Ainsi le nombre de codes différents est de  $4 \times 3 = 12$  de  $4(0,1,2,3)^{22}$  et de 3 (noire, blanche, gris)<sup>23</sup>.

La figure 1.21 (b) montre qu'on peut augmenter les possibilités de codage en augmentant le nombre de nanocristaux de 1 à 10 avec trois longueurs d'onde différentes ( $10^3 - 1 = 999$ ) et en fonctionnalisant les microbilles avec des protéines de A à E. Ceci augmente considérablement la sécurité et le nombre de codes différents.

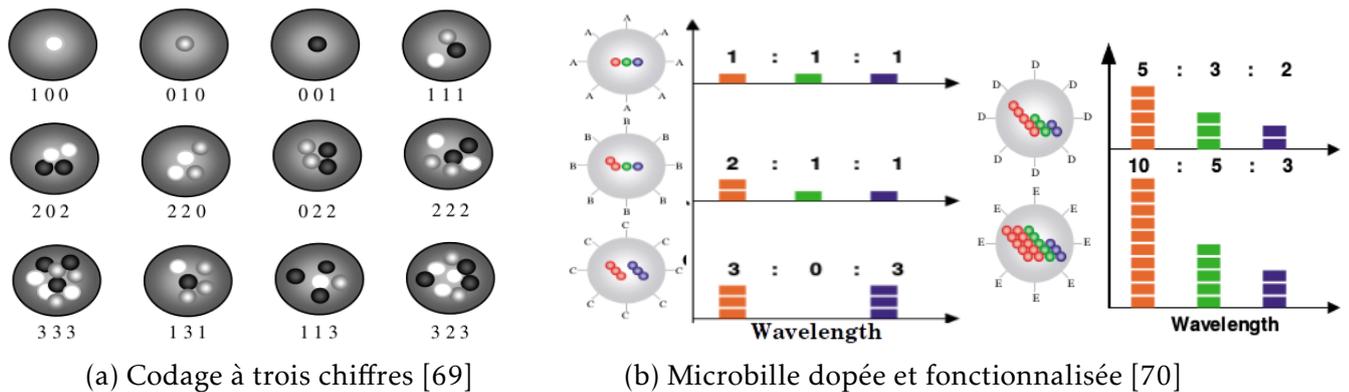


FIGURE 1.21 – Codage par nanocristaux infiltrés dans des microbilles. Le codage est basé sur le spectre d'émission avec trois couleurs différentes [69–70].

Il est donc possible d'augmenter le nombre de chiffres du codage en utilisant plusieurs couleurs différentes. Donc pour des nanocristaux coeur/coquille CdSe/CdS de différentes tailles, la dispersion doit être très faible pour éliminer tout recouvrement aussi partiel soit-il des spectres d'émission. Il a été montré qu'en considérant 10 niveaux d'intensité (nombre de nanocristaux maximal)

22. nombre de nanocristaux possible par bille

23. nombre de couleur de chaque type de nanocristal

## 2.2. État de l'art des nanocristaux ternaires

Dans les cellules solaires, les nanocristaux peuvent être utilisés comme couche active à cause de leur large bande d'absorption [04], leur grande stabilité, l'adaptabilité de leur spectre d'absorption et à la génération de plusieurs excitons. Grâce à l'amélioration et à la simplification des procédés de synthèse, au faible coût de synthèse et la possibilité de booster efficacement la conversion des porteurs au delà de la limite de Shockley-Queisser [12] pour une simple jonction, les nanocristaux permettent peut être d'augmenter l'efficacité [01] de la troisième génération de cellules solaires. Il est par ailleurs important de noter qu'actuellement le rendement des cellules solaires à base de nanocristaux est très faible par rapport aux cellules à base de silicium.

L'autre application ayant motivé leur développement est *l'imagerie in vivo* car l'absorption des photons par les tissus biologiques est faible dans l'infrarouge [08-03]. Des expériences d'imagerie *in vivo* menées sur des souris (figure 2.1) ont montré que le ganglion lymphatique, les poumons[13] au même titre qu'une tumeur peuvent être détectés par injection d'une solution de nanocristaux, respectivement de CdTeSe/CdZnS [14] et de ZnCuInSe/ZnS [15], dont la fluorescence est dans le proche infrarouge ( $\sim 800$  nm).

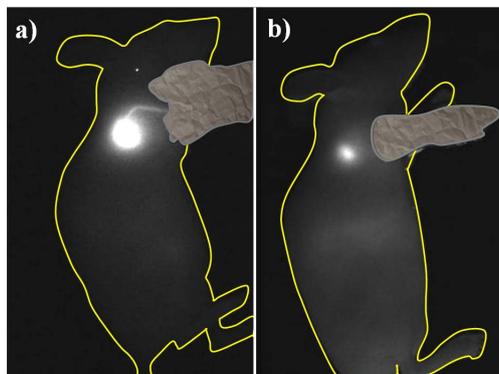


FIGURE 2.1 – Imagerie de fluorescence *in vivo* du ganglion lymphatique axillaire : a) 3 min après l'injection de nanocristaux CuInS/ZnS échangés avec du DHLA-PEG1000, b) 7 jours après, dans la patte antérieure droite (le point d'injection est caché pour un meilleur contraste)[14].

Par contre les premiers tests faits avec des nanocristaux de CdTeSe/CdZnS ont montré une inflammation du ganglion suite à l'injection. Cette inflammation est due à la toxicité des composants des nanocristaux comme Cd, Hg, Te et Pb etc.) [16–17]. Ce qui est valable pour cet alliage l'est aussi pour les nanocristaux à base de *cadmium* comme le CdSe/CdSe ou CdSe/ZnS.

En effet une étude *in vitro* et *in vivo* sur la toxicité montre que ces nanoparticules binaires, bien que présentant des avantages optiques certains (longueur d'onde d'émission modifiable, synthèse très bien maîtrisée, spectre d'absorption large, résistance au photoblanchiment) sur les fluorophores, présentent une toxicité due au langage d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans les cellules qui induit des dommages de la membrane et du matériel génétique des cellules [18]. Cet effet limite le choix des matériaux devant constituer les nanocristaux destinés à l'imagerie *in vivo* et freine son application aux humains.

Cependant des nanocristaux III-V à basse d'indium et de phosphore InP/ZnS dont la toxicité est beaucoup plus faible avec une plus grande stabilité dans l'eau que ses pairs CdSe/ZnS et CdTe [19] sont pressentis pour les applications médicales. Leur synthèse nécessite cependant des conditions beaucoup plus strictes à cause de leur instabilité dans l'air [20].

### 2.3.3 Synthèse des coeurs de CdTeSe

Avec ces précurseurs, deux séries de nanocristaux ont été synthétisées. Pour la première série, on a varié la température de synthèse entre 180 °C et 280 °C par pas de 20 °C à quantité de précurseurs introduite constante.

La seconde série sera une variation de  $x$  fraction molaire du tellurure à température de synthèse fixée. On appelle  $x$  la fraction molaire de tellurure introduite dans le milieu de la réaction et définie par le rapport de la concentration du tellurure sur la somme des concentrations du tellurure et du sélénure introduites ( $x = \frac{[Te]}{[Te]+[Se]}$ ).

La première série est composée de nanocristaux synthétisés avec une fraction molaire (5 :0.6 :0.4) initialement introduite respectivement de Cd :Te :Se. La réaction entre les éléments Cd, Te et Se est analysée en soumettant cette concentration (5 :0.6 :0.4) à chacune des températures 180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C, 260 °C et 280 °C maintenue durant 10 minutes. Pendant ce temps la solution est vigoureusement remuée afin de créer les nucléides des nanocristaux et leur croissance. On permet à la solution de se refroidir doucement tout en la remuant par l'agitateur magnétique. Au final, on obtient 85,5 ml de solution dont la concentration des nucléides est de ~ 1 mmol.

Une fois que la température de synthèse permettant d'obtenir une vitesse d'incorporation environ égale du sélénure et du tellurure fixée (voir le choix de la température 2.5.1), on fait varier la composition des nanocristaux dans une deuxième série.

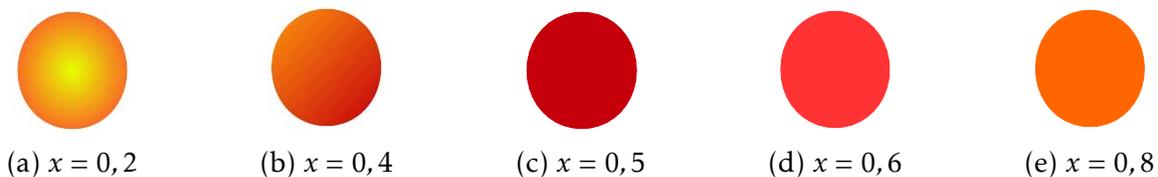


FIGURE 2.2 – Série de coeurs de CdTeSe de fraction molaire  $x$  initialement introduite et de taille à maintenir constante à la température de synthèse fixée.

Cette seconde série de nanocristaux est aussi obtenue avec la même méthode que précédemment en introduisant initialement, pour chaque échantillon de la série, la fraction molaire  $x$  prenant les valeurs 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 et 0,8 à une température fixée après analyse de la caractérisation de la première série. On obtient une solution de 79,6 ml avec ~ 1 mmol de nanocristaux.

Avec la première série, le but est de connaître la température à laquelle les précurseurs du tellurure et du sélénure ont la même cinétique de réaction afin d'incorporer au mieux les deux éléments pour obtenir un alliage. La caractérisation de ladite série par la spectroscopie Raman donnera la vitesse d'incorporation de ces deux précurseurs tandis qu'une caractérisation par microscopie électronique à transmission donnera une estimation de leur taille.

La deuxième série sera synthétisée à la température pour laquelle les précurseurs du sélénure et du tellurure de la première série ont environ la même vitesse de réaction. Cette température sera fixée et l'accent sera mis sur les conditions expérimentales pour maintenir la taille des nanocristaux constante quelles que soient les fractions molaires de sélénure et de tellurure introduites. Cette série nous permettra de démontrer un contrôle de la formation de l'alliage et de la longueur d'onde d'émission.

### 2.3.4 Synthèse de la coquille ZnSe sur les coeurs CdTeSe

Une troisième série de CdTeSe/ZnSe coeur/coquille est synthétisée à la température 260 °C. Après avoir arrêté la réaction, on obtient 46,4 ml avec  $\sim 1,6$  mmol de coeurs CdTeSe sur lesquels on fait croître une coquille de ZnSe d'épaisseur différente. Les précurseurs du zinc sont préparés comme ceux de Cd (Cf. 2.3.2). La quantité des précurseurs de zinc et de sélénure introduite est calculée à partir du paramètre de maille de la matrice cristalline de ZnSe pour obtenir une coquille de 1ML, 2ML, 4ML et 6ML<sup>2</sup>. La fraction molaire de zinc et du sélénure introduite pour la croissance de la coquille ZnSe est de 1 :1.

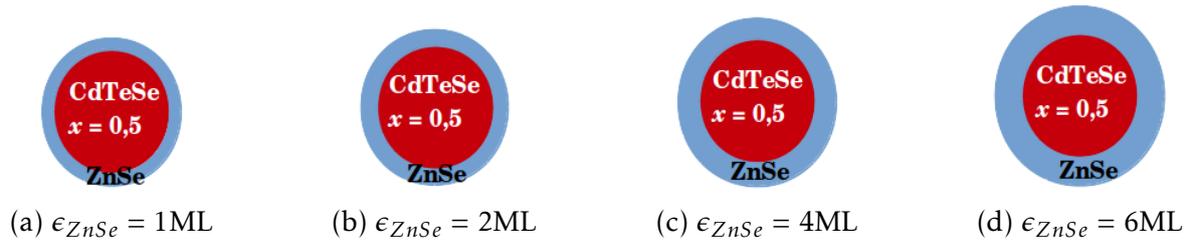


FIGURE 2.3 – Série de nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe synthétisés avec  $x$  et  $\epsilon_{ZnSe}$  la fraction molaire respectivement l'épaisseur introduites initialement pour la synthèse du coeur CdTeSe respectivement la coquille ZnSe.

Pour faire croître l'épaisseur, on diminue la température à 230 °C avant d'injecter 2,8 ml de la solution des précurseurs du zinc tout en remuant le milieu de réaction durant 15 mns. On ajoute ensuite 1,3 ml des précurseurs du sélénure en continuant de remuer encore durant 15 mns. Les quantités des précurseurs du zinc et du sélénure injectées dans la solution correspondent à la quantité nécessaire pour obtenir une monocouche de ZnSe. On prélève dans cette solution un volume de 25 ml constituant ainsi la première solution de nanocristaux aux coeurs de CdTeSe enveloppés chacun d'une monocouche de ZnSe (1 ML).

Avec les 25,5 ml restant, on injecte rapidement 1,4 ml de Zn en remuant vigoureusement durant 10 mns puis on injecte 0,7 ml de Top-Se et on agite encore durant 15 mns. On obtient ainsi la quantité suffisante pour une coquille de ZnSe de 2 monocouches (2ML). Les coques de 4 ML et 6 ML sont synthétisées de la même manière. Tous les échantillons ont été purifiés par centrifugation avec plusieurs rotations et précipitations à la température ambiante (300 K).

*Les trois séries de nanocristaux vont être caractérisées structurellement par diffusion Raman, diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission afin de connaître la taille, la forme, la composition et la phase dans laquelle ils se sont cristallisés et l'épaisseur de la coquille selon la température de synthèse, les concentrations des précurseurs du tellurure, du sélénure et du zinc introduites.*

*Par des mesures optiques d'ensemble, on caractérisa par des spectres d'émission et d'absorption les différentes séries afin de comprendre l'effet de la variation de ces différents paramètres sur les propriétés optiques.*

2. monolayer en anglais ie. monocouche

## 2.5. Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

titut des NanoSciences de Paris (INSP) la caractérisation optique (spectre d'émission et d'absorption, les mesures de scintillement, de temps de vie et de dégroupement) tandis que celle structurale (spectres Raman, images TEM et diffraction aux rayons X) a été réalisée à Hanoï.

## 2.5 Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

La température est un paramètre important pour la synthèse des nanocristaux. Elle constitue avec la séparation temporelle de la nucléation et de la croissance [23] deux des paramètres les plus essentiels. Dans cette section, une série d'échantillons de nanocristaux est synthétisée en faisant varier la température. Le premier échantillon est synthétisé à la température 180 °C, le second à 200 °C ainsi de suite, par pas de 20 °C jusqu'au dernier à 280 °C. La caractérisation des échantillons de cette série nous renseignera sur l'effet de la température sur la composition, la taille, la forme, le spectre d'absorption et d'émission des coeurs de CdTeSe.

### 2.5.1 Effet sur la composition des coeurs

Pour caractériser l'effet de la température sur la composition du coeur, on utilise une spectroscopie Raman dont le principe de fonctionnement permet de déterminer la structure moléculaire. La spectroscopie Raman utilise la diffusion inélastique de la lumière. En effet l'énergie diffusée est une somme de l'énergie des photons thermiques (photons Rayleigh) et Raman. Les positions des bandes ( $\text{cm}^{-1}$ ) du spectre correspondent aux fréquences de vibration des liaisons moléculaires et dépendent aussi de la masse atomique.

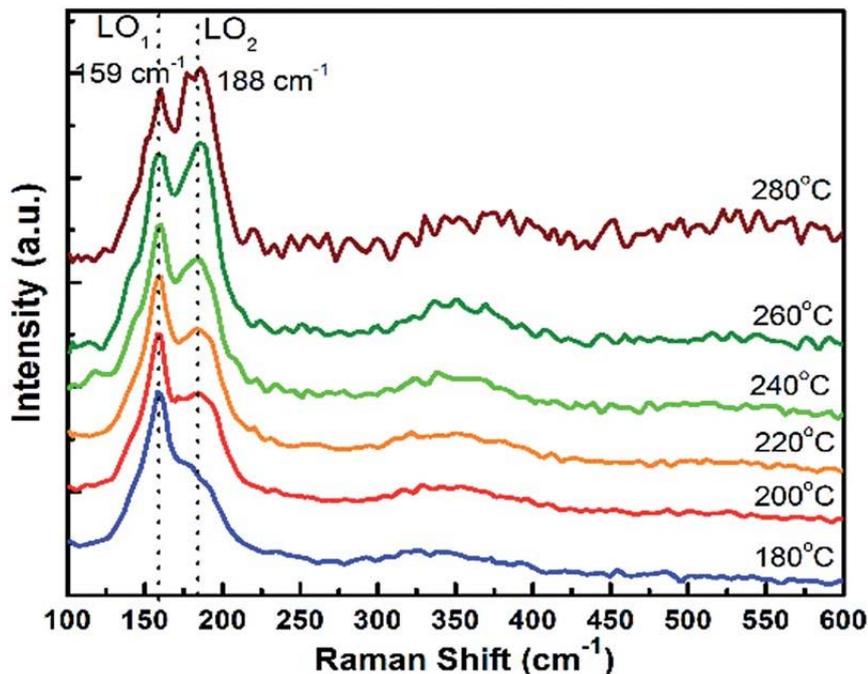


FIGURE 2.4 – Spectres Raman d'une série de coeurs CdTeSe préparés entre 180°C et 280°C

La figure 2.4 montre les spectres Raman de la série d'échantillons des nanocristaux CdTeSe fabriqués aux températures 180°C, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C et 280°C. Sur l'intervalle des fréquences [125,225]  $\text{cm}^{-1}$ , les spectres Raman ont révélé des phonons optiques longitudinaux (LO)

## 2.5. Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

quantique, une mesure du spectre d'émission et d'absorption de chaque échantillon devrait montrer un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes.

### 2.5.3 Effet sur l'absorption et l'émission

Les spectres d'émission des coeurs de CdTeSe pour chaque température de synthèse sont obtenus en excitant chaque échantillon avec une longueur d'onde  $\lambda_{exc}$  égale à 532 nm tandis que pour les spectres d'absorption, chacun des échantillons est excité par une lampe émettant un spectre (ultraviolet-visible-infrarouge).

Le pic d'intensité maximale de fluorescence des coeurs synthétisés à la température de 180 °C est à la longueur d'onde 716 nm alors qu'il est à 860 nm pour les nanocristaux synthétisés à 280 °C (Cf. figure 2.5 (b)).

On observe donc un déplacement vers le rouge de  $\sim 144$  nm de l'émission accompagné d'un élargissement du spectre et d'une diminution de l'intensité de photoluminescence des coeurs de CdTeSe en fonction de leur température de synthèse (Cf. figure 2.5 & 2.6 (b)). Le spectre d'absorption montre une augmentation significative de la capacité d'absorption des coeurs de CdTeSe synthétisés à la température 240°C et surtout à 260°C dans la région du proche infrarouge (Cf. figure 2.5 (a)). On constate une absorption à égale intensité à la longueur d'onde 600 nm quelle que soit la température de synthèse des coeurs de CdTeSe.

Les longueurs d'ondes des spectres d'absorption et d'émission sont du même ordre de grandeur que celles rapportées par Bailey et al.[07] et le déplacement vers le rouge est aussi rapporté par T. Pons et al.[17].

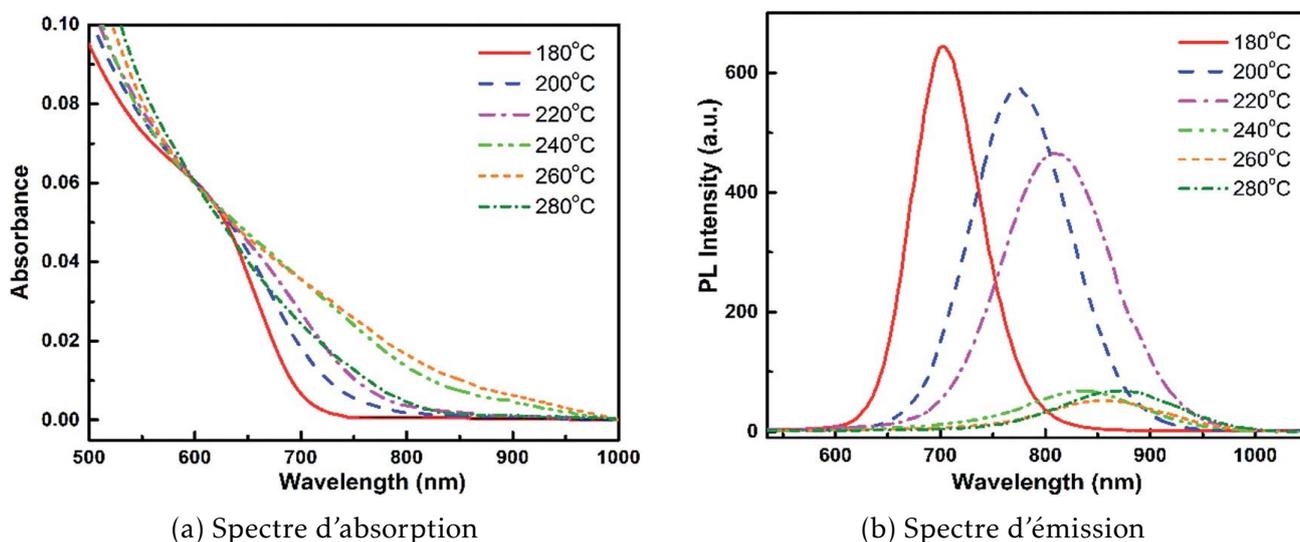


FIGURE 2.5 – Spectres d'émission et d'absorption d'une série de coeurs en CdTeSe préparés à 180, 200, 220, 240, 260 et 280 °C.

Pour toute température de synthèse supérieur à 220 °C, les vitesses d'incorporation du sélénium et du tellure augmentent la dispersion de la taille moyenne et modifient la forme des nanocristaux (Tableau n°2) en favorisant une croissance anisotrope.

Enfin une intensité d'absorption non nulle dans le proche infrarouge  $\sim 900$  nm est remarquée pour les coeurs de CdTeSe synthétisés à 240 et 260 °C (Cf. figure 2.5(a)).

## 2.5. Effet de la température sur la synthèse des coeurs de CdTeSe

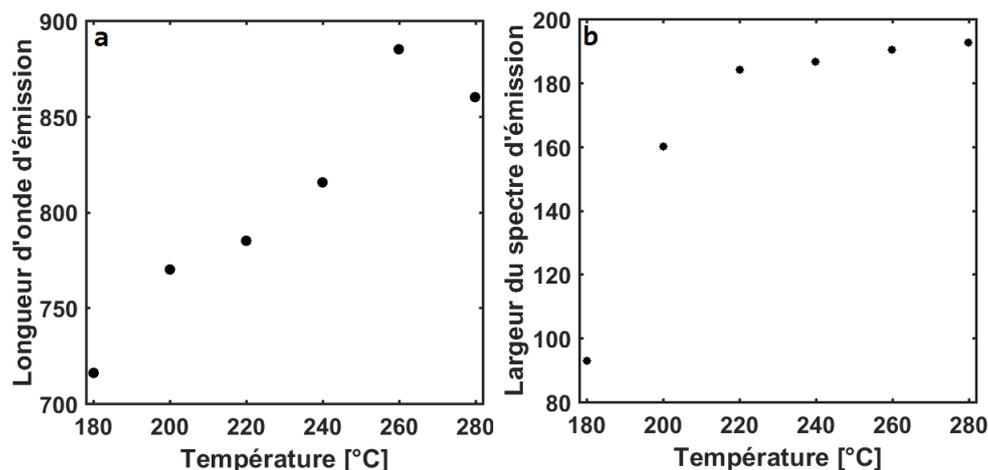


FIGURE 2.6 – Longueur d'onde d'émission[nm] et largeur de la bande à mi-hauteur[nm] des coeur de CdTeSe en fonction de la température.

Quant à l'intensité photoluminescente des coeurs de CdTeSe, elle décroît avec un déplacement vers le rouge du pic d'intensité maximale émise (Cf. figure 2.5(b)) même si on remarque à 280°C un début de déplacement vers le bleu (Cf. figure 2.6(a)).

On peut conclure sur la première série que le déplacement vers les grandes longueurs d'ondes du spectre d'émission en fonction de la température (Cf. figure 2.5&2.6) est une manifestation de l'augmentation de la taille moyenne, de la composition et de la déformation (anisotropie) des nanocristaux (Tableau n°2) dues à une incorporation rapide du sélénure et du tellure en fonction de la température synthèse (Cf. figure 2.4).

Du point de vue de la composition des coeurs de CdTeSe en fonction de la température, on peut interpréter le déplacement de la longueur d'onde d'émission vers le rouge comme un effet de l'évolution du paramètre de maille des nanocristaux. En effet le paramètre de maille du CdSe massif (0,701 nm) étant plus grand que celui du CdTe massif (0.6482 nm), le paramètre de maille de l'alliage va augmenter en fonction de l'incorporation du sélénure. Ceci entraîne une diminution de l'énergie de la bande interdite et donc une augmentation de la longueur d'onde d'émission (Cf. figure 2.5(a)). Cette augmentation atteindra sa valeur maximale lorsque la quantité des précurseurs de sélénure et de tellure sont du même ordre de grandeur dans le coeur et diminuera lorsque la quantité du CdSe devient marquée dans le coeur (Cf. figure 2.6(a)). Cet évolution est en désaccord avec la loi de Vegard qui prévoit une évolution linéaire du paramètre de maille des alliages massifs en fonction de l'énergie de la bande interdite. Les nouvelles propriétés qu'obtient un nanocristal formé d'un alliage de semi-conducteurs proviennent de la variation parabolique de l'énergie de la bande interdite par rapport à sa composition (loi de Vegard).

Globalement, retenons que la température de synthèse permettant une égale incorporation des quantités de sélénure et de tellure mises dans le milieu de synthèse en présence du cadmium (Cf. figure 2.4) et permettant d'atteindre la plus grande longueur d'onde d'émission et d'obtenir le plus large spectre d'absorption (Cf. figure 2.5&2.6) est égale à 260 °C.

## 2.6 Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

Étant donné que la première série de coeurs de CdTeSe a été synthétisée en fixant la quantité de précurseurs de cadmium, de tellurure et de sélénure respectivement à 5 :0,6 :0,4 et en variant la température de synthèse de 180 °C à 280 °C, une deuxième série va être synthétisée en faisant varier les fractions molaires du sélénure et du tellurure et en fixant la température de synthèse à 260 °C, température à laquelle on s'attend à pouvoir faire varier la composition des coeurs le plus largement possible puisque les réactivités du sélénure et du tellurure sont comparables.

Pour ce faire, on fait prendre à la fraction molaire  $x$  du tellurure les valeurs 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 et 0,8. Le temps d'injection des précurseurs sera tenu constant afin de maintenir la dispersion de la taille des nanocristaux constante quelque soit  $x$ .

### 2.6.1 Influence sur la phase de cristallisation

Pour connaître la phase dans laquelle se cristallisent les nanocristaux, on utilise la diffraction des rayons X et on compare ensuite les plans obtenus avec ceux tabulés des phases cubique, blende de zinc ou encore wurtzite dans lesquelles le CdTe et le CdSe massif se cristallisent en général.

