

N° d'ordre : 40467

THESE

Présentée à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL)

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Par

Justin Habinshuti

**Du nanocristal de PbSe à
l'hétéro-nanostructure PbSe/CdSe :
Synthèse chimique et caractérisation des
propriétés physiques**

Soutenue le **14 janvier 2011**

Composition du jury :

Rapporteurs :	R. Carles, Professeur	Université de Toulouse III
	M. Kahn, Chargée de Recherche	Université de Toulouse III
Examineurs :	G. Buntinx, Directeur de Recherche	USTL
	M.-C. Asensio, Professeur	Synchrotron SOLEIL
	O. Stéphan, Professeur	Université de Paris-Sud (11)
Directeurs de thèse :	S. Turrell, Professeur	USTL
	B. Grandidier, Directeur de Recherche	USTL
Encadrante de thèse :	O. Robbe, Maître de Conférence	USTL

Résumé

Ces dernières années, les nanocristaux (NCs) semi-conducteurs ont reçu un intérêt grandissant pour deux raisons principalement.

D'une part, ces objets possèdent des tailles qui se situent entre celles des molécules et des matériaux cristallins. Leur étude d'un point de vue fondamental est par conséquent utile pour mieux comprendre les propriétés de la matière condensée en fonction de la dimension des objets étudiés. En particulier, les NCs de chalcogénures de plomb possèdent une constante diélectrique élevée ($\epsilon_\infty = 23$ pour PbSe) et des porteurs de charges ayant des faibles masses effectives, conduisant à la formation d'excitons ayant un large rayon de Bohr effectif. De ce fait, ce sont des objets de choix pour étudier le régime de fort confinement quantique.

D'autre part, la miniaturisation des composants électroniques nécessite l'utilisation d'objets semi-conducteurs aux dimensions de plus en plus petites, avec des coûts de fabrication les plus bas possibles.

Les NCs semi-conducteurs, dont les synthèses chimiques sont généralement simples, répondent à cet enjeu et un certain nombre d'applications tirent avantage de leurs propriétés optiques.

Dans la première partie de cette thèse, la méthode de synthèse des NCs de PbSe est décrite. Grâce à l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation (microscopies électroniques, diffraction des rayons X (XRD), diffraction électronique (SAED)), l'optimisation de cette méthode a conduit à l'obtention de NCs monodisperses en taille et possédant une structure cristalline parfaite.

Dans un second temps, des études plus fines par spectroscopie Raman ont confirmé la qualité structurale des NCs synthétisés. Elles ont aussi permis d'étudier les effets de confinement sur le spectre des phonons optiques longitudinaux.

Enfin, les NCs de PbSe se détériorant rapidement à l'air, des nanostructures cœur/coquille ont été élaborées pour réaliser de l'ingénierie de bande dans des NCs à hétéro-structures. En utilisant le rayonnement synchrotron et après avoir développé des techniques de dépôt de films ultra minces de NCs de PbSe et cœur-coquille PbSe/CdSe, la discontinuité de la bande de valence de ces structures a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons.

Abstract

Over the past few years semiconductor nanocrystals (NCs) have attracted an increasing amount of interest for two main reasons. First of all, the sizes of these objects lie between that of molecules and that of crystalline materials. Consequently fundamental studies are most useful for helping to understand the properties of the condensed material as a function of the dimensions of the objects.

In particular, the lead chalcogenide NCs possess high dielectric constants and charge carriers with small effective masses. All this leads to the formation of excitons with large effective Bohr radii. For this reason, these are choice systems for studying the regime of strong quantum confinement. Secondly, the miniaturization of electronic components requires the use of semiconductor objects of increasingly smaller dimensions, with the lowest possible fabrications costs. The semiconductor nanocrystals with generally simple chemical syntheses respond to this challenge and a certain number of applications are based on their optical properties.

In a first part of this thesis, a description is made of the techniques used for the synthesis of PbSe NCs. With the use of diverse techniques for characterization (electron microscopies, X-ray diffraction (XRD), electron diffraction (SAED)), optimization of the synthesis method led to the yield of NCs of monodispersed sizes and perfect crystal structures.

In the second part, Raman spectroscopic studies confirmed the structural quality of the NCs and also made it possible to study the effects of confinement on the spectra of the longitudinal optic phonons.

Finally, as the PbSe NCs deteriorate rapidly in air, core shell structures were prepared in order to engineer the band in the heterostructural NCs. By using synchrotron radiation and after developing techniques for the deposit of ultra thin core shell PbSe/CdSe NC films, photoelectron spectroscopic studies were undertaken of the discontinuity of the valence band of these structures.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Robert Carles et Madame Myrtil Kahn d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je leur suis reconnaissant de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, du temps passé à corriger cette thèse, ainsi que pour les discussions enrichissantes que nous avons eues lors de la soutenance.

Je remercie également Monsieur Guy Buntinx, Madame Maria-Carmen Asensio et Madame Odile Stéphan d'avoir jugé mon travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Ensuite, j'aimerais remercier mes directeurs de thèse : Madame Sylvia Turrell qui m'a accepté dans son équipe pour que je fasse des manips de chimie, moi qui n'avais qu'une formation de physicien et dont les rares souvenirs de chimie dataient du lycée. Sylvia, je te remercie pour toutes ces discussions après 20 h où nous étions seuls au labo à discuter non seulement de mon sujet de thèse mais aussi d'autres domaines de la science. Je te remercie aussi de m'avoir soutenu humainement tout au long de cette thèse dans les moments difficiles que j'ai eu à affronter et qui n'avaient aucun lien avec la thèse. Par ailleurs, j'ai apprécié que tu me fasses profiter des tes étendues connaissances culturelles concernant la lecture, la musique, la peinture,... A mon co-directeur de thèse Monsieur Bruno Grandidier, tu as su m'inculquer au fur à mesure la rigueur scientifique nécessaire pour faire de la recherche de qualité, je te remercie de m'avoir poussé à chaque fois à aller au déla de mon sujet et de m'ouvrir à d'autres sujets scientifiques. Tes innombrables contacts dans le milieu des nanotechnologies m'ont permis de visiter un certain nombre de laboratoires et nous ont permis d'avoir beaucoup de collaborations qui m'ont aidé de manière incontestable dans mon travail de thèse. Madame Odile Robbe-Cristini, je te remercie d'avoir encadré ma thèse, j'ai vraiment apprécié nos manips de synthèse et d'auto-assemblage de nanocristaux. Les moments passés ensemble en attendant que les films minces se forment dans notre cuve de Langmuir-Blodgett ou que les NCs se forment dans les ballons de synthèse ont été l'occasion de discuter de manière très agréable des différents sujets de la vie quotidienne. Je te remercie pour ta gentillesse et pour les soirées et week-ends passés chez toi qui m'ont permis d'oublier un peu le travail de laboratoire et profiter de la vie de tous les jours.

Je tiens à remercier Monsieur Christophe Kinowski, de m'avoir encadré au début de ma thèse lorsqu'Odile était en arrêt maternité. Ta connaissance du laboratoire m'a permis d'avancer vite dans tous les montages expérimentaux concernant la synthèse des NCs de PbSe et je tiens à te remercier pour tous les instants passés ensemble le midi au restaurant et toutes les discussions agréables que nous avons eues.

J'aimerais remercier Monsieur Guy Buntinx, directeur du LASIR et Monsieur Alain Cappy, directeur de l'IEMN, d'avoir mis à ma disposition tous les moyens

possibles pour mener à bien mes travaux de recherche.

Je suis reconnaissant à tous les collaborateurs avec qui j'ai eu l'occasion de travailler durant ces 3 années de thèse notamment l'équipe de Zeger Hens à l'Université de Gand pour la synthèse des NCs coeur/coquille : Bram de Geyter, Yolanda Justo, Iwan Moreels et Karel Lambert ; Madame Maria-Carmen Asensio et Monsieur José Avila, responsables de la ligne ANTARES du synchrotron SOLEIL en France, pour les expériences de photoémission à SOLEIL ; Madame Ivana Vobronik et Monsieur Jun Fujii de la ligne APE du synchrotron italien ELETTRA pour les expériences de photoémission à ELETTRA ; Fabrice Bournel et Jean-Jacques Gallet de l'université Paris 6, pour les expériences de photoémission à SOLEIL et à ELETTRA ; Anna Osherov et Yuval Goval du Ben-Gurion University of the Negev en Israel pour la préparation des échantillons de matériaux massifs de PbSe ; Madame Marie Cheynet de l'université de Grenoble pour les expériences TEM, HRTEM et EELS sur les NCs de PbSe, en espérant qu'on finira par publier les résultats très intéressants que nous avons obtenus ensemble et enfin les collègues de l'IEMN et ISEN : Ludger et Andrej pour l'étude des phonons dans les NCs, Hai pour les jours et nuits passés ensemble à SOLEIL pour les expériences de photoémission et Sylvie Godey pour les expériences ESCA sur les NCs de PbSe et de PbSe/CdSe.

Je remercie Christophe Boyaval de m'avoir formé à l'utilisation du SEM et de m'avoir aidé à imager certains échantillons de NCs lorsque je n'y arrivais et que seule son expérience nous permettait de faire des images de qualité, un grand merci à Monsieur Jean François Dhénin, de m'avoir formé à l'utilisation du TEM et à Monsieur Pascal Roussel d'avoir effectué les expériences XRD sur les NCs de PbSe.

Je remercie également tous les membres du staff technique de l'IEMN et du LASIR qui ont rendu mes travaux de recherche et mes déplacements plus faciles à mettre en place : Florence, Nora, Myriam, Cécile, Brigitte, Pascal, Jean Pierre, Viviane, Emilie,...

Tous les thésards et post-docs du LASIR et IEMN avec qui j'ai partagé de nombreux moments : sorties, moments d'hésitation et moments de la vie du labo : Van, Florence, Kasia, Meriem, Marc, Matthieu, Stéphanie, Van, Ivan, Nicolas, Zuzanna, Tao, Adrien, Mateusz, Ophélie,...je vous souhaite bonne chance pour la suite de vos projets.

Les collègues du LASIR : Julien, Stéphane, Michel, Nacer, Alberto, Alban, Emmanuelle,... pour les repas de midi partagés ensemble.

Mes potes de Lille qui ont toujours été là pour me faire oublier le travail de laboratoire, pour les soirées inoubliables et les sorties que nous avons faites ensemble : Lionel, Clarisse, Pascal (Bobo), Joie-Claire, Inès, David, Byusa, Axel, Dhalia, Diane, Evode, Eric (Chicos), Francis, Léger, Hubert, JP (Teganya), Marie Reine, Nelly et les autres que j'ai pu oublier.

Mon ami et coloc Sylvain d'avoir supporté mes mauvaises humeurs et d'avoir su me rendre le moral quand il fallait, un grand merci.

A mon meilleur ami Roger et à Vanessa, je vous remercie d'avoir toujours été là pour moi, votre soutien indéfectible m'a été d'un très grand support et je vous dis merci de m'avoir offert l'occasion de découvrir la Belgique.

A ma famille de Paris : Vincent, Christian, Nathan, Gladys et Françoise : vous m'avez accueilli en France et avez été parmi les premiers à m'encourager à entre-

prendre une thèse. Les week-ends et les barbecues que j'ai eus chez vous m'ont permis de me sentir accompagné, vous êtes très importants dans ma vie.

A ma famille de Lorient : Bernard et Bernadette, je vous remercie de m'avoir accueilli chez vous à mon arrivée en France et de m'avoir encouragé de continuer mes études après deux années d'arrêt, sans vous je n'en serais pas où j'en suis aujourd'hui, je vous remercie infiniment.

A Bellancille qui a tout fait pour que je puisse poursuivre mes études en France, je te remercie pour tous tes efforts.

A mes frères et soeurs, Christelle, Angélique, Marcel, Innocent : Merci, Merci, vous avez toujours été des piliers pour moi, Christelle je te remercie du fond du coeur pour tout, si tu n'avais pas été à Lille avec moi je n'aurais pas pu sentir ma famille auprès de moi tous les jours, j'en profite pour te féliciter pour tes études et ton comportement exemplaires.

A Jessica (Legouss), tu as vraiment su être patiente avec moi, à m'encourager, à m'aider dans la vie de tous les jours, et même si mes 3 années de thèse ont été très pénibles pour toi (tu sais de quoi je parle), tu as toujours cru en nous... à m'apportant ton amour et ton affection. Mon diplôme est autant le mien que le tien.

A ma mère, Jeanne, comment te remercier, tu as tout fait pour moi, pour nous, et surtout depuis le décès de notre cher père, je t'admire, tu es une de ces femmes courageuses et intelligentes qui ont fait de notre pays ce qu'il est aujourd'hui, j'espère avoir hérité au moins un dixième de tes qualités.

Cette thèse est dédiée à mon père (RIP) qui nous a quitté trop tôt et qui a été le premier à me donner le goût pour les sciences. A toutes les victimes des horreurs de la période sombre rwandaise des années 90.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	v
Remerciements	vii
Table des matières	xi
Table des figures	xv
Liste des tableaux	xix
Liste des abréviations	xxi
Introduction générale	1
I Notions de base sur les nanocristaux semi-conducteurs	7
I.1 Introduction	7
I.2 Dépendance en taille des propriétés optiques des NCs semi-conducteurs	7
I.2.1 Excitons dans un semi-conducteur	8
I.2.2 Confinement quantique dans les nanostructures	10
I.3 Phonons optiques	16
I.3.1 Modes de vibration dans les cristaux massifs	16
I.3.2 Spectroscopie Raman des phonons optiques longitudinaux dans les NCs semi-conducteurs	23
I.3.3 Interaction électron-phonon : interaction de Fröhlich	25
I.4 Conclusion	27
II Techniques de synthèse et de caractérisation des nanocristaux semi-conducteurs	29
II.1 Techniques de synthèse des nanocristaux semi-conducteurs	29
II.1.1 Introduction	29
II.1.2 Méthodes chimiques de synthèse des nanocristaux	30
II.2 Techniques de caractérisation	36
II.2.1 Microscopie électronique	37
II.2.2 Spectroscopie d'absorption Proche Infrarouge	45
II.2.3 Diffraction des rayons X : XRD	46
II.2.4 Spectroscopie Raman	47

II.2.5 Spectroscopie de photoélectrons : PES	50
III Caractérisation des propriétés physiques des nanocristaux semi-conducteurs de PbSe	61
III.1 Synthèse des NCs de PbSe	61
III.1.1 Synthèse des NCs de PbSe dans un solvant coordinant	61
III.1.2 Synthèse dans un solvant non-coordinant	64
III.2 Purification et isolation des NCs de PbSe	64
III.3 Caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe	66
III.3.1 Taille, morphologie et composition chimique des NCs de PbSe	66
III.3.2 Structure cristalline des NCs de PbSe	68
III.3.3 Propriétés optiques des NCs de PbSe	70
III.4 Conclusion	79
IV Spectroscopie Raman des phonons optiques dans les NCs de PbSe	81
IV.1 Introduction	81
IV.2 Discussion sur l'existence du spectre Raman de premier ordre pour le PbSe	82
IV.3 Choix des conditions expérimentales pour les mesures optimales des spectres Raman de PbSe	85
IV.3.1 Effet des inhomogénéités des défauts et des impuretés	85
IV.3.2 Effet de la puissance laser	87
IV.4 Evolution de la position de la bande 1-LO en fonction de la taille des NCs de PbSe : confinement des phonons LO	91
IV.5 Conclusion	95
V Discontinuité de bande dans des hétéro-structures PbSe/CdSe à base de nanocristaux	97
V.1 Introduction	97
V.2 Détermination des discontinuités de bandes	99
V.2.1 Modèles théoriques	99
V.2.2 Techniques expérimentales de détermination des discontinuités de bandes	100
V.3 Synthèse des NCs de PbSe/CdSe	103
V.4 Fabrication des films minces à partir des NCs	104
V.4.1 Détermination de la concentration des NCs de PbSe à partir des spectres d'absorption	105
V.4.2 Dépôt par « Drop-casting »	105
V.4.3 Dépôt par Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaeffer	109
V.5 Spectroscopie XPS et UPS des nanocristaux de PbSe/CdSe	113
V.5.1 Influence des conditions de mesures	113
V.5.2 Discontinuité de bandes dans les NCs de PbSe/CdSe	125
V.6 Conclusion	129
Conclusion générale et Perspectives	131
Bibliographie	135

TABLE DES MATIÈRES

Bibliographie	135
Annexes	147

Table des figures

1	Répartition en pourcentage de l'impact économique global anticipé des nanotechnologies	2
I.1	Structure de bandes d'un semi-conducteur	9
I.2	Densités d'états électroniques dans différents types de nanostructures	10
I.3	Dépendance en taille de la photoluminescence des NCs de CdSe . .	14
I.4	Représentation d'une chaîne linéaire de 2 atomes par maille élémentaire	16
I.5	Différents modes de vibrations des atomes dans un cristal	18
I.6	Courbes de dispersion des vibrations pour une chaîne linéaire de 2 atomes par maille élémentaire	19
I.7	Courbes de dispersion des modes de vibrations dans PbSe	22
II.1	Techniques de fabrication de nanostructures	30
II.2	Séparation temporelle de la nucléation et de la croissance	33
II.3	Séparation temporelle de la nucléation et de la croissance des NCs selon le modèle de LaMer et Dinegar	34
II.4	Image TEM et spectres d'absorption des NCs de CdSe	36
II.5	Émissions possibles après une interaction entre un faisceau d'électrons et un matériau	38
II.6	Colonne SEM	41
II.7	Colonne TEM	42
II.8	Mode en champ clair (BF) du TEM	42
II.9	Mode en champ sombre (DF) du TEM	43
II.10	Modes ADF et HAADF-STEM	44
II.11	Détermination des distances interréticulaires par la SAED	44
II.12	Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption NIR	45
II.13	Condition de diffraction selon la loi de Bragg	47
II.14	Diagramme de Jablonski pour la diffusion Raman et Rayleigh . . .	49
II.15	Diagramme d'énergie pour la photoémission d'un matériau semi-conducteur	51
II.16	Libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique	52
II.17	Schéma de la mesure d'un spectre dans une expérience de photoémission pour un métal	53
II.18	Schéma de la mesure d'un spectre dans une expérience de photoémission pour un matériau semi-conducteur	54
II.19	Illustration des principaux éléments d'un spectromètre XPS ou UPS	55
II.20	Illustration de l'émission d'un rayonnement synchrotron	56
II.21	Schéma d'un centre de rayonnement synchrotron	57

TABLE DES FIGURES

II.22	Illustration d'un analyseur d'énergie des électrons	58
II.23	Schéma d'un détecteur d'électrons de type channeltron	59
III.1	Image de la rampe à vide	62
III.2	Schéma montrant la formation de l'oléate de plomb	62
III.3	Schéma montrant la formation du TOPSe	63
III.4	Schéma de formation des NCs de PbSe	63
III.5	Evolution du diamètre moyen des NCs en fonction de la durée de la réaction	65
III.6	Image TEM et HRTEM des NCs de PbSe	67
III.7	Distribution des tailles des NCs de PbSe	67
III.8	Analyse EDS des NCs de PbSe	68
III.9	Diffraction X des NCs de PbSe	68
III.10	Anneaux de diffraction électronique sur les NCs de PbSe	69
III.11	Analyse FFT des images HRTEM des NCs de PbSe	70
III.12	Spectre d'absorption optique typique des NCs de PbSe	71
III.13	Spectres d'absorption optique d'une série d'échantillons de NCs de PbSe	72
III.14	Position du premier pic d'absorption en fonction de la taille moyenne des NCs de PbSe	72
III.15	Structure de bande du PbSe	73
III.16	Illustration de la dépendance en taille du gap optique des NCs semi-conducteurs de PbSe	74
III.17	Variation de la FWHM en fonction des paramètres de synthèse et du diamètre des NCs de PbSe	75
III.18	Evaluation de la contribution de la distribution des tailles à la FWHM des pics d'absorption	76
III.19	Comparaison des spectres d'absorption des NCs (1)	78
III.20	Comparaison des spectres d'absorption des NCs (2)	78
IV.1	Spectre Raman typique des NCs de 6,8 nm de diamètre moyen	83
IV.2	Transition E1 non affectée par le confinement quantique	84
IV.3	Spectres Raman typiques des NCs de PbSe et de PbSe massif mesurés avec un laser rouge	85
IV.4	Evolution de la position de la bande LO dans le spectre Raman d'un échantillon de NCs de PbSe (taille moyenne de 5,5 nm) en fonction de l'endroit étudié.	86
IV.5	Evolution de la position de la bande LO en fonction de la puissance laser (1)	87
IV.6	Evolution de la position de la bande LO en fonction de la puissance laser (2)	88
IV.7	Evolution de la position de la bande LO en fonction de la température	89
IV.8	Position de la bande 1-LO en fonction de la puissance laser et de la température	90
IV.9	Evolution de la position de la bande 1-LO et de la bande 2-LO en fonction de la taille moyenne des NCs de PbSe	92
IV.10	Courbe de dispersion des phonons dans le matériau de PbSe massif	94

TABLE DES FIGURES

V.1	Différents types d'hétéro-structures	98
V.2	Différents types d'hétéro-nanostructures	99
V.3	Modèle de l'affinité électronique	100
V.4	Détermination directe de ΔE_V	101
V.5	Méthode des niveaux de coeur	103
V.6	Formation des NCs de PbSe/CdSe	103
V.7	Image HRTEM d'un NC de PbSe/CdSe	104
V.8	Image SEM d'un film de NCs de PbSe préparé à l'air ambiant par drop-casting (1)	106
V.9	Image SEM d'un film de NCs de PbSe préparé par drop-casting (2)	107
V.10	Vue de dessus d'un film de NCs de PbSe préparé par drop-casting imagé par AFM et SEM	108
V.11	Image SEM d'un film de NCs de PbSe (3)	109
V.12	Technique de dépôt Langmuir-Blodgett	110
V.13	Isotherme LB des NCs de PbSe/CdSe	111
V.14	Image SEM d'un film de NCs de PbSe/CdSe formé par la technique de dépôt LS	112
V.15	Spectres UPS de survol de l'échantillon Y046 ($h\nu = 95eV$)	114
V.16	Spectres UPS HR des pics correspondants aux niveaux de coeur Pb 5d, Cd 4d et Se 3d	115
V.17	Spectres UPS et XPS HR de l'échantillon Y046	116
V.18	Spectres UPS HR du Pb 5d des différents échantillons	118
V.19	Images SEM de l'échantillon Y046 avant et après les expériences de photoémission.	120
V.20	Image HRTEM des NCs de PbSe/CdSe après un chauffage à 150 °C	120
V.21	Evolution de la structure des NCs coeur/coquille chauffés in situ dans un TEM	121
V.22	Modification de la structure des NCs coeur/coquille sous l'effet du chauffage ou/et de l'irradiation par un faisceau synchrotron	122
V.23	Spectre Pb 5d mesuré sur les NCs de PbSe/CdSe, avant et après irradiation prolongée par un faisceau synchrotron	122
V.24	Evolution du spectre Pb 5d mesuré sur PbSe massif lors d'un bombardement ionique (Ar)	123
V.25	Spectres UPS HR du Cd 4d de l'échantillon Y046 avant et après irradiation	124
V.26	Spectre UPS HR du Pb 5d pour le PbSe massif, Cd 4d pour le CdSe massif et leurs VBMs	126
V.27	Spectre XPS du Pb 5d et du Cd 4d des échantillons Y062 et Y020	127
V.28	Photoluminescence des NCs PbSe/CdSe	128

Liste des tableaux

I.1	Premières racines des fonctions de Bessel	12
III.1	Variation de la taille moyenne des NCs de PbSe en fonction des paramètres de synthèse	66
III.2	Distances interréticulaires et paramètres de maille pour les NCs de PbSe	69
IV.1	Evolution de la position de la bande 1-LO en fonction de la taille des NCs de PbSe	92
V.1	Description des échantillons étudiés	112
V.2	Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Pb $5d_{5/2}$ pour les spectres de l'échantillon Y046 étudiés par UPS en utilisant des photons de 95 eV et 600 eV d'une source synchrotron.	117
V.3	Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Pb $5d_{5/2}$ pour les échantillons étudiés par UPS en utilisant un rayonnement synchrotron	119
V.4	Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Cd $4d_{5/2}$ pour les spectres UPS de l'échantillon Y046 mesurés avant et après une irradiation prolongée.	124
V.5	Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Pb $5d_{5/2}$ pour les spectres UPS des échantillons massifs de PbSe et CdSe	126
V.6	Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Pb $5d_{5/2}$ et Cd $4d_{5/2}$ pour les spectres XPS des échantillons Y020 et Y062.	127

Liste des abréviations

ADF : Annular Dark Field
AFM : Atomic Force Microscope
ANTARES : A New Tailored Angle REsolved Spectroscopies beamline
AO : Acide oléique
APE : Advanced Photoelectric-effect Experiments
APE-HE : Advanced Photoelectric-effect Experiments High phonon Energy
APE-LE : Advanced Photoelectric-effect Experiments Low phonon Energy
BF : Bright Field
CBM : Crossing Beams Mirror
CCD : Charge-Coupled Device
CERLA : Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications
CHA : Concentric Hemispherical Analyzer
DDT : DoDecaneThiol
DF : Dark Field
DPE : DiPhenylEther
EDX ou EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy
EISA : Evaporation-Induced Self-Assembly
EPE : Effet PhotoElectrique
ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FEG : Field Effect Electron Gun
FWHM : Full Width at Half Maximum
HAADF-STEM : High Angle Annular Dark Field-Scanning TEM
He-Ne : Hélium-Néon
HnS(s) :Hétéro-nanoStructure(s)
HR : High Resolution
HRTEM : High Resolution TEM
HS(s) :Hétéro-Structure(s)
IEMN : Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie
JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LASIR : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman
LB : Langmuir-Blodgett
LINAC : LINEar particle ACcelerator
LO : Longitudinal Optical phonon
LS : Langmuir-Schaeffer
MBE : Molecular Beam Epitaxy
MCP : Micro Channel Plates

MEG : Multiple Exciton Generation
MV : Méthyl Viologène
NC(s) : Nanocristal (aux)
NIR : Near InfraRed
NNI : National Nanotechnology Initiative
NPs : Nanoparticules
ODE : OctaDECène
OSA : Order Selection Aperture
PbAc : Acétate de Plomb
PbAO : Oléate de Plomb
PES : Spectroscopie de PhotoEmission (ou de PhotoElectrons)
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RMS : Root Mean Square
SAED : Selected Area Electron Diffraction
SEM : Scanning Electron Microscope
SOLEIL : Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE
SP : Spin Polarisation
SST : Institut de recherche en Santé et Sécurité du Travail
TEM : Transmission Electron Microscope
TO : Transverse Optical phonon
TOP(O) : Tri-n-OctylPhosphine (Oxide)
UCCS : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide
UHV : Ultra-High Vacuum
UPS : UltraViolet photoelectron Spectroscopy
UV : UltraViolet
Vis : Visible
VBM : Valence Band Maximum
XAS : X-ray Absorption Spectroscopy
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD : X-ray Diffraction
ZP : Zone Plate

Introduction générale

Il est très intéressant de remarquer comment depuis quelques années le terme « nano » est rapidement rentré dans le vocabulaire public. Il est peu de personnes qui ne connaissent pas à quoi réfère ce terme. La popularité de « nano » n'est bien sûr pas anodine mais est liée à la médiatisation sur les espoirs suscités par de nombreuses applications potentielles des nanotechnologies dans différents domaines des sciences. Comme toute nouvelle technologie, les nanotechnologies ont également suscité des craintes non seulement de la part de la population mais aussi de la part des chercheurs quant à leur toxicité sur les organismes vivants et sur l'environnement. En témoignent les débordements qui ont accompagné le débat public qui a eu lieu en France de 2009 à 2010 et dont le thème portait sur la place des nanotechnologies dans notre société. [1] Néanmoins, les énormes retombées économiques et les avancées que cette technologie pourrait apporter dans différents domaines exigent de continuer les recherches mais en s'intéressant aussi aux problèmes de toxicité, notamment en essayant de trouver les moyens de les prévenir.

En 1959, dans son exposé intitulé « There's Plenty of Room at the Bottom » au meeting de l'American Physical Society à Caltech (USA), Richard Feynman a été le premier à introduire le concept des nanotechnologies en parlant de la possibilité de manipuler et de contrôler les objets à une échelle infiniment petite. [2] 50 ans plus tard, le domaine des nanotechnologies a beaucoup évolué et à en entendre plusieurs auteurs, devrait constituer la troisième révolution industrielle après la mécanisation et l'informatisation. Il suffit de regarder les investissements consentis par les pays industrialisés dans ce domaine. Par exemple, l'Europe a fait des nanotechnologies un de ses sept sujets prioritaires de recherche thématique en investissant 1,3 milliard d'euros au cours de la période 2002-2006, tandis que les USA ont investi environ 1,49 milliard dans le budget de la National Nanotechnology Initiative (NNI), rien que pour l'année 2008! [3]

La Fig. 1 présente l'impact économique global anticipé des nanotechnologies en 2010. [3] On remarque que plusieurs secteurs sont concernés par les applications des nanotechnologies.

Nanocristaux semi-conducteurs : description des propriétés et applications

Les nanoparticules (NPs) sont définies comme des particules dont au moins une de leurs dimensions est inférieure à 100 nm. [4] Les NPs qui nous intéressent dans cette thèse sont des NPs à base de matériaux semi-conducteurs dont toutes les dimensions sont inférieures à 10 nm. On les appelle nanocristaux (NCs) semi-conducteurs

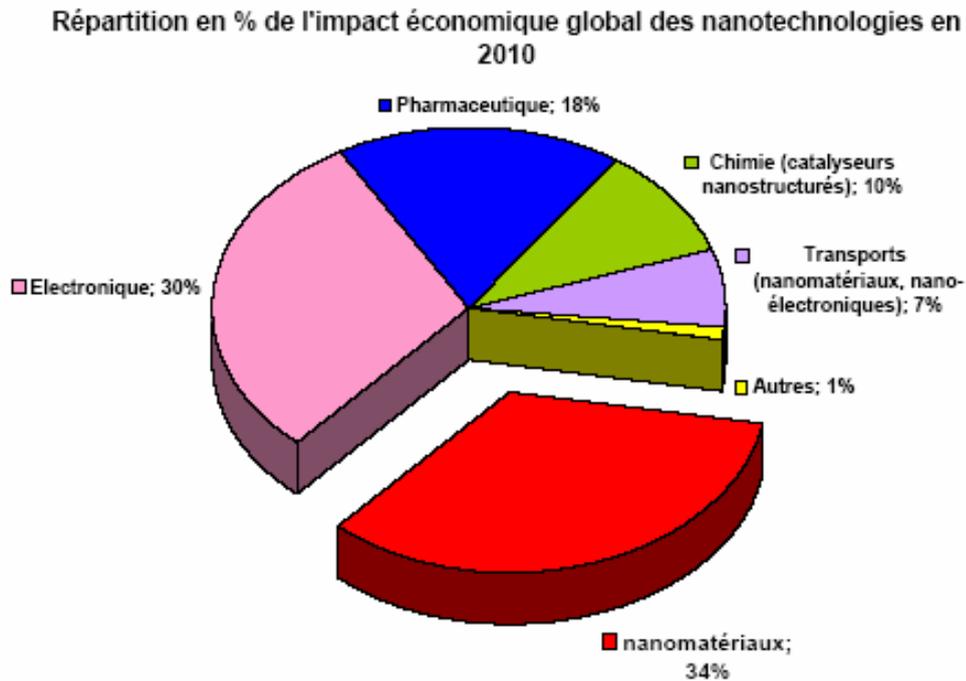


FIGURE 1 – Répartition en pourcentage de l'impact économique global anticipé des nanotechnologies en 2010 (Source : Rapport R-646 de l'IRSST [3]).

ou quantum dots (boîtes quantiques). Dans ce manuscrit nous utiliserons tout simplement le terme de nanocristaux (NCs) et la description de leurs propriétés physico-chimiques permettra d'illustrer leur intérêt.

Les effets de confinement quantique commencent à se manifester lorsque les dimensions d'un semi-conducteur sont réduites jusqu'à être comparables ou inférieures à l'extension spatiale des porteurs de charges (électrons, trous). Le confinement spatial des porteurs de charges conduit à la discrétisation des niveaux d'énergies accessibles à ces porteurs ainsi que l'élargissement de la bande interdite du matériau considéré. [5,6] Le confinement quantique des porteurs de charge dans une structure nanométrique offre la possibilité de moduler ses propriétés électriques, optiques et magnétiques. Les NCs possèdent alors des nouvelles propriétés différentes de celles des matériaux massifs correspondants.

L'importance des nanomatériaux peut être illustrée par le fait suivant : selon la loi de Moore, le nombre de transistors dans les circuits double chaque 2 ans. [7] A ce rythme, les transistors se rapprochent de plus en plus d'une taille critique (quelques dizaines de nm), où les effets quantiques non désirés entre les composants commencent à se manifester. La fabrication de tels circuits intégrés devient de plus en plus difficile, sans compter de nombreux problèmes à surmonter comme le surchauffage des composants, les courants de fuites, ... [8,9] Pour pallier ces problèmes, des nouveaux matériaux basés sur d'autres concepts de fabrication sont d'actualité et c'est dans ce cadre que les recherches actuelles sur des nanomatériaux pour l'électronique sont menées.

Quelques applications de certains types de nanocristaux sont déjà d'actualité

dans différents domaines comme par exemple en optique (émetteurs de lumières, lasers, etc.), en photo-voltaïque (cellules solaires), en opto-électronique (détecteurs, transistors, etc.), en bio-médecine (marqueurs biologiques, agents thérapeutiques, etc.)... [10–26]

Cadre et Motivations de cette thèse

Le défi avant les applications technologiques des NCs est de pouvoir les préparer de manière à contrôler leurs propriétés à l'échelle nanométrique. Pour cela, il faut trouver des méthodes permettant de fabriquer les NCs de haute qualité (structurale, morphologique, etc...) et de choisir les bonnes techniques permettant de comprendre de manière approfondie leurs propriétés physico-chimiques. Pour des applications, il faut aussi que ces NCs soient assemblés sur des supports solides (substrats).

En effet, l'assemblage et l'immobilisation de ces NCs sont des points critiques pour contrôler les propriétés du « solide artificiel » formé sur le substrat. [27] En effet, les propriétés collectives des NCs assemblés sont liées à leur organisation à l'échelle nanométrique. Pouvoir contrôler l'arrangement des nano-objets est donc d'une importance capitale pour créer des nouvelles possibilités d'applications et accroître les performances des dispositifs existants.

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) et à l'Institut de l'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de l'université de Lille 1. Elle s'inscrit dans le cadre d'un projet commun entre ces deux laboratoires qui est de fabriquer des détecteurs proche infrarouge à base de NCs. Dans cette optique, il était donc nécessaire de disposer des NCs qui absorbent dans l'infrarouge et pour lesquels les largeurs des pics d'absorption sont les plus faibles possibles afin d'être assez sélectif. Ce dernier point impose de préparer des NCs dont la distribution des tailles est très faible.