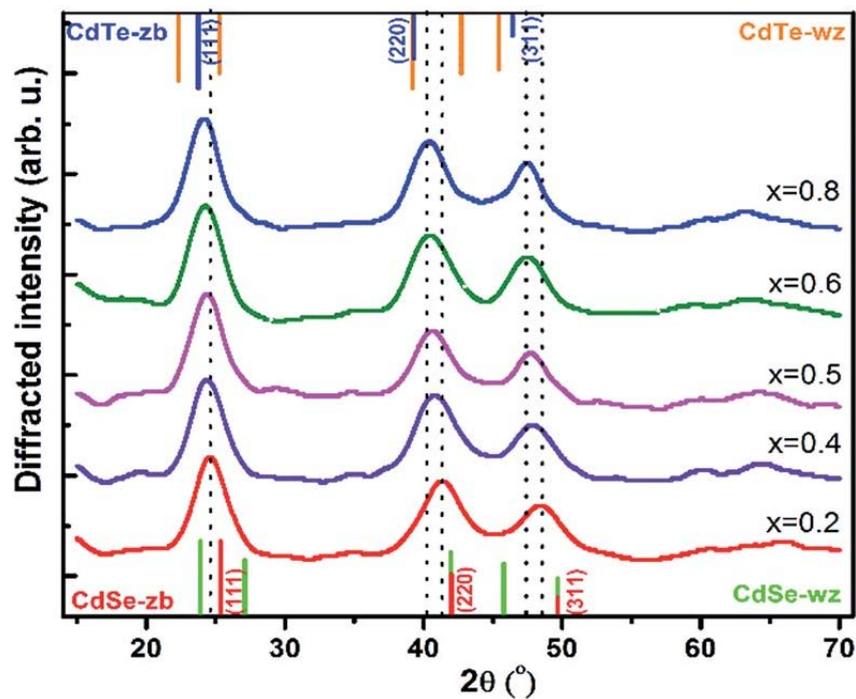


FIGURE 2.7 – Modes de diffraction des coeurs en CdTeSe préparés à la température 260 °C pour  $x = 0,2, 0,4, 0,5, 0,6$  et  $0,8$ . Les valeurs tabulées des pics de la diffraction du CdTe et CdSe massif en phase blende de zinc (zb) et wurtzite (wz) sont en couleur. Les lignes en pointillés sont un guide pour l'oeil.

On remarque sur la figure 2.7 que les positions des pics de diffraction se déplacent toutes vers les petits angles ( $2\theta$ ) [07–29–30] au fur et à mesure que  $x$  croît de 0,2 à 0,8 (ie [Te] croît dans le coeur). Pour  $x$  égale à 0,2 et à 0,8, les pics de diffraction des coeurs CdTe<sub>0,2</sub>Se<sub>0,8</sub> et CdTe<sub>0,8</sub>Se<sub>0,2</sub> sont proches respectivement des positions des lignes de diffraction de la phase blende de zinc du

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

CdSe massif<sup>9</sup> et du CdTe massif<sup>10</sup>. Donc pour des concentrations du tellure inférieures à 0,4 ( $x < 0,4$ ) et supérieure à 0,8 ( $x > 0,8$ ), les coeurs de CdTeSe se forment dans la phase blende de zinc en partant d'une configuration proche de celle du CdSe massif vers celle proche de CdTe massif.

Pour  $x$  prenant les valeurs 0,4, 0,5 et 0,6, les pics de diffraction sont entre les valeurs tabulées de CdSe et CdTe massif et montrent que les coeurs de ces échantillons se sont formés dans une phase blende de zinc avec une structure intermédiaire entre celle du CdSe et du CdTe massif.

On constate en prenant en compte les valeurs de la diffraction des rayons X des nanocristaux de CdSe [31] que la présence du tellure ( $x = 0,2$ ) même faible provoque un déplacement des pics vers les petits angles. La figure 2.7 montre que la phase dans laquelle se cristallise l'alliage CdTeSe est blende de zinc quelque soit la valeur de  $x$ . Donc elle est indépendante du rapport des fractions molaires  $[\text{Te}]/[\text{Se}]$  des réactifs.

### 2.6.2 Effet sur la composition des coeurs de CdTeSe

La spectroscopie Raman nous renseigne sur la composition des nanocristaux CdTeSe. La figure 2.8 montre que pour  $x = 0,2$ , l'échantillon de l'alliage ternaire contient plus de sélénure que de tellure.

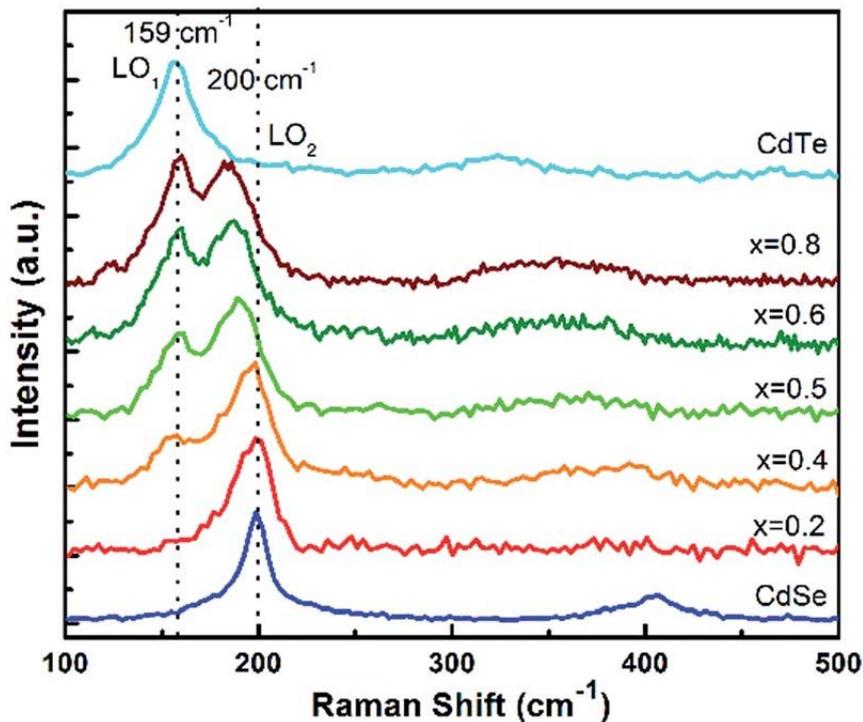


FIGURE 2.8 – Spectres Raman des coeurs en  $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$  préparés à la température  $260^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,2, 0,4, 0,5, 0,6$  et  $0,8$ . En pointillés les vibrations des nanocristaux binaire CdSe et CdTe.

Cela se manifeste par un seul pic dans le spectre Raman à la fréquence  $200\text{ cm}^{-1}$  des phonons longitudinaux optiques du CdSe. Lorsque  $x$  croît, un deuxième pic apparaît à la fréquence  $159\text{ cm}^{-1}$ , augmentant en intensité avec  $x$  et caractéristique de la vibration longitudinale des phonons dans

9.  $25^\circ (111)$

10.  $< 25^\circ (111)$  et  $47,5^\circ (311)$

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

les nanocristaux de CdTe. Ce pic montre ainsi l'augmentation de la concentration de [Te] dans l'alliage CdTeSe. On peut d'ailleurs constater qu'à  $x = 0,6$ , la concentration des précurseurs du sélénure et du tellure dans la solution est la même que celle de la première série à la température de synthèse  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Cf. figure 2.4).

On remarque une similarité des pics dans les deux spectres Raman (voir figure 2.4&2.8) avec une intensité de la vibration à la fréquence  $188\text{ cm}^{-1}$  (proche de CdSe) plus élevée à  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ceci confirme que l'incorporation du sélénure croît avec la température. À  $x = 0,8$ , les nanocristaux ne vibrent pas exclusivement à  $159\text{ cm}^{-1}$ , fréquence caractéristique du CdTe alors qu'à  $x = 0,2$  les nanocristaux vibrent à  $200\text{ cm}^{-1}$ , fréquence du CdSe (LO( $\Gamma$ )). Donc la structure des nanocristaux est plus sensible au variation de la quantité de sélénure qu'à celle du tellure.

À  $x \geq 0,5$ , le pic à  $200\text{ cm}^{-1}$  se démarque de la ligne de vibration des nanocristaux CdSe et se situe à  $\sim 188\text{ cm}^{-1}$ . Ce changement de fréquence qui survient avec l'augmentation de la concentration du tellure peut s'expliquer par un changement de structure cristalline comme on l'a remarqué sur la diffraction des rayons X (figure 2.7). Les effets sont néanmoins faibles pour provoquer un changement de phase. Par conséquent les coeurs de CdTeSe restent sous la phase blende de zinc. Ainsi, on peut noter que la modification de la fréquence des phonons dépend de la composition de l'alliage et que la structure moléculaire des coeurs de CdTeSe présente une forte sensibilité aux variations de la fraction molaire du sélénure.

### 2.6.3 Effet sur la taille et la forme

Le microscope électronique à transmission permet d'estimer la taille moyenne et la forme des nanocristaux de CdTeSe selon la composition molaire du sélénure et du tellure.

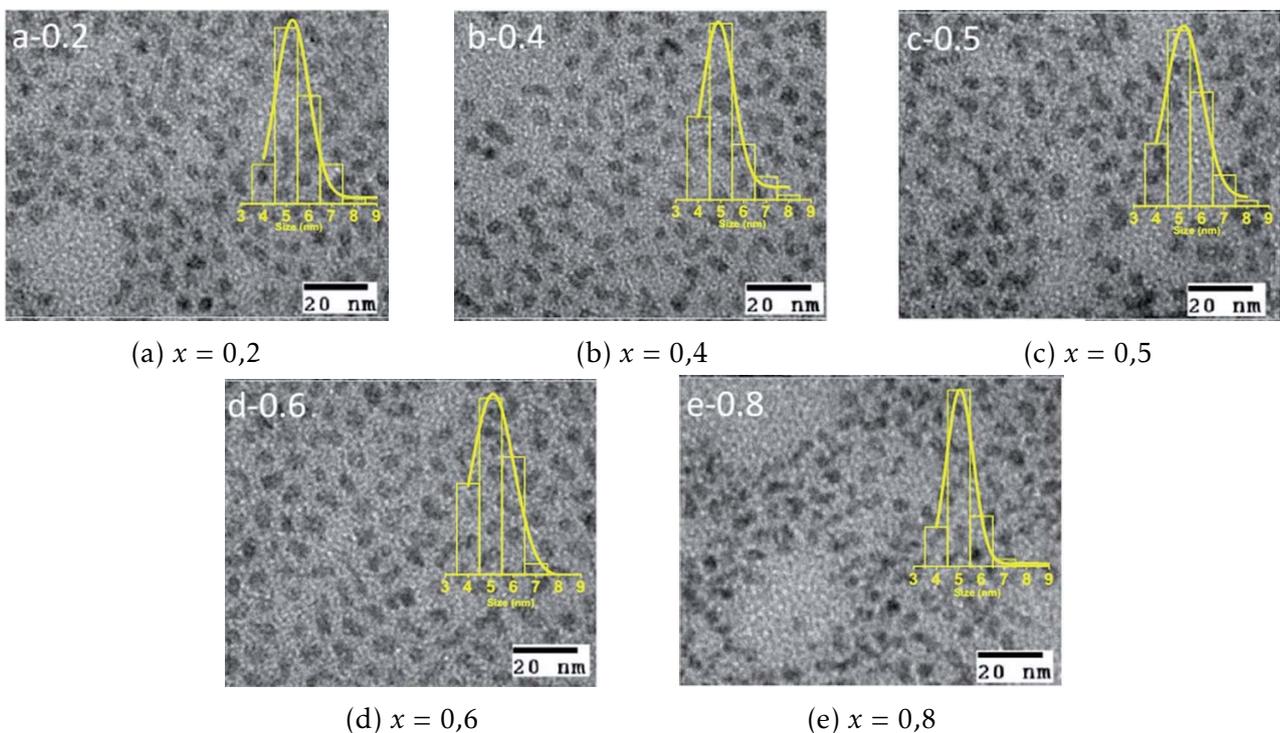


FIGURE 2.9 – Images du microscope électronique à transmission (TEM) de la série des échantillons de nanocristaux de CdTeSe préparés à  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Encart : distribution de la taille suivant le plus long axe.

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

La figure 2.9 montre les images des nanocristaux de CdTeSe au microscope à transmission pour  $x$  prenant les valeurs 0,2, 0,4, 0,5, 0,6 et 0,8. On remarque que les nanocristaux ont une forme assez cubique comme celle de leur parent binaire et une taille plutôt uniforme en moyenne variant entre 5,1 et 5,4 nm. Contrairement à la première série où la taille moyenne suivant l'axe de plus grande dimension augmente avec la température de synthèse, le changement de composition des coeurs de CdTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> se fait sans un grand changement de taille moyenne ni de forme. Par conséquent le faible changement de fréquence des phonons noté sur les spectres Raman (Cf. figure 2.8) n'est pas dû à un changement de manière significative du diamètre des nanocristaux. Ces images valident donc le protocole de synthèse utilisé par nos collègues de Hanoi, pour sa capacité à maintenir presque constante la taille des nanocristaux en passant d'un coeur riche en sélénure à un coeur riche en tellurure.

### 2.6.4 Effet sur le spectre d'émission

Par une mesure de photoluminescence, voyons comment la diminution de la concentration du sélénure au profit de celle du tellurure agit sur le spectre d'émission des nanocristaux de CdTeSe synthétisés à la température 260 °C. La figure 2.10 montre les spectres d'émission des coeurs de CdTeSe pour chaque concentration du tellurure.

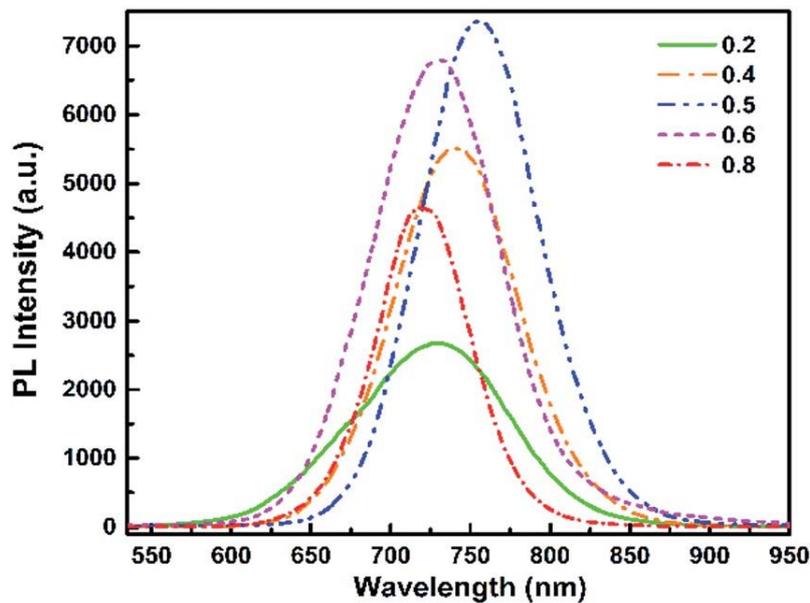


FIGURE 2.10 – Spectres d'émission des coeurs de CdTe<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> synthétisés à 260°C et excités avec  $\lambda_{exc} = 532nm$

On remarque deux tendances : un déplacement du spectre vers le rouge avec croissance de l'intensité de photoluminescence en fonction de la concentration du tellurure puis un déplacement vers les petites longueurs d'ondes (bleu) accompagné d'une décroissance d'intensité émise. Cette dynamique rappelle celle de la figure 2.5 (b) où l'intensité émise a décru en fonction de la température de synthèse (donc avec l'incorporation du sélénure) avec un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. Lorsque la concentration des précurseurs du tellurure augmente, le spectre d'émission montre un déplacement de la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  correspondant au maximum d'intensité émise vers le rouge.

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

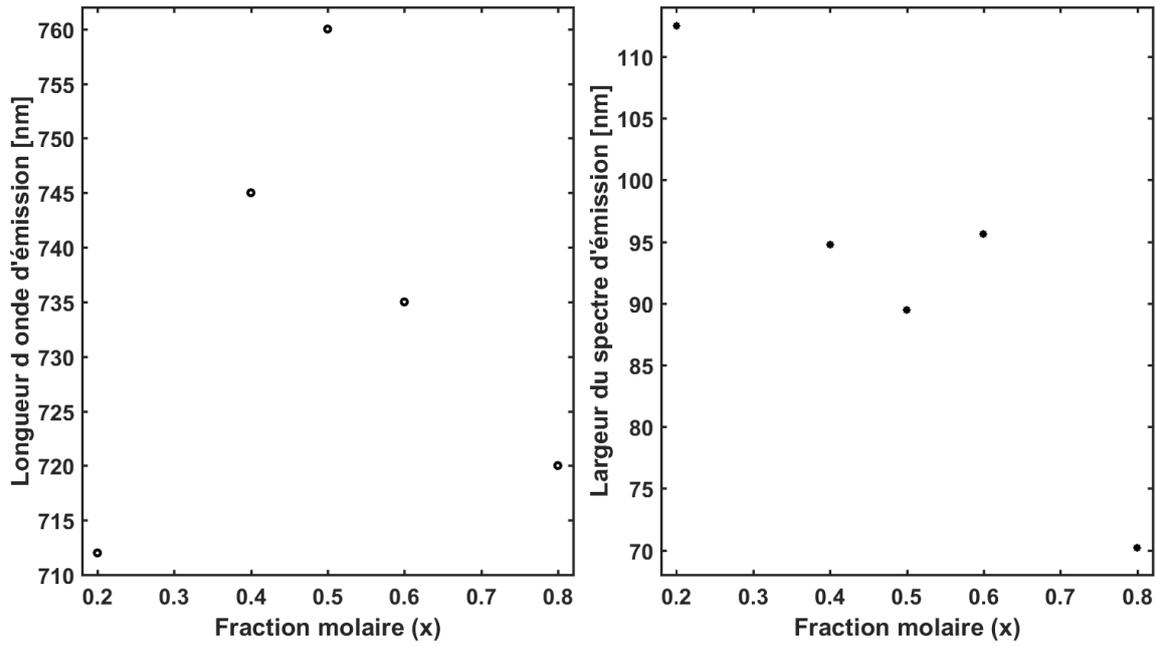


FIGURE 2.11 – Longueur d'onde d'émission et largeur spectrale en fonction de la fraction molaire  $x$ .

De  $x = 0,2$  à  $x = 0,5$ , la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  se déplace jusqu'à 760 nm avec une augmentation d'intensité maximale émise et diminution de la largeur du spectre (Cf. figure 2.11).

À partir de  $x \geq 0,6$  on a un déplacement vers le bleu jusqu'à 720 nm avec diminution de l'intensité émise. Ces deux déplacements montrent que l'évolution de la longueur d'onde maximale de la photoluminescence en fonction de la composition du coeur de l'alliage est non monotone. Cela est probablement une conséquence de la courbure du gap de l'alliage massif suivant la loi de Végard.

$$E_g(\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}) = xE_g(\text{CdTe}) + (1-x)E_g(\text{CdSe}) + bx(1-x)$$

$$a^{bulk}(\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}) = xa^{bulk}(\text{CdTe}) + (1-x)a^{bulk}(\text{CdSe})$$

En effet la décroissance de la concentration du sélénure augmente l'intensité de photoluminescence des nanocristaux CdTeSe comme dans le cas de la température de synthèse en partant de 280 °C vers 180 °C (Cf. figure 2.5 (b)). Compte tenu du fait que le gap du CdSe massif (1,74 eV) est supérieur à celui du CdTe massif (1,43 eV), un alliage dont le coeur s'enrichit en tellurure en s'appauvrissant en sélénure verra l'énergie de sa bande interdite se diminuer.

Cette évolution du gap de l'alliage est décrite par la loi de Végard comme parabolique avec un minimum théorique à  $x = 0,61$  (Cf. figure 2.12) pour le  $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$  massif avec une courbure  $b = -1.46$  eV alors que expérimentalement le minimum du gap ( $\lambda_{max}$ ) correspond à un rapport  $\frac{[Te]}{[Se]} \sim 1$  (Cf. figure 2.10&2.11(a)) pour les nanocristaux  $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ .

Une étude menée sur des nanocristaux  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  avec  $0 \leq x \leq 1$  et la taille variant de 2,2 à 4,6 nm a montré que la constante de courbure de la bande interdite est légèrement plus grande pour les nanocristaux que les structures massives [32]. Plusieurs études sur des nanocristaux et des alliages massifs ont été menées pour expliquer la courbure du gap et des explications sont avancées parmi lesquelles :

- La déformation du volume de la structure (de la première zone de Brillouin) du fait de la modifi-

## 2.6. Effet de la variation du taux $x$ sur les coeurs CdTeSe

cation du paramètre de maille selon la loi de Végard. Cette modification serait due à la relaxation des liaisons cation-anion [33].

• En étudiant des alliages massifs II–VI de types cationique ( $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ;  $\text{ZnTe}_x\text{Se}_{1-x}$ ) et anionique ( $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Se}$ ;  $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ ), Tit et al.[34] ont montré que dans les alliages de type cationique, il y a une grande compétition entre les anions pour piéger sur eux-même le plus de charges. Il y a par ailleurs une courbure de la bande interdite de l’alliage. Cette compétition est absente dans les alliages anioniques et la bande interdite varie linéairement avec la composition  $x$  de l’alliage. Ces deux résultats ont permis de conclure que la courbure du gap est due essentiellement à la compétition anionique (transfert de charges).

Pour les nanoalliages, des études trouvent une variation linéaire du gap du nanocrystal avec sa composition  $x$ . On peut citer l’étude de Thi et al.[35] sur les nanoalliages de  $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$  de taille homogène de diamètre 7 nm et Zong et al.[36] sur les nanocristaux  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  de rayon variant de 2,4 à 4 nm et  $x$  prenant les valeurs 0,10, 0,25, 0,36 et 0,53.

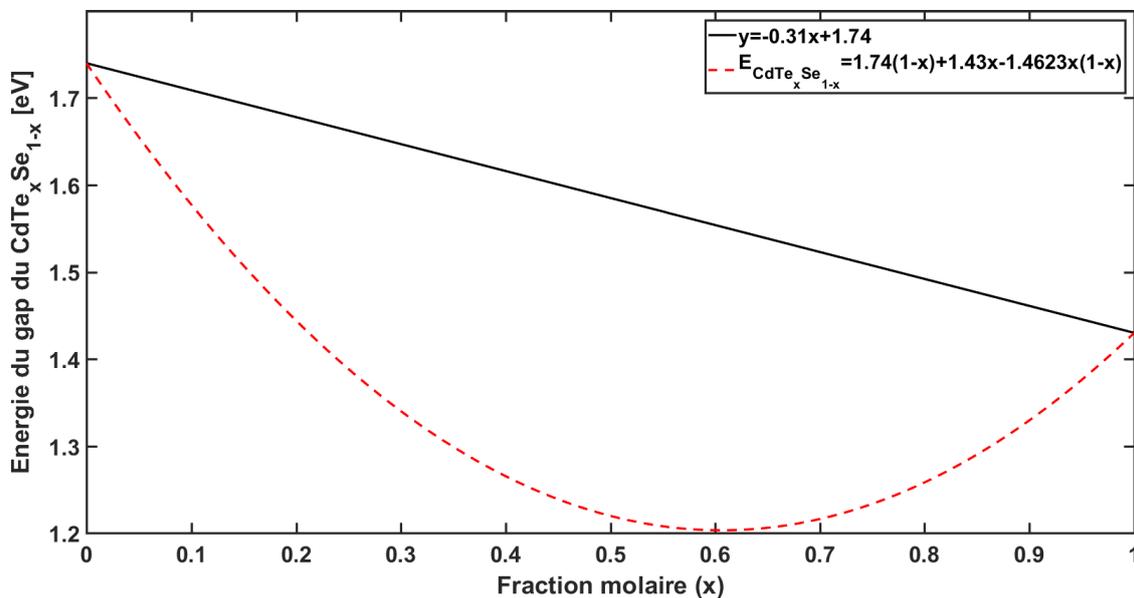


FIGURE 2.12 – Variation théorique de l’énergie de la bande interdite en fonction de la composition  $x$  de l’alliage massif  $\text{CdTe}_x\text{Se}_{1-x}$  selon la loi de Végard.

Tandis que d’autres études ont montrés une relation non linéaire entre le gap et la composition du nanocrystal. On peut nommer l’étude de Song et al.[37] sur des nanocristaux  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  de taille moyenne 3,9 nm avec une constante de courbure égale à  $0,56 \pm 0,12$  eV; Wang et al.[38] étudiant la dynamique des porteurs de charges dans des agrégats (clusters en anglais) de type  $(\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x})_{42}$  de diamètre 3,6 nm et P. Maity et al.[39] sur les nanoalliages de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  de taille  $5 \pm 0,15$  nm avec une composition prenant les valeurs 0, 0,1, 0,3, 0,7, 0,9 et 1.

On remarque que la variation du gap dans les nanoalliages dépend d’autres paramètres comme la taille qui viennent s’ajouter à sa composition. En effet pour les nanocristaux, il faut prendre en compte dans la loi de Végard l’augmentation de l’énergie du massif par le confinement pour marquer la différence avec les semi-conducteurs massifs. C’est ce qui explique le fait que pour les nanocristaux  $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}$ , selon qu’on prend en compte la taille du nanocrystal ou pas dans ladite équation, il y ait une variation non linéaire ou linéaire respectivement de la bande interdite en fonction de la taille du nanocrystal.

D’ailleurs la variation de la bande interdite  $\epsilon_g^{\text{nano}}(d, x)$  d’un nanocrystal de type  $\text{CA}_x\text{B}_{1-x}$  en fonc-

## 2.7. Caractérisation des nanocristaux $\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}/\text{ZnSe}$ (nML)

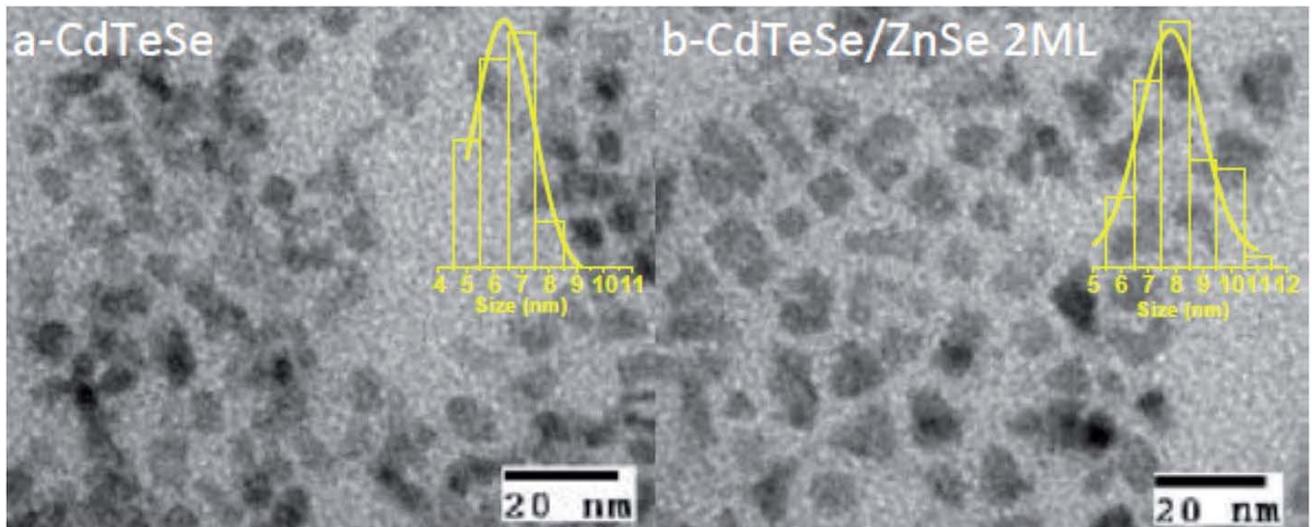


FIGURE 2.13 – Images TEM des coeurs  $\text{CdTeSe}$  (a) et des coeur/coquille  $\text{CdTeSe}/\text{ZnSe}$ (2ML) en (b)

L'épaisseur de la coquille de ZnSe mesurée par microscopie électronique à transmission étant de 1 nm et celle de 2 monocouches de la même coquille calculée à partir du paramètre de maille étant 1,13 nm, on conclure qu'on a un accord entre l'épaisseur des 2 monocouches de ZnSe introduite et la différence de diamètre entre les coeurs de  $\text{CdTeSe}$  et les coeurs/coquille  $\text{CdTeSe}/\text{ZnSe}$ (2ML). Ces images montrent aussi des nanocristaux coeur/coquille à la forme allongée et fortement facetés. Ceci permet de dire que les nanocristaux sont très peu sphériques et de forme très variables.

Passons à la spectroscopie Raman pour voir comment la coquille modifie la structure du nanocristal.

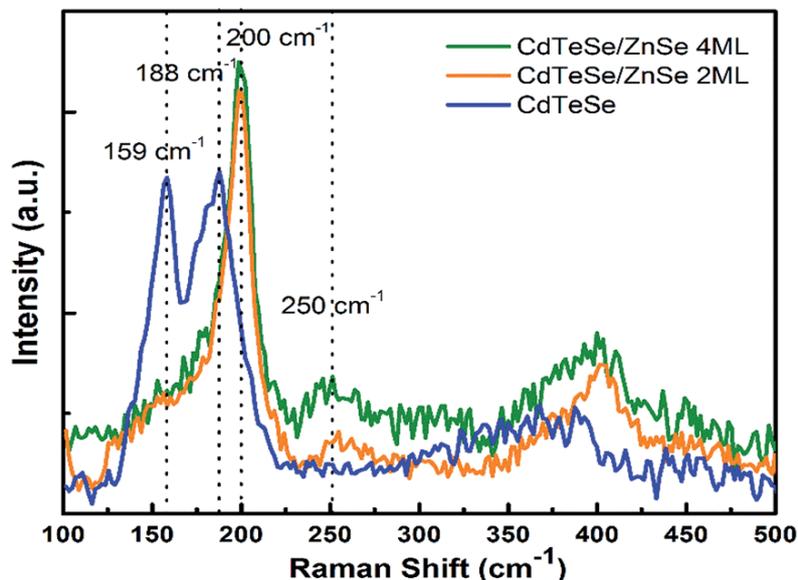


FIGURE 2.14 – Spectres Raman des nanocristaux coeur/coquille  $\text{CdTeSe}/\text{ZnSe}$  (0ML, 2ML, 4ML).

La figure 2.14 présente les spectres Raman du coeurs de  $\text{CdTeSe}$  et des coeurs/coquille  $\text{CdTeSe}/\text{ZnSe}$ . On note un pic intense à  $200\text{ cm}^{-1}$ , fréquence correspondant à la vibration des na-

## 2.7. Caractérisation des nanocristaux $\text{CdTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}/\text{ZnSe}$ (nML)

nocristaux CdSe (Cf. figure 2.8). Ce pic est suivi d'une vibration du CdTe (Cf. figure 2.8) à  $159\text{ cm}^{-1}$  qui ne change pas en intensité avec l'accroissement de l'épaisseur de la coquille. Ce résultat suggère que, lorsque les précurseurs du zinc et du sélénure sont introduits pour la croissance de la coquille, les ions de cadmium en excès ou pendant à la surface du coeur forment avec le sélénure une couche de CdSe autour du coeur CdTeSe.

Ceci crée une concurrence entre la formation de la couche de ZnSe et celle de CdSe au tour du coeur en CdTeSe [21]. Le pic proche de  $400\text{ cm}^{-1}$  (Cf. figure 2.14) est un harmonie du second ordre du premier pic ( $200\text{ cm}^{-1}$ ) Raman de CdSe [79].

Le pic qui apparaît à  $250\text{ cm}^{-1}$  (Cf. figure 2.14) seulement pour les nanocristaux coeur/coquille et dont l'intensité augmente avec l'épaisseur de la coquille est la signature de la formation de la coquille ZnSe.

Caractérisons maintenant l'influence de la formation de la coquille autour du coeur sur la phase de cristallisation des nanocristaux en utilisant la diffraction des rayons X (XRD <sup>12</sup>).

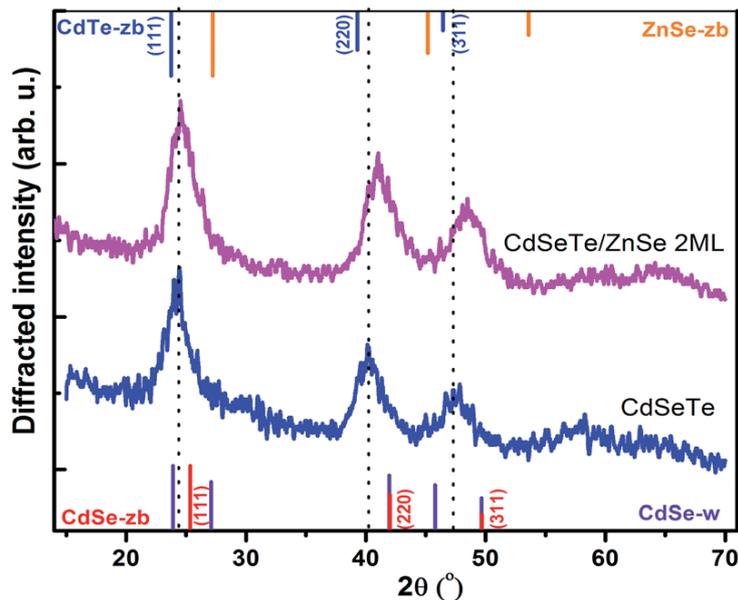


FIGURE 2.15 – Spectres de la XRD des nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe (0ML, 2ML).

D'après la figure 2.7, les coeurs de CdTeSe se cristallisent dans la phase blende de zinc. Le fait qu'il n'ait eu que trois pics de diffraction (Cf. figure 2.15) proches des pics de diffraction des coeurs sans coquille montre que les nanocristaux coeur/coquille se sont cristallisés dans la phase blende de zinc. On remarque aussi un léger décalage vers les grands angles des pics par rapport aux plans des coeurs de CdTeSe sans coquille. On peut considérer ce déplacement comme un effet de la formation avec les ions de cadmium en surface ou en excès d'une couche de CdSe autour du coeur durant la croissance de la coquille car les spectres de la diffraction des rayons X (Cf. figure 2.7) des coeurs  $\text{CdSe}_{1-x}\text{Te}_x$  [07–21] ont montré un déplacement vers les petits angles au fur et à mesure que la concentration du sélénure diminue. Cependant ce déplacement mineur n'est pas une preuve suffisante car il peut être à la fois provoqué par un apport de CdSe tout comme de ZnSe.

12. X-Ray diffraction

## Propriétés optiques d'ensemble et individuel des nanocristaux CdTeSe/ZnSe

Faisons maintenant des mesures d'absorption et d'émission d'ensemble sur les nanocristaux CdTeSe/ZnSe coeur/coquille d'abord et ensuite des mesures de temps de vie, de scintillement et de dégroupement sur les nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML) coeur/coquille de manière individuelle.

### 2.8 Propriétés optiques d'ensemble

À cause de la fibre qui collecte une faible partie de l'émission venant du détecteur, les mesures de photoluminescence et d'absorption se font avec un échantillon concentré en nanocristaux.

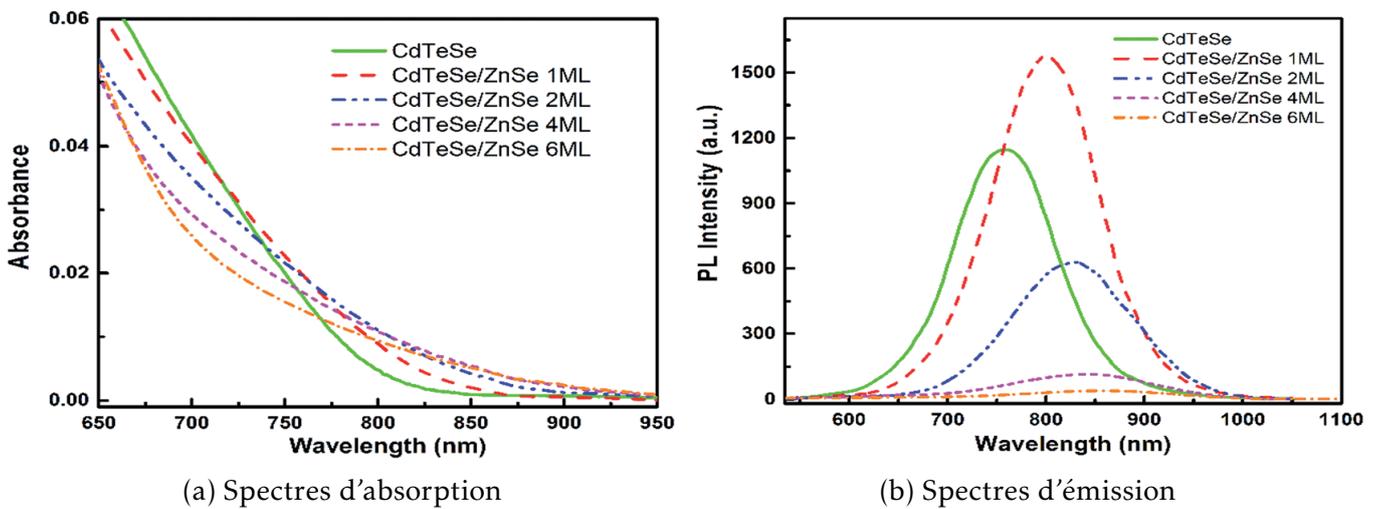


FIGURE 2.16 – Spectres (a) d'absorption et (b) d'émission des nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe d'épaisseur nominale 0, 1, 2, 4, 5 et 6 monocouche(s). Pour (b) l'excitation est à la longueur d'onde  $\lambda_{exc} = 337\text{nm}$ .

Le spectre d'émission des nanocristaux de coeur CdTeSe est une bande large dont le maximum (pic) est centré à la longueur d'onde 760 nm. Lorsqu'on recouvre ces coeurs d'une (ou plusieurs) monocouche(s) de ZnSe, le maximum de l'intensité émise se déplace vers les grandes longueurs d'ondes.

Pour une coque de ZnSe d'épaisseur croissante d'une à six monocouche(s), la figure 2.16(b) montre une longueur d'onde d'émission qui se déplace de  $\sim 812\text{ nm}$  à plus de 882 nm. L'intensité émise croît entre les coeurs sans coquille et les coeurs recouverts d'une monocouche de ZnSe puis décroît à partir de ces nanocristaux en fonction de l'épaisseur de la coquille. La figure 2.16(a) montre une croissance de l'absorption dans le proche infrarouge en fonction de la croissance de la coquille qui s'accompagne d'une décroissance de l'intensité absorbée dans le visible. Pour une coquille d'épaisseur 6 ML, les nanocristaux absorbent jusqu'à  $\sim 900\text{ nm}$ , ceci rend ces nanocristaux intéressants pour des applications dans les cellules solaires en tant que couche active [42].

La largeur totale à mi-hauteur ( $\Delta\lambda$ ) (FWHM<sup>13</sup> en anglais) de la bande d'émission des coeurs de CdTeSe est de 152 nm et s'accroît en fonction de l'épaisseur de la couche de ZnSe déposée.

13. full width at half maximum

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

Ceci entrainera un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission par diminution de l'énergie de liaison de la paire électron-trou qui devient inférieure à celle de la bande interdite du coeur.

Plus la taille de la coquille augmente plus la différence entre le niveau fondamental d'énergie de la charge délocalisée et celle localisée va diminuer donc la longueur d'onde émise va croître.

La chute de l'intensité émise par les nanocristaux entre une et deux monocouche(s) montre que l'épaisseur optimale donnant une bonne passivation de la surface du coeur est d'une monocouche de ZnSe (figure 2.16(b)). Cette diminution d'intensité est peut être accentuée par la faible collection des photons dans le proche infrarouge à cause de la limite du détecteur.

Le Tableau n°3 montre qu'il est possible de choisir à partir de l'épaisseur de la coquille ZnSe et en partant d'un coeur de CdTeSe émettant à 760 nm une longueur d'onde d'émission plus éloignée dans le proche infrarouge entre 812 nm et 882 nm.

## 2.9 Propriétés optiques individuelles

Afin de connaître les propriétés optiques de chaque nanocristal, on dilue fortement les prélèvements de la solution concentrée en nanocristaux obtenue après synthèse.

### 2.9.1 Préparation de la solution pour des mesures en individuel

#### Préparation de la solution

Après la synthèse des nanocristaux coeur/coquille CdTeSe/ZnSe à l'Institut for Materials Science du Vietnam Academy of Science and Technology à Hanoï, ils sont envoyés à l'équipe Nanostructures et Optique de l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) où nous les caractérisons du point de vue optique.

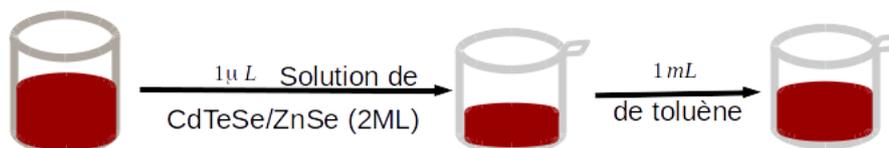


FIGURE 2.17 – Préparation de la solution des nanocristaux CdTeSe/ZnSe(2ML) à déposer

Pour faire des mesures en individuel, on prélève avec un micro-pipette  $1\mu\text{l}$  de la solution concentrée de nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML) qu'on met dans un tube Eppendorf avec  $1\text{ml}$  de toluène. Le toluène a une affinité avec les ligands dont le rôle est déjà décliné au Chapitre 1. Les ligands empêchent la dislocation des nanocristaux après une forte dilution en formant autour d'eux des micelles.

#### Méthode de dépôt

Pour étudier la luminescence des nanocristaux individuellement, nous devons les déposer de manière homogène et séparer les uns des autres afin d'éviter toute formation d'agrégats sur le substrat. Ce dernier en verre de forme circulaire est nettoyé d'abord par un traitement au bain sonore pour éliminer toute contamination inorganique. Pour ce faire, le substrat est placé dans un bécher contenant de l'acétone<sup>14</sup> et l'ensemble est ensuite plongé dans l'eau du bain sonore

14. tout comme l'éthanol il s'évapore vite

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

durant 20 *mn* tout en évitant que l'eau entre dans le bécher.

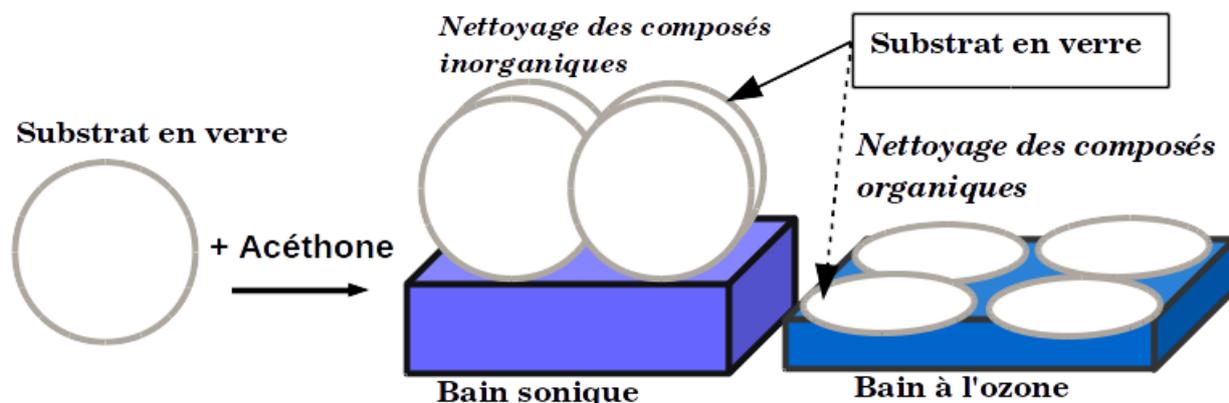


FIGURE 2.18 – Différentes étapes de nettoyage des substrats en verre

On retire les substrats du bain sonore et on les introduit dans un *Procleaner UV Ozone* après les avoir séchés grâce à une pompe à air. Dans le *Procleaner UV Ozone*, le nettoyage se fait grâce à des rayons ultraviolet (UV) compris entre 185 *nm* et 254 *nm*, d'une intensité de  $\sim 15 \text{mW/cm}^2$ , produits à faible pression par une *lampe à vapeur de Mercure*. Irradié à cette plage de longueurs d'ondes, le dioxygène se transforme en ozone  $\text{O}_3$ . À 254 *nm*, l'oxydation de l'oxygène décompose tous les composés organiques rendant ainsi la surface hydrophile. Le substrat est ainsi décontaminé de toute matière organique après un traitement d'une durée choisie de 30 *mn* par face.

Pour déposer les nanocristaux de CdTeSe/ZnSe de la solution diluée et préparée comme indiqué à la section 2.9.1, on place le substrat pré-nettoyé sur le plateau d'une tournette (*spin coater* en anglais). On prélève à l'aide d'une micro-pipette 40  $\mu\text{l}$  de ladite solution et avant de déposer son contenu sur le substrat, on démarre la tournette afin d'éviter toute agrégation et accumulation des nanocristaux due à l'aspiration du plateau et son contenant par la pompe. Le réglage de la tournette se fait avec deux paramètres importants et ajustables qui sont la vitesse et l'accélération. L'accélération est le paramètre qu'il faut ajuster pour mieux étaler le fluide sur le substrat lorsque la concentration des nanocristaux est jugée dense. Alors qu'en augmentant la vitesse, on augmente les pertes de nanocristaux dues au liquide projeté au démarrage. L'appareil est équipé d'une pompe à vide qui permet de fixer le substrat et son contenu lorsque le plateau tourne. Durant nos dépôts et après plusieurs essais, la vitesse de rotation a été fixée à  $4.10^3 \text{ rpm}$  (révolution per minute en anglais) ou *tr/min* et l'accélération fixée à  $2.10^3 \text{ rpm/s}$ . On attend 2 *mn*, après l'arrêt du plateau avant de déposer une couche fine d'épaisseur 50 *nm* de *pmma* (polymère) pour protéger les nanocristaux de l'environnement (air).

Après 5 à 10 *mn* d'attente pour que le dépôt sèche, on place l'échantillon sur la platine porte échantillon du microscope confocal pour observation.

### 2.9.2 Présentation du schéma expérimental

#### Chemin optique

Une fois le dépôt placé sur le plateau porte échantillon, on éclaire l'échantillon d'abord par une *lampe mercure* dont le spectre émis est filtré par un filtre passe bande centré à 438 *nm* et de

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

La focalisation se fait en deux étapes : la première se fait sur la face inférieure de la lame de verre et la seconde sur la face supérieure contenant les nanocristaux de CdTeSe/ZnSe. Le contact entre la goutte d'huile déposée sur la pupitre de l'objectif et le substrat est repérable par le gain d'intensité lumineuse émise observée via les oculaires.

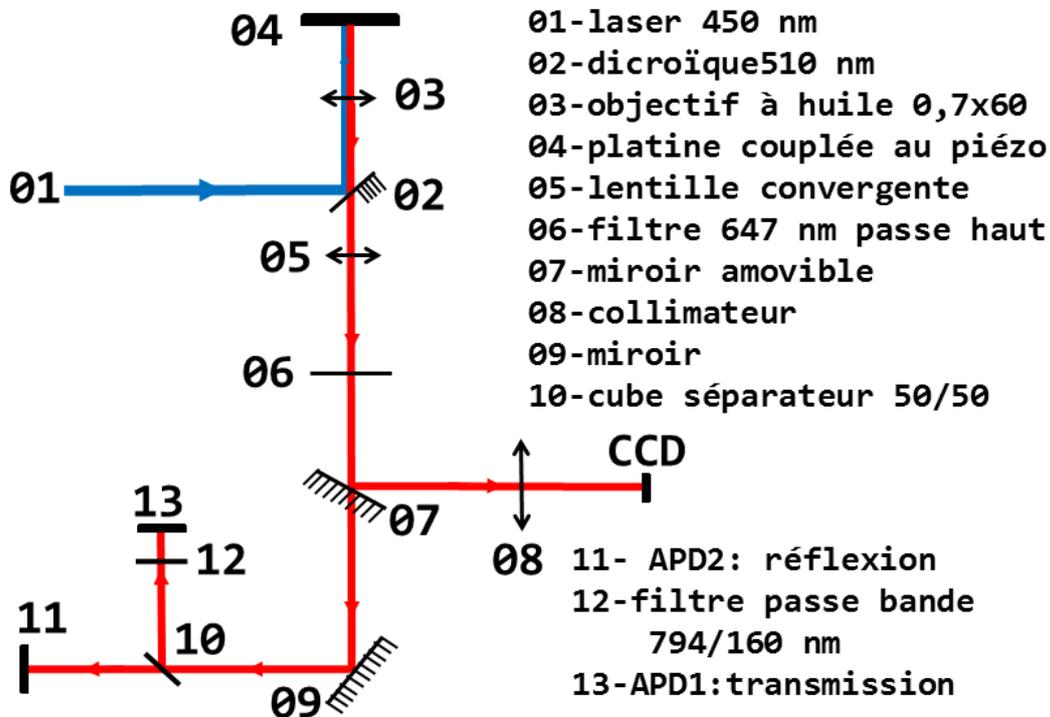


FIGURE 2.20 – Chemin optique : de l'excitation à la détection via la CCD ou via les photodiodes

Pour bien distinguer l'excitation de l'émission, un filtre 647 nm passe haut est utilisé pour éliminer la réflexion du laser et toute autre lumière émise à une longueur d'onde inférieure à 647 nm. Les micro-contrôleurs ( $x, y$ ) nous permettent de mettre un émetteur unique<sup>16</sup> sur la position où pointe le laser.

Une fois l'émetteur positionné, on coupe l'excitation par la lampe et on la remplace par celle du laser. On ouvre en même temps le chemin allant vers les Photodiodes à Avalanche (APD en anglais) à l'émission. Le chemin optique suivi par l'excitation (du laser à l'échantillon) et par l'émission (de l'échantillon à la caméra ou aux photodiodes à avalanches) est représenté à la figure 2.20.

### Circuit électrique

Le circuit électrique du montage trace le parcours du signal émanant des deux photodiodes à avalanches jusqu'à la carte d'acquisition. Les photodiodes à avalanches sont alimentées par un contrôleur (Cf. figure 2.21 03) qui en retour reçoit les photocourants générés par la détection d'un (ou plusieurs) photon(s). Le nombre de photons détectés par la photodiode est visualisé par un nombre de coups par seconde (cps/s) sur le cadran du contrôleur. Le signal envoyé par le contrôleur des photodiodes vers le routeur et la carte scan est de la forme TTL (Transistor-Transistor Logic).

Pour pouvoir cartographier les nanocristaux excités (voir les nanocristaux via une photodiode),

16. un nanocristal de CdTeSe/ZnSe suffisamment isolé

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

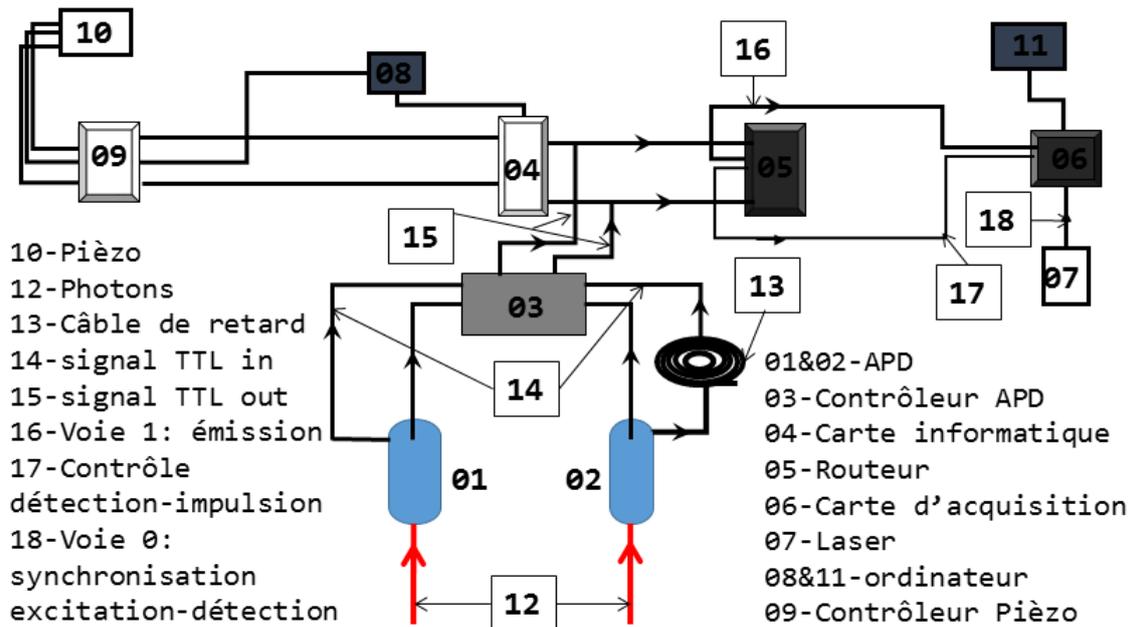


FIGURE 2.21 – Circuit électrique du montage expérimental

ce signal est envoyé vers une *carte informatique*, qui grâce au *contrôleur du pièzo* (Cf figure 2.21 04) nous permet de repérer et de scanner les nanocristaux excités sur une aire de  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  par des mouvements d'oscillations de l'objectif ou du plateau porte échantillon. Un programme permet de faire un zoom sur le nanocristal à caractériser et de faire des acquisitions. Le même signal est envoyé sur la voie 1 de la *carte d'acquisition* par le *routeur* qui l'a reçu auparavant du *contrôleur des photodiodes*. Le *routeur* envoie l'ensemble des impulsions électriques qu'il reçoit sur la carte d'acquisition qui synchronise la réception de chaque photon avec la dernière impulsion laser qui le précède. On utilise un programme pour sauvegarder des fichiers pt3 exploitables via Matlab.

### Fonctionnement d'une photodiode à avalanche (APD)

Une photodiode est une diode qui génère un photocourant ou génère des porteurs qui supportent la conduction du photocourant après absorption d'un photon d'énergie  $\hbar\omega > E_g$ . Les diodes sont utilisées pour leur détection sur une large gamme spectrale (ultraviolet – visible – infrarouge).

La photodiode à avalanche est constituée schématiquement d'une jonction entre une couche  $P^{17}$  et une couche  $N^{18}$ . Du fait de l'agitation thermique, les électrons de la couche N diffusent vers la couche P et les trous de ce dernier vers la couche N. L'accumulation de trous sur l'extrémité de la couche N respectivement d'électrons sur celle de la couche P fait apparaître une zone où règne un champ électrique. Lorsque le dopage est fort ( $\sim 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) dans le silicium, l'intensité du champ atteint  $10^6 \text{V/cm}$  et crée une zone de déplétion où les électrons générés dans la zone P sont

17. Dans le silicium, la couche P est une zone dopée par des atomes de la colonne III comme le Bore. C'est un dopage par des atomes ayant un électron de valence de moins que celui du matériau à doper.