La couche active des détecteurs infrarouge actuels est fabriquée généralement par des méthodes épitaxiales (MBE) qui sont des techniques onéreuses. Ici, l'idée est de profiter des propriétés modulables des NCs et de fabriquer la couche active à partir des NCs en solution. Les techniques de préparation des NCs par voie chimique offrent une possibilité de synthétiser des NCs facilement isolables donc plus manipulables que les NCs préparés par les autres méthodes bottom-up (MBE par exemple) ou top-down (lithographie).

Le premier objectif de cette thèse était donc d'optimiser les conditions de synthèse des NCs de PbSe et de comprendre leurs propriétés optiques et électroniques.

Le PbSe a été choisi pour plusieurs raisons. D'abord, c'est un matériau très intéressant car il permet d'atteindre des régimes de confinement fort. En effet, à cause des larges rayons de Bohr des électrons et des trous (23 nm pour l'électron et 23 nm pour les trous), et une bande interdite pour le matériau massif de seulement 0,28 eV (à 300 K), il est possible d'accorder la largeur de la bande interdite du NC sur toute la gamme de fréquence proche infrarouge (de 1 μm à plus de 3 μm), comme nous le verrons dans le chapitre III. [28,29] Ainsi les NCs de PbSe sont des candidats idéals pour les études fondamentales des propriétés des NCs dans le régime de fort confinement, par exemple pour étudier le confinement des phonons.

Ensuite, plusieurs études ont montré que les NCs de PbSe possèdent des propriétés optiques très intéressantes comme un haut rendement quantique de photo-

luminescence (c'est un des rares matériaux « bon fluorophore » dans le proche infrarouge), et qu'ils présentent des applications potentielles dans de nombreux domaines comme en opto-électronique,... [30, 31]

Récemment, les NCs de PbSe ont attiré une grande attention à cause de leur propriété à générer des multi-excitons (MEG : Multiple Exciton Generation). [32, 33] Cette propriété en fait des matériaux prometteurs pour le photo-voltaïque. Le MEG implique l'absorption d'un photon d'énergie plusieurs fois plus grande que l'énergie de la bande interdite résultant en la création de plusieurs paires électron-trou. Néanmoins l'origine du MEG dans les NCs de PbSe est toujours débattue dans la littérature. [34]

Dans le cas d'un NC, le rapport surface/volume augmente considérablement, ce qui confère à la surface du NC une réactivité très importante. [35] Cependant, cette réactivité n'est pas souhaitable si l'on désire que les propriétés optiques des NCs ne soient pas altérées.

Généralement, la surface des NCs synthétisés par voie chimique est constituée de ligands qui les protègent de l'agrégation et passivent accessoirement les défauts de surface (chapitre III). Pour autant, les défauts de surface subsistent, et souvent les propriétés de photoluminescence s'en trouvent altérées. Pour remédier à ce problème, on fabrique des hétéro-nanostructures en recouvrant le NC d'intérêt par un matériau de bande interdite plus grande afin d'éliminer complètement les défauts de surface. Il est important de connaître la discontinuité des bandes à l'interface entre les deux matériaux car elle gouverne les propriétés opto-électroniques de l'hétéro-nanostructure.

Dans ce contexte, le deuxième objectif de cette thèse était d'étudier les NCs coeur/coquille de PbSe/CdSe, le but étant de déterminer les discontinuités des bandes à l'interface PbSe-CdSe.

Structuration du manuscrit

Ce manuscrit est divisé en 5 chapitres.

Le chapitre I est consacré à la description des notions de base sur les NCs semi-conducteurs, notamment sur les effets de confinement quantique sur les propriétés optiques des NCs. Nous verrons que la théorie prédit la discrétisation des niveaux d'énergie ainsi que la dépendance en taille de la largeur de la bande interdite pour les NCs. Après avoir décrit les phonons dans les cristaux massifs, nous montrerons que le confinement spatial des phonons optiques dans les NCs conduit à une incertitude sur leurs quantités de mouvement. Cette incertitude induit un déplacement de la position ainsi qu'un élargissement asymétrique des bandes LO dans un spectre Raman des NCs qui seront caractérisés dans le chapitre IV.

L'objet du chapitre II sera la présentation des techniques de préparations des NCs et des techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés physico-chimiques des NCs de PbSe. Celles-ci comprennent des techniques d'observation, telles que les microscopies électroniques et des techniques de caractérisation structurale (XRD), optique (RAMAN, absorption proche infrarouge) et électronique (UPS/XPS).

Le chapitre III sera consacré à la caractérisation des propriétés des NCs de PbSe. Nous commencerons ce chapitre par exposer les résultats obtenus durant cette thèse

sur la synthèse chimique par voie colloïdale des NCs de PbSe. Ensuite, grâce aux techniques de caractérisation décrites dans le chapitre II, nous démontrerons que les NCs obtenus par voie colloïdale possèdent une très grande qualité structurale et une très faible distribution des tailles. Dans la dernière partie de ce chapitre, les effets de confinement quantique et de l'oxydation sur les propriétés optiques des NCs de PbSe seront mis en évidence grâce à la spectroscopie d'absorption NIR.

Le chapitre IV est dédié à l'étude par spectroscopie Raman des phonons optiques longitudinaux dans les NCs de PbSe. Nous montrerons que même si la diffusion Raman au premier ordre est interdite dans le PbSe, sous certaines conditions de résonance il est possible de mesurer le spectre Raman de ce matériau grâce à l'effet de Fröhlich (effet qui est décrit dans le chapitre I). L'effet des inhomogénéités des défauts et des impurétés sur le spectre Raman des NCs de PbSe est discuté. Enfin les effets de la puissance laser, de la température ainsi que de la taille sur la position de la bande 1-LO sont étudiés.

Les travaux décrits dans le dernier chapitre (V) portent sur l'étude par spectroscopie de photoémission (PES) des NCs de PbSe et des NCs coeur/coquille de PbSe/CdSe. Avant d'exposer les résultats obtenus par XPS, la méthode de synthèse des NCs coeur/coquille de PbSe/CdSe et les techniques de dépôt utilisées durant ce travail pour fabriquer les films minces à base des NCs seront discutées. Nous verrons que le chauffage et une longue irradiation par le rayonnement synchrotron de l'échantillon ont des effets irréversibles sur la nature des NCs PbSe/CdSe. Enfin, les résultats obtenus sur la détermination de la discontinuité de la bande de valence et de conduction à l'interface de PbSe et CdSe grâce à une méthode indirecte appelée « méthode des niveaux de coeur », seront présentés.

Chapitre I

Notions de base sur les nanocristaux semi-conducteurs

I.1 Introduction

De nos jours, les matériaux semi-conducteurs tiennent une place prépondérante dans l'électronique et par conséquent dans notre vie quotidienne. Néanmoins, une compréhension fondamentale approfondie de leurs propriétés physico-chimiques a été nécessaire préalablement aux applications industrielles de ce type de matériau. Durant les 20 dernières années, les progrès technologiques ont permis la réduction progressive de la dimension des structures semi-conductrices à l'échelle nanométrique comme nous le verrons dans le chapitre III.

On appelle boîtes quantiques ou quantum dots en anglais, les nanomatériaux dont la taille est typiquement comprise entre 1 et 20 nm dans les 3 dimensions de l'espace. Chaque boîte quantique est alors constituée d'un nombre restreint d'atomes allant d'une centaine à plusieurs milliers. A cette échelle, la prise en compte des effets quantiques devient indispensable. Le confinement quantique des excitations élémentaires dans ces matériaux conduit à l'apparition de nouvelles propriétés comprises entre celles d'un matériau massif et celles d'une molécule. Dans ce chapitre nous nous efforcerons de présenter les conséquences des effets quantiques sur les propriétés optiques des NCs semi-conducteurs. La compréhension fondamentale de ces propriétés est une étape obligatoire avant d'envisager toute application industrielle des NCs.

I.2 Dépendance en taille des propriétés optiques des NCs semi-conducteurs

Bien que la recherche sur les nanostructures soit relativement récente, l'effet de la taille sur leurs propriétés a été observé depuis longtemps. Un exemple très surprenant est celui de la coupe de Lycurgus (4 siècles av. J.-C) conservée au British Museum. [36] La particularité de cette coupe est que lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur elle apparaît rouge (lumière transmise) et lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur (lumière réfléchie), elle apparaît verte. Les Romains savaient donc que l'introduction d'or

ou d'argent dans la fabrication des verres conféraient à ces derniers des propriétés optiques particulières sans comprendre pourquoi.

En 1856, Faraday montra que ce phénomène était dû aux plasmons de surface, en étudiant les colloïdes d'or. [37] De récentes études ont montré que la taille des nanoparticules d'argent contenus dans cette coupe était inférieure à 100 nm. [36] En 1926, le changement de couleur des verres contenant du CdS, était attribué à l'augmentation de la taille des particules colloïdales de CdS lors du chauffage. [38] L'influence de la taille sur le spectre d'absorption des colloïdes d'AgI a été démontrée par Berry en 1967. [39]

Dans leurs travaux théoriques Efros et al. et Rosetti et al. ont expliqué en terme de confinement quantique, la dépendance en taille des propriétés optiques des nanostructures. [40, 41]

I.2.1 Excitons dans un semi-conducteur

Dans une présentation simple, lorsqu'un semi-conducteur est excité par un photon d'énergie $h\omega$ correspondant à l'énergie de la bande interdite, un électron est déplacé de la bande de valence vers la bande de conduction. Cette opération conduit à la formation d'un trou chargé positivement dans la bande de valence. L'électron chargé négativement interagira alors avec le trou chargé positivement via le potentiel de Coulomb pour former une quasi-particule appelée « exciton ».

Le modèle de l'atome d'hydrogène est bien adapté pour étudier l'énergie de liaison de la quasi-particule. L'électron et le trou en interaction coulombienne dans un matériau semi-conducteur peuvent être décrits par l'hamiltonien suivant (en unités CGS) :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_h|} \quad (\text{I.1})$$

avec m_e^* et m_h^* la masse effective de l'électron et du trou respectivement, ϵ est la constante diélectrique du matériau.

De la même façon que l'atome d'hydrogène, l'exciton est caractérisé par son rayon de Bohr :

$$a_B = \frac{\epsilon\hbar^2}{\mu e^2} \quad (\text{I.2})$$

où μ est la masse réduite de l'exciton, définie par :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (\text{I.3})$$

En outre, l'exciton dans un semi-conducteur peut-être caractérisé par son énergie de Rydberg Ry^* exprimée en eV et définie par :

$$Ry^* = \frac{e^2}{2\epsilon a_B} = \frac{\mu e^4}{2\epsilon^2 \hbar^2} = \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} * 13,6 \quad (\text{I.4})$$

où m_0 est la masse de l'électron libre et la valeur de 13,6 eV est l'énergie de Rydberg de l'atome d'hydrogène. Cet exciton présente un centre de masse de translation

I.2 Dépendance en taille des propriétés optiques des NCs semi-conducteurs

comme une particule ayant une masse $M = m_e^* + m_h^*$, ainsi on peut exprimer sa relation de dispersion par :

$$E_n(k) = E_g - \frac{Ry^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (\text{I.5})$$

où E_g correspond à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur et k est le vecteur d'onde de l'exciton défini par $k = k_e + k_h$, k_e étant le vecteur d'onde de l'électron et k_h , le vecteur d'onde du trou. Comme l'exciton est créé après absorption d'un photon de quantité de mouvement négligeable, la conservation de l'énergie et la quantité de mouvement lors d'une transition excitonique permettent d'écrire l'énergie d'un exciton par :

$$E_n = E_g - \frac{Ry^*}{n^2} \quad (\text{I.6})$$

L'équation I.6 montre que pour créer un exciton, il faut une énergie égale à l'énergie de la bande interdite du matériau diminuée d'une valeur $\frac{Ry^*}{n^2}$ correspondant à l'énergie de liaison de l'exciton. La Fig. I.1 montre la position des niveaux excitoniques sur la courbe de dispersion d'un semi-conducteur. La structure électronique d'un semi-conducteur est caractérisée par une délocalisation des fonctions d'ondes électroniques sur tout le volume du matériau, et un spectre quasi continu d'énergie dans la bande de valence et la bande de conduction ; les états excitoniques discrets se trouvant en dessous de la bande de conduction (Fig. I.1).

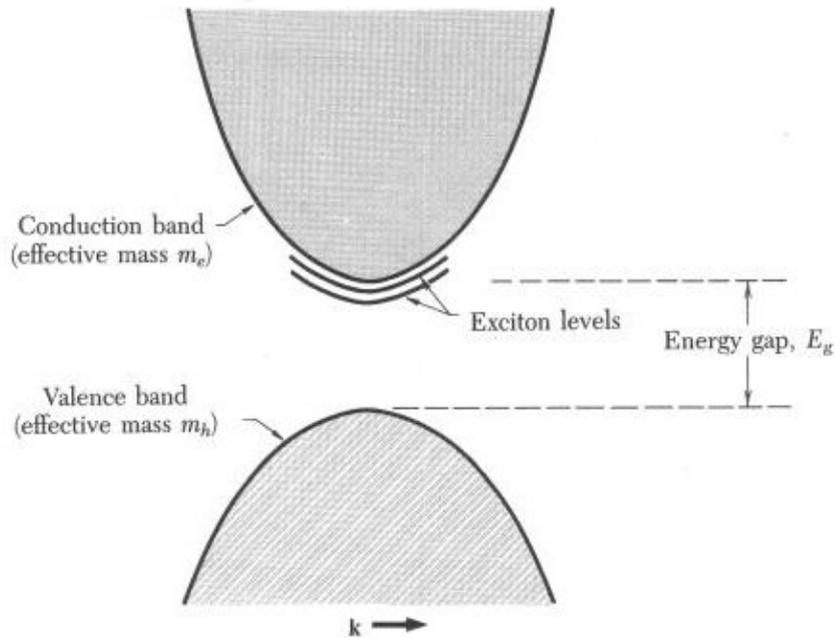


FIGURE I.1 – Structure de bandes d'un semi-conducteur à transition directe avec les niveaux excitoniques.

I.2.2 Confinement quantique dans les nanostructures

Dans une structure semi-conductrice de taille nanométrique, le mouvement des porteurs de charge, électrons et trous, est confiné dans au moins une des trois directions de l'espace, c'est-à-dire que les charges ne peuvent pas se déplacer librement dans ces directions. En conséquence de ce confinement quantique, qui peut se décrire sommairement comme un problème de particule dans un puits de potentiel, la densité d'états accessibles constitue un spectre discret de niveaux déterminés par la taille de la nanostructure. Une autre conséquence de ce confinement quantique est l'augmentation de la bande interdite. Dans une approche simpliste cela peut se comprendre qualitativement par :

a) Une réduction du nombre d'atomes conduisant à la discrétisation des niveaux électroniques,

b) Une incertitude sur la quantité de mouvement des porteurs de charges résultant de la localisation de leurs fonctions d'onde.

Lorsque la taille est réduite dans une seule direction de l'espace, on a une structure à 2 dimensions (2D) et on parle de « puits quantique (quantum well en anglais) », lorsque la taille est réduite dans deux directions de l'espace, on a une structure à 1 dimension (1D) et on parle de « fil quantique (quantum wire en anglais) » et enfin lorsque la réduction se fait dans les 3 directions de l'espace on forme une structure à 0 dimension (0D) qu'on appelle « boîte quantique (quantum dot en anglais) ». La Fig. I.2 illustre la densité d'états électroniques dans chaque type de nanostructures évoqués.

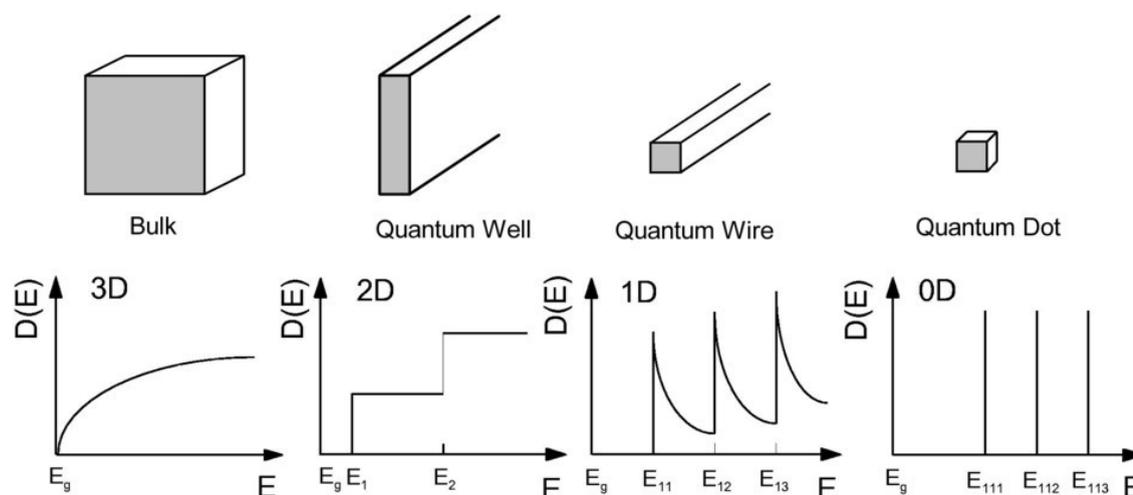


FIGURE I.2 – Densités d'états électroniques dans différents types de nanostructures. [42]

Nous allons nous intéresser plus en détail au cas d'un NC semi-conducteur (nanostructure 0D).

I.2.2.1 Confinement quantique dans les NCs semi-conducteurs

On va se placer dans le cas d'un fort confinement quantique (ce qui est notre cas ici pour les NCs de PbSe) c'est à dire lorsque le diamètre du NC D est très faible devant le rayon de Bohr de l'exciton du matériau massif : $D \ll a_B$.