18. Dans le silicium, la couche N est une zone dopée par des atomes de la colonne V comme le phosphore (P), l'Arsenic (As) et l'antimoine (Sb).

Dopage par des atomes ayant un électron de valence de plus que celui du matériau à doper.

## 2.9. Propriétés optiques individuelles

accélérés vers N en même temps les trous de la couche N vers P. Donc le champ s'oppose alors à la diffusion des porteurs (Cf. figure 2.22 (a&b)).

Lorsqu'on polarise inversement (voir figure 2.22 (a)) la jonction PN en appliquant une tension ( $V_{in}$ ) à ses bords, les électrons de la couche N sont pompés par la borne positive de la batterie et les électrons générés par celle-ci viennent s'annihiler avec les trous de la couche P.

Il existe alors une valeur de  $V_{in}$  à laquelle la tension appliquée est égale à la tension nécessaire au niveau de la jonction PN pour arracher des électrons de valence. Cette tension est appelée tension de claquage ( $V_C$ ) du matériau. Lorsque  $V_{in} = V_C$ , la tension de la jonction est sensiblement "nulle".

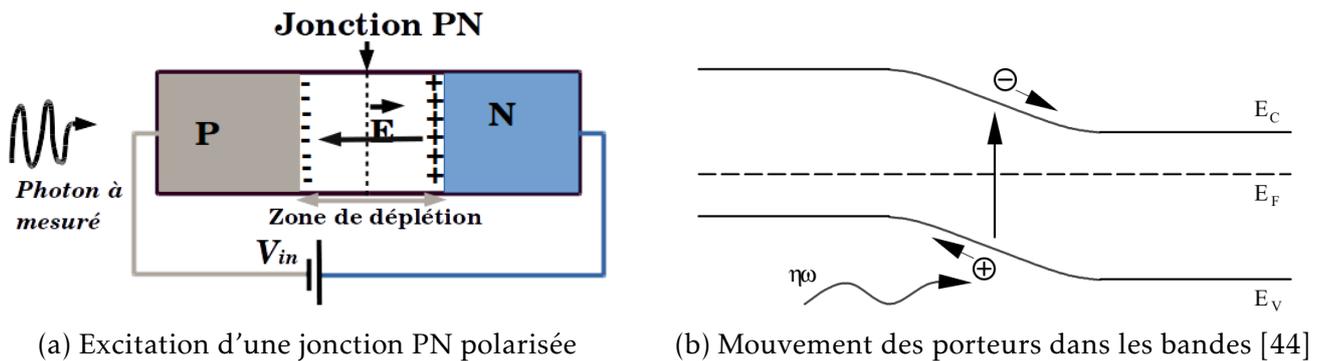


FIGURE 2.22 – Fonctionnement schématisé d'une photodiode avalanche

Lorsqu'on excite un nanocrystal, il y a émission de photon(s) (on reviendra sur les mécanismes) qui peut atteindre une énergie suffisante pour exciter un électron dans la couche P qui, du fait du champ électrique qui règne au niveau de la jonction PN est accéléré, atteignant une énergie cinétique lui permettant de subir des collisions avec les atomes du semiconducteur générant à son tour d'autres électrons et trous. Cet effet rappelle celui d'une avalanche de neige. La photodiode est alors traversée par des impulsions de *photocourants* dont la tension (tension de crête) est en régime de comptage à hauteur constante. Après une détection, la photodiode à avalanche a un *temps mort* de 50 ns où elle ne détecte plus : on ne sait donc pas le nombre de photons émis durant une impulsion. Ce système rend le détecteur très sensible et rapide car capable de détecter un photon unique avec une résolution temporelle de l'ordre de 200 ps. Pour cette raison, les photodiodes à avalanche doivent être protégées de toute source lumineuse<sup>19</sup> parasite.

En effet les mesures de l'émission des nanocristaux peuvent être perturbées par trois types de bruits [44–45–46] :

- Le bruit électronique intrinsèque aux diodes qui est la somme de deux bruits :
  - Le bruit thermique de Jonhson-Nyquist  $\Delta V = \sqrt{4kT\Delta f}$ <sup>20</sup> qui est dû à l'agitation thermique qui excite les porteurs de manière aléatoire ;
  - Le passage des porteurs à travers un champ électrique crée un bruit dit de Schottky qui s'exprime sous la forme  $\sigma = \sqrt{2eI_{ph}\Delta f}$ <sup>21</sup>.

Ces deux bruits génèrent des coups appelés coup noir (dark count en anglais) qui, dans notre expérience sont de 300 cps/s (coups/seconde) .

- Le bruit provenant de la salle (lumière du jour, lampe de la salle, led d'un appareil dans la

19. salle isolée de la lumière du jour, mesures faites dans l'obscurité

20.  $k=1.38 \times 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> : constante de Boltzmann, T : température,  $\Delta f$  : la bande passante.

21.  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C : charge élémentaire,  $I_{ph}$  : intensité moyenne du courant qui traverse la photodiode.

boîte...) génère un nombre de coups/s dépendant de la protection de la boîte. Ce bruit aussi bien qu'une puissance élevée du laser peuvent endommager les diodes en les saturant. D'où la nécessité de travailler dans l'obscurité.

- Le bruit provenant de l'environnement du nanocristal est appelé *photoluminescence parasite du substrat* est dû au fait que le spot laser, plus grand que le nanocristal cible, excite son environnement et des photons non issus de la cible seront comptés par la photodiode s'ils sont émis autour de 860 nm. Ce bruit est d'autant plus gênant qu'il est corrélé au pulse laser. On minimise ce bruit en nettoyant le substrat d'une part et en choisissant de faire des mesures sur un émetteur suffisamment isolé du reste de l'échantillon mais il reste notamment la luminescence du pmma. Ce bruit dépend de la densité de l'environnement et de la puissance du laser.

Le *photocourant* (impulsion électrique) provoqué par la détection d'un photon par une photodiode parcourt un circuit électrique (figure 2.21) avant d'être visualisé sur un écran.

## 2.10 Mécanisme de l'émission des nanocristaux

Il existe plusieurs voies d'excitation d'un émetteur parmi lesquelles l'émission lumineuse après absorption d'un photon (photoluminescence) est la plus utilisée concernant les nanocristaux. D'autres méthodes comme l'électroluminescence (émission lumineuse excitée par un courant électrique) qui est utilisée dans les LEDs (Light Emission Diode), la cathodoluminescence (émission lumineuse excitée par un faisceau d'électrons), la thermoluminescence (émission lumineuse excitée par agitation thermique des porteurs) source de bruit dans les conducteurs, sont utilisées et citées dans la littérature [47].

### 2.10.1 Cas monoexcitonique

Plusieurs mécanismes de désexcitation après absorption d'un photon existent. Le diagramme de Perrin-Jablonski[48] en donne les différents modes. Nous nous intéresserons pour la suite au mécanisme de désexcitation après absorption d'un photon.

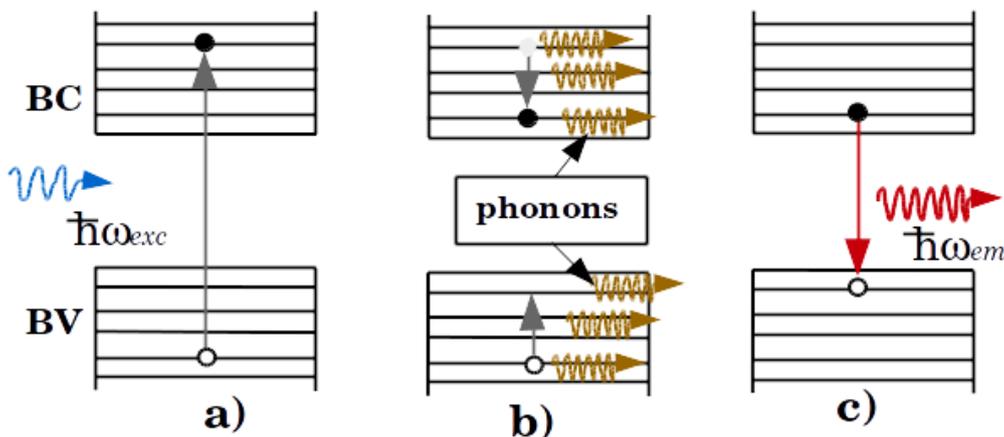


FIGURE 2.23 – Représentation du mécanisme d'émission radiative d'un exciton inspirée de [47–49]

Lorsqu'un électron est excité (Cf. figure 2.23 a)) par une onde incidente d'énergie  $\hbar\omega_{exc}$  supérieure à  $\hbar\omega_{em}$  l'énergie du photon émis, on dit que l'excitation est non résonante. Dans ce cas, l'électron excité se relaxe vers le niveau fondamental de la bande de conduction (Cf. figure 2.23 b)) par émission de phonons. Le trou se thermalise d'abord et se relaxe ensuite, revenant à son

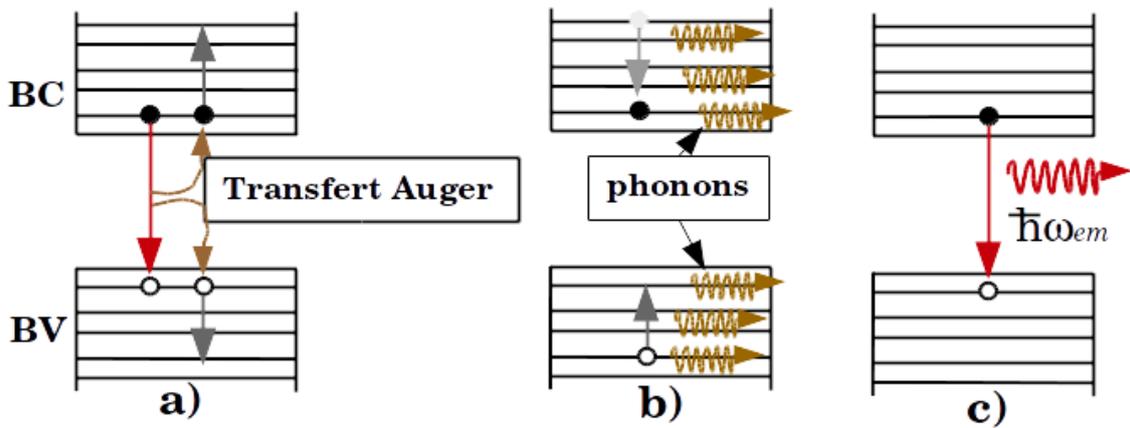


FIGURE 2.24 – Mécanisme d'émission non radiative d'un biexciton inspirée de [47–49].

Cependant l'effet Auger est en compétition avec la désexcitation radiative (cascade de photons). Selon la rapidité du déclin Auger, on sera plus ou moins proche de l'émission de photons uniques.

### 2.10.3 Scintillement des nanocristaux de CdTeSe/ZnSe(2ML)

Le clignotement est l'un des grandes conséquences de l'effet Auger sur les nanocristaux. Le clignotement fait qu'un nanocristal peut s'éteindre pour une durée qui peut être très longue.

#### Les causes du scintillement

Le scintillement a été observé sur les nanotubes de carbone [47–55], les polymères [56], les molécules de colorant [57] et les nanocristaux semi-conducteurs [52–58–59–60–61].

Le clignotement des nanocristaux est attribué à la présence d'une charge dans le coeur de la structure parce que l'autre charge de la paire est piégée par un défaut surfacique.

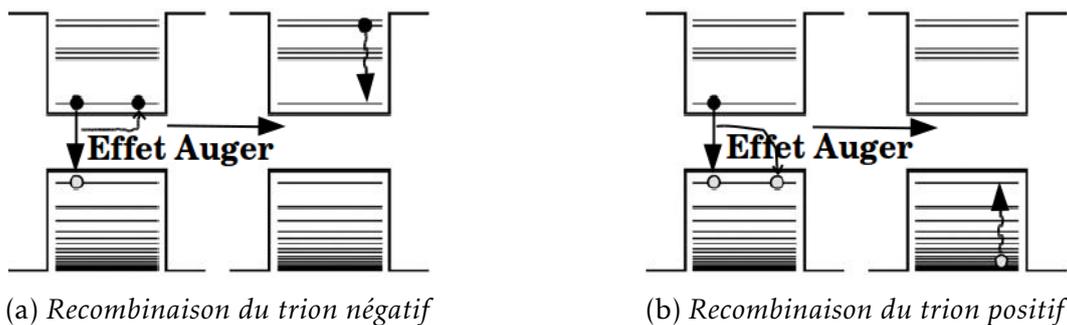


FIGURE 2.25 – Transfert de l'énergie de l'exciton vers la charge spectatrice par effet Auger. [57]

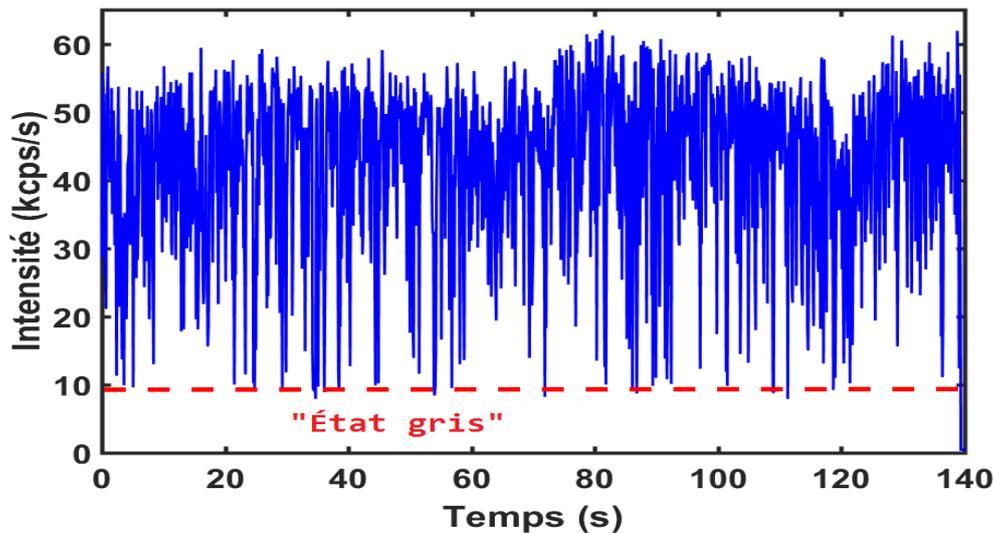
Une des causes de l'apparition d'un défaut est due aux contraintes subies par le coeur du nanocristal lorsque la différence entre son paramètre de maille et celui de la coquille est importante. Ces contraintes sont introduites par la coquille dans les nanocristaux coeur/coquille CdSe/ZnS (7,5 ML) induisant une pression de  $\sim 4$  GPa [62] sur le coeur qui se relaxe par formation d'un défaut à sa surface. Cette pression explique la non corrélation entre l'épaisseur de la coquille de ZnS et la réduction du scintillement montrée par Heyes et al.[63] et justifie en partie l'utilisation

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

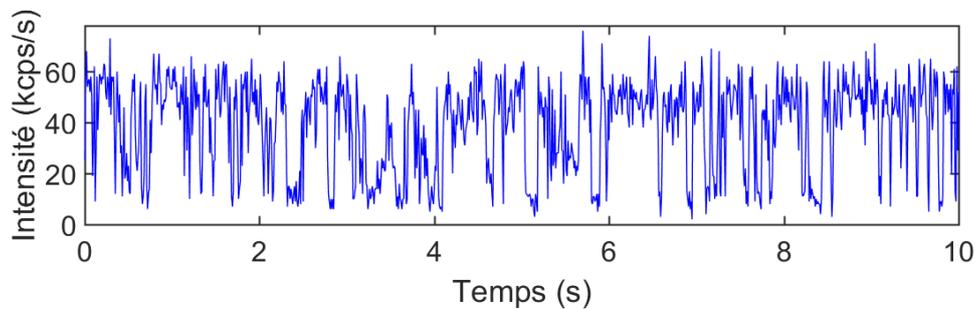
Des études statistiques sur le scintillement montrent que le phénomène est imprédictible, aléatoire et suit une *loi de puissance ou loi large sans valeur moyenne ni écart-type* caractérisée par une intégrale divergente à l'infinie.

### Scintillement d'un nanocristal CdTeSe/ZnSe (2ML)

Pour caractériser et analyser le scintillement des nanocristaux, on trace le nombre de photons détectés par seconde par une des photodiodes à avalanches en fonction du temps. Cette courbe nous renseigne sur la stabilité et les fluctuations de l'émission donc sur l'état de passivation de la surface des nanocristaux.



(a) Clignotement d'un nanocristal CdTeSe/ZnSe(2ML)



(b) Agrandissement sur la partie (a) entre 0 – 10 s

FIGURE 2.27 – Clignotement d'un nanocristal CdTeSe/ZnSe (2ML) excité à 450 nm et à 1,102  $\mu$ W. *kcps/s* :kilocoups/seconde

La figure 2.27(a) montre que l'intensité est au minimum à 10 kcps et est au maximum de l'ordre de 60 kcps/s. En agrandissant la figure 2.27(a), on remarque que l'intensité émise fluctue en fonction du temps (figure 2.27(b)) et que la majorité des photons détectés (événements) sont d'une intensité comprise entre 40 et 60 kcps/s. Cependant il arrive que le nanocristal émet un signal dont l'intensité est de 10 kcps/s. Cet état du nanocristal ne correspond ni à la description d'un "état brillant" ni celle d'un "état sombre" : on dit qu'il est dans un "état gris" qui est matérialisé sur la figure 2.27(a) par un trait rouge. Cet état s'explique par une compétition entre la recombinaison non radiative et celle radiative du trion (voir figure 2.25&2.26).

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

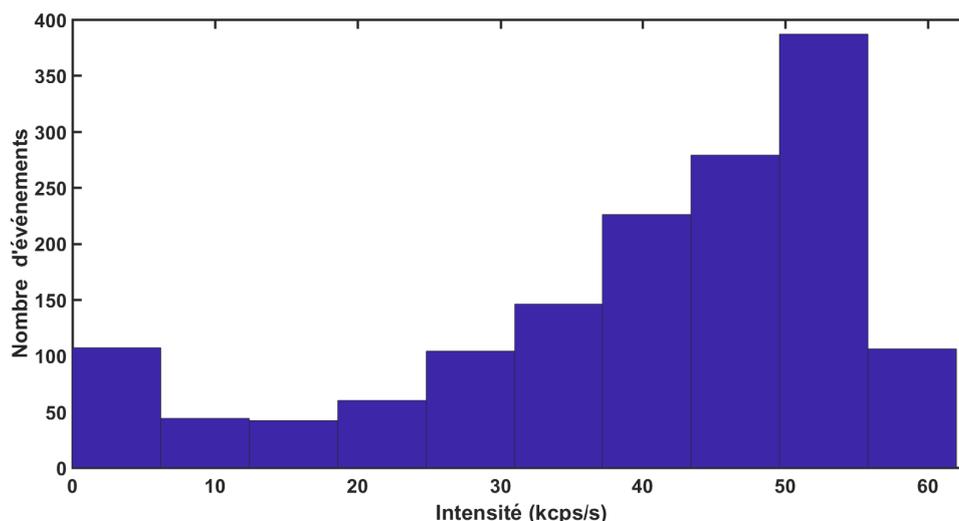


FIGURE 2.28 – Histogramme des événements enregistrés sur un nanocristal excité à 450 nm et à la puissance 1,102  $\mu\text{W}$

En faisant l'histogramme des événements (photons détectés) en fonction de l'intensité de chaque événement (figure 2.28), on constate que  $\sim 26\%$  des événements enregistrés lors de cette mesure ont une intensité de  $\sim 50$  kcps/s et plus généralement  $83,2\%$  des événements ont une intensité supérieure à 25 kcps/s. Rapporté sur la figure 2.27, on remarque que les nanocristaux de Cd-TeSe/ZnSe (2ML) sont stables dans leur état brillant sur une longue durée. Les figures 2.27&2.28 montrent que le nanocristal est la plupart du temps allumé. Une étude statistique du scintillement des nanocristaux mesurés montre qu'ils sont la plupart ( $75\text{--}87\%$ ) du temps dans leur état brillant et le reste du temps dans leur état gris.

### Méthode développée pour éliminer le scintillement

*Pour obtenir une source fiable de photons pour les nombreuses applications attendues de ces nanocristaux, il faut éliminer leur scintillement.*

L'ionisation étant la cause principale attribuée au scintillement, il est logique de penser qu'en déposant à la surface du coeur une coquille dont le matériau a été choisi pour éviter de créer d'autres défauts et en passivant le nanocristal (par exemple le thiol [68]) on devrait pouvoir éliminer le scintillement. Des expériences ont montré que l'ajout d'une coquille dont le paramètre de maille est proche de celui du coeur permet une diminution considérable du clignotement [69–70]. Ainsi sur des nanocristaux CdSe/CdS à coque épaisse, pour une observation d'une durée de 400 s à une fréquence d'analyse de 10 Hz, la probabilité qu'ils émettent en continu est de 0,8 [68] contre  $5 \cdot 10^{-3}$  pour une coquille de ZnS.

En 2008, une autre technique utilisant une multicouche comme coquille a montré une grande réduction du clignotement des nanocristaux de coeur CdSe. En effet, Y. Chen et al.[71] ont démontré une large réduction du scintillement des nanocristaux à coquille très épaisse unicomposant comme CdSe/CdS (19 monocouches ie. 15,5 nm) et multicomposant comme CdSe/CdS(11 ML)-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>S(6ML)-ZnS(2ML). Presque en même temps, B. Mahler et al.[72] confirmèrent ce résultat en couvrant un coeur de CdSe de 5 nm de diamètre d'une coquille CdS de 13 nm d'épaisseur. Compte tenu de l'apparition de défauts à la surface d'un nanocristal dont l'épaisseur de la co-

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

quille CdS est supérieure à 5 nm, ces deux expériences ont montré qu'on peut surmonter cet obstacle en déposant une coquille avec des couches ayant un gradient de concentration [11] ou un alliage qui rendra moins abrupt le potentiel de confinement (différence entre la bande interdite du coeur et celle de la coquille).

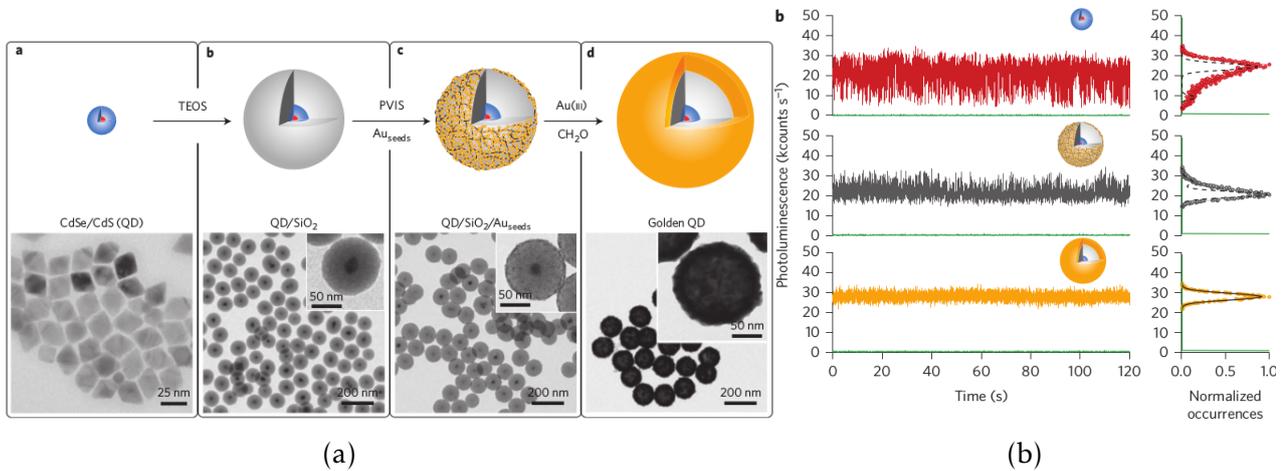


FIGURE 2.29 – Élimination du scintillement d'un nanocristal CdSe/CdS/SiO<sub>2</sub>/Au. (a) : Synthèse d'un nanocristal CdSe/CdS/SiO<sub>2</sub>/Au, (b) : Comparaison du clignotement à chaque étape de la synthèse [73]

En 2015, B. Ji et al.[73] ont montré qu'en recouvrant des nanocristaux de CdSe/CdS d'une couche de SiO<sub>2</sub>, puis de graines d'Or (Au) et enfin d'Or (figure 2.29(a)), ils ne clignotent pratiquement plus (voir figure 2.29(b)). La probabilité qu'un électron puisse par effet tunnel passer du coeur à l'extérieur de la structure ou que le coeur puisse être ionisé par son environnement est pratiquement nulle. L'électron est bien confiné à l'intérieur de la structure même si son couplage avec les plasmons de surface de l'or est bien visible sur les courbes de déclin [73].

### 2.10.4 Caractérisation du temps de vie des nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML)

Le temps de vie d'un nanocristal est la durée que la paire électron-trou fait dans son état excité avant qu'il se déexcite.

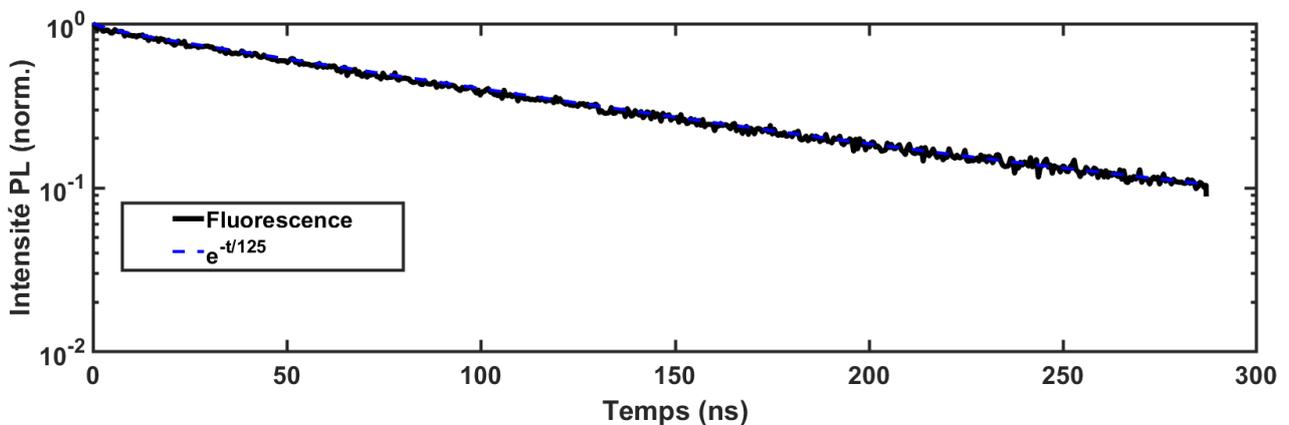


FIGURE 2.30 – Courbe de décroissance d'un nanocristal CdTeSe/ZnSe (2ML) individuel.  $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$

La figure 2.30 montre un déclin mono-exponentiel sur plus de 200 ns d'un nanocristal excité sous

vers lequel la paire électron-trou se désexcite (Cf. figure 2.31).