I.2 Dépendance en taille des propriétés optiques des NCs semi-conducteurs

Le système est décrit par l'hamiltonien suivant :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{\epsilon|r_e - r_h|} + V(r) \quad (\text{I.7})$$

où le terme $V(r)$ représente le potentiel de confinement que subissent l'électron et le trou dans la nanostructure. Les fonctions d'onde des porteurs de charges dans un semi-conducteur sont des fonctions de Bloch $\psi_k(r)$ respectant la périodicité du réseau et s'écrivent comme :

$$\psi_k(r) = e^{(ikr)} \cdot u_k(r) \quad \text{avec} \quad u_k(r) = u_k(r + R) \quad (\text{I.8})$$

où $u_k(r)$ est une fonction possédant la périodicité de translation du réseau et R , un vecteur du réseau de Bravais défini par :

$$R = \sum_{j=1}^3 n_j a_j \quad (\text{I.9})$$

où les a_j sont les 3 vecteurs de maille linéairement indépendants et $n_j \in \mathbb{Z}$. Les fonctions d'onde $\psi_k(r)$ sont donc des ondes planes modulées par une fonction périodique. Dans le cas d'un NC, il faut prendre en compte le confinement. Les fonctions d'onde $\phi_{k,nano}(r)$ des porteurs de charges dans un NC semi-conducteur sont alors un produit d'une fonction de Bloch $U_{k,nano}(r)$ et d'une fonction enveloppe $\Theta(r)$ solution de l'équation de Schrödinger I.7, ce qui donne :

$$\phi_{k,nano}(r) = U_{k,nano}(r) \cdot \Theta(r) \quad (\text{I.10})$$

Les fonctions de Bloch $U_{k,nano}(r)$ des porteurs de charges dans le cas d'un NC sont nécessairement des ondes stationnaires car les porteurs de charges sont confinés. On peut les définir comme :

$$U_{k,nano}(r) = U_k(r) + U_{-k}(r) = [e^{(ikr)} + e^{(-ikr)}] u_k(r) \quad (\text{I.11})$$

où $u_k(r)$ est définie précédemment.

L'utilisation des coordonnées sphériques est plus appropriée, de plus les fonctions d'ondes sont fonction de r , θ et ϕ . Pour déterminer l'énergie de confinement d'un électron dans un NC, on peut écrire l'équation de Schrödinger dont les fonctions enveloppes $\Theta(r, \theta, \phi)$ sont solutions en coordonnées sphériques comme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{r^2} \right) + U(r) \right] \Theta(r, \theta, \phi) = E \Theta(r, \theta, \phi) \quad (\text{I.12})$$

où L est l'opérateur moment cinétique orbital et $\Theta(r, \theta, \phi)$ est la fonction enveloppe de la fonction d'onde de l'électron et peut s'écrire comme :

$$\Theta(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (\text{I.13})$$

où $R(r)$ est la fonction de Bessel radiale et les $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont des harmoniques sphériques. [43, 44]

Comme $U(r)$ est un puits de potentiel sphérique de diamètre D (diamètre du NC), le problème ici est analogue à un problème d'une particule dans un puits de potentiel infini. Ainsi, la fonction d'onde de l'électron doit s'annuler en dehors du NC. A partir de cette condition aux limites, l'énergie de confinement de l'électron est donnée par :

$$E_e^{conf}(D) = \frac{2\hbar^2}{m_e^*} \left(\frac{X_{nl}}{D} \right)^2 \quad (\text{I.14})$$

où les X_{nl} sont des racines des fonctions de Bessel sphériques avec n le nombre de la racine et l l'ordre de la fonction. Ces racines sont tabulées, et les premières racines sont présentées dans le tableau I.1. [43,44] n est le nombre quantique principal (avec $n = 1,2,3,\dots$) et l est le nombre quantique azimutal (avec $l = 0,1,2,3,\dots$)

La fonction d'onde de l'électron (ou du trou) confiné s'écrit alors comme un produit d'une fonction de Bloch U_k et d'une fonction enveloppe $\Theta_{n,l}$.

l	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
0	π	2π	3π
1	4,493	7,725	10,904
2	5,764	9,095	12,323
3	6,988	10,417	
4	8,183	11,705	
5	9,356		
6	10,513		
7	11,657		

TABLE I.1 – Premières racines des fonctions de Bessel X_{nl} . [43,44]

Les niveaux d'énergie peuvent être labellisés par leurs nombres quantiques correspondants n et l ($l=0$ noté S, $l=1$ noté P, $l=2$ noté D, etc). Par exemple le niveau le plus bas est pour $n=1$ et $l=0$ et est noté $1S_{e,h}$, où l'indice e est pour l'électron et l'indice h pour le trou. Ce niveau d'énergie a la même symétrie que l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène. A cause de cette similarité entre les plus bas niveaux d'énergies dans les NCs et les orbitales atomiques, les NCs sont souvent appelés « atomes artificiels ». La bande interdite (gap) du NC est donnée par la relation I.15. Elle dépend de la taille du NC et elle est définie comme une somme de la bande interdite du matériau massif correspondant et de l'énergie de confinement de l'électron et du trou.

$$E_{gap}^{nano}(D) = E_{gap}^{massif} + E_{nl}^{conf,e}(D) + E_{nl}^{conf,h}(D) = E_{gap}^{massif} + \frac{2\hbar^2 X_{nl}^2}{D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{I.15})$$

Les résultats présentés ici sont obtenus en utilisant le modèle du puits infini. Ce modèle permet de comprendre qualitativement le comportement des porteurs de

I.2 Dépendance en taille des propriétés optiques des NCs semi-conducteurs

charges dans un NC. Pour être plus quantitatif, il faut prendre en compte l'interaction coulombienne entre les porteurs de charges plus la polarisation résultant de la différence entre la constante diélectrique intérieur (dans le NC) et la constante diélectrique à sa surface. En prenant en compte toutes ces interactions, Brus a montré que l'énergie du premier niveau excité peut s'écrire comme [45] :

$$E_{gap}(R) = E_{gap}^{massif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} + \text{termes négligeables} \quad (\text{I.16})$$

où R est le rayon du NC.

Dans le second membre de l'équation I.16, le premier terme correspond à l'énergie de la bande interdite du matériau massif, le second terme à l'énergie du confinement quantique des porteurs de charge, le troisième terme à l'énergie entre l'électron et le trou et le dernier terme négligeable devant les autres est dû à tous les effets de polarisation (notamment à la surface du NC). [45, 46] On remarque que pour des petits NCs, le troisième terme du second membre de la relation I.16 correspondant à l'interaction coulombienne devient très faible devant le deuxième terme associé à l'énergie de confinement, alors que pour de plus grands NCs ce terme domine. Il en résulte que lorsque la taille des NCs est petit, il ne convient pas de parler de formation d'exciton mais plutôt de formation de paire électron-trou.

Si on suppose que l'énergie de confinement ne change pas, on peut généraliser la relation I.15 pour tout type de transition optique d'un niveau de la bande de valence (trou) vers la bande de conduction par :

$$E_{nl}^{opt}(R) = E_{gap}^{massif} + \frac{\hbar^2}{2R^2} \left(\frac{X_{nl,e}^2}{m_e^*} + \frac{X_{nl,h}^2}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (\text{I.17})$$

où les $X_{nl,e(h)}$ sont les racines des fonctions de Bessel sphériques.

Les NCs de CdSe absorbent dans le visible et sont le plus bel exemple pour montrer l'effet de confinement quantique sur les propriétés d'absorption des NCs. La Fig. I.3 montre la dépendance en taille de leur photoluminescence lorsque plusieurs échantillons de NCs de CdSe sont éclairés par une lampe UV.

On voit très bien le changement de couleur, du rouge foncé vers le bleu clair, des solutions contenant des NCs de CdSe, au fur à mesure que la taille des NCs est réduite, comme conséquence de l'élargissement de la bande interdite.

I.2.2.2 Règles de sélection pour les transitions optiques dans les NCs

Lors d'une transition optique, les règles de conservation s'appliquent : conservation de l'énergie, de la quantité de mouvement, du moment angulaire ainsi que la conservation de la charge. La conservation d'énergie impose que l'énergie du photon soit égale à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie initial et le niveau d'énergie final lors d'une transition optique. La charge est conservée également lors des transitions interbandes (création d'une paire électron-trou) ou intrabandes (transition d'un électron ou du trou dans la même bande). Comme la quantité de mouvement du photon est négligeable, la conservation de la quantité de mouvement

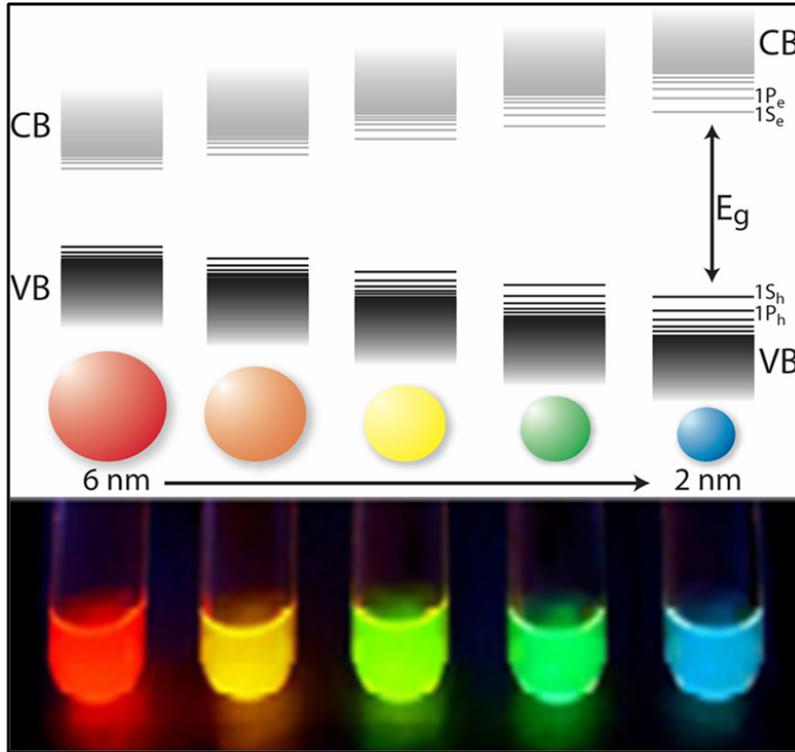


FIGURE I.3 – Dépendance en taille de la photoluminescence des NCs de CdSe.

impose des transitions verticales, c'est à dire $\Delta k = 0$. Les photons étant des particules ayant un spin = 1, la conservation du moment angulaire impose des transitions avec $\Delta l \pm 1$. Dans le cas des transitions dipolaires électriques, la règle de la parité s'applique : c'est à dire que l'état initial et l'état final ne doivent pas avoir la même parité. Considérons le cas des transitions optiques dans les NCs : nous avons vu que la fonctions d'onde d'un électron (et d'un trou) confiné est un produit d'une fonction de Bloch U_k (onde stationnaire) et d'une fonction enveloppe Θ_n . La valeur moyenne quantique de la quantité de mouvement est nulle à cause du caractère stationnaire de la fonction de Bloch. Il en résulte que la conservation de la quantité de mouvement est toujours respectée pour toute transition. Dans cette section, nous adoptons la notation de Dirac comme dans la référence [47].

La probabilité P_{if} d'une transition optique d'un état initial i vers un état final f est proportionnelle au carré des éléments de la matrice obtenue en projetant l'opérateur impulsion \mathbf{p} entre l'état initial et l'état final [43,48] :

$$P_{if} \propto |\langle \phi_f | \mathbf{p} | \phi_i \rangle|^2 \quad (\text{I.18})$$

où l'opérateur différentiel de \mathbf{p} est égal à $-i\hbar\nabla$.

En substituant les fonctions d'ondes ϕ par un produit d'une fonction de Bloch U et d'une fonction enveloppe Θ , l'équation I.18 peut alors être réécrite comme :

$$\langle \phi_f | \mathbf{p} | \phi_i \rangle = \langle \Theta_{n,f} U_{k,f} | (\mathbf{p} | U_{k,i}) \Theta_{n,i} \rangle + \langle \Theta_{n,f} U_{k,f} | (\mathbf{p} | \Theta_{n,i}) U_{k,i} \rangle \quad (\text{I.19})$$

où on a utilisé la règle de dérivation d'un produit.

I.2 Dépendance en taille des propriétés optiques des NCs semi-conducteurs

La fonction enveloppe variant spatialement plus lentement comparée à la fonction de Bloch, l'intégration de ces deux fonctions peut être séparée et on obtient :

$$\langle \phi_f | \mathbf{p} | \phi_i \rangle = \langle \Theta_{n,f} | \Theta_{n,i} \rangle \langle U_{k,f} | \mathbf{p} | U_{k,i} \rangle + \langle U_{k,f} | U_{k,i} \rangle \langle \Theta_{n,f} | \mathbf{p} | \Theta_{n,i} \rangle \quad (\text{I.20})$$

Le second terme du second membre de cette équation donne les règles de sélection pour les transitions intrabandes, car par définition, les fonctions Bloch sont identiques dans la même bande (avec différentes fonctions enveloppe). Autrement dit, $U_{k,f} = U_{k,i}$ et $\Theta_{n,f} \neq \Theta_{n,i}$. Cela implique que $\langle U_{k,f} | \mathbf{p} | U_{k,i} \rangle = 0$ et $\langle U_{k,f} | U_{k,i} \rangle = 1$. Ainsi pour une transition intrabande, l'équation I.20 se réduit à :

$$\langle \phi_f | \mathbf{p} | \phi_i \rangle_{\text{intrabande}} = \langle \Theta_{n,f} | \mathbf{p} | \Theta_{n,i} \rangle \quad (\text{I.21})$$

Pour les transitions intrabandes, les règles de sélection sont déterminées par la fonction enveloppe des fonctions d'onde de l'électron et du trou. La règle de parité ainsi que la conservation de moment angulaire ($\Delta l \pm 1$) doivent être respectées. [49]

Le premier terme du second membre de l'équation I.20 permet de définir les règles de sélection pour les transitions interbandes. Comme ces transitions se font entre les états possédant des fonctions de Bloch différentes, il y a lieu de considérer deux situations : la première correspond aux transitions interbandes entre états possédant la même fonction enveloppe et la deuxième aux transitions interbandes entre états ayant des fonctions enveloppes différentes. Dans la première situation, $\Theta_{n,f} = \Theta_{n,i}$ ainsi $\langle \Theta_{n,f} | \Theta_{n,i} \rangle = 1$ et $\langle \Theta_{n,f} | \mathbf{p} | \Theta_{n,i} \rangle = 0$. Les règles de sélection sont alors définies par :

$$\langle \phi_f | \mathbf{p} | \phi_i \rangle_{\text{interbande}} = \langle U_{k,f} | \mathbf{p} | U_{k,i} \rangle \quad \Theta_{n,f} = \Theta_{n,i} \quad (\text{I.22})$$

Ce type de transitions interbandes est autorisé à condition que la transition entre les différentes fonctions de Bloch correspondant aux états de la transition soit permise.

Dans la seconde situation, si la parité des fonctions de Bloch ne change pas durant la transition, $\langle U_{k,f} | \mathbf{p} | U_{k,i} \rangle = 0$ et le premier terme de l'équation I.20 s'annule. Ainsi, les règles de sélection sont définies par :

$$\langle \phi_f | \mathbf{p} | \phi_i \rangle_{\text{interbande}} = \langle U_{k,f} | U_{k,i} \rangle \langle \Theta_{n,f} | \mathbf{p} | \Theta_{n,i} \rangle \quad \langle U_{k,f} | \mathbf{p} | U_{k,i} \rangle = 0 \quad (\text{I.23})$$

Et si la parité des fonctions de Bloch change, les règles de sélection seront définies par l'équation :

$$\langle \phi_f | \mathbf{p} | \phi_i \rangle_{\text{interbande}} = \langle \Theta_{n,f} | \Theta_{n,i} \rangle \langle U_{k,f} | \mathbf{p} | U_{k,i} \rangle \quad \langle U_{k,f} | U_{k,i} \rangle = 0 \quad (\text{I.24})$$

Le cas de figure représenté par l'équation I.24, est typiquement celui qui concerne les transitions entre la bande de valence et la bande de conduction. Les règles de sélection sont déterminées par $\langle \Theta_{n,f} | \Theta_{n,i} \rangle$ ce qui implique que la parité et le moment orbital de la fonction enveloppe de l'état initial et de l'état final doivent être les mêmes. Ainsi, les transitions de type $n'S_h nS_e$ sont autorisées tandis que les transitions du type $n'S_h nP_e$ sont interdites (les n, n' sont les nombres quantiques principaux des niveaux impliqués dans la transition). Lorsque le confinement quantique

est assez fort, le spectre d'absorption des NCs présente plusieurs pics d'absorption qui peuvent être ainsi attribués à différentes transitions qui sont autorisées par les règles de sélection.

I.3 Phonons optiques

I.3.1 Modes de vibration dans les cristaux massifs

Dans un cristal, les atomes oscillent continuellement autour de leurs positions d'équilibre. Si le cristal possède N mailles élémentaires avec n atomes dans chacune de ces mailles, alors il existe $(3nN - 6)$ oscillations élémentaires. Le nombre de ces oscillations correspond aux degrés de libertés des $3nN$ atomes moins 3 degrés de translation et 3 degrés de rotation. Ces oscillations élémentaires sont indépendantes les unes des autres et co-existent. Comme N est grand (devant 6) dans les cristaux massifs, on peut considérer que le nombre total de ces oscillations est $3N$. Dans le cas d'un NC, cela reste vrai car sa taille est toujours grande devant la distance entre les atomes. Ces oscillations sont en fait des modes normaux de vibration du réseau cristallin.

I.3.1.1 Modèle de la chaîne linéaire

Ce modèle consiste à considérer une chaîne linéaire d'atomes où chaque atome n'interagit qu'avec ses plus proches voisins. Nous allons traiter le cas d'un cristal ayant une maille élémentaire contenant 2 atomes, et une chaîne linéaire à une dimension. On note M_1 et M_2 , les masses des deux différents types d'atomes (notés 1 et 2) de la maille élémentaire où on suppose $M_2 < M_1$, et u_n et v_n sont les déplacements autour de la position d'équilibre respectivement pour le $n^{\text{ième}}$ atome de type 1 et pour le $n^{\text{ième}}$ atome de type 2 (Fig. I.4).

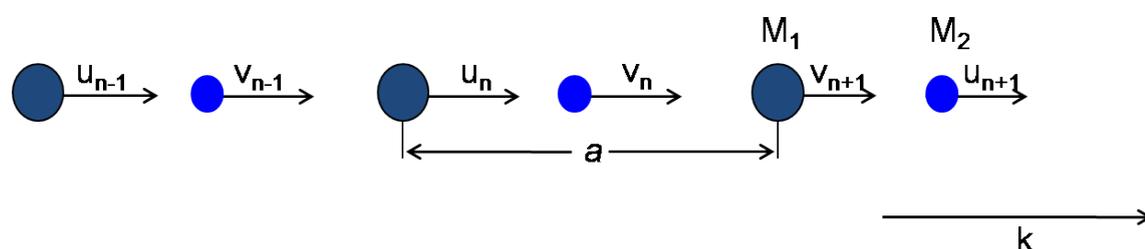


FIGURE I.4 – Représentation d'une chaîne linéaire de 2 atomes par maille élémentaire.

On suppose que les deux types d'atomes sont couplés uniformément entre eux selon la loi de Hooke grâce à une constante de force qu'on note C . Cela correspond au cas où sur la chaîne linéaire, la distance entre chaque type d'atomes constituant la maille est égale, elle est notée a sur la Fig. I.4 (ceci est le cas pour PbSe).

Les équations de deux types d'atomes s'écrivent :

$$\begin{aligned} M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} &= C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \\ M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} &= C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

I.3 Phonons optiques

Dans l'approximation harmonique, u_n et v_n sont des solutions oscillantes de l'équation I.25 et s'écrivent comme :

$$\begin{aligned} u_n &= u e^{i(kna - \omega_k t)} \\ v_n &= v e^{i(kna - \omega_k t)} \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

Remplacer les u_n et v_n par leurs expressions dans l'équation I.25 conduit à :

$$\begin{aligned} -\omega_k^2 M_1 u &= Cv(1 + e^{-ika}) - 2Cu \\ -\omega_k^2 M_2 v &= Cu(e^{ika} + 1) - 2Cv \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

Les solutions pour les équations I.27 sont non triviales seulement si le déterminant correspondant est nul. Cette condition s'écrit :

$$\begin{vmatrix} 2C - M_1 \omega_k^2 & -C(1 + e^{-ika}) \\ -C(1 + e^{ika}) & 2C - M_2 \omega_k^2 \end{vmatrix} = 0$$

Pour que ce déterminant soit nul, il faut que :

$$M_1 M_2 \omega_k^4 - 2C(M_1 + M_2) \omega_k^2 + 2C^2(1 - \cos ka) = 0 \quad (\text{I.28})$$

Les deux solutions de l'équation I.28 sont données par :

$$\omega_{k\pm}^2 = C \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{2}{M_1 M_2} (1 - \cos ka)} \right) \quad (\text{I.29})$$

Cette relation est paire, de période $\frac{2\pi}{a}$ et on peut démontrer aisément que l'argument de la racine carrée dans l'équation I.29 est bien positif. On peut résoudre cette équation mais étant donné son caractère périodique, il est plus intéressant de se limiter à son étude sur sa période $\frac{2\pi}{a}$ (zone de Brillouin) et aux cas limites : $ka \ll 1$ pour k petit c'est à dire pour les plus grandes longueurs d'onde (ou près de l'origine) et pour $k = \pm \frac{\pi}{a}$ ce qui correspond à l'extrémité de la zone de Brillouin. Pour $ka \ll 1$, on a deux solutions suivantes :

$$\begin{aligned} \omega_{+,1}^2 &\approx 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) = \text{constante} \\ \omega_{-,1}^2(k) &\approx \frac{C}{2} k^2 a^2 \frac{1}{M_1 + M_2} \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

Pour $k = \pm \frac{\pi}{a}$, on a deux solutions suivantes :

$$\begin{aligned} \omega_{+,2}^2 &= \frac{2C}{M_2} \\ \omega_{-,2}^2 &= \frac{2C}{M_1} \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

Les équations I.30 et I.31 nous indiquent que dans chaque situation on peut distinguer deux branches distinctes avec une bande interdite entre les deux. La branche supérieure correspond aux solutions indicées par le signe + et la branche inférieure aux solutions indicées par le signe -. Pour le cas où $k = 0$, les solutions présentées dans l'équation I.30 deviennent $\omega_{+,1}^2 = 2C(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})$ et $\omega_{-,1}^2 = 0$.

En insérant ces solutions dans la matrice I.27, on a directement accès aux relations qui relient u et v :

$$\begin{aligned} M_1 u_{k=0} &= -M_2 v_{k=0} & \text{pour } \omega_{+,1}^2 &= 2C(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}) & \text{et} & & (I.32) \\ u_{k=0} &= v_{k=0} & \text{pour } \omega_{-,1}^2 &= 0 \end{aligned}$$

A partir des équations I.32, on peut faire distinguer deux cas : dans le premier cas, les deux atomes de la maille élémentaire ne vibrent pas en phase (signe +) tandis que dans le second, les atomes vibrent en phase (signe -). On appellera la branche associée au premier cas, la branche des modes optiques et la branche associée au second cas, la branche des modes acoustiques (Fig. I.5). On explique ces appellations par le fait que dans le premier cas, les atomes ne vibrent pas en phase, il y a apparition d'un dipôle électrique et par conséquent d'une polarisation. Ces modes peuvent donc être excités par un champ électrique d'où l'appellation de modes optiques. Dans l'autre cas les atomes vibrent en phases et les modes associés ont une énergie plus faible que les modes optiques, et qui tend vers 0 pour k tendant vers 0. Ces modes sont similaires aux ondes acoustiques d'où leur appellation.

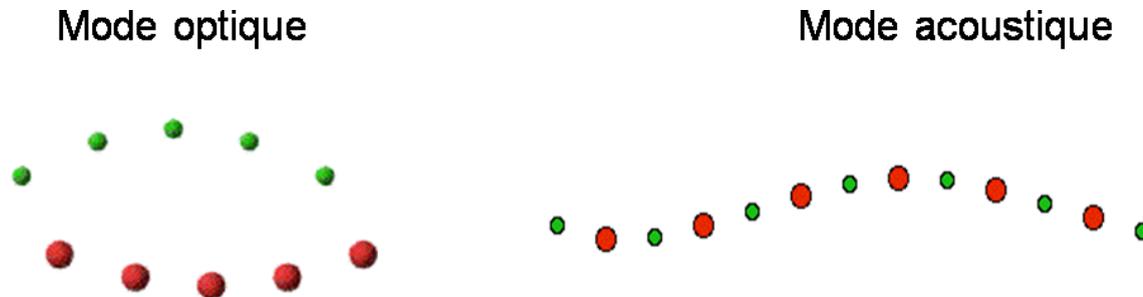


FIGURE I.5 – Différents modes de vibrations des atomes dans un cristal possédant deux atomes par maille élémentaire.

La courbe de dispersion des branches optiques et acoustiques des modes de vibrations pour un cristal possédant une maille élémentaire constituée de deux atomes est représentée sur la Fig. I.6 (dans la première zone de Brillouin).

Il faut noter que dans ce modèle nous n'avons considéré que des modes longitudinaux c'est à dire des vibrations parallèles au vecteur d'onde (Fig. I.4). Il existe d'autres modes dits transversaux dans les deux autres axes de l'espace et leur description dans le cadre du modèle de la chaîne linéaire conduit au même résultat que celui qui a été obtenu pour les modes optiques longitudinaux. Autrement dit, à $k = 0$, les modes optiques longitudinaux et les modes optiques transversaux sont dégénérés et leur fréquence est donnée par $\omega_{opt}^2 = 2C(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})$. Dans la région $k \neq 0$, cette dégénérescence est levée grâce à l'anisotropie élastique. En général, comme chaque atome donne un mode, si on considère le cas à 3 dimensions, et une maille élémentaire constituée de n atomes, le nombre de modes de vibration est

I.3 Phonons optiques

égal à $3nN$. Ces modes peuvent être classés en $3n$ branches contenant N modes (oscillations) chacune : 3 branches acoustiques et $(3n - 3)$ branches optiques. Dans notre cas, où $n = 2$, nous pouvons dénombrer 3 branches acoustiques et 3 branches optiques.

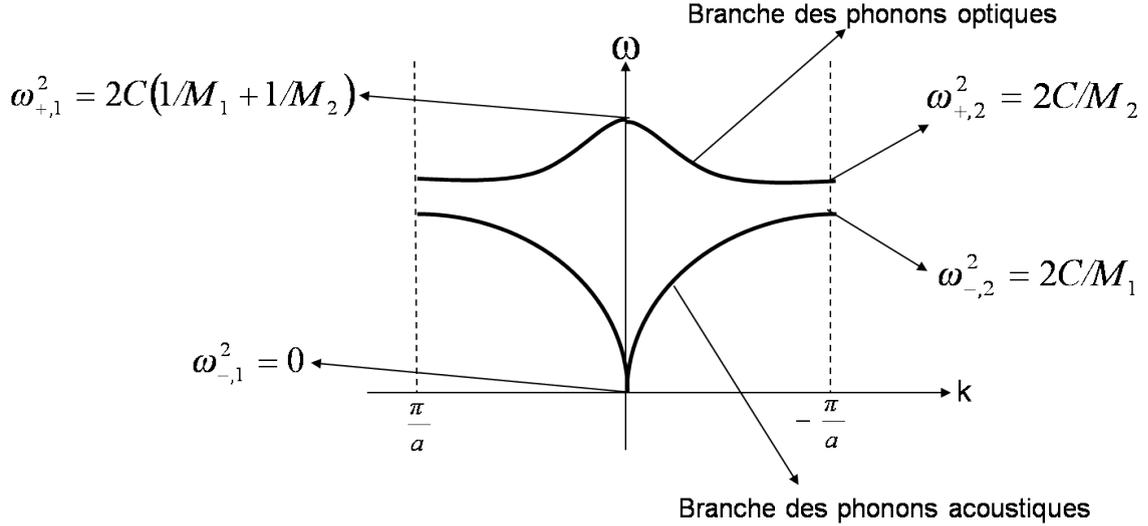


FIGURE I.6 – Courbes de dispersion des vibrations pour une chaîne linéaire de 2 atomes par maille élémentaire limitée à la première zone de Brillouin.

Si on considère le cas d'un semi-conducteur polaire (ce qui est le cas de PbSe), la redistribution des charges associée aux vibrations des liaisons polaires conduit à une polarisation électrique (P). En restant dans l'approximation de la chaîne linéaire à une dimension, les ions de masses M_1 et M_2 portent des charges effectives respectivement e^* et $-e^*$ et le champ créé dans le semi-conducteur est noté E . Dans la limite des plus grandes longueurs d'onde, il n'est plus nécessaire de faire une distinction entre les différents sites pour un atome donné car tous les atomes de même masse sont identiquement déplacés. On peut alors écrire dans ce cas les équations de mouvement comme :

$$\begin{aligned} -\omega_k^2 M_1 u &= 2C(v - u) + e^* E \\ -\omega_k^2 M_2 v &= 2C(u - v) - e^* E \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

En sommant les deux équations de mouvement (I.33), il apparaît que $M_1 u = -M_2 v$, il vient que les équations I.33 peuvent être réécrites comme :

$$\begin{aligned} -\omega_k^2 M_1 u &= 2C \left(-\frac{M_1}{M_2} u - u \right) + e^* E \\ -\omega_k^2 M_2 v &= 2C \left(-\frac{M_2}{M_1} v - v \right) - e^* E \end{aligned} \quad (\text{I.34})$$

Nous avons montré plus haut que dans la limite des grandes longueurs d'ondes et en absence de champ interne E , la fréquence des modes optiques longitudinaux et transversaux est donnée par $\omega_{opt}^2 = 2C(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})$. En introduisant ω_{opt}^2 dans l'équation I.34 on obtient :

$$\begin{aligned} -(\omega_k^2 - \omega_{opt}^2)u &= \frac{e^*E}{M_1} \\ -(\omega_k^2 - \omega_{opt}^2)v &= -\frac{e^*E}{M_2} \end{aligned} \quad (I.35)$$

La polarisation (contribution ionique) créée par la vibration des atomes s'écrit comme :

$$P = \frac{Ke^*(u-v)}{\epsilon(\infty)} = \frac{1}{\epsilon(\infty)} \frac{K(e^*)^2}{\omega_{opt}^2 - \omega_k^2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) E \quad (I.36)$$

où K est le nombre de mailles élémentaires par unité de volume et $\epsilon(\infty)$ est la constante diélectrique à haute fréquence.

En présence d'un champ électrique transverse, on peut réécrire l'équation I.36, comme :

$$(\omega_{TO}^2 - \omega_k^2)P = \frac{K(e^*)^2}{\epsilon(\infty)} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) E \quad (I.37)$$

où $\omega_{TO}^2 = 2C(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})$ est la fréquence du mode optique transversal en absence du champ électrique E .

A partir de la relation $\partial^2 D / \partial t^2 = c^2 \nabla^2 E$ où $D = E + 4\pi P$, et en utilisant les ondes planes (de forme $e^{i(kr - \omega_k t)}$), la relation entre E et P est donnée par :

$$c^2 k^2 E = \omega_k^2 (E + 4\pi P) \quad (I.38)$$

Les équations I.37 et I.38 n'ont de solution commune que lorsque le déterminant des coefficients de E et de P est nul :

$$\begin{vmatrix} \omega_k^2 - c^2 k^2 & 4\pi \omega_k^2 \\ \frac{K(e^*)^2}{\epsilon(\infty)} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) & -(\omega_{TO}^2 - \omega_k^2) \end{vmatrix} = 0$$

A $k=0$, il existe deux solutions, $\omega_k = 0$ et

$$\omega_k^2 = \omega_{TO}^2 + 4\pi \frac{K(e^*)^2}{\epsilon(\infty)} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) = \omega_{LO}^2 \quad (I.39)$$

On peut montrer qu'en prenant en compte la contribution électronique à la polarisation P , la fonction diélectrique $\epsilon(\omega) = D(\omega)/E(\omega)$ peut s'écrire comme : [50, 51]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{4\pi}{(\omega_{TO}^2 - \omega_k^2)} \frac{K(e^*)^2}{\epsilon(\infty)} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (I.40)$$

La constante diélectrique à basse fréquence ou statique $\epsilon(0)$ est alors donnée par :

$$\epsilon(0) = \epsilon(\infty) + \frac{4\pi}{\omega_{TO}^2} \frac{K(e^*)^2}{\epsilon(\infty)} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (I.41)$$

En introduisant $\epsilon(0)$ dans l'équation I.40, la fonction diélectrique est exprimée par :

I.3 Phonons optiques

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{[\epsilon(0) - \epsilon(\infty)]}{1 - \frac{\omega_k^2}{\omega_{TO}^2}} \quad (\text{I.42})$$

Pour qu'une onde longitudinale se propage, il faut que $\epsilon(\omega)$ soit nulle, ainsi, la fréquence des modes optiques longitudinaux, ω_{LO} , doit être telle que $\epsilon(\omega_{LO}) = 0$. L'équation I.42 se réduit à la relation de Lyddane-Sachs-Teller :

$$\omega_{LO} = \left[\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \right]^2 \omega_{TO} \quad (\text{I.43})$$

Cette relation nous indique que $\omega_{LO} > \omega_{TO}$ car $\epsilon(0) > \epsilon(\infty)$ d'après l'équation I.41.

A partir de l'équation I.39, la levée de la dégénérescence entre les modes optiques longitudinaux et les modes optiques transversaux peut être exprimée par :

$$(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2) = 4\pi \frac{K(e^*)^2}{\epsilon(\infty)} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad (\text{I.44})$$

Ainsi, la dégénérescence des modes optiques longitudinaux et transversaux observée pour les matériaux non-polaires (même fréquence pour le mode LO et pour le mode TO) est levée dans les semi-conducteurs polaires. Ceci est possible grâce à la redistribution des charges associée aux vibrations des liaisons polaires qui conduit à une polarisation électrique dans le matériau polaire. On parle d'éclatement LO-TO. Le cas des semi-conducteurs à base de chalcogénures de plomb est intéressante car malgré leurs constantes diélectriques élevées, l'éclatement LO-TO y est très spectaculaire grâce aux fortes charges effectives et aux faibles masses effectives. [52] De ce fait, dans le chapitre IV, le mode LO sera indépendamment caractérisé par spectroscopie Raman pour les NCs de PbSe. La Fig. I.7 montre pour PbSe massif, la courbe de dispersion des modes de vibration calculée par Kilian et al. mettant en évidence cet éclatement prononcé entre les modes LO et TO.

I.3.1.2 Quantification des modes de vibration : notion de phonon

Pour calculer l'énergie associée aux modes de vibration il faut faire le traitement quantique du réseau de N oscillateurs harmoniques couplés que constitue le réseau cristallin (on considère ici que le réseau est constitué d'atomes identiques). L'hamiltonien décrivant le système s'écrit comme :

$$H = \sum_i^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) \quad (\text{I.45})$$

où m est la masse de l'oscillateur, ω_i est la fréquence angulaire propre de l'oscillation. Enfin x_i est l'opérateur position et p_i est l'opérateur quantité de mouvement. Ces deux opérateurs vérifient la relation de commutation $[x_i p_i] = i\hbar$.