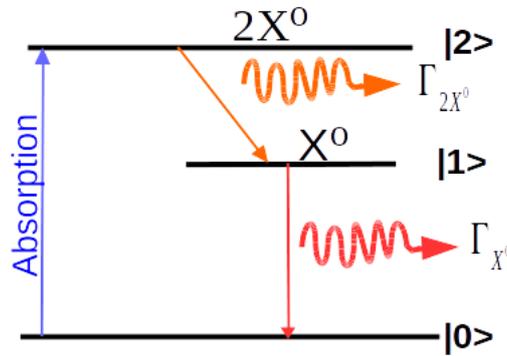


FIGURE 2.31 – *Dynamique de désexcitation d'un biexciton*

Lorsque le taux de pompage est fort, la paire électron-trou atteint le niveau  $|2\rangle$  d'où elle se désexcite radiativement ou non radiativement<sup>24</sup> vers le niveau  $|1\rangle$ . La paire se désexcite ensuite vers l'état vide  $|0\rangle$ . En datant l'arrivée de chaque photon par rapport à l'impulsion laser, on remarque que la première transition constitue la composante rapide ( $\tau_{XX}$ ) des courbes de déclin représentant une dynamique biexcitonique. À l'inverse, si la courbe de déclin est biexponentielle, on peut considérer qu'elle décrit une dynamique biexcitonique.

Des mesures spectrales sur ces dynamiques ont montré que la transition du biexciton se fait à une énergie plus grande (longueur d'onde plus petite) que celle de l'exciton [80].

### 2.10.5 Émission de photons uniques

Compte tenu du fait que les nanocristaux CdTeSe/ZnSe présentent une courbe de déclin monoexponentielle sur une longue durée, il est alors important de vérifier que l'émission est à photon unique.

*On appelle source de photons uniques un dispositif qui émet pour chaque impulsion d'excitation un photon au maximum.*

Ceci veut dire que la probabilité d'émettre, par la même impulsion excitatrice, un deuxième photon après avoir émis un premier est strictement nulle pour ce type de source. Pour démontrer qu'une source est émettrice de photon unique, il faut montrer qu'à chaque impulsion excitatrice, il y a qu'au plus un photon émis.

#### Analyse théorique de la fonction $g^{(2)}(\tau)$

Pour montrer qu'une source est à photon unique, il faut mesurer la fonction d'autocorrélation d'ordre 2 ( $g^{(2)}(\tau)$ ). Cette fonction d'autocorrélation du champ électromagnétique émis traduit la probabilité normalisée de détecter un photon à l'instant  $t+\tau$  si on a détecté un photon à l'instant  $t$ .

Pour une source classique, la fonction d'autocorrélation d'intensité lumineuse est définie comme suit :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (2.5)$$

24. Partie omise sur la figure 2.31 pour plus de clarté

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

### Mesure expérimentale de la fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(\tau)$

Comme toutes les mesures sont faites avec une résolution de 512 ps et que le nombre de canaux d'enregistrement est de 4096, la *carte d'acquisition* ne peut compter que les photons arrivant avec un écart inférieur ou égal à  $(0,512 \times 4096) \approx 2,097 \mu\text{s}$  par rapport à l'impulsion de l'excitation. Pour tout photon qui arrive sur les photodiodes avec un temps de retard supérieur à  $2,097 \mu\text{s}$

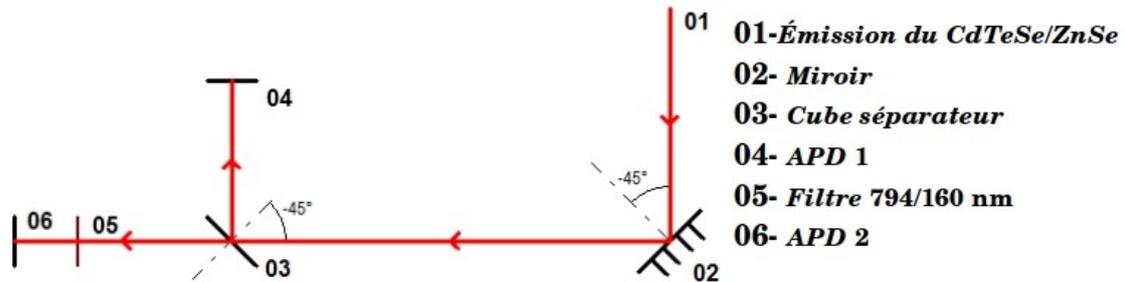


FIGURE 2.32 – Montage des photodiodes à avalanche en mode Hanbury Brown et Twiss.

par rapport à l'impulsion qui l'a immédiatement précédé, la carte sera incapable de le compter. La résolution temporelle des photodiodes est de 400 ps. Ce temps varie selon la spécificité de la photodiode. La photodiode ne peut dire si un photon est unique et ne détecte d'autres photons pendant, ici 50 ns, juste après une détection.

Ce temps est appelé *temps mort* des photodiodes à avalanche. Pour s'affranchir de cette difficulté, les physiciens adaptèrent l'interféromètre que Hanbury Brown et Twiss [78] utilisèrent pour calculer le diamètre angulaire d'étoiles émettant dans les fréquences radio ("radio stars") en séparant leur émission par une *lame séparatrice 50/50* qui envoie le faisceau vers chacune des deux photodiodes. Si on considère qu'il y a deux photons qui arrivent en même temps, la lame séparatrice permet de comptabiliser un photon dans chacune des photodiodes (Cf. figure 2.32).

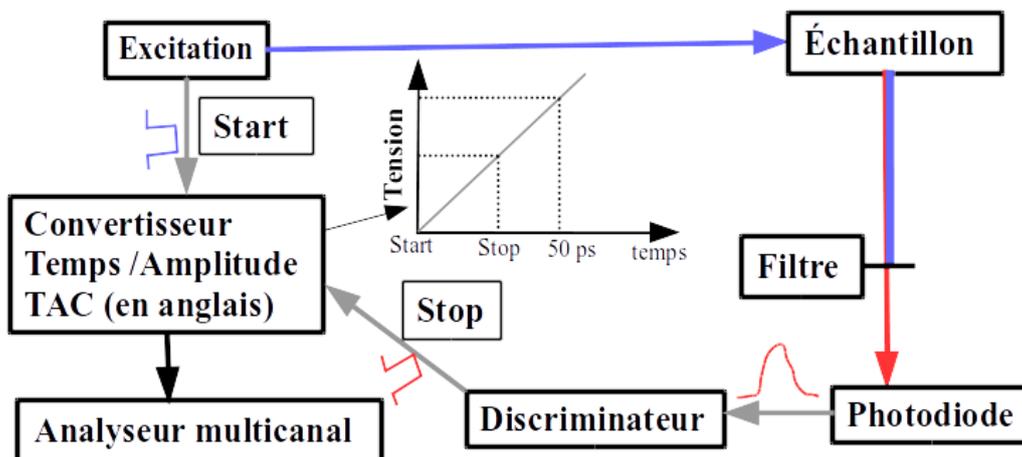


FIGURE 2.33 – Corrélation temporelle entre excitation et détection

L'arrivée d'un photon sur les photodiodes à avalanches est signalée à la carte d'acquisition PicoHarp 300 sous forme d'impulsion électronique via le routeur. Deux impulsions électroniques venant des photodiodes en même temps ne peuvent pas être détectées par le routeur et la carte

## 2.10. Mécanisme de l'émission des nanocristaux

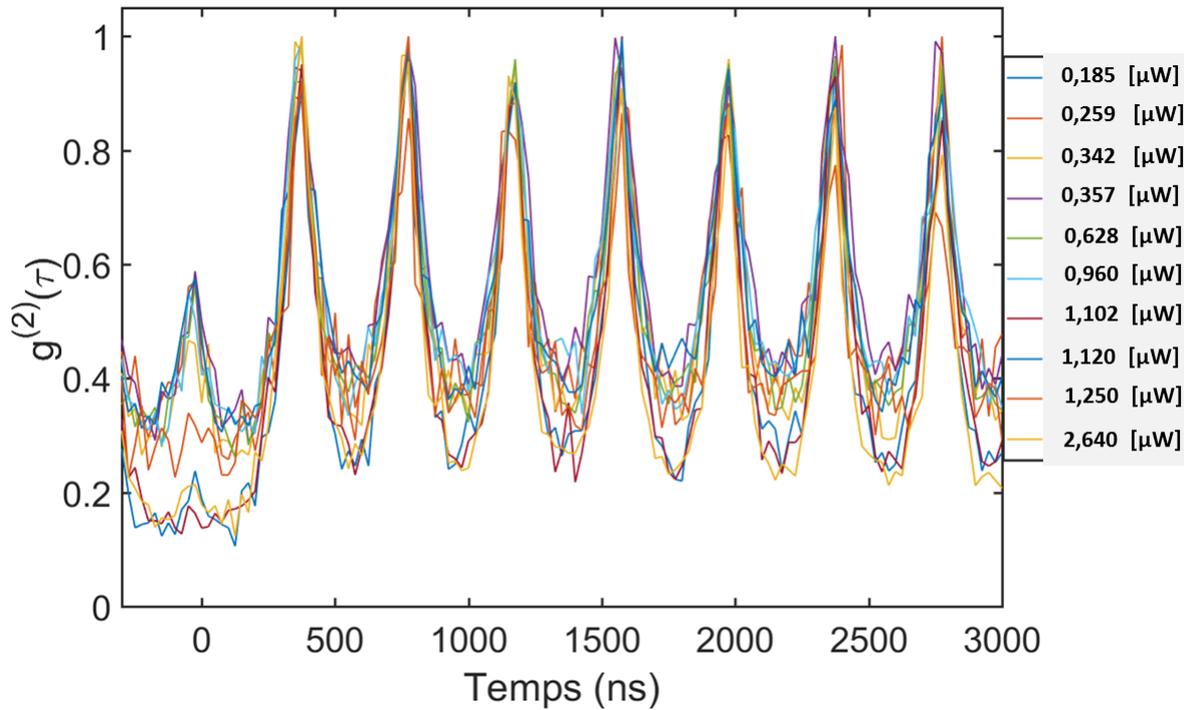


FIGURE 2.34 – Fonction d'autocorrélation d'ordre 2  $g^{(2)}(\tau)$  des nanocristaux CdTeSe/ZnSe (2ML)

Le fait que le pic d'antibunching ne croît pas avec l'augmentation de la puissance d'excitation suggère que la contribution du biexciton n'est pas déterminante.

$\mathcal{P}_{exc}$ ( $\mu\text{W}$ )	Pic antibunching $g^{(2)}(0)$
0,185	16 %
0,259	35 %
0,342	28 %
0,357	43 %
0,628	32 %
0,960	07 %
1,102	39 %
1,250	21 %
2,640	10 %

Tableau n°5 : Pourcentage du pic de dégroupement ( $\frac{g^{(2)}(0)}{g^{(2)}(0)+g^{(2)}(T)}$ ) et puissance excitatrice

On peut voir sur la figure 2.34 que les nanocristaux sont émetteurs de photons uniques sur une large gamme de puissance d'excitation. Le Tableau n°5 montre qu'il n'y a pas une relation de proportionnalité entre l'intensité du pic à  $\tau = 0$  et la puissance d'excitation du laser. Les nanocristaux CdTeSe/ZnSe(2ML) sont donc des sources émettant dans le proche infrarouge (860 nm) un photon unique et restant la plupart du temps dans leur état brillant.

## Chapitre 3: Réseau de piliers de silicium en perspective d'un capteur de particules chimiques

### 3.1 Introduction

Dans la plupart des systèmes électroniques, on trouve le silicium, un semi-conducteur dont les propriétés ont été largement étudiées et dont les techniques de fabrication sont très perfectionnées. La réflectivité du silicium plan dans le visible est très élevée (typiquement entre 30% et 40% à 625 nm [01]), limitant ainsi son utilisation pour certaines applications en optique.

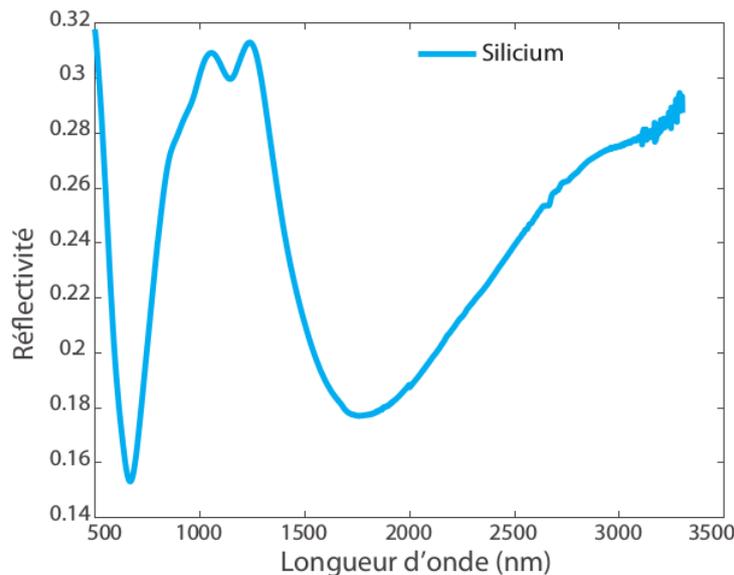


FIGURE 3.1 – Spectre de réflectivité expérimental d'un échantillon de réseau de piliers de silicium éclairé par une source émettant entre 0,5 et 3,5  $\mu\text{m}$  avec un angle d'incidence de 15° [02].

Pour le rendre moins réfléchissant, on peut piéger la lumière incidente en le structurant à l'échelle nano-micrométrique. Cette capacité d'absorption sur une bande spectrale d'environ 200 nm fait de ces structures de potentiels candidats pour des applications comme des couches anti-reflets pour les cellules photovoltaïques [03], des surfaces auto-nettoyantes [04], des photo-détecteurs dans l'infrarouge [05], des séparateurs de globules blancs et rouges [06] et des séparateurs et analyseurs d'ADN [07–08].

Par exemple, on peut créer un réseau de piliers par gravure plasma d'un substrat de silicium en utilisant comme masque une monocouche de billes de silice résistant au gaz gravant. C'est ce qui

### 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

l'utilisation de *polymères à empreintes* qui sont des polymères réticulés autour de molécules cibles avec des liaisons qui se rompent facilement. Ces polymères sont des hydrogels qui gonflent en présence de ces molécules cibles spécifiques.

L'idée générale du capteur est basée sur la synthèse d'une opale inverse en polymère à empreintes réalisée à partir d'une opale directe de billes de silice et infiltrée par des molécules ou des nanoparticules cibles qui sont ensuite retirées. Ces cibles laissent leur empreinte dans le polymère. Lorsqu'elles sont à nouveau infiltrées dans le capteur ; elles modifient la périodicité de l'opale inverse donc sa réflectivité.

Le capteur de N. Griffete et al.[13] est conçu en créant une opale inverse dans un hydrogel préalablement mélangé avec le *bisphénol A*, la molécule à détecter (voir figure 3.2). On retire ensuite le *bisphénol A* de l'hydrogel. À la place où se trouvait chaque molécule de *bisphénol A* apparaît une cavité d'air qui est son empreinte. Lorsque le capteur ainsi constitué est exposé à nouveau aux molécules de biphénol A, ces dernières retrouvent leur empreinte et font gonfler l'hydrogel modifiant ainsi la *périodicité* de l'opale inverse.

En spectroscopie de réflexion spéculaire, la longueur d'onde réfléchie ( $\lambda_{bragg}$ ) dépend du diamètre (D) des billes d'air de l'opale inverse, de l'angle d'incidence ( $\theta$ ) de l'excitation et de l'indice effectif ( $n_{eff}$ ) du milieu selon la loi de Bragg (3.1).

$$\lambda_{Bragg} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \times D \times \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad [15] \quad (3.1)$$

La présence de molécules de *bisphénol A* fait gonfler le polymère, ceci induit l'augmentation de D. La longueur d'onde réfléchie se déplace vers le rouge d'autant plus que la quantité de molécules infiltrées est grande. La mesure du spectre de réflectivité à la même incidence avant et après infiltration permet donc de mesurer la quantité de molécules cibles présentes dans le polymère.

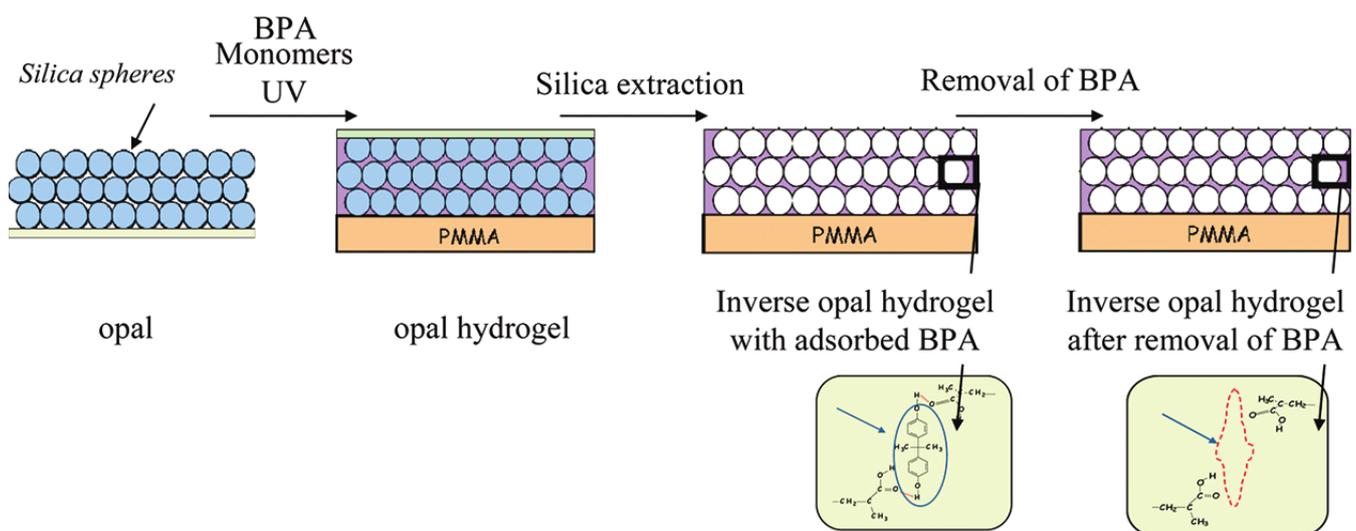


FIGURE 3.2 – Processus de fabrication d'un capteur de bisphénol A [13]

Le principe du capteur de molécules en opale inverse en polymère à empreinte a été adapté par C. Bourdillon [14] aux nanoparticules, plus précisément aux nanocristaux fluorescents coeur/coquille de CdTeSe/ZnS. Elle a montré par une série de mesures de fluorescence que les nanocristaux sont bien imprimés dans polymère. Le processus de fabrication du capteur est similaire à celui utilisé

### 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

par N. Griffete et al.[13] présenté sur la figure 3.2. Avec S. Gam-Derouich [16], elles ont montré par des mesures de réflectivité que le capteur est sensible à de faibles concentrations de nanocristaux ( $8.10^{-11}$  mol/L).

Pour tester la *sélectivité* du capteur en taille et en fonction de surface, S. Gam-Derouich et al.[16] ont préalablement imprimé dans le polymère l'empreinte des nanocristaux cibles de CdTeSe/ZnS fonctionnalisés par une fonction carboxyle. Ces nanocristaux cibles, le polymère imprimé et non imprimé sont nommés sur la figure 3.3 QD<sub>template</sub>, IP et NIP respectivement.

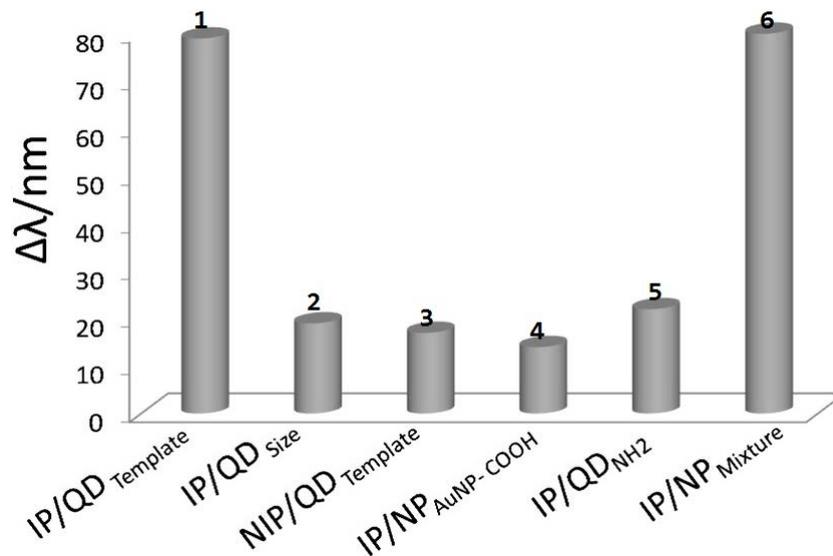


FIGURE 3.3 – Sélectivité du détecteur. IP : polymère imprimé ; QD<sub>template</sub> : nanocristaux de CdTeSe/ZnS cibles ; NP<sub>AUNP-COOH</sub> : nanoparticules d'Or fonctionnalisées par une fonction carboxyle ; QD<sub>NH<sub>2</sub></sub> : nanocristaux de CdTeSe/ZnS fonctionnalisés par une fonction amine ; NP<sub>Mixture</sub> : mélange de toutes les particules utilisées. [16]

En déposant 60 μl d'une solution de concentration égale à  $8.10^{-8}$  mol/L de ces nanocristaux cibles sur le capteur, la longueur d'onde centrale du pic de réflectivité se décale vers le rouge de plus de 80 nm conformément à la loi de Bragg (3.1) (figure 3.3 1). Dans une deuxième expérience sur le même capteur, au lieu de déposer les nanocristaux cibles, elles déposent la même quantité de :

- nanocristaux CdTeSe/ZnS de taille différente mais de même fonctionnalisation (–COOH) que celle des nanocristaux cibles (figure 3.3 2),
- nanoparticules d'or fonctionnalisées par un groupement acide carboxylique(–COOH) comme les nanocristaux cibles (figure 3.3 4),
- nanocristaux de CdTeSe/ZnS fonctionnalisés par un groupement amine (–NH<sub>2</sub>) mais de même taille que les nanocristaux cibles (figure 3.3 5),
- nanocristaux cibles sur une opale inverse dont le polymère n'a pas été préalablement imprimé (figure 3.3 3),
- Enfin un mélange des différentes nanoparticules utilisées (nanoparticules d'or, CdTeSe/ZnS cible, fonctionnalisés par un groupement amine ou de taille différente) a été déposé (figure 3.3 6).

Tous ces tests ont montrés que seule la présence des nanocristaux cibles, dont l'empreinte a été préalablement faite, décale la longueur d'onde de plus de 80 nm (figure 3.3). Dans tous les autres cas, le décalage spectral provenant du gonflement du polymère induit par les nanoparticules est inférieur à 20 nm pour la même concentration. Le pic n°6 montre que le capteur ne détecte que la cible désignée, même mélangée avec d'autres nanoparticules.

### 3.2. Activités de l'équipe sur les opales de silice et les réseaux de piliers de silicium

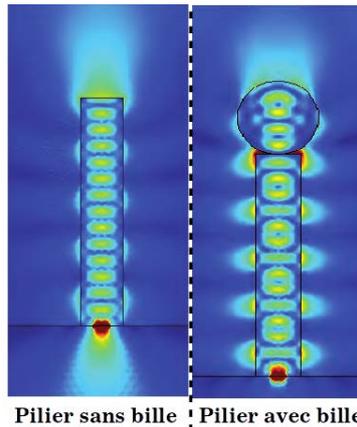


FIGURE 3.7 – Simulation d'un pilier de silicium avec/sans bille excité à la longueur d'onde 625 nm par un dipôle polarisé perpendiculairement à l'axe du pilier et placé à sa base [02]

- La simulation d'un puis de deux pilier(s) dans une cellule à trois dimensions contenant la structure (substrat, piliers et billes) dans l'air. Pour un pilier unique, ses modes sont excités par un dipôle placé au centre du pilier à sa base. Pour deux piliers, les modes sont excités par un dipôle placé à mi-distance entre les deux piliers à leur base.
- La seconde section est une simulation de la structure contenant trois piliers avec le polymère. Elle est répartie en trois sous-sections :
  - variation de la position du dipôle suivant l'axe des piliers dans le polymère d'épaisseur fixée,
  - variation de l'épaisseur du polymère en fixant la position du dipôle à la base entre les piliers,
  - Enfin variation à la fois de la position du dipôle et de l'épaisseur du polymère.Cette dernière partie se rapproche le plus possible de la réalité expérimentale.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous infiltrerons des nanocristaux coeur/coquille de CdSe/CdSe émettant à 624 nm dans le réseau de piliers de silicium (figure 3.6) et nous mesurerons leur temps de vie.

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

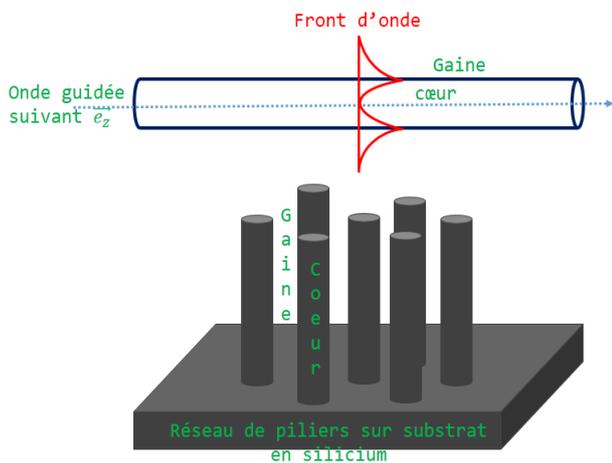
Dans le cas général, pour qu'une onde soit guidée dans le coeur, on doit avoir  $\frac{n_{coeur}}{n_{gaine}} > 1$ , mais cette condition est insuffisante dans certains cas<sup>7</sup>. Un guide d'onde est aussi caractérisé par sa fréquence normalisée  $V$  qui est proportionnelle au rayon du guide  $\rho$ , à son ouverture numérique  $ON$  et inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

$$V = 2\pi \frac{\rho}{\lambda} \cdot \sqrt{n_{Si}^2 - n_{air}^2} \quad [22] \quad (3.6)$$

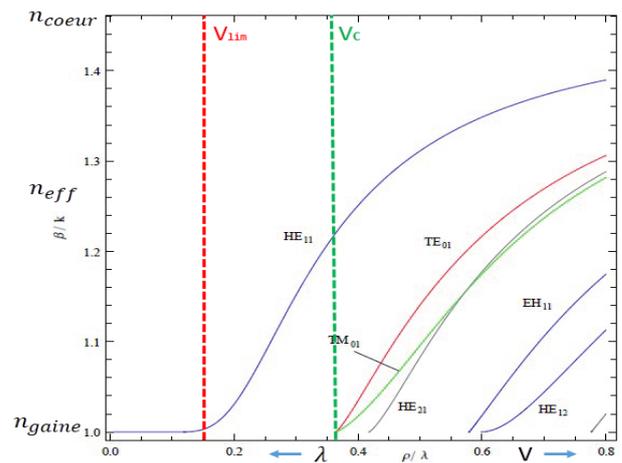
La fréquence normalisée est un paramètre adimensionné qui permet de déterminer les longueurs d'onde à utiliser pour exciter les modes guidés. D'après la définition de l'indice effectif,  $n_{air} < n_{eff} < n_{Si}$ , donc l'onde qui se propage dans la gaine est une onde évanescente. Les modes guidés sont notés  $LP_{\nu,m}$  de manière générale et expriment la répartition spatiale du champ électromagnétique.

Pour  $\nu = 0$ , les modes sont transverses électrique ou magnétique notés respectivement  $TE_{0,m}$  et  $TM_{0,m}$ .

Les modes dits hybrides sont notés  $HE_{\nu+1,m}$  ou  $EH_{\nu-1,m}$ .



(a) Analogie pilier et guide d'onde



(b) Fréquence normalisée et modes guidés [22]

FIGURE 3.8 – Pilier individuel comme guide d'onde et définition des longueurs d'onde limite et critique.

D'après l'expression de la fréquence normalisée, on peut définir deux valeurs remarquables :

- La fréquence normalisée limite  $V_{lim}$  en dessous de laquelle l'onde guidée se propage *exclusivement* dans la gaine (figure 3.8 (b)),
- La fréquence normalisée critique  $V_c$  en dessous de laquelle seul le mode fondamental  $HE_{11}$  se propage. Elle permet de déterminer la bande de fréquence pour laquelle seul le mode fondamental est guidé dans le pilier (figure 3.8 (b)).

L'expression de  $V$  montre qu'elle dépend du rapport rayon sur longueur d'onde ( $\frac{\rho}{\lambda}$ ). Elle est donc identique pour tous les guides dont la composition en coeur et en gaine est identique quelque soit leur hauteur. Les valeurs 0,8 de  $V_{lim}$  et 2,4048 de  $V_c$  sont bien connues dans la littérature [23] et permettent de connaître les valeurs de la longueur d'onde limite  $\lambda_{lim}$  et critique  $\lambda_c$  en connaissant le rayon du guide. Ainsi on peut fabriquer à partir de  $\lambda_c$  un guide *monomode* ou *multimode*. La figure 3.8(b) montre que le nombre de modes est plus grand dans l'ultra-violet et tend vers 0 dans l'infrarouge lointain. La figure 3.8(a) montre un réseau de piliers dont chaque pilier est considéré

7. Il existe des modes quantifiés qui ne sont guidés que pour certaines valeurs de  $\beta$  [23]

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

dipôle selon son orientation dans un milieu homogène. Elle permet de garder à l'esprit le fait que le rayonnement d'un dipôle à 3D est dans un plan perpendiculaire à sa direction de polarisation.

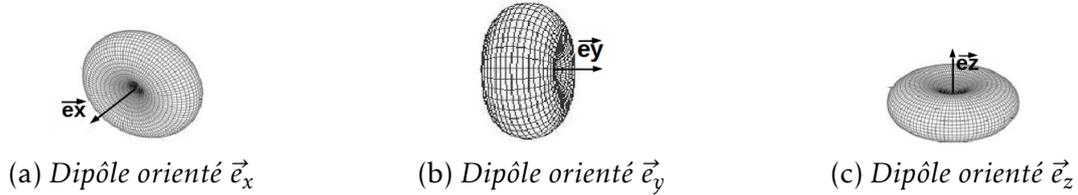


FIGURE 3.10 – Diagramme de rayonnement de chaque dipôle selon son orientation à trois dimensions. (a)&(b) : dipôle  $\perp$  à l'axe du pilier et (c) dipôle  $//$  à l'axe du pilier.

Dans la suite, les dipôles orientés suivant  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$  seront appelés dipôle *perpendiculaire* et celui orienté suivant  $\vec{e}_z$  sera appelé dipôle *parallèle*.

#### Cartographie de l'intensité du champ électrique

L'objectif de ce paragraphe est de cartographier l'intensité du champ électrique afin de mettre en évidence la propagation et la forme des modes de pilier selon l'orientation du dipôle.

Compte tenu de la symétrie de la structure, il est important de vérifier que les modes de piliers excités par un dipôle orienté perpendiculairement à l'axe du pilier suivant  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$  présentent une symétrie dans le plan ( $oyz$ ) et ( $oxz$ ) respectivement. Mais d'abord, vérifions que les modes de pilier excités par un dipôle orienté parallèlement à l'axe du pilier sont identiques dans les plans ( $oxz$ ) et ( $oyz$ ) (figure 3.11).

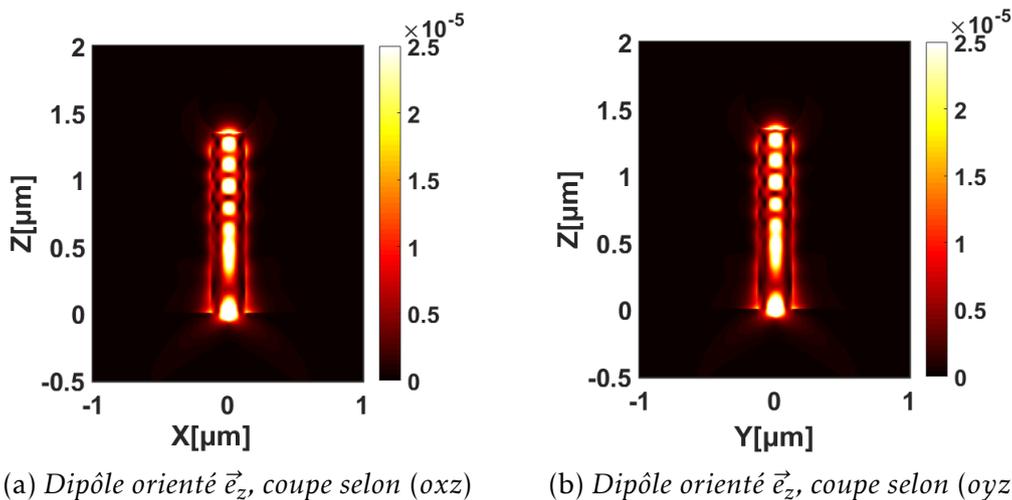


FIGURE 3.11 – Intensité du champ électrique dans un pilier avec bille éclairé à sa base par un dipôle orienté  $//$  (dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$ ) à l'axe du pilier, normalisée par le maximum de l'intensité du champ électrique émis par le même dipôle placé dans la cellule uniformément remplie de silicium.

La figure 3.11 représente la cartographie de l'intensité du champ électrique normalisée dans un pilier avec bille excitée par un dipôle selon  $\vec{e}_z$ . Cette intensité est normalisée pour chaque pixel par le maximum de celle émise par le même dipôle placé à la même position dans la même cellule

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

ne contenant que du silicium. Cela revient à normaliser par la même valeur tous les pixels de chaque simulation quelque soit l'orientation du dipôle.

On remarque que la forme des modes de pilier excités par un dipôle parallèle est la même dans les plans  $(oxz)$  et  $(oyz)$ . Ceci est dû à la fois à la symétrie du pilier et à celle du diagramme de rayonnement du dipôle autour de l'axe  $(oz)$  du pilier.

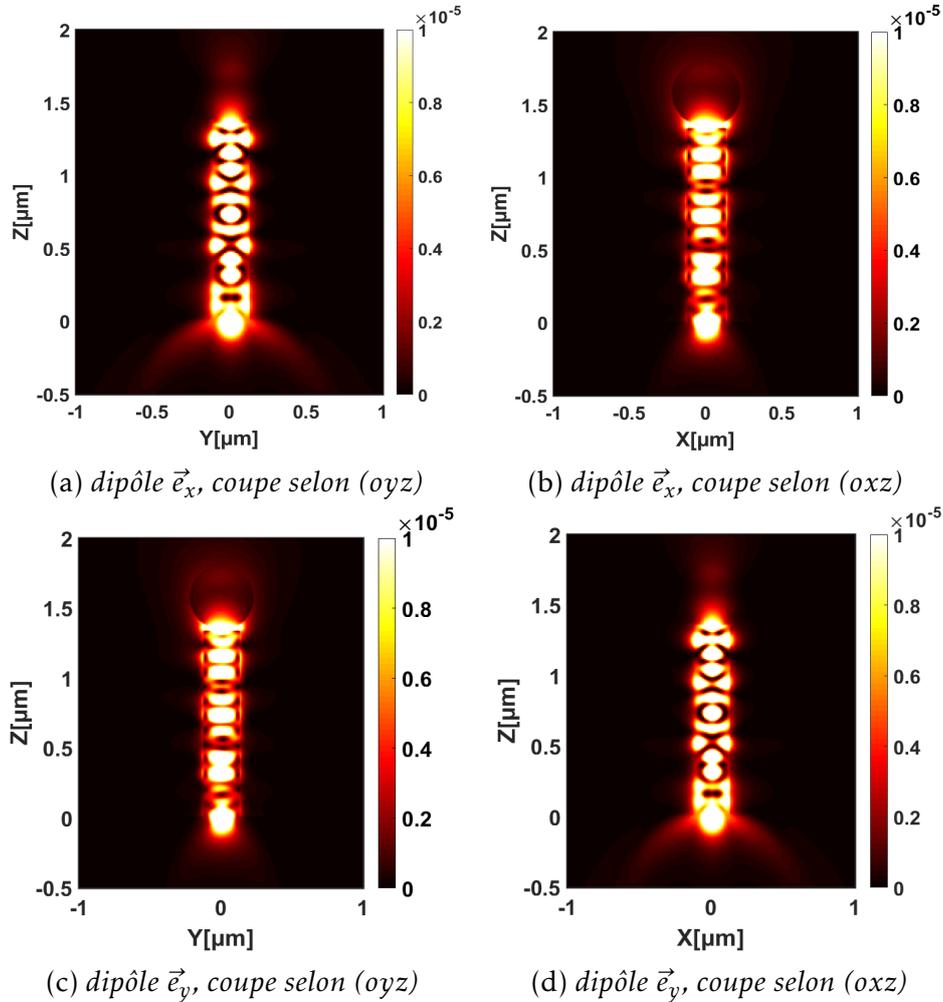


FIGURE 3.12 – Intensité du champ électrique dans un pilier avec bille éclairé à sa base par un dipôle orienté  $\perp$  (dipôle suivant  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$ ) à l'axe du pilier, normalisée par le maximum de l'intensité du champ électrique émis par un dipôle placé dans la cellule uniformément remplie de silicium.

La figure 3.12 représente la cartographie de l'intensité du champ électrique normalisée d'un pilier surmonté d'une bille excité par un dipôle perpendiculaire. L'intensité de ce champ électrique est normalisée par le maximum de celle émise par le même dipôle dans la même cellule mais ne contenant que du silicium.

On vérifie à l'aide de la figure 3.12 que les modes de piliers excités par un dipôle perpendiculaire, respectent parfaitement la symétrie de la structure. Contrairement aux simulations à 2D sur lesquelles on ne peut visualiser les modes de piliers que dans le plan contenant la direction de l'orientation du dipôle (figure 3.7), la figure 3.12(c&d) montre que la forme des modes de piliers est différente lorsqu'on regarde le pilier dans le plan perpendiculaire à l'axe de polarisation.

En particulier, les modes de pilier excités par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  à 3 dimensions sont

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

la base d'un pilier avec ou sans bille (figure 3.13) montre que la bille ne modifie pas la forme du mode. Nos résultats confirment qualitativement les observations faites par G. Binard sur les simulations d'un pilier dans le plan : un dipôle perpendiculaire semble rayonner plus pour un pilier avec bille que sans bille. Cet effet sera confirmé dans la suite par des simulations de l'intensité détectée en champ lointain.

– Le fait que le mode de pilier excité par un dipôle ( $//$  ou  $\perp$ ) se propage principalement dans le pilier justifie l'interprétation des piliers comme guide d'onde.

#### Mesure de l'intensité du champ électrique au dessus de la structure

Les mesures de l'intensité du champ électrique rayonné au dessus de la structure sont effectuées avec un détecteur plan situé à  $1,16 \mu\text{m}$  au dessus du pilier avec bille (figure 3.9). À cette distance, on peut considérer qu'on détecte le champ lointain. Ces mesures permettront de déterminer quantitativement quelle orientation du dipôle maximise le rayonnement en champ lointain.

D'abord, une cartographie de l'intensité du champ électrique a été faite dans le plan du détecteur (figure 3.9) pour comparer le rayonnement des modes de piliers excités par un dipôle, positionné à la base du pilier.

La figure 3.14 représente la cartographie l'intensité du champ électrique rayonnée dans le plan ( $oxy$ ) du détecteur à  $1,16 \mu\text{m}$  au dessus d'un pilier avec bille pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  et positionné au centre de la base du pilier.

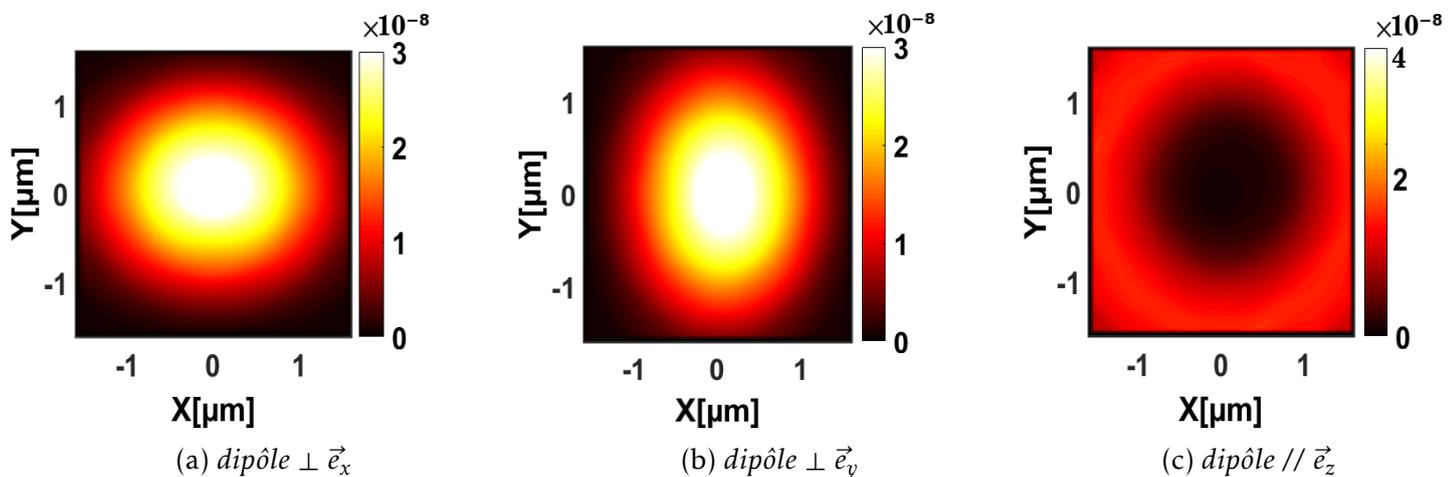


FIGURE 3.14 – Cartographie de l'intensité du champ électrique rayonné à  $1.16 \text{ nm}$  au dessus d'un pilier avec bille et excité par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$ .

Les figures 3.14 (a)&(b) montrent une intensité du champ électrique orienté selon une direction perpendiculaire à celle de l'orientation du dipôle tandis que la figure 3.14(c) montre une intensité non polarisée dans le plan ( $oxy$ ) du détecteur. On remarque que l'intensité du champ électrique en champ lointain est plus grande sur l'axe du pilier pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$  ou  $\vec{e}_y$  que pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$ .

En effet, la polarisation de l'intensité du champ électrique en champ lointain perpendiculairement à la direction d'orientation du dipôle est due au fait que le diagramme de rayonnement dudit dipôle est maximal dans le plan perpendiculaire à la polarisation (figure 3.10).

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

Pour étudier le rôle de la bille sur le rayonnement du champ électrique, on normalise point par point l'intensité du champ électrique dans le cas d'un piliers avec bille par celle du champ électrique mesurée sur le même détecteur dans le cas d'un piliers sans bille, quelle que soit la polarisation du dipôle.

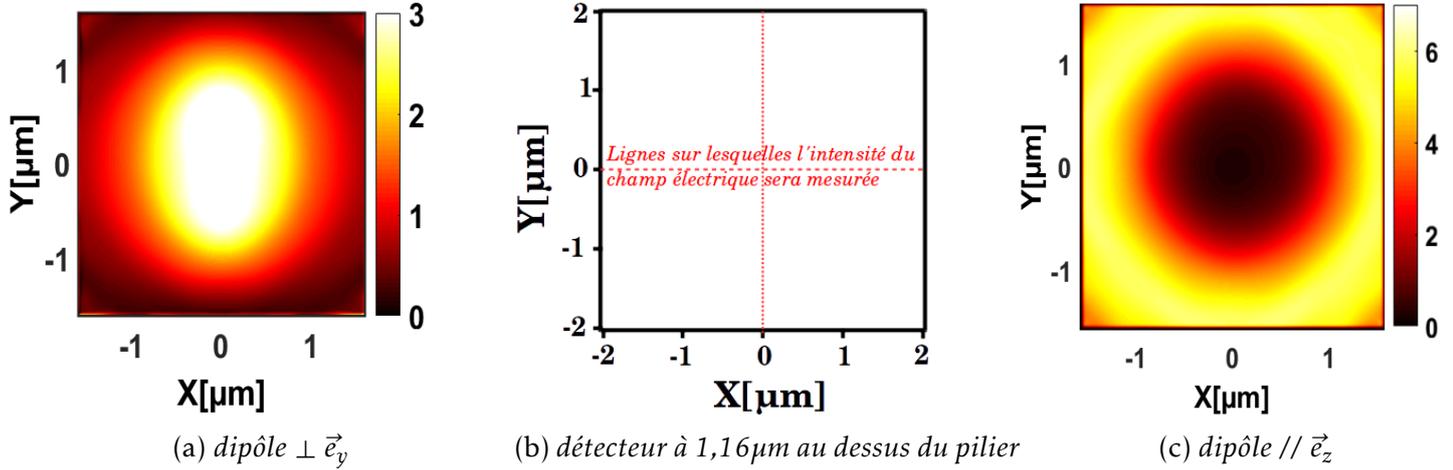


FIGURE 3.15 – (a&c) : Cartographie de l'intensité du champ électrique rayonné au dessus d'un piliers avec bille normalisée point par point par l'intensité du champ électrique rayonné dans le plan du détecteur dans le cas d'un piliers sans bille. (b) : représentation du plan du détecteur et des lignes sur lesquelles l'intensité du champ est mesurée .

La figure 3.15 représente l'intensité du champ électrique ainsi normalisée pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$  (a) et selon  $\vec{e}_z$  (c). La figure 3.15(b) représente le plan du détecteur et met en exergue les lignes sur lesquelles est mesurée l'intensité du champ électrique des cartographies représentées à la figure 3.15(a)&(c). On remarque que l'intensité normalisée est maximale pour un dipôle polarisé selon  $\vec{e}_y$  sur l'axe du piliers (figure 3.15 (a)) tandis qu'elle est maximale sur les bords de la bille à  $\sim 0,5 \mu\text{m}$  de l'axe du piliers pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$  (figure 3.15 (c)).

Pour quantifier ce rapport (figure 3.15), traçons les profils de l'intensité du champ électrique normalisée en champ lointain selon la ligne de mesure ( $ox$ ) (choix arbitraire).

La figure 3.16 représente l'intensité du champ électrique rayonnée en champ lointain par un piliers avec bille normalisée par celle rayonnée dans le cas d'un piliers sans bille dont les modes de piliers sont excités par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$  (figure 3.16(a)) ou selon  $\vec{e}_z$  (figure 3.16(b)). On remarque que l'intensité rayonnée en champ lointain est 3 fois plus grande sur l'axe du piliers, pour un piliers avec bille que pour un piliers sans bille, quelle que soit la polarisation du dipôle excitant les modes de piliers.

Sur la figure 3.16(a), on remarque que le rapport entre l'intensité du champ électrique avec/sans bille est maximal sur l'axe du piliers, la bille joue le rôle d'une lentille convergente. En effet, l'indice de la bille étant compris entre celui de l'air et celui du piliers, la bille joue le rôle d'un *adaptateur d'indice* et confirme les observations faites par G. Binard [02]. Les modes de piliers excités par un dipôle perpendiculaire sont des modes transverses magnétiques (TM). À l'interface piliers/bille, ces modes voient la surface de la bille comme une surface convexe. Ceci explique la convergence des modes de piliers au centre du détecteur.

Dans le cas d'un dipôle parallèle (figure 3.16(b)), ce rapport est de 3 sur l'axe du piliers et égal

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

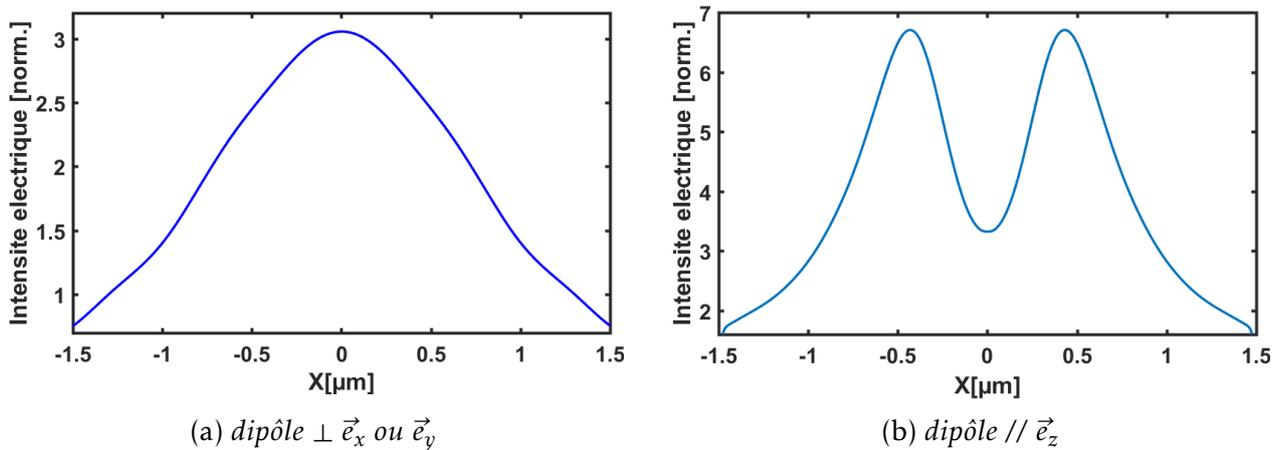


FIGURE 3.16 – Intensité du champ électrique rayonné dans le plan  $(oxy)$  à  $1,16 \mu\text{m}$  au dessus d'un pilier avec bille, normalisée point par point par celle du champ électrique rayonné dans le cas d'un pilier sans bille.

à  $6,5$  à  $500 \text{ nm}$  de ce dernier. La bille joue aussi le rôle d'une lentille convergente car sur l'axe, l'intensité du champ est amplifiée par rapport au cas sans bille.

Pour mieux comprendre le mécanisme de focalisation qu'effectue la bille sur les modes de pilier rayonnés, représentons les modes de piliers comme des rayons lumineux incidents aux interfaces pilier/air, pilier/bille et bille/air. Pour plus de clarté, la partie réfléchi d'un rayon incident dont l'angle d'incidence est inférieur à l'angle limite ne sera pas représentée sur la figure 3.17.

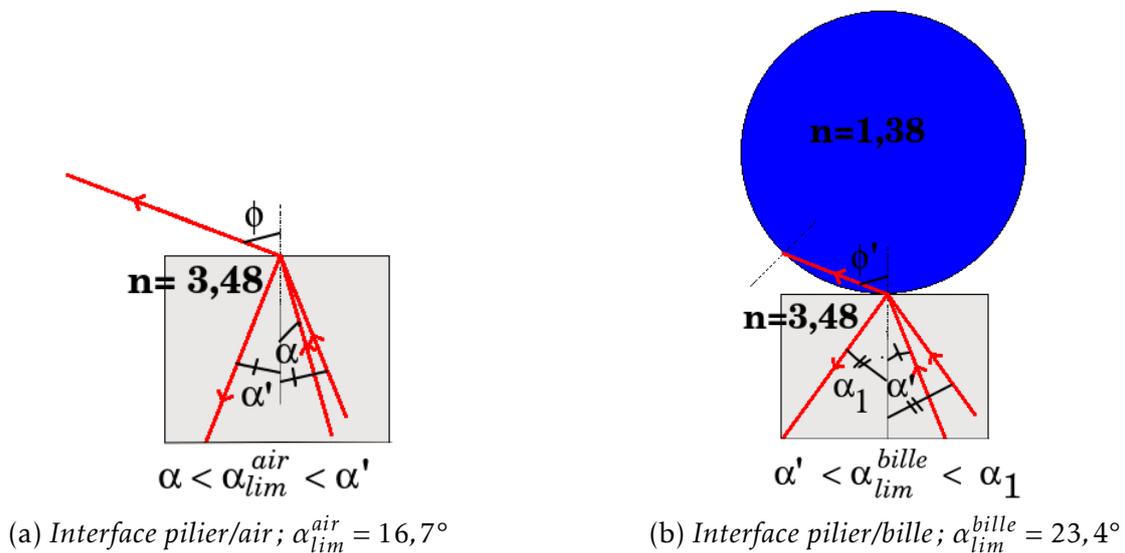


FIGURE 3.17 – Schématisation de la propagation des modes de pilier aux interfaces pilier/air et pilier/bille dans le plan  $(oyz)$ .

La figure 3.17 représente une schématisation de la propagation des rayons lumineux à l'interface pilier/air et pilier/bille. La figure 3.17(a) représente la propagation de rayons lumineux à l'interface pilier/air. Sur cette interface, l'angle limite de réfraction<sup>8</sup>  $\alpha_{lim}^{air} = \arcsin \frac{n_{air}}{n_{Si}}$  est égal à  $16,7^\circ$ . Il

8. angle critique au dessus duquel les rayons lumineux sont totalement réfléchis.

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

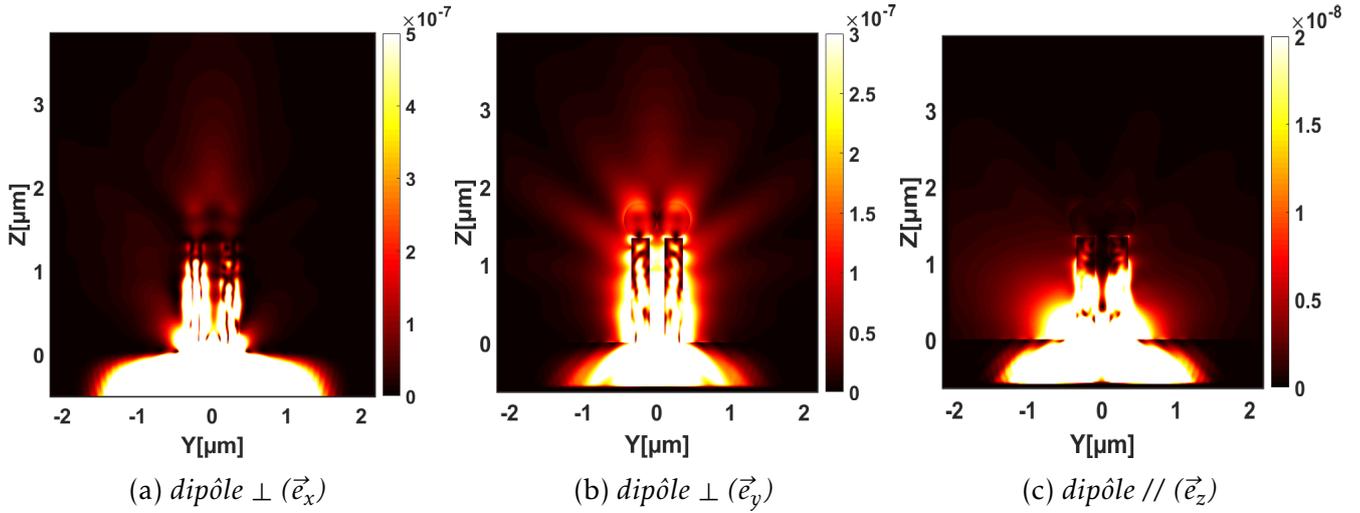


FIGURE 3.19 – Cartographie de l’intensité du champ électrique émis par un dipôle situé entre les deux piliers avec bille, selon l’orientation du dipôle et normalisée par le maximum de celle émise par le même dipôle selon la même orientation mais placé dans la cellule ne contenant que de l’air.

piliers sur l’axe de symétrie.