L'équation générale de Schrödinger s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.46})$$

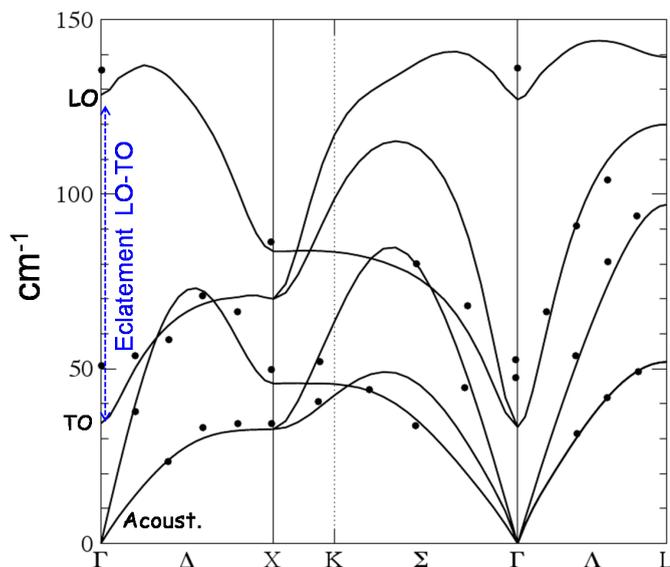


FIGURE I.7 – Courbe de dispersion des modes de vibrations dans PbSe massif. Au centre de la zone de Brillouin (Γ), on note LO : mode LO, TO : mode TO (Optique Transversal; doublement dégénéré) et Acoust. : les deux courbes à basses fréquences correspondant aux modes acoustiques dont une est doublement dégénérée. Courbe tirée de [52].

L'équation I.46 se réduit à une série d'équations :

$$\left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_i^2}{2} x_i^2 \right) \psi(x_i) = E\psi(x_i) \quad \text{avec} \quad \Psi = \prod_i \psi(x_i) \quad \text{et} \quad E = \sum_i E_i \quad (\text{I.47})$$

Les équations aux valeurs propres I.47 peuvent se résoudre en introduisant les opérateurs de création et d'annihilation. Ce traitement est fait dans de nombreux ouvrages de mécanique quantique et il ne sera pas abordé ici. [50, 53] Une fois découplées, on peut facilement assigner une énergie pour chaque mode donnée par les valeurs propres de l'hamiltonien qui sont données par :

$$E_i = \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{I.48})$$

L'énergie de chaque mode de vibration est donc quantifiée. Le quantum d'énergie $\hbar\omega_{\text{phonon}}$ qui sépare deux niveaux consécutifs est appelé « phonon », par analogie avec le photon qui désigne le quantum d'énergie lumineuse.

Ce résultat se généralise à 3 dimensions et on peut écrire l'hamiltonien I.45 sous la forme de $3N$ hamiltoniens (ici N représente le nombre d'atomes dans le cristal) correspondant à des oscillateurs harmoniques découplés, les fréquences angulaires de ces oscillateurs correspondent aux $3N$ modes normaux classiques décrits plus haut. La contribution à l'énergie totale d'un mode normal particulier, de fréquence angulaire $\omega_s(k_v)$ ne peut prendre que l'ensemble discret de valeurs :

$$\left(n_{k_v, s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(k_v) \quad (\text{I.49})$$

I.3 Phonons optiques

où les indices v et s caractérisent respectivement la polarisation et la branche (acoustique ou optique) du mode normal considéré. L'énergie totale est la somme des énergies des modes normaux et elle est donnée par :

$$E = \sum_{k_{v,s}} \left(n_{k_{v,s}} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(k_v) \quad (\text{I.50})$$

où $n_{k_{v,s}}=0,1,2,3,\dots$, est le nombre d'occupation du mode normal de vecteur d'onde k_v . $n_{k_{v,s}}$ On dit qu'il y a $n_{k_{v,s}}$ phonons de type s et de vecteur d'onde k_v .

Cependant, il faut bien réaliser qu'un phonon n'est pas une particule, on parle de quasi-particule, car il n'a pas d'existence propre et n'existe que parce que le réseau existe et les atomes vibrent. Par analogie avec le photon, un phonon peut être donc assimilé à une particule d'énergie $\hbar \omega_s(k_v)$ (k_v étant le vecteur d'onde du mode associé). Dans la suite on parlera de phonons LO et TO pour désigner les phonons optiques longitudinaux et acoustiques respectivement.

I.3.1.3 Spectroscopie Raman et caractérisation des phonons optiques : règles de sélection

La spectroscopie Raman permet de caractériser les phonons d'un cristal et les règles de sélection peuvent être décrites comme suit :

- La conservation de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion impose que seules les modes de vibration dont le vecteur d'onde est quasi-nul peuvent être caractérisé par la spectroscopie Raman. On ne peut donc avoir accès qu'au centre de la zone de Brillouin pour un cristal ($k \approx 0$).

- Seuls les modes de vibration qui provoquent une variation de la polarisabilité du milieu sont actifs en Raman.

Cas de PbSe

Les règles de sélection pour la caractérisation des phonons à l'aide de la spectroscopie Raman sont obtenues par des méthodes basées sur la théorie des groupes donc sur la symétrie du crystal. [54–58] Pour PbSe de structure cristalline cubique faces centrées (cfc), Ferraro a montré que le spectre Raman du premier ordre est interdit à cause de sa symétrie $Fm3m(O_5^h)$. [56] Toutefois, nous verrons plus en détail dans le chapitre IV, qu'il est possible, de mesurer un spectre Raman de premier ordre des phonons dans PbSe. En effet, ce spectre peut être induit par exemple par les défauts (qui réduisent la symétrie) et l'interaction de type Fröhlich que nous verrons plus bas.

I.3.2 Spectroscopie Raman des phonons optiques longitudinaux dans les NCs semi-conducteurs

Dans un cristal massif, seul le centre de Brillouin est accessible en spectroscopie Raman. Cependant, dans le cas des nanomatériaux, la règle de sélection $k = 0$, est relaxée à cause de l'interruption de la périodicité du réseau. Ceci peut se comprendre qualitativement grâce au principe d'incertitude d'Heisenberg. En effet, pour une nanostructure de taille d , la fonction d'onde du phonon doit s'annuler ou sa probabilité se réduire à une très faible valeur aux limites de la nanostructure. [59–63]

Cette restriction sur l'extension spatiale de la fonction d'onde du phonon conduit à la discrétisation des vecteurs d'onde dont la plus petite valeur correspond à π/d et les autres valeurs à ses multiples. Cette relaxation de la règle de sélection permet aux phonons de vecteur d'onde jusqu'à π/d dans la zone de Brillouin de contribuer au spectre Raman. Il en résulte un déplacement ainsi qu'un élargissement des bandes Raman.

Notons que la contribution relative de ces phonons de vecteur d'onde différent de zéro au spectre Raman diminue graduellement lorsque k se rapproche des limites de la zone de Brillouin.

Plusieurs modèles ont été développés afin de prédire les effets de confinement quantique sur les phonons dans les NCs. Le modèle gaussien développé par Richter et al. considère les nanoparticules sphériques et une distribution des tailles de type gaussien. Ce modèle prend en compte la contribution au spectre Raman des phonons de vecteur d'onde k différent de zéro. [64] Ce modèle a été généralisé à d'autres types de géométries de nanostructures par Campbell et Fauchet. [65]. Tout comme pour les électrons, la fonction d'onde des phonons dans les NCs ne peut pas être une onde plane car le phonon ne peut pas se propager en dehors du NC. Ainsi la fonction d'onde du phonon doit être multipliée par une fonction de confinement (fonction enveloppe) qui s'annule aux limites du NC. Dans ce modèle gaussien, cette fonction (gaussienne) peut s'écrire comme :

$$W(r) = e^{-\alpha r^2/d^2} \quad (\text{I.51})$$

où α est une valeur qui impose la façon dont l'extension spatiale du phonon est réduite aux bords du NC, et d le diamètre du NC.

Les conditions aux limites utilisées par Richter sont telles que la probabilité spatiale du phonon (qui est proportionnelle à $W^2(r)$) soit réduite à $1/e$ à $r = d/2$. Cette condition correspond à $\alpha = 2$. La valeur de $8\pi^2$ pour α a été proposée par Campbell et Fauchet dans l'extension de ce modèle aux autres géométries de nanostructures. Cette dernière condition correspond à un fort confinement des phonons dans la nanostructure *i.e* la probabilité spatiale du phonon est nulle aux bords de la nanostructure.

Dans ce modèle, l'intensité Raman au premier ordre est donné par :

$$I(\omega) = \int_0^{k_{max}} \frac{|C(k)|^2 d^3k}{[\omega - \omega(k)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (\text{I.52})$$

où les $C(k) = e^{-k^2 d^2/2\alpha}$ sont les coefficients de la transformée de Fourier de $W(r)$, $\omega(k)$ est la courbe de dispersion autour de $k = 0$ et Γ_0 la largeur à mi-hauteur de la bande Raman dans le matériau massif correspondant.

Les bandes Raman peuvent être modélisées à partir de la relation I.52 afin d'obtenir la taille des NCs. Dans ce cas, souvent, les courbes de dispersion sont supposées isotropes, et approximées par des relations comme $\omega(k) = A + B \cos(ka)$, [66] $\omega(k) = \omega_0 - \Delta \omega \sin^2(ka/2)$, [67] $\omega(k) = \omega_0 - \beta k^2$, [60], où a est le paramètre de maille, ω_0 est le nombre d'onde des phonons au centre de la zone de Brillouin et $\Delta \omega$ est la largeur de la courbe de dispersion. A , B et β sont des paramètres spécifiques au matériau.

I.3 Phonons optiques

D'autres modèles existent comme le modèle du continuum diélectrique (DC) proposé par Roca et al. qui permet de prendre en compte le couplage entre l'électron (trou ou exciton) et le champ électrostatique créé par les phonons dans les semi-conducteurs polaires (c'est le cas ici). [60] Ici, nous allons exposer que les principaux résultats. En utilisant le modèle DC pour des NCs sphériques, les vecteurs d'onde discrets sont donnés par $k_n = 2\mu_n/d$, où μ_n est le $n^{\text{ième}}$ mode de la fonction de Bessel J_1 . La fréquence de vibration du phonon dans le NC est donnée alors par $\omega_n^2 = \omega_L^2 - 2\beta_L^2(\mu_n/d)^2$, où ω_L est la fréquence de vibration du phonon optique longitudinale (LO) dans le matériau massif correspondant et β_L est un paramètre qui décrit la dispersion du phonon LO dans le matériau massif.

Il est montré dans le cadre de l'approximation dipolaire, que seuls les phonons ayant un moment angulaire $l = 0$ contribuent au spectre Raman et ceci via l'interaction de Fröhlich. De plus, ce modèle prédit l'existence d'un mode phonon de surface pour chaque valeur du moment angulaire ($l \geq 1$) dont la fréquence se trouve entre celle des modes phonons acoustiques et celle des modes phonons longitudinaux. [68] Ces phonons de surface ne sont pas observés dans les matériaux massifs à cause de leurs faibles intensités. L'interaction électron (exciton)-phonon ou interaction de Fröhlich est décrite dans la section suivante. En résumé, on peut noter que dans le NC, les phonons optiques sont spatialement confinés et qu'il doit en résulter un déplacement des positions des bandes Raman LO par rapport à leurs positions pour le matériau massif correspondant. Ce déplacement dépend de la dispersion de ces phonons dans le matériau massif.

I.3.3 Interaction électron-phonon : interaction de Fröhlich

Comme vu précédemment, dans un matériau semi-conducteur polaire, les phonons LO de grandes longueurs d'onde correspondent à un déplacement relatif des atomes de charge opposée d'une même cellule unitaire. Il existe différents types d'interaction entre l'électron (trou, paire électron-trou, exciton) avec des phonons :

- L'interaction avec les phonons acoustiques et optiques via l'interaction avec le potentiel de déformation du réseau causé par le déplacement des atomes hors de leurs positions d'équilibre. Ce potentiel de déformation affecte la structure électronique du matériau de la même manière que l'application d'une contrainte mécanique au matériau.

- L'interaction avec les phonons acoustiques via l'effet piézoélectrique. Dans les cristaux non centro-symétriques, une contrainte mécanique produit un champ électrique grâce à l'effet piézoélectrique.

- Le couplage avec les phonons optiques via l'interaction de Fröhlich. [69] L'interaction de Fröhlich est une interaction de type coulombienne entre les électrons et le champ électrique créé par les phonons LO.

Les cristaux de structure NaCl comme PbSe sont centro-symétriques, il n'y a donc pas d'effet piézoélectrique. En outre, le potentiel de déformation pour les phonons de

grandes longueurs d'ondes est négligeable devant le potentiel de Fröhlich. [70] Dans la suite, on va discuter de l'interaction de Fröhlich qui est la plus prépondérante dans les matériaux polaires comme PbSe. Pour ce type de matériaux, l'oscillation en opposition de phase des deux différents atomes est assimilable à celle d'une petite antenne. Le couplage de Fröhlich résulte de l'interaction coulombienne de l'électron avec l'ensemble (macroscopique) de tous ces dipôles élémentaires oscillant à la fréquence du mode LO. Fröhlich, dont l'interaction porte son nom, a été le premier à décrire l'interaction entre un électron et le champ électrostatique créé par les phonons LO. [71, 72] L'hamiltonien décrivant l'interaction de Fröhlich peut s'écrire comme [73, 74] :

$$H = \sum_k (V_k a_k e^{ik \cdot r} + V_k^* a_k^+ e^{-ik \cdot r}) \quad (\text{I.53})$$

où a_k et a_k^+ sont des opérations d'annihilation et de création de phonons respectivement, et V_k est exprimée sous la forme :

$$V_k = i \sqrt{\frac{4\pi}{V} C_F} \frac{\hbar \omega_{LO}}{k} \left(\frac{\hbar}{2m^* \omega_{LO}} \right)^{1/4} \quad (\text{I.54})$$

où C_F est la constante de Fröhlich sans dimension, utilisée dans la littérature pour exprimer la force du couplage électron-phonon. C_F s'écrit comme :

$$C_F = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\epsilon(\infty)} - \frac{1}{\epsilon(0)} \right) \sqrt{\frac{m^*}{2\hbar \omega_{LO}}} \quad (\text{I.55})$$

Où $\epsilon(\infty)$ et $\epsilon(0)$ sont les constantes diélectriques à haute et basse fréquence respectivement.

Sur les spectres Raman des matériaux semi-conducteurs polaires, les intensités des bandes Raman dépendent de manière significative de la force du couplage électron-phonon. Dans le cadre de l'approximation de Franck-Condon, ce couplage est exprimée par le facteur de Huang-Rhys (S). Ainsi à basse température, la relation entre l'intensité d'une bande Raman de $n^{\text{ième}}$ ordre I_n et celle de la bande Raman de premier ordre I_0 est donnée par [75] :

$$I_n = I_0 \frac{S^n}{n!} \quad (\text{I.56})$$

où S, le facteur de Huang-Rhys est définie par [75–77] :

$$S = \sum_k \frac{|V_k|^2}{(\hbar \omega_{LO})^2} \quad (\text{I.57})$$

où V_k a été défini précédemment.

Le rapport entre l'intensité des bandes Raman de premier ordre et celle des bandes Raman d'ordre supérieur permet d'estimer le couplage électron-phonon dans le matériau étudié.

Généralement le couplage entre l'exciton et le phonon LO est faible, ainsi il peut être exprimé comme une somme du couplage entre l'électron et le phonon plus le couplage entre le trou et le phonon indépendamment. [70, 73, 78]

I.4 Conclusion

Durant ce chapitre, nous avons montré à l'aide d'un modèle relativement simple (modèle du puits infini) que le confinement quantique dans les NCs conduit à la discrétisation des états électroniques ainsi qu'à l'élargissement de la bande interdite. Ces effets dus au confinement quantique dans les NCs de PbSe seront caractérisés expérimentalement par spectroscopie d'absorption UV-Vis-NIR dans le chapitre III. Ces mesures expérimentales seront ensuite comparées aux prédictions théoriques. Les phonons dans les cristaux massifs et spécialement les phonons LO dans les NCs ont également été abordés de manière théorique. Leur caractérisation appliquée aux NCs de PbSe sera décrite dans le chapitre IV.

Le chapitre suivant sera l'occasion de présenter les méthodes chimiques de synthèse des NCs semi-conducteurs ainsi que les techniques utilisées durant cette thèse pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des NCs de PbSe.

Chapitre II

Techniques de synthèse et de caractérisation des nanocristaux semi-conducteurs

II.1 Techniques de synthèse des nanocristaux semi-conducteurs

II.1.1 Introduction

En 1914, W. Ostwald titrait son fameux livre « Die Welt der vernachlässigten Dimensionen » [79] que l'on pourrait traduire par « le monde des dimensions négligées » [80, 81], cela montre que les scientifiques s'intéressent depuis plusieurs décennies au monde des nanostructures. Jusqu'au début des années 80, la recherche sur les « nano » particules (NPs) portait, en général, sur les objets ayant une taille supérieure à 100 nm, ce qui est bien au delà de la taille à laquelle les effets de confinement quantique commencent à se manifester. Depuis lors, différentes méthodes de fabrication de NPs ont été développées.

Les premières approches ne permettaient pas l'obtention des particules possédant une bonne cristallinité, une faible distribution des tailles ou avec un contrôle de la morphologie. Même si quelques auteurs dans la littérature avaient rapporté la synthèse par voie colloïdale de particules avec une distribution des tailles assez faible [39, 82, 83], c'est surtout pendant ces deux dernières décennies que des progrès significatifs dans la préparation des NPs ont été obtenus.