Sur les images de la figure 3.19, la saturation de l’intensité dans le substrat et proche du substrat ne permet pas de visualiser le champ dans ou entre les piliers. Pour ce faire nous avons tracé la figure 3.20.

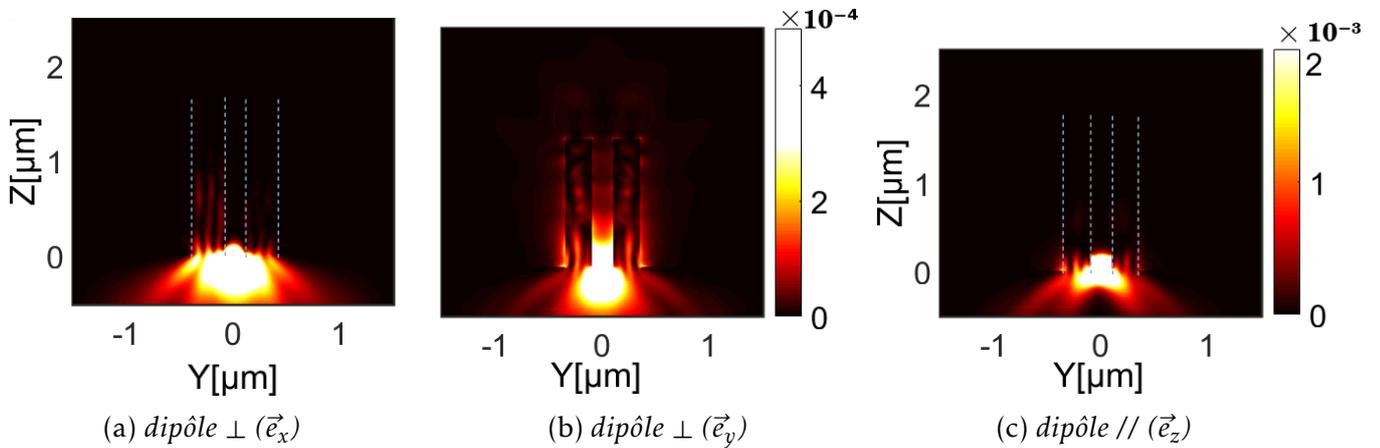


FIGURE 3.20 – Cartographie de l’intensité du champ électrique émis par un dipôle situé entre les deux piliers avec bille, selon l’orientation du dipôle et normalisée par le maximum de celle émise par le même dipôle selon la même orientation mais placé dans la cellule ne contenant que de l’air et divisée par  $10^4$  pour un dipôle parallèle et  $10^5$  pour un dipôle perpendiculaire. Les pointillés délimitent les piliers.

Elle représente également la cartographie dans le plan  $(oyz)$  de l’intensité du champ rayonné par 2 piliers excités par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  ou  $\vec{e}_z$  et positionné en  $(0, 0, 0)$  entre deux piliers. Ces modes sont normalisés par le maximum de l’intensité du champ électrique émis par le dipôle dans l’air.

Afin de visualiser la propagation et la forme des modes de pilier au sein du pilier, l’intensité

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puis deux piliers

normalisée sur la figure 3.19 est divisée par  $10^4$  et  $10^5$  respectivement pour un dipôle perpendiculaire et un dipôle parallèle.

On remarque que pour un dipôle perpendiculaire, le mode de pilier est plus efficacement excité par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  (figures 3.19 (b) et 3.20(b)) que pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$  (figures 3.19(a) & 3.20 (a)).

Sur la figure 3.20(b), le mode de pilier est centré et autour de ce dernier, une part importante du champ électrique est confinée entre les piliers. Sur la figure 3.20(a), le mode de pilier est excité moins efficacement que dans le cas d'un dipôle orienté  $\vec{e}_y$ . De plus, le champ électrique est quasi nul entre les piliers. Pour un dipôle parallèle, le mode de pilier est faiblement excité et le champ électrique entre les piliers est encore plus faible (figure 3.20(c)) que dans le cas d'un dipôle perpendiculaire suivant  $\vec{e}_x$ . Pour comprendre le couplage, représentons pour un dipôle perpendiculaire selon  $\vec{e}_x$  ou  $\vec{e}_y$  son diagramme de rayonnement par rapport aux piliers.

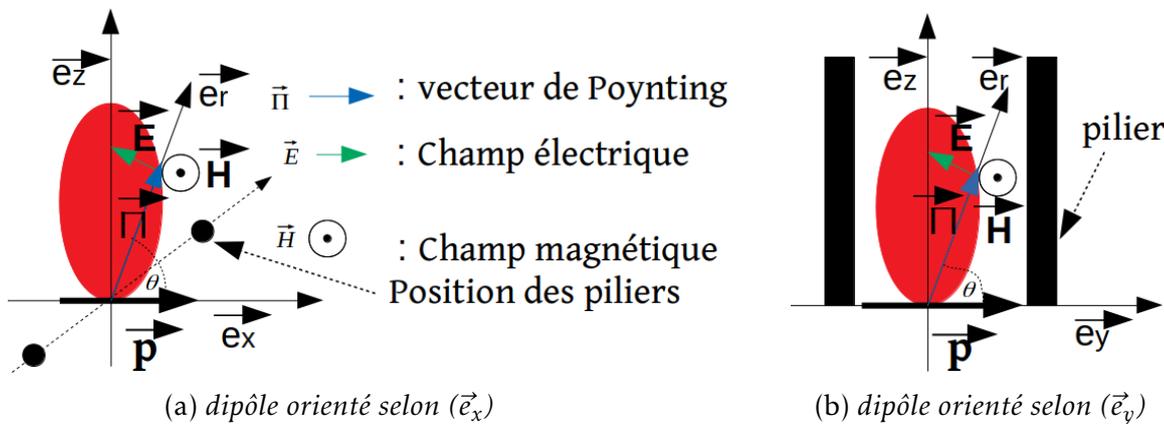


FIGURE 3.21 – Schématisation de l'orientation du vecteur de Poynting d'un dipôle orienté perpendiculairement aux piliers.

La figure 3.21 représente l'orientation du vecteur de Poynting  $\vec{\Pi}$  donc la direction de l'énergie des modes électromagnétiques émis par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$  ou  $\vec{e}_y$ .

Le vecteur de Poynting du mode électromagnétique d'un dipôle est radial pour tous les dipôles. Compte tenu de la configuration des piliers (alignés suivant  $\vec{e}_y$ ), l'énergie émise par le dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  est dans le plan des piliers. Ceci a pour conséquence un couplage efficace entre les modes de pilier et les modes électromagnétiques du dipôle.

Pour le dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ , le vecteur de Poynting est contenu dans le plan  $(0xz)$  perpendiculaire au plan  $(0yz)$  contenant les piliers. Ceci explique le fait que les modes de ce dipôle soient moins couplés aux modes de pilier par rapport au dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$ .

Par symétrie, si les piliers étaient alignés suivant l'axe  $(0x)$ , les modes de pilier se coupleraient plus efficacement au dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$  qu'au dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$ . Pour un dipôle parallèle, son émission perpendiculaire et symétrique par rapport à l'axe des piliers ne se couple pas aux modes de pilier (figure 3.20(c)).

#### Mesure de l'intensité du champ électrique au dessus de la structure

Pour quantifier l'effet de la structure sur le rayonnement en champ lointain, nous représentons sur la figure 3.22 une cartographie de l'intensité du champ électrique normalisée par le maximum de l'intensité du champ électrique émis par le dipôle dans l'air, sans la structure, (ie sans piliers,

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

billes et substrat) sur le plan ( $xyz = 3,79 \mu\text{m}$ ) du détecteur (figure 3.18).

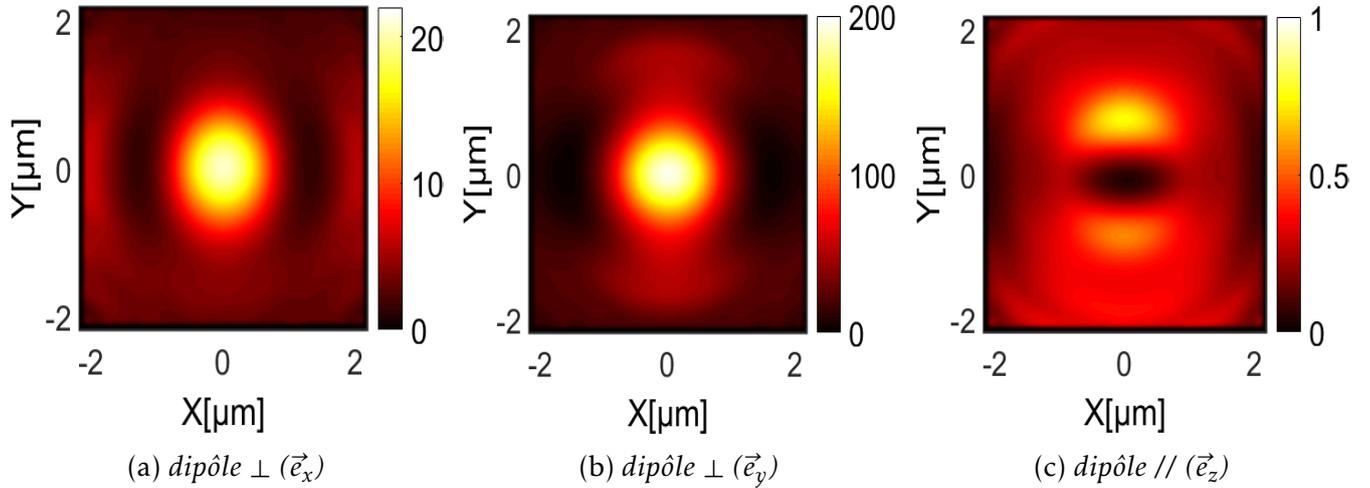


FIGURE 3.22 – Cartographie de l'intensité du champ électrique dans le plan du directeur à  $2 \mu\text{m}$  au dessus des piliers. L'intensité du champ électrique est normalisée par le maximum de l'intensité émise par un dipôle dans l'air, dans le plan du détecteur.

Cette cartographie en champ lointain en accord avec les observations faites sur la figure 3.19 montre, pour un dipôle parallèle, une interférence destructive au dessus des piliers sur l'axe de symétrie de la structure et deux lobes à la position des piliers (figure 3.22(c)). Pour les dipôles perpendiculaires, on a une interférence constructive au dessus des piliers qui est plus intense pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_y$  (figure 3.22(b)) que suivant  $\vec{e}_x$  (figure 3.22(a)).

Notons que, sur les figures 3.19(a&c), 3.20(a&c) et 3.22(c), on observe deux lobes dont l'assymétrie s'explique par la position du dipôle dans la cellule de simulation. En effet, le principe de la simulation est de discrétiser l'espace de la cellule en plusieurs petites cellules. Dans notre cas, ces petites cellules ont un volume de  $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$  chacune dans le parallélépipède de base  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , de hauteur  $4,34 \mu\text{m}$ <sup>10</sup> autour du dipôle et le reste de l'espace est discrétisé par des cellules de volume  $22 \times 22 \times 15 \text{ nm}^3$ . Les piliers étant espacés de  $200 \text{ nm}$ , il y a donc 20 cellules élémentaires entre eux. La position du dipôle entre les deux piliers crée alors une assymétrie car il est séparé de 10 cellules élémentaires d'un pilier et de 9 de l'autre.

Comme représenté sur la figure 3.14(b), nous faisons une mesure de l'intensité du champ électrique rayonné suivant les lignes ( $ox$ ) et ( $oy$ ) sur les cartographies présentées sur la figure 3.22.

La figure 3.23 représente la mesure sur le détecteur, situé à  $2 \mu\text{m}$  au dessus des piliers, de l'intensité du champ électrique normalisée par le maximum de celle émise sur le même détecteur par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  ou  $\vec{e}_z$  dans l'air.

La figure 3.23 montre de manière quantitative le fait que l'intensité du champ électrique rayonné et le couplage aux modes de pilier sont plus efficaces lorsque le dipôle est perpendiculaire suivant  $\vec{e}_y$  et confirme les observations faites sur les figures 3.19 et 3.20. Pour pouvoir représenter sur le même graphe l'intensité du champ rayonné selon l'orientation du dipôle, nous avons multiplié par 5 l'intensité pour le dipôle selon  $\vec{e}_x$  et par 100 l'intensité pour un dipôle selon  $\vec{e}_z$ .

L'amplification de l'intensité du champ électrique sur l'axe de la structure ( $x = y = 0$ ) est très efficace :  $\sim 67$  fois l'intensité émise au dessus d'un pilier seul (figure 3.15(a)) et 200 fois celle

10.  $-0,5 - 3,84 \mu\text{m}$

### 3.3. Simulation du couplage entre un dipôle et un puits deux piliers

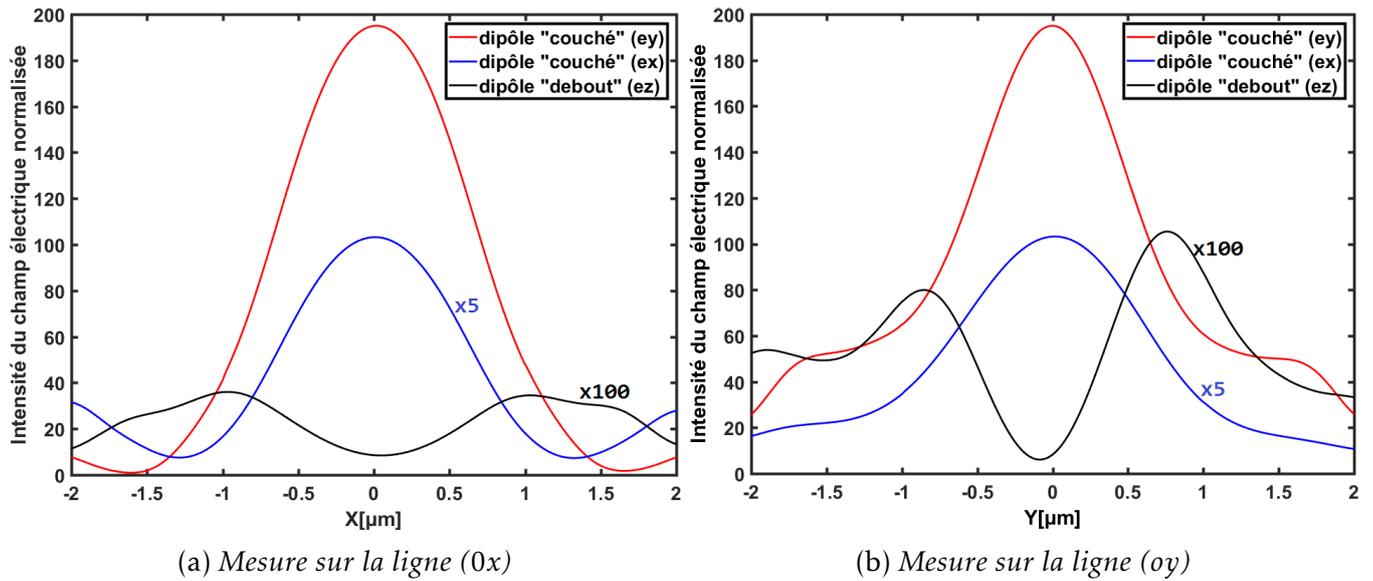


FIGURE 3.23 – Intensité du champ électrique rayonné à 2 μm au dessus des billes, normalisée par le maximum de l'intensité émise par un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  ou  $\vec{e}_z$  et placé dans une cellule ne contenant que de l'air.

émise par un dipôle dans l'air. L'intensité maximale du champ électrique des modes excités par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_y$  est  $\sim 8$  fois plus grande que celle excitée par un dipôle orienté selon  $\vec{e}_x$  et  $\sim 250$  fois plus grande que pour un dipôle orienté selon  $\vec{e}_z$  (figure 3.23). Le diagramme de rayonnement du dipôle orienté  $\vec{e}_y$  étant confiné entre les piliers, l'intensité du champ électrique rayonné serait à la fois une contribution des modes se propageant dans les piliers et des modes se propageant dans l'air entre les piliers (figure 3.20(b)).

Pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_x$ , la propagation de l'énergie des modes électromagnétiques se faisant dans le plan perpendiculaire piliers (figure 3.21(a)), cela entraîne un faible couplage avec les modes de pilier. Le diagramme de rayonnement de ce dipôle n'étant pas confiné entre les piliers, le champ ne se propage quasiment que dans les piliers (figure 3.20(a)). Ces modes se propagent au dessus des piliers et interfèrent constructivement sur l'axe de symétrie de la structure (figure 3.19&3.22(a)).

Pour un dipôle orienté suivant  $\vec{e}_z$ , le vecteur de Poynting est perpendiculaire au plan des piliers. L'émission du dipôle se couple faiblement aux modes du piliers (figure 3.20(c)) et les modes rayonnés interfèrent destructivement au dessus des piliers sur l'axe de symétrie de la structure (figure 3.22(c)).

Étudions à présent l'effet de la présence de la bille sur le champ rayonné. La figure 3.24 représente le rapport de l'intensité du champ électrique émis sur le détecteur par un dipôle placé entre deux piliers avec billes sur celle émise sur le même détecteur avec les mêmes piliers sans billes. Le dipôle entre les piliers est orienté selon  $\vec{e}_x$  (figure 3.24(a)),  $\vec{e}_y$  (figure 3.24(b)) ou  $\vec{e}_z$  (figure 3.24(c)).

On remarque que le maximum du rapport des intensités du champ électrique rayonné par des piliers avec/sans billes sur l'axe de symétrie de la structure est de l'ordre de 2 pour les dipôles perpendiculaires et de l'ordre de 0,1 pour un dipôle parallèle. Les figures 3.24(a)&(b) montrent que l'intensité croît rapidement lorsqu'on se rapproche de l'axe de symétrie des deux piliers. La

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

pour laquelle l'absorption du réseau de piliers de silicium est maximale (625 nm).

Le polymère a la capacité de gonfler lorsque les nanoparticules réintègrent leur empreinte. Étant confiné entre les piliers, l'augmentation de sa taille sera plus importante suivant son épaisseur (selon l'axe  $oz$ ) que dans le plan ( $oxy$ ) et son taux de gonflement (épaisseur avec nanoparticules cibles/épaisseur initiale) dépendra de la quantité de particules présentes dans leur empreinte.

*Expérimentalement, les nanocristaux étant mélangés au polymère, ils occuperont des positions aléatoires entre les piliers. L'augmentation de l'épaisseur du polymère induit un déplacement des nanocristaux selon l'axe  $oz$ , de l'interface substrat/polymère vers l'interface polymère/air. De plus, nous considérons qu'entre trois piliers, la position moyenne des nanocristaux sur l'axe  $oz$  sera à mi-épaisseur du polymère et dans le plan ( $oxy$ ) à égale distance des piliers.*

Pour comprendre l'effet du gonflement du polymère, nous allons fixer d'abord l'épaisseur du polymère et faire varier la position du dipôle suivant l'axe  $oz$ . Ensuite nous fixerons la position du dipôle à la base des piliers  $(0, 0, 0)$  et nous ferons varier l'épaisseur du polymère de 102 nm à 1318 nm. La valeur 102 nm est arbitraire et correspond à l'épaisseur initiale à choisir. La seconde valeur est imposée par notre capacité de calcul car plus l'épaisseur finale est grande plus le nombre de points à simuler augmente et plus le temps de la simulation s'accroît. L'épaisseur finale correspond environ à la hauteur d'un pilier. Enfin nous ferons gonfler le polymère, le dipôle suivra cette augmentation d'épaisseur en restant à mi-épaisseur pour toutes valeurs de l'épaisseur.

#### 3.4.1 Variation de la position du dipôle à épaisseur du polymère fixée

La figure 3.25 montre une structure simulée composée d'un polymère d'une épaisseur  $h$  fixée à 1,318  $\mu\text{m}$  dans lequel se trouvent trois piliers en silicium posés sur un substrat en silicium et surmontés chacun d'une bille en silice. Le reste de la cellule de simulation est rempli par de l'air. Le dipôle sera placé (voir figure 3.23) au point barycentre du triangle que forment les centres de la base de chaque pilier sur le plan  $(oxy)$ , soit à une distance de 86,6 nm du bord de chaque pilier. Le dipôle a pour coordonnées  $(0, 0, z)$  avec  $z = 0$  correspondant à l'interface substrat/polymère. Cette position varie de 51 nm au dessus du substrat à 659 nm avec un pas de 9 nm (imposé par nos capacités de calcul).

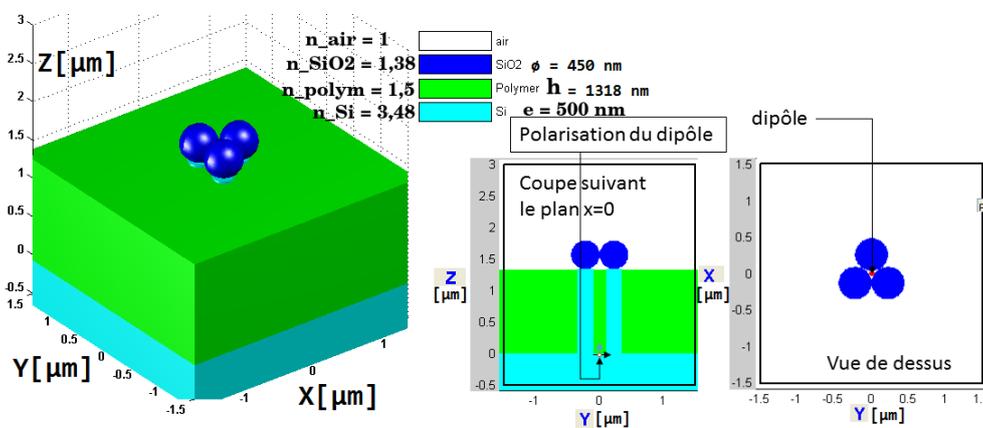


FIGURE 3.25 – Composition de la cellule de simulation

Dans cette partie, il s'agira de mesurer la puissance rayonnée au dessus de la structure pour des

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

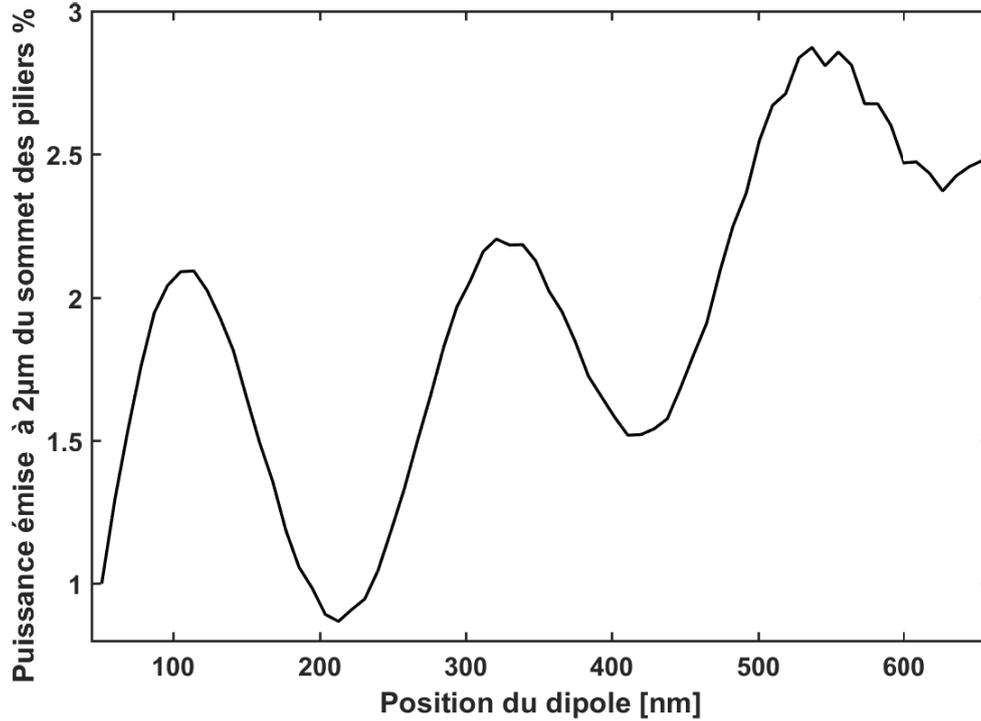


FIGURE 3.27 – Puissance rayonnée sur le détecteur plan au dessus des piliers avec bille en fonction de la position du dipôle, normalisée par la puissance rayonnée hors de la cellule ne contenant que le polymère pour chaque position du dipôle et moyennée sur les trois directions de polarisation du dipôle.

On en déduit un indice effectif  $n_{eff} = \lambda/(2 \times a)$  égal à 1,52 très proche de l'indice du polymère ( $n_{polym} = 1,5$ ) pour  $\lambda = 625$  nm et  $n_{Si} = 3,48$ . En utilisant la relation (3.10) entre l'indice effectif et le taux de remplissage  $f$ , on trouve  $f = 0,75\%$ .

$$n_{eff} = \sqrt{f \times n_{Si}^2 + (1 - f) \times n_{poly}^2} \quad \Rightarrow \quad f = \frac{n_{eff}^2 - n_{poly}^2}{n_{Si}^2 - n_{poly}^2} \quad (3.10)$$

Ce taux de remplissage est celui vu par l'onde qui se propage dans la structure et qui est rayonnée au dessus des piliers en champ lointain. Autrement dit, l'onde voit un milieu composé de 0,75% de silicium et de 99,25% de polymère.

Par ailleurs, en calculant le taux de remplissage par le rapport entre le volume occupé par le silicium, ie par les trois piliers dans la cellule ( $3 \times \pi \times 0,25^2 \times 1,318$  en  $\mu m^3$ ) et celui occupé par le polymère de surface  $3,5 \times 3,5 \mu m^2$  et de hauteur  $1,318 \mu m$  (figure 3.27), on trouve alors  $f = 0,065$  soit 6,5% et  $n_{eff} = 1,7$ .

Donc la lumière voit un taux de remplissage de 0,75% tandis que géométriquement, le taux de remplissage des piliers dans le polymère est de 6,5%. Ce calcul permet d'affirmer que l'onde rayonnée au dessus des piliers se propage essentiellement dans le polymère. Ceci semble confirmé par les images de la figure 3.20(b).