Dans ce chapitre, nous allons discuter des méthodes de synthèse d'un type précis de NPs : les NCs semi-conducteurs.

A l'heure actuelle, il existe plusieurs façons de produire des objets ayant des tailles nanométriques que ce soit par des approches top-down (technique de préparation par voie physique comme par exemple la lithographie) ou par des approches bottom-up (techniques de préparation par voie chimique ou par épitaxie : MBE). Ces deux approches sont présentées sur la Fig. II.1 La miniaturisation des composants devenant de plus en plus accrue, les techniques top-down deviennent de plus en plus difficiles à utiliser (par exemple la taille minimale des objets qu'on peut obtenir par la lithographie conventionnelle atteindra bientôt sa limite). Une autre limitation non

négligeable de ces techniques est bien sûr liée au coût de fabrication souvent très élevé.

L'intérêt des méthodes chimiques est qu'elles permettent de synthétiser des NCs en solution, facilement isolables donc plus manipulables que les NCs préparés par les autres méthodes bottom-up (MBE par exemple) ou top-down (lithographie).

De plus, ces méthodes sont relativement faciles à mettre en oeuvre. Néanmoins, elles possèdent aussi des désavantages qui sont liés à l'utilisation de molécules organiques pour passiver la surface des NCs, ce qui rend le contrôle de leur taille et de leur structure cristalline parfois difficile. Un dernier désavantage à noter est le risque d'oxydation et d'instabilité dans le temps des NCs ainsi préparés.

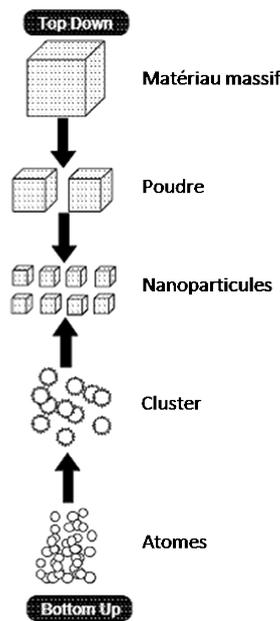


FIGURE II.1 – Techniques de fabrication de nanostructures.

Depuis ces deux dernières décennies, d'importantes recherches portant sur les méthodes de préparation des NCs par voie chimique ont été menées afin d'améliorer la qualité des nano-objets synthétisés. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail sur la synthèse des NCs de PbSe pour améliorer le contrôle de la composition, la forme, la taille et la solubilité des NCs de PbSe synthétisés par ces méthodes.

Dans la sous-section suivante, nous commencerons par une présentation non exhaustive des principales méthodes de préparation de NCs par voie chimique qui ont été développées ces dernières années.

II.1.2 Méthodes chimiques de synthèse des nanocristaux

Idéalement, une bonne méthode de synthèse devrait rendre possible la préparation des NCs stables dans le temps, possédant une très grande cristallinité et une distribution des tailles très faible car ces critères sont quasi obligatoires pour la fabrication des composants à base de NCs.

II.1 Techniques de synthèse des nanocristaux semi-conducteurs

II.1.2.1 Synthèse dans des milieux structurés

Un certain nombre de matrices ont été utilisées pour la préparation des NCs : les zéolithes, les polymères, les verres, les gels, les micelles, etc. Ces matrices peuvent être vues comme des cavités dans lesquelles les NCs vont croître, ainsi leur taille finale pourra être contrôlée et surtout limitée par la taille de la cavité.

Synthèse dans les zéolithes

Wang et Herron ont rapporté la synthèse des NCs de PbS et CdS encapsulés dans des zéolithes. [84] Typiquement, la synthèse des NCs de CdS est effectuée en deux étapes : d'abord, on effectue un échange cationique entre le sodium de la zéolithe et le cadmium en traitant la zéolithe par une solution aqueuse de nitrate de cadmium à pH 5. Puis, après calcination à 400 °C sous flux d'oxygène sec, un gaz de sulfure d'hydrogène est passé à travers l'échantillon sous une atmosphère contrôlée pour une durée d'une heure. Les NCs ainsi préparés, restent encastrés dans la matrice de la zéolithe et leur taille est limitée par celle du pore de la zéolithe (inférieure à 20 nm). Malgré leur quasi monodispersité, les fortes interactions entre les NCs et la zéolithe perturbent fortement leur structure électronique et ainsi leurs propriétés optiques.

Synthèse dans les micelles

Les micelles directes ou inverses ont été utilisées avec succès comme micro-réacteurs pour la synthèse d'une large variété de NCs. [85–87] L'avantage de la synthèse dans les micelles est que l'on peut passiver la surface des nanocristallites dans une seconde réaction. La présence d'un composé tensioactif bien choisi, dans un alcane contenant quelques traces d'humidité conduit à une formation spontanée de micelles inverses. Ces dernières sont des agrégats de tensioactifs autour d'une nanogoutte d'eau dispersés dans l'alcane. La taille moyenne de la micelle peut-être contrôlée par le rapport entre la quantité de tensioactifs et la quantité d'eau dans la solution. Les micelles vont ainsi servir de petits « récipients de réaction » contenant des sels métalliques comme par exemple du Zn^{2+} ou Cd^{2+} . Ainsi l'ajout d'un réactif à base de chalcogénure soluble dans un solvant organique, conduit à la formation de NCs II-VI.

Les tensioactifs qui, temporairement, protègent la surface du NC via la résistance stérique, peuvent dans un second temps être renforcés ou remplacés par des thiols avec une formation d'une couche organique autour de chaque NC. Des NCs passivés de CdSe, ZnS, ZnS/CdSe, and CdSe/ZnS fabriqués à partir des micelles inverses ont été obtenus par Steigerwald et ses collègues. [88,89] Ces NCs peuvent être isolés sous forme de poudres qui sont solubles dans des solvants organiques. [90] Même si les NCs préparés dans les micelles sont passivés, ils possèdent une faible cristallinité et leurs propriétés de luminescence sont très faibles.

Synthèse dans les matrices vitreuses et gels

La croissance contrôlée des NCs dans des matrices vitreuses est plus ou moins bien

maîtrisée à l'heure actuelle, surtout après les travaux d'Ekimov. [5, 91–94] Typiquement, des précurseurs du matériau semi-conducteur sont mélangés à ceux du verre puis le tout est porté à la température de fusion du verre ≈ 1500 °C. Après une descente brusque en température, en dessous de 400 °C, on obtient un verre transparent, qui à son tour est recuit entre 500 °C et 700 °C afin de faire croître et cristalliser les NCs formés. La taille des NCs peut être soigneusement contrôlée par la variation de la concentration initiale des précurseurs du matériau semi-conducteur, la température de recuit, ainsi que sa durée.

De leur côté, Choi et Shea ont pu synthétiser des NCs de CdS (60 Å et 90 Å) et des particules de chrome (10 Å -100 Å) en utilisant un xérogel poreux (polysilsesquioxane). [95, 96] Des NCs préparés dans des matrices vitreuses sont grossièrement sphériques, avec une très grande cristallinité et une relative faible dispersion des tailles.

Malheureusement, ces NCs possèdent de nombreux états de surface, et de fait, peu d'informations sont connues sur l'état de l'interface verre-NC. Enfin leur manipulation après la croissance, notamment leur isolation, est quasi impossible.

II.1.2.2 Synthèse par précipitation en absence de stabilisateurs

Cette méthode consiste à préparer par précipitation des cristallites quasi monodisperses en solutions aqueuses, alcooliques ou dans des mélanges eau-glycol, à l'air ambiant. Les plus petites cristallites étant moins stables par rapport aux plus grandes à cause des énergies de surface plus grandes, elles ont tendance à se décomposer en ions qui à leur tour se recristallisent sur les plus grosses cristallites formées dans la solution. C'est le phénomène dit de « maturation d'Ostwald ». Ainsi, pour contrôler ce phénomène, souvent ces réactions sont effectuées à basse température (-80 °C). Même si plusieurs types de NCs ont pu être synthétisés par cette méthode comme CdS, CdSe, ZnSe, ZnS, PbSe, halogénures d'argent, etc, l'absence d'agents stabilisateurs comme des ligands conduit à leur agrégation. [6, 97–99]

II.1.2.3 Synthèse par précipitation en présence de stabilisateurs

Hanglein, Weller et leurs collègues ont été les premiers à introduire les stabilisateurs dans les réactions de synthèse des NCs par précipitation. [100–102] Alors que les précurseurs peuvent rester les mêmes que précédemment, cette méthode diffère de la précédente par l'ajout de ligands tels que des stabilisateurs à base de polymères (Ex. : hexamétaphosphate) ou des thiols dans le milieu réactionnel afin d'améliorer le contrôle de la croissance et ainsi synthétiser des NCs stables à température ambiante. Cette fois, le phénomène d'agrégation est évité via la résistance stérique, grâce à la présence des ligands autour des NCs. De la même manière, différents types de NCs ont pu être synthétisés : ZnSe, CdS, ZnS, Cd₃P₂, CdTe, ZnTe, etc. [103–105]

La synthèse par précipitation offre une possibilité de préparation de NCs quasi monodisperses à faible coût. Malheureusement, la qualité structurale des NCs obtenus est très souvent faible car ces réactions ont lieu à basses températures.

Ainsi des traitements post-réactionnels doivent être mis en oeuvre pour accroître leur cristallinité. De plus, cette méthode ne pourrait être généralisée pour la préparation

II.1 Techniques de synthèse des nanocristaux semi-conducteurs

de tous types de NCs parce que certains d'entre eux sont sensibles à l'air et à l'humidité comme par exemple GaAs ou InAs.

II.1.2.4 Synthèse colloïdale à haute température à partir des précurseurs organométalliques

A partir des années 1990 une nouvelle méthode de synthèse des NCs est apparue. En effet, dans un article paru en 1993 dans la revue américaine « Journal of the American Chemical Society » intitulé « Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdX (X=S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites », Murray, Norris, et Bawendi ont rapporté la synthèse chimique des NCs de chalcogénures de cadmium, par l'injection de précurseurs organométalliques (non ioniques) de Cd et Se (ou S et Te) dans un solvant apolaire « coordinant » à haute température d'ébullition, l'oxyde de tri-n-octylphosphine (TOPO). [106] Cette méthode qui se déroule à haute température a comme particularité la séparation temporelle de la nucléation et de la croissance de germes (Fig. II.2).

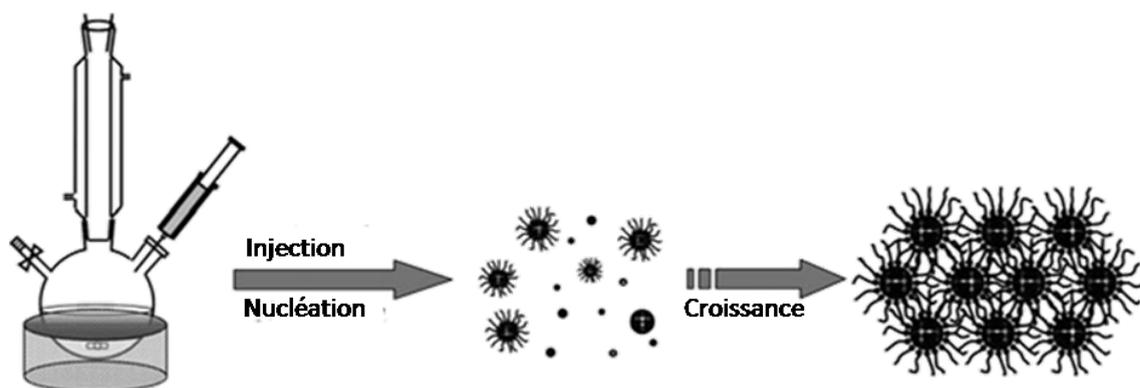


FIGURE II.2 – Séparation temporelle de la nucléation et de la croissance.

Mécanismes de nucléation et de croissance

Pour synthétiser des NCs par cette méthode, trois ingrédients sont nécessaires : des précurseurs, des solvants organiques et des ligands (stabilisateurs). En pratique, les réactifs (des précurseurs organométalliques) qui sont à température ambiante, sont rapidement injectés dans un solvant organique chauffé à haute température, en présence de ligands. La température d'injection doit être assez élevée pour permettre la décomposition des précurseurs, en général entre 150 °C et 400 °C. Les précurseurs se décomposent pour donner des espèces atomiques ou moléculaires (monomères). La concentration de ces monomères augmente alors soudainement et dépasse le seuil de nucléation (sursaturation), ainsi une formation des germes des NCs a spontanément lieu.

La diminution des monomères suite à la formation des germes ainsi que la baisse de la température liée à l'injection des précurseurs à température ambiante permettent de ne pas passer à nouveau par le seuil de nucléation. Pendant la croissance, les ligands sont adsorbés réversiblement sur la surface des NCs en formant

une couche organique dynamique conduisant à leur stabilisation dans la solution et qui module leur croissance tout en empêchant l'agrégation.

Le choix de la température de croissance est importante, car elle doit être assez élevée pour rendre possible le réarrangement des atomes et la cristallisation des NPs pendant toute la durée de la réaction. Il a été montré que la température de cristallisation des petits cristaux est bien inférieure à celle des matériaux massifs correspondants. [107] Ainsi un grand nombre de NCs peuvent être synthétisés à des températures comprises entre 150 °C et 400 °C auxquelles la plupart des solvants organiques sont stables. [108]

Dans le cas de figure idéal, tous les germes de cristaux se forment simultanément et connaissent une croissance identique jusqu'à ce que les monomères dans la solution soient consommés, à condition de maintenir la température de croissance inférieure à une température à laquelle la nucléation de nouveaux germes a lieu (Voir Fig. II.3).

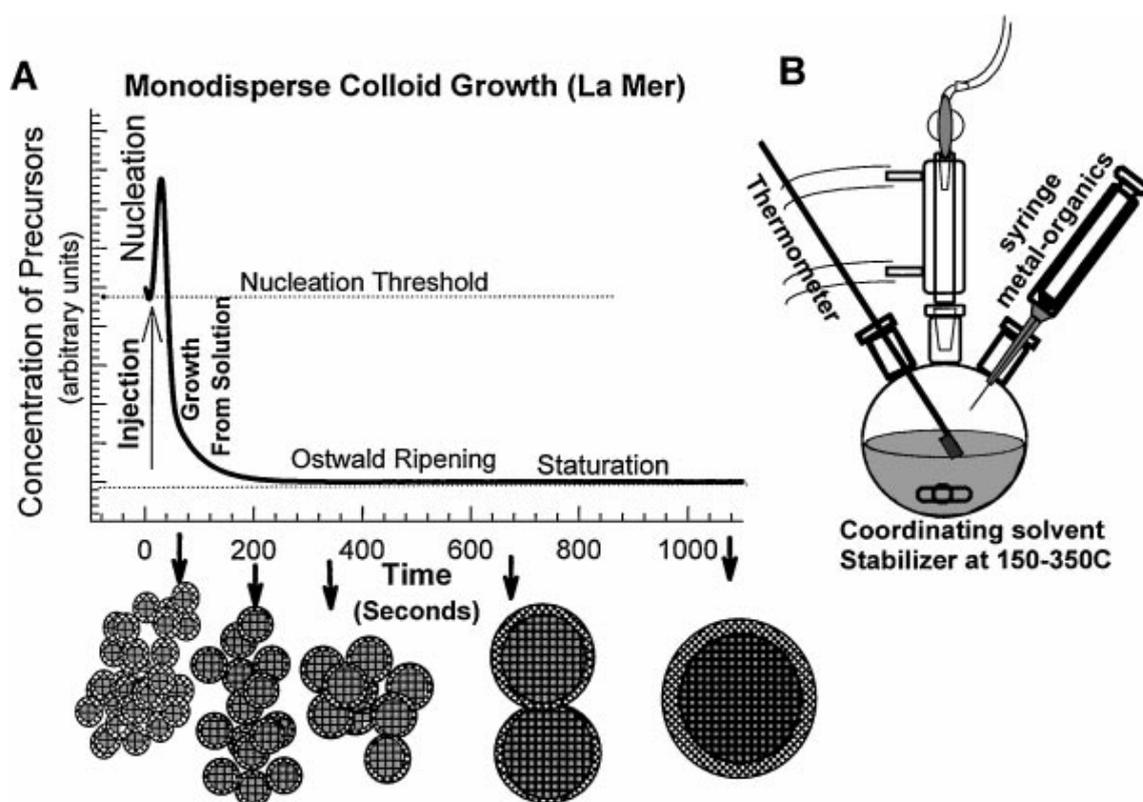


FIGURE II.3 – Séparation temporelle de la nucléation et de la croissance des NCs selon le modèle de LaMer et Dinegar. Figure de Murray, C.B.; Kagan, C.R. et Bawendi, M.G. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, 30, 545

Il est alors possible d'effectuer d'autres injections de monomères pour augmenter la taille moyenne des particules. Si le rythme d'ajout des monomères dans la solution est plus faible que la vitesse de croissance, les NCs continuent de croître sans formation de nouveaux germes. Dans la plupart des cas, la croissance est suivie par un second processus nommé maturation d'Ostwald qui entraîne la croissance des particules les plus grandes au détriment des plus petites, du fait des différences des énergies de surface. Cette maturation d'Ostwald tend à élargir la distribution des

II.1 Techniques de synthèse des nanocristaux semi-conducteurs

tailles. En arrêtant la réaction avant ce stade, des NCs ayant une dispersion des tailles très faible (inférieure à 5 %) peuvent être obtenus. Murray, Kagan et Bawendi [109] ont montré que les mécanismes de nucléation et de croissance des NCs suivent le modèle classique proposé par LaMer et Dinegar présenté sur la (Fig. II.3). [110] Un choix judicieux des paramètres opératoires de réaction (durée, température de croissance, nature et concentration des précurseurs/ligands) permet de contrôler la taille des NCs.