#### 3.4.2 Variation de l'épaisseur du polymère pour une position du dipôle fixée

Fixons maintenant la position du dipôle à la base des piliers au centre du triangle qu'ils forment, soit au point de coordonnées (0,0,0). On fait varier l'épaisseur du polymère de sa va-

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

leur initiale 102 nm à sa valeur limite 1318 nm par pas 9 nm (voir figure 3.28). Le choix de la valeur initiale et de la valeur finale est dicté par le choix du pas d'incrémentation qui détermine le nombre de points à simuler donc la durée de la simulation.

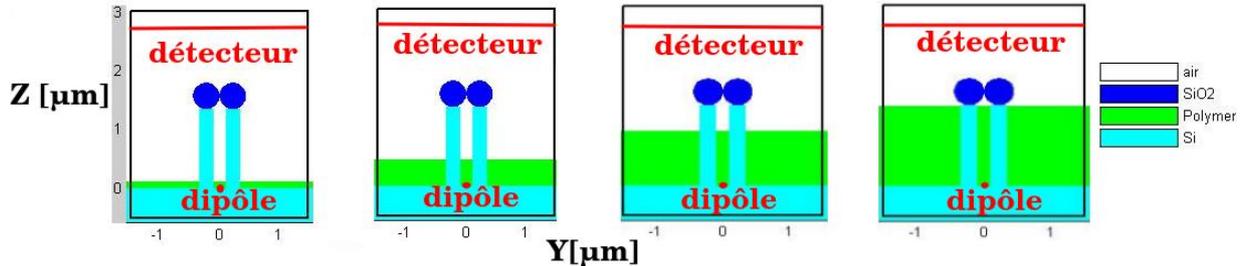


FIGURE 3.28 – Vue de profil de la cellule de simulation correspondant à la variation de l'épaisseur du polymère pour une position du dipôle fixée.

La figure 3.28 montre la cellule de simulation dans le plan ( $oyz$ ) avec l'augmentation de l'épaisseur du polymère en fixant la position du dipôle en  $(0,0,0)$ . La puissance émise par la structure sera mesurée sur le détecteur (figure 3.28) pour chaque valeur de l'épaisseur. Cette mesure de la puissance rayonnée se fait à la même position que dans le cas d'un dipôle dont la position varie pour une épaisseur du polymère fixée (figure 3.26) ie à  $2 \mu\text{m}$  du sommet de la bille.

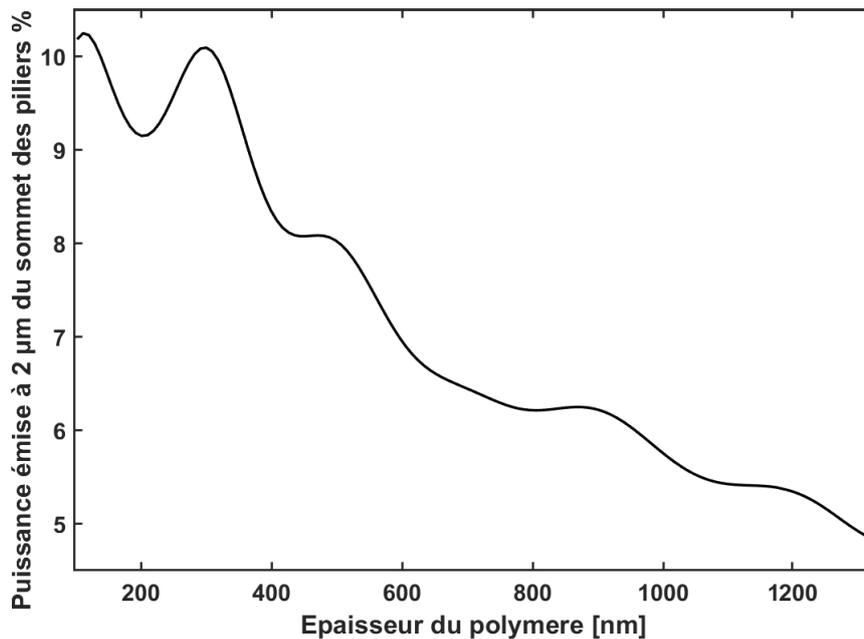


FIGURE 3.29 – Puissance rayonnée sur le détecteur plan à  $2 \mu\text{m}$  au dessus des piliers avec bille en fonction de l'épaisseur du polymère, normalisée par la puissance rayonnée hors de la cellule ne contenant que le polymère et moyennée sur les trois directions de polarisation du dipôle.

La puissance totale est alors la moyenne des puissances mesurées selon chacune des trois orientations ( $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  &  $\vec{e}_z$ ) du dipôle.

La figure 3.29 représente la puissance rayonnée par la structure et mesurée sur le détecteur en fonction de l'épaisseur du polymère comme précédemment. Cette puissance rayonnée au dessus de la structure est normalisée par celle émise hors de la même cellule (à travers ses 6 faces) composée uniquement du polymère.

### 3.4. Simulation du couplage entre un dipôle et trois piliers

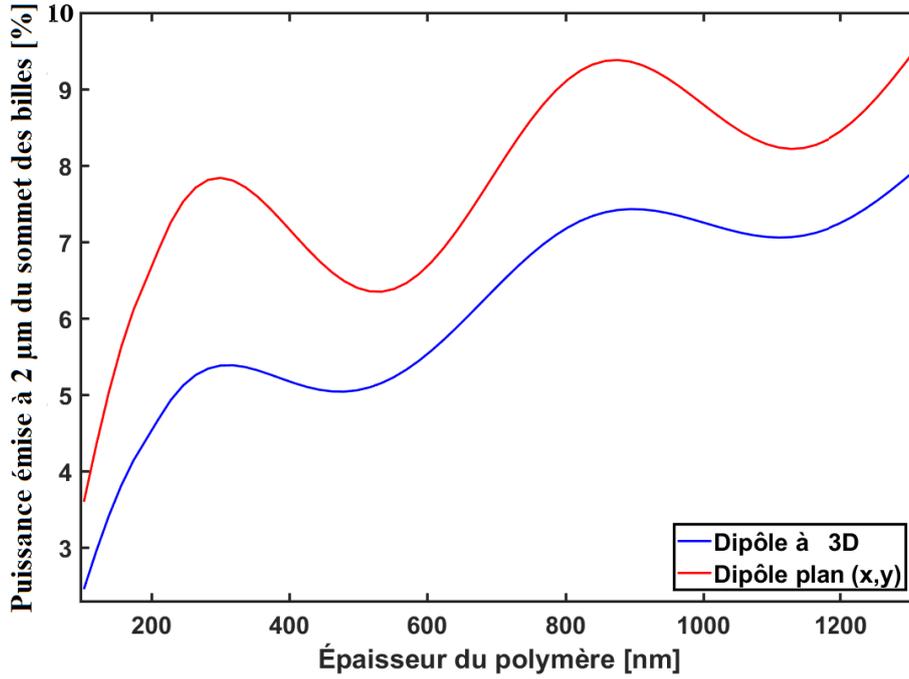


FIGURE 3.31 – Puissance rayonnée sur le détecteur plan à 2 µm au dessus des piliers avec bille en fonction de l'épaisseur du polymère et de la position du dipôle, normalisée par la puissance rayonnée hors de la cellule ne contenant que le polymère et moyennée sur les trois directions de polarisation du dipôle (dipole 3D). Dipôle plan : moyenne des deux dipôles orientés suivant  $\vec{e}_x$  et  $\vec{e}_y$ .

Il semble donc que les oscillations de la puissance (figure 3.31) soient dues essentiellement à la variation de la position du dipôle.

En comparant les figures 3.27, 3.29 et 3.31, on peut tirer ces quelques remarques et interprétations :

#### Amplitude des oscillations

– La figure 3.31 montre que la puissance moyenne rayonnée est plus intense pour un dipôle plan, orienté perpendiculairement aux piliers ( $\vec{e}_x, \vec{e}_y$ ) que pour un dipôle orienté sur les 3 dimensions ( $\vec{e}_x, \vec{e}_y$  &  $\vec{e}_z$ ).

En fait, la puissance rayonnée pour un dipôle 3D étant calculée comme une moyenne<sup>11</sup> de la puissance rayonnée par chacun des trois dipôles individuellement orientés suivant  $\vec{e}_x, \vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  est affaiblie par rapport à celle émise par un dipôle plan<sup>12</sup> ou 2D (figure 3.31) car les modes excités par un dipôle parallèle aux piliers avec billes sont très peu rayonnants au dessus de la structure.

– Les figures 3.27 et 3.31 montrent des oscillations dont l'amplitude (différence de puissance entre le maximum et le minimum suivant) s'atténue au fur et à mesure que le dipôle s'éloigne de l'une des interfaces.

– Globalement l'amplitude des oscillations de la puissance rayonnée en faisant varier à la fois la position du dipôle et l'épaisseur du polymère (figure 3.31) est plus grande que celle obtenue en faisant varier que l'épaisseur du polymère (figure 3.29) et plus petite que celle obtenue en faisant

11.  $\mathcal{P}_{3D} = (\mathcal{P}_{dipole \vec{e}_x} + \mathcal{P}_{dipole \vec{e}_y} + \mathcal{P}_{dipole \vec{e}_z})/3$

12.  $\mathcal{P}_{2D} = (\mathcal{P}_{dipole \vec{e}_x} + \mathcal{P}_{dipole \vec{e}_y})/2$

### 3.5.2 Effet de gonflement et choix de l'épaisseur initiale du polymère

La conception du capteur impose que la variation de la puissance rayonnée au dessus de la structure soit monotone (croissante ou décroissante strictement) afin qu'on puisse relier la puissance mesurée à une concentration molaire ou volumique de particules cibles. Ceci nous oblige à nous placer expérimentalement sur des tranches de la courbe représentée sur la figure 3.29 où la variation de la puissance rayonnée est monotone. On peut d'ailleurs constater que l'intervalle le plus long des valeurs de l'épaisseur du polymère pour lequel la puissance rayonnée est monotone se trouve entre 498 et 912 nm.

La figure 3.33 représente la variation de la puissance émise au dessus de la structure en fonction de l'épaisseur du polymère. On part d'une épaisseur initiale donnée et on va jusqu'à une épaisseur finale égale à 1,5 fois l'épaisseur initiale pour chaque graphe.

Le dipôle orienté selon les directions  $\vec{e}_x$ ,  $\vec{e}_y$  et  $\vec{e}_z$  est positionné au milieu de chacune des épaisseurs que prendra le polymère. La puissance représentée est une moyenne de celle mesurée sur le détecteur pour chacune des orientations du dipôle.

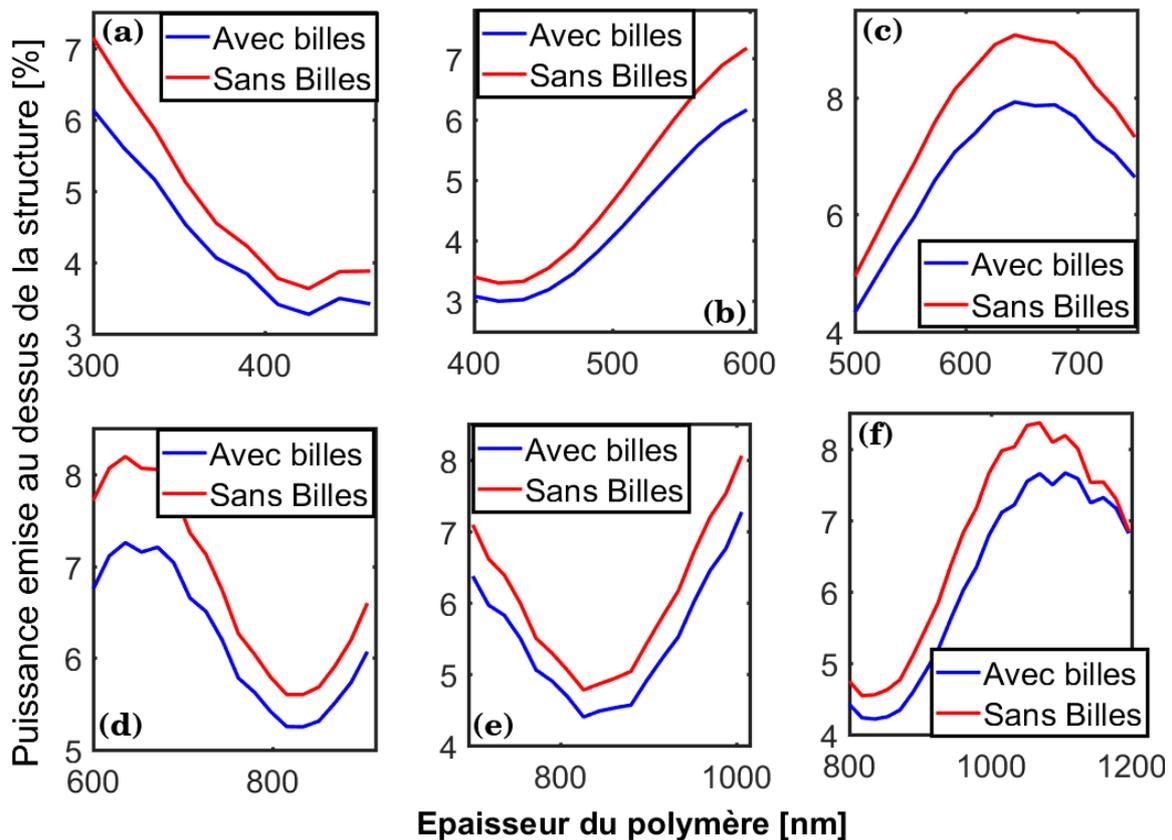


FIGURE 3.33 – La puissance moyenne émise au dessus de la structure en fonction de l'épaisseur du polymère en partant des épaisseurs initiales 300, 400, 500, 600, 700 et 800 nm normalisée par la puissance émise hors de la cellule composée que du polymère. L'augmentation de l'épaisseur initiale est au plus de 50% et le dipôle est positionné au milieu de l'épaisseur du polymère.

Pour chaque gamme d'épaisseurs, on a tracé la puissance émise avec et sans bille au sommet des piliers. La figure 3.33 montre que la puissance émise au dessus des 3 piliers sans billes (courbe rouge) est supérieure pour toutes les épaisseurs initiales du polymère à celle émise pour des pi-

# Infiltration expérimentale des nanocristaux

## 3.6 Infiltration de nanocristaux dans le réseau de piliers

L'infiltration des nanocristaux est une étape préliminaire dans le but de développer une méthode permettant plus tard d'infiltrer le mélange de monomères, de particules cibles et de nanocristaux entre les piliers de silicium, nécessaire à la réalisation du polymère à empreintes de nanoparticules cibles et contenant des nano-émetteurs.

### 3.6.1 Images des différentes zones de l'échantillon

Il existe sur l'échantillon trois zones différentes comme le montrent les images MEB de la figure 3.34.

- Zone où le substrat n'a pas été gravé ou présente des rayures;
- Zone où les piliers sont sans bille;
- Zone où les piliers sont avec leur bille.

Ces deux dernières zones de l'échantillon ont été étudiées dans la partie simulation.

#### Images du Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les images du microscope électronique à balayage représentées sur la figure 3.34 montrent que l'échantillon est constitué de trois parties distinctes (figure 3.34(a)) énumérées plus haut (3.6.1).

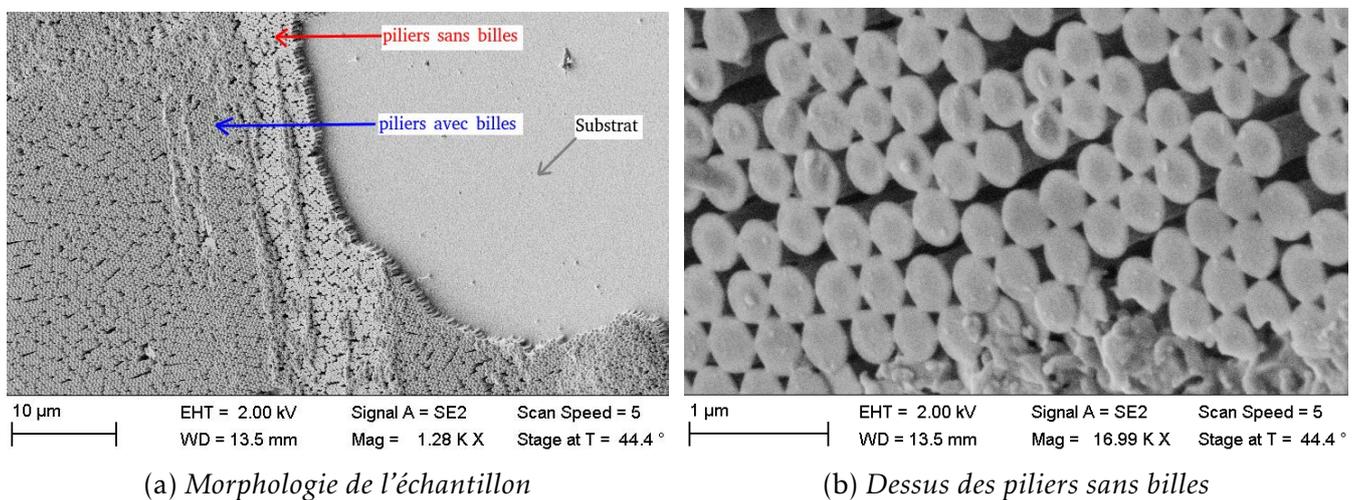


FIGURE 3.34 – Les différentes zones de l'échantillon vues au MEB.

En agrandissant la partie du réseau de piliers sans billes (figure 3.34 (b)), on remarque que les piliers forment aussi une maille hexagonale plus ou moins compacte comme celle que forme le masque de billes de silice. Et comme le diamètre moyen des piliers est de 250 nm, inférieur à celui des billes (450 nm) du masque, on peut conclure que la gravure s'est faite avec un certain angle sous les billes.

### 3.6. Infiltration de nanocristaux dans le réseau de piliers

#### Repérage des différentes zones de l'échantillon au microscope confocal

À des fins de comparaison, les images de l'échantillon au MEB seront comparées à celles obtenues via deux microscopes ; un microscope optique en couleur puis un microscope de fluorescence en noir et blanc avec lequel les mesures de temps de vie seront effectuées.

La figure 3.35 compare les images obtenues du microscope optique à celles du microscope de fluorescence, tous les deux utilisés pour faire des images en réflexion. Le microscope optique utilise un objectif (0,90×100) d'une ouverture numérique 0,90 d'un grossissement de 100 tandis que celui de fluorescence utilise un objectif (0,95×100). Dans les 2 cas, les échantillons sont éclairés par une source halogène.

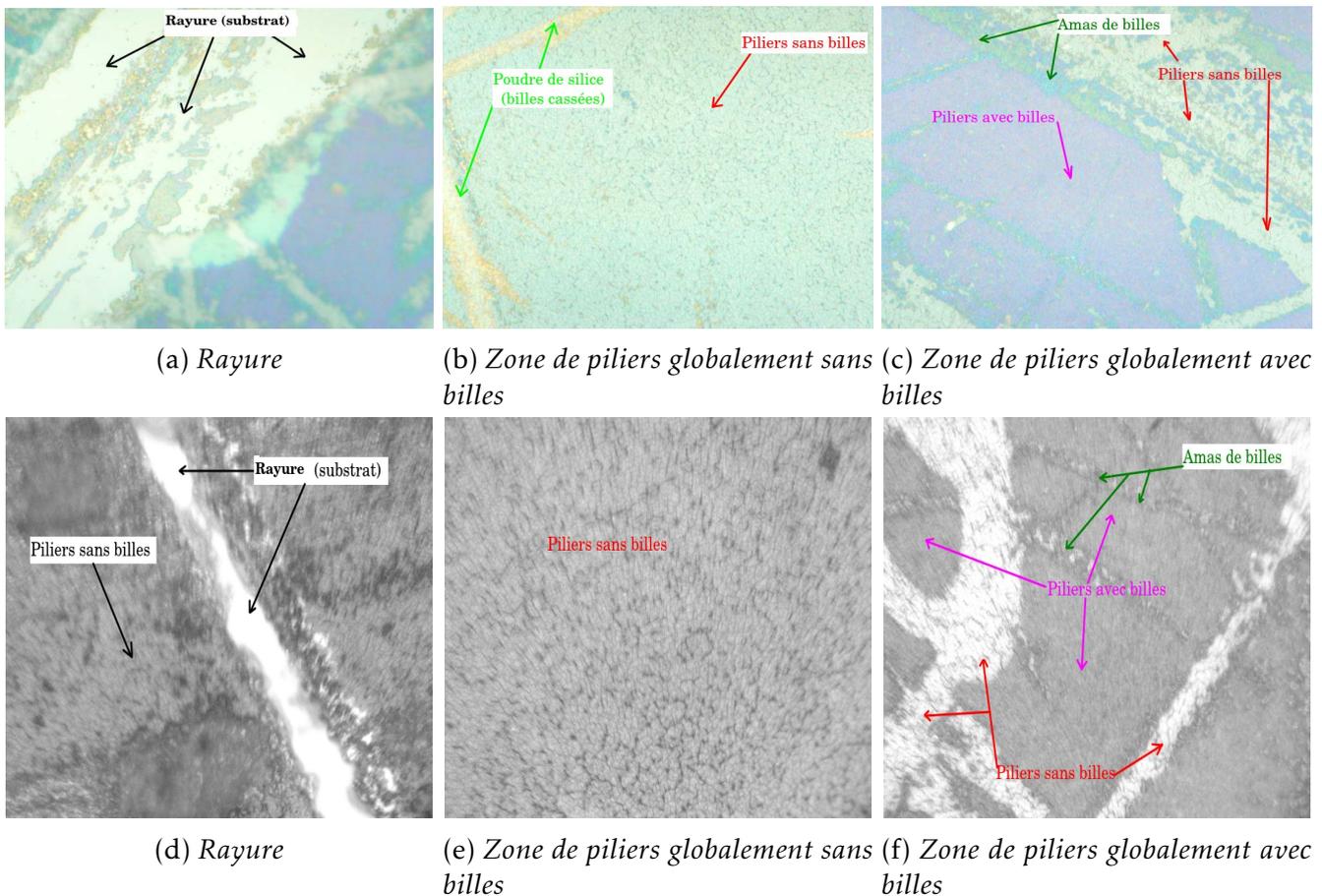


FIGURE 3.35 – Les différentes parties de l'échantillon vues par un microscope optique (couleur) et un microscope de fluorescence (noir et blanc).

Les images de la figure 3.35 nous permettent de distinguer le substrat (partie non gravée) et les rayures des zones où le réseau de piliers est majoritairement avec et sans billes.

Le fait que le réseau de piliers sans billes ait environ le même paramètre de maille que celui des piliers avec billes rend la différenciation de ces deux zones difficile pour un microscope confocal en noir/blanc. Avec le microscope en couleur, la couleur réfléchi par ces zones sera différente car le réseau de piliers sans bille (pilier+air) réfléchit la quasi totalité du spectre incident tandis que le réseau de piliers avec bille (pilier+air+bille) réfléchit une longueur d'onde particulière (violette), la monocouche de billes jouant le rôle d'un cristal photonique.

À travers l'oculaire du microscope confocal en noir/blanc, on peut retrouver les zones observées

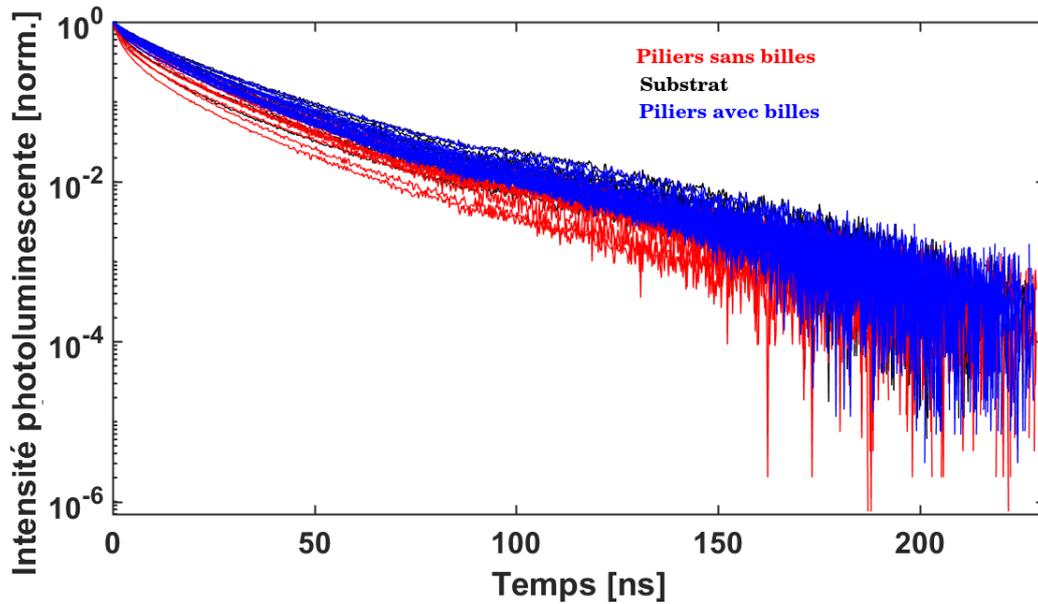


FIGURE 3.36 – Temps de vie des nanocristaux coeur/coquille CdSe/CdS émettant à 624 nm et excités par une diode laser à 450 nm sur les trois zones de l'échantillon.

L'intervalle de compatibilité entre les temps de vie des différentes zones donne un temps de vie moyen des nanocristaux CdSe/CdS égal à  $36 \pm 4$  ns. À titre de comparaison, sur une lame de verre, le temps de vie de ces nanocristaux CdSe/CdS est de 32 ns.

*Les temps de vie mesurés sont donc comparables sur les 3 zones. Ceci nous permet de conclure que les nanocristaux sont aux pieds des piliers, zone où ils voient le même indice de réfraction que ceux sur le substrat non gravé ou sur les rayures. Comme dans nos simulations avec le polymère, les nanocristaux voient un indice effectif proche de celui de l'air car la lumière est y guidée et voit très peu l'indice des piliers. On peut donc retenir à ce stade le dépôt par la tournette comme une méthode efficace pour déposer le mélange pré-polymérisation contenant des nanocristaux. Il faudra éventuellement déterminer l'accélération de la rotation du plateau porte échantillon permettant un dépôt optimal des nanocristaux à la base des piliers.*

### 3.7 Conclusion

Dans un premier temps nous avons rappelé l'activité menée par l'équipe *Nanostructures et Optique* sur la caractérisation et la synthèse des opales, sur la réalisation de capteurs à base d'une opale inverse en polymère à empreinte. L'équipe a aussi débuté des activités sur la caractérisation de réseau de piliers de silicium, sur lesquelles s'inscrit cette étude.

Par des simulations, nous avons montré que les modes de piliers excités par un dipôle orienté perpendiculairement au pilier et positionné à la base du pilier ont une intensité plus grande en champ lointain que ceux excités par un dipôle orienté parallèlement à l'axe du pilier. Ceci est interprété comme une conséquence de la forme du diagramme de rayonnement, qui est maximal, dans le premier cas, dans le plan contenant l'axe du pilier et dans le second, dans le plan perpendiculaire à l'axe du pilier.