Si la synthèse est effectuée à une température de croissance donnée, la taille moyenne des NCs va être gouvernée par la durée de la réaction. De longues durées de réaction conduisent à des NCs ayant un plus large diamètre car plus de matière s'ajoute sur les NCs déjà formés. De la même manière, pour une durée de réaction fixée, plus la température de croissance est élevée, plus la taille moyenne des NCs synthétisés est grande, cette fois-ci c'est le rythme d'addition de la matière qui est plus grand... Quand les NCs atteignent la taille souhaitée, la croissance est arrêtée en refroidissant la solution qui est portée à température ambiante.

Les solutions colloïdales des NCs sont stables car les interactions répulsives entre les ligands offrent une barrière énergétique (barrière stérique) aux attractions (de types Van der Waals, dipolaires ou magnétiques) entre les NCs.

Purification et isolation des NCs

Les NCs ainsi synthétisés doivent être séparés de la solution mère contenant en plus des solvants, des réactifs qui n'ont pas été consommés. Introduire un petit volume de solvant qui est miscible avec le solvant utilisé pour la synthèse mais qui est non compatible avec les ligands, permet de réduire la barrière énergétique à l'agrégation ce qui conduit à la précipitation des NCs. En centrifugeant la solution ainsi déstabilisée, il est possible d'isoler sous forme de poudre les NCs stabilisés par la couche de ligands organiques. Ces étapes de précipitation et de centrifugation sont répétées au moins deux fois afin d'obtenir des NCs très purs et très monodisperses. Cette poudre peut alors être dispersée dans une grande variété de solvants organiques.

Les échantillons vont se présenter sous forme d'une solution colloïdale de NCs avec un coeur non-organique cristallin passivé par une couche de ligands organiques souvent hydrophobes qui peuvent par la suite être remplacés par d'autres types de ligands en vue de la fonctionnalisation de surface du NC. C'est donc le ligand qui détermine la solubilité du NC.

Cette méthode de synthèse permet de remédier aux inconvénients observés sur les NCs préparés par les méthodes présentées précédemment, à savoir la faible cristallinité, la grande dispersion des tailles et un grand nombre de défauts de surface.

En effet, l'utilisation de précurseurs organométalliques, de solvants à haut point d'ébullition, la séparation temporelle des processus de nucléation et de croissance permettent la synthèse de NCs possédant un très haut degré de monodispersité, de cristallinité et peu de défauts de surface. Dans ce cas, la passivation des défauts de surface est possible grâce aux ligands organiques présents durant la réaction.

En outre, cette méthode de synthèse offre la possibilité d'avoir un contrôle très précis de la taille, de la forme et de la fonctionnalité de surface du NC. Ainsi, elle s'est

avérée être une méthode de synthèse polyvalente pour la préparation d'un très grand nombre de type de NCs semi-conducteurs qu'ils soient de type II-VI, IV-VI et III-V : CdSe, CdS, CdTe, ZnSe, ZnS, ZnTe, ZnO, PbS, PbSe, PbTe, InAs, InP, Co, ... et des NCs coeur/coquille CdSe/CdS, PbS/PbSe, PbSe/CdSe, ... [28, 106, 111-120]

La Fig. II.4 (a) tirée de la référence [109] montre une image TEM des NCs de CdSe synthétisés par voie colloïdale. On observe des NCs quasi sphériques et très monodisperses. Sur la Fig. II.4 (b) tirée de la même référence, sont présentés les spectres d'absorption mesurés sur des échantillons de NCs de CdSe de différentes tailles. Ces spectres mettent bien évidence la dépendance en taille des propriétés optiques des NCs car la position des pics d'absorption se déplace en fonction de la taille moyenne des NCs constituant l'échantillon.

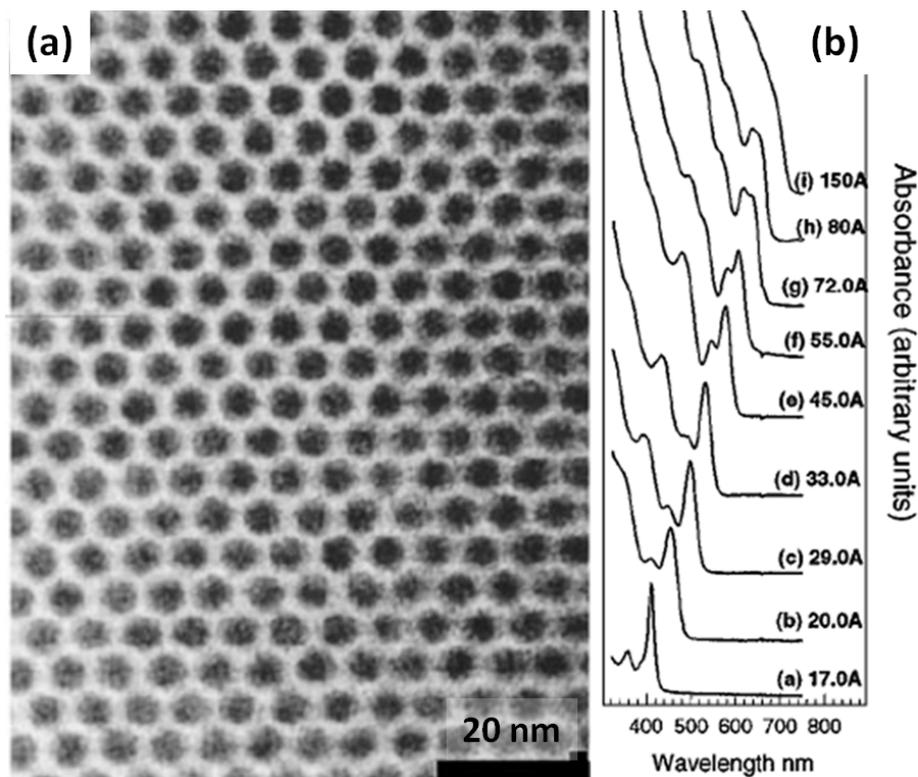


FIGURE II.4 – (a) Image TEM montrant des NCs de CdSe quasi sphériques et très monodisperses synthétisés par voie colloïdale. (b) Spectres d'absorption de différents échantillons de NCs de CdSe ayant des tailles différentes. (Figures tirées de la référence [109])

C'est donc cette méthode que nous avons choisie pour la synthèse de NCs de PbSe car comme nous l'avons vu plus haut, elle permet la préparation de NCs de haute qualité. Dans la section suivante, nous allons présenter les diverses techniques de caractérisation utilisées durant cette thèse afin d'étudier les propriétés physico-chimiques des NCs de PbSe et de PbSe/CdSe.

II.2 Techniques de caractérisation

L'étude complète des propriétés physico-chimiques des nano-objets demande de faire appel à des techniques de caractérisation très variées. Dans cette partie, nous

II.2 Techniques de caractérisation

présenterons les techniques utilisées durant cette thèse pour la caractérisation des propriétés physico-chimiques des NCs de PbSe. Celles-ci comprennent des techniques d'observation, telles que les microscopies électroniques et des techniques de caractérisation structurale (XRD), optique (Raman, absorption proche infrarouge : NIR) et électronique (UPS/XPS).

II.2.1 Microscopie électronique

L'étude de certaines propriétés (taille, morphologie,...) des nano-objets tels que les NCs nécessite l'utilisation d'instruments de caractérisation possédant une très grande résolution spatiale (de l'ordre du nm). Une telle résolution ne peut pas être obtenue avec des microscopes optiques classiques pour lesquels, compte tenu du critère de Rayleigh, la résolution maximale est égale à la demi-longueur d'onde du rayonnement utilisé, soit dans le meilleur des cas $0,20 \mu\text{m}$ (lorsqu'on utilise les ultraviolets).

Les microscopes électroniques qui utilisent des faisceaux d'électrons à la place des photons, permettent par contre d'atteindre des résolutions inférieures au nm, du fait de la longueur d'onde des électrons. Les microscopes électroniques plus récents, équipés de correcteurs d'aberrations de sphéricité des lentilles électromagnétiques permettent d'atteindre même des résolutions inférieures à l'Angström.

Durant cette thèse, deux types de microscopes électroniques ont été utilisés : le microscope électronique en transmission (TEM) et le microscope électronique à balayage (SEM). Dans le cas du TEM, le faisceau d'électrons traverse l'échantillon, ce qui impose à ce dernier d'avoir une épaisseur typiquement inférieure à 100 nm, tandis que dans le cas du SEM, le faisceau d'électrons balaie la surface. Le principe de fonctionnement de chacun de ces deux microscopes électroniques est décrit dans les paragraphes suivants.

II.2.1.1 Principe de fonctionnement

Interaction électron-matière

Lorsque des électrons primaires de haute énergie interagissent avec un matériau, plusieurs types de collisions peuvent avoir lieu entre ces électrons et les atomes constituant ce matériau. De ces interactions résulte l'émission de rayonnements primaires ou secondaires comme l'indique le schéma de la Fig. II.5

Les émissions émises lors de ces réactions peuvent être décrites comme suit :

- Électrons secondaires

Un électron secondaire est un électron émis lors d'une interaction entre un électron incident (du faisceau primaire) et un électron peu lié (par exemple de la bande de conduction) de l'atome constituant l'échantillon. Au cours de cette interaction, l'électron primaire cède une partie de son énergie à l'électron peu lié ce qui provoque l'ionisation de ce dernier.

A cause de la faible énergie des électrons secondaires (autour de 50 eV), seuls les électrons très proches de la surface ($< 50 \text{ nm}$) ont une énergie suffisante pour s'éjecter de l'échantillon. Ainsi, ces électrons sont très sensibles aux variations de

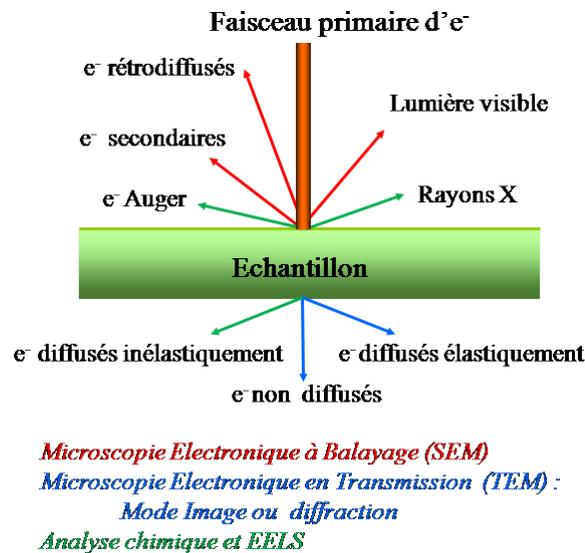


FIGURE II.5 – Émissions possibles après une interaction entre un faisceau d'électrons et un matériau.

la surface de l'échantillon et une variation même faible de la surface modifie la quantité d'électrons éjectés. Des informations sur la topographie de l'échantillon étudié peuvent donc être obtenues en analysant les électrons secondaires éjectés de l'échantillon.

- Électrons rétrodiffusés

Un électron rétrodiffusé est un électron émis lors de l'interaction entre un électron primaire et le noyau d'un atome constituant l'échantillon. Après une réaction quasi-élastique, ces électrons sont diffusés avec un angle de 180 °C par rapport à leur direction d'incidence (rétrodiffusion) sans presque perdre d'énergie.

La rétrodiffusion des électrons dépend du numéro atomique de l'atome diffuseur, ainsi l'analyse des électrons rétrodiffusés donne accès à l'étude de l'homogénéité chimique de l'échantillon. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires.

La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés est par conséquent relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre.

- Les rayons X

Après l'éjection d'un électron d'un atome constituant le matériau, la désexcitation de l'atome ionisé se produit avec émission des rayons X possédant une énergie caractéristique de l'atome ionisé. Ainsi, l'analyse de ces rayons permet d'obtenir des renseignements sur la composition chimique de l'échantillon. La technique d'analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX) pour l'analyse chimique élémentaire locale est basée sur la détection de ces rayons X. Notons aussi que cette désexcitation peut se faire par émission d'un électron par effet Auger. Cet électron de faible énergie est appelé électron Auger. L'analyse de ces électrons donne des informations sur la composition chimique de la surface de l'échantillon. A noter que les microscopes électroniques classiques ne sont pas souvent équipés de détecteurs d'électrons Auger.

II.2 Techniques de caractérisation

- Les électrons non diffusés

Ces électrons sont des électrons issus du faisceau primaire qui traversent le matériau sans subir d'interactions conduisant à une déviation angulaire ou à une perte d'énergie significative pour être mesurée (inférieure à la limite de détection du spectromètre). L'analyse de ces électrons renseigne sur l'homogénéité de l'épaisseur de l'échantillon et le pouvoir d'absorption des atomes qui le composent. En effet, les régions les plus fines de l'échantillon laissent passer beaucoup plus d'électrons que les régions plus épaisses, ainsi ces régions apparaissent plus lumineuses.

- Les électrons diffusés élastiquement

Ce sont des électrons du faisceau primaire qui traversent l'échantillon après avoir subi une déviation angulaire suite à l'interaction avec les noyaux des atomes, mais sans avoir perdu d'énergie. Dans le cas où l'échantillon est cristallin, les électrons sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg ($2d \sin \theta = n\lambda$ où d est la distance interréticulaire, θ est l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde des électrons incidents). Ces électrons renseignent sur la chimie de l'échantillon et donnent lieu à l'imagerie de champ noir annulaire et l'imagerie de Z-contrast atomique (voir plus bas). En mode diffraction ces électrons renseignent sur la structure cristallographique de l'échantillon.

- Les électrons diffusés inélastiquement

Ce sont les électrons du faisceau primaire qui traversent l'échantillon après avoir subi une perte en énergie suite à l'interaction avec les électrons (valence-cœur) des atomes et après avoir subi une déviation angulaire.

Les faibles pertes en énergie correspondent à de faibles déviations angulaires et sont la signature des interactions individuelles ou collectives avec le gaz d'électrons (phonons, transitions inter-bande, plasmons). Les fortes pertes correspondent à de fortes déviations angulaires et sont la signature des interactions individuelles avec des électrons de cœur de l'atome (quantification chimique, état de valence, état de liaison...). Ce sont ces électrons qui sont analysés en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS).

Instrumentation d'un microscope électronique

Quelle que soit sa spécificité, un microscope électronique est constitué d'une source d'électrons, d'une anode accélératrice, de lentilles électromagnétiques, de diaphragmes, d'un compartiment échantillon, d'un système de formation de l'image et de différents détecteurs analytiques. L'ensemble est placé dans une colonne maintenue sous vide grâce à un pompage dynamique (primaire, diffusion, turbo-moléculaire, ionique). La source d'électrons est soit de type thermoïonique (filament de W, pointe LaB₆), soit de type effet tunnel ou bien de type effet Schottky : FEG).

II.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (SEM)

Dans le cas du SEM, l'énergie des électrons qui servent à étudier l'échantillon varie de quelques centaines d'eV à 40 keV. Après la focalisation du faisceau d'électrons par des lentilles magnétiques, un diaphragme placé à proximité du point de focalisation permet d'éliminer les électrons dont l'énergie n'a pas la valeur nominale ou ceux

qui divergent trop par rapport à l'axe du système. Les principaux composants d'une colonne SEM sont présentés sur la Fig. II.6. Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviations en x) et un courant en escalier (déviations en y) : le faisceau se déplace donc sur la surface de l'échantillon suivant des lignes xx' qui se décalent parallèlement à elles-mêmes selon la direction y. Le système de balayage de l'échantillon est synchronisé avec un oscilloscope cathodique (Fig. II.6).

Dans le cadre de ce travail, deux types de microscopes électroniques ont été utilisés : un SEM ULTRA55 et un SEM SUPRA55 VP, tous deux commercialisés par la compagnie ZEISS. Ces deux microscopes sont équipés d'un canon à effet de champ Schottky (FEG). Ils travaillent sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar avec des tensions d'accélération variant de 200 eV à 30 keV, ce qui leur confère une résolution spatiale de 1 nm pour une tension de 15 kV. Le SUPRA 55 est un microscope environnemental qui permet de travailler sous atmosphère à pression contrôlée.

Parmi un certain nombre de détecteurs qui équipent ces microscopes, deux ont été utilisés durant cette thèse :

- Un détecteur Inlens situé dans la colonne pour la détection des électrons secondaires : utilisé pour imager les films des NCs de PbSe.
- Un Système EDS Xflash 4010 de type SDD (Silicon Drift Detector) commercialisé par Bruker, situé à l'extérieur de la colonne pour la détection des rayons X et utilisé pour l'analyse chimique élémentaire locale.

Ces deux microscopes appartiennent à l'IEMN.

II.2.1.3 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Contrairement au microscope à balayage qui travaille à basse tension sur un échantillon massif, le microscope en transmission travaille à haute tension (80 keV - 300 keV - 1 MeV) sur un échantillon mince (< 100 nm).

Le TEM est le microscope électronique qui ressemble le plus au microscope optique classique du moins du point de vue de l'agencement de ses composants.

Un faisceau d'électrons très énergétiques est focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille condenseur. Après avoir traversé l'échantillon, une focalisation de ce faisceau et une image agrandie de l'échantillon sont obtenues grâce à une lentille objectif. Ensuite, des lentilles de projection sont utilisées pour projeter l'image agrandie de l'échantillon sur un écran fluorescent.

Les principaux composants d'un TEM sont présentés sur la Fig. II.7.

Modes de fonctionnement du TEM

Il existe deux modes principaux de fonctionnement du TEM : le mode Imagerie et le mode Diffraction.

-Mode Imagerie

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon, et suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de la zone analysée, une image plus ou moins contrastée

II.2 Techniques de caractérisation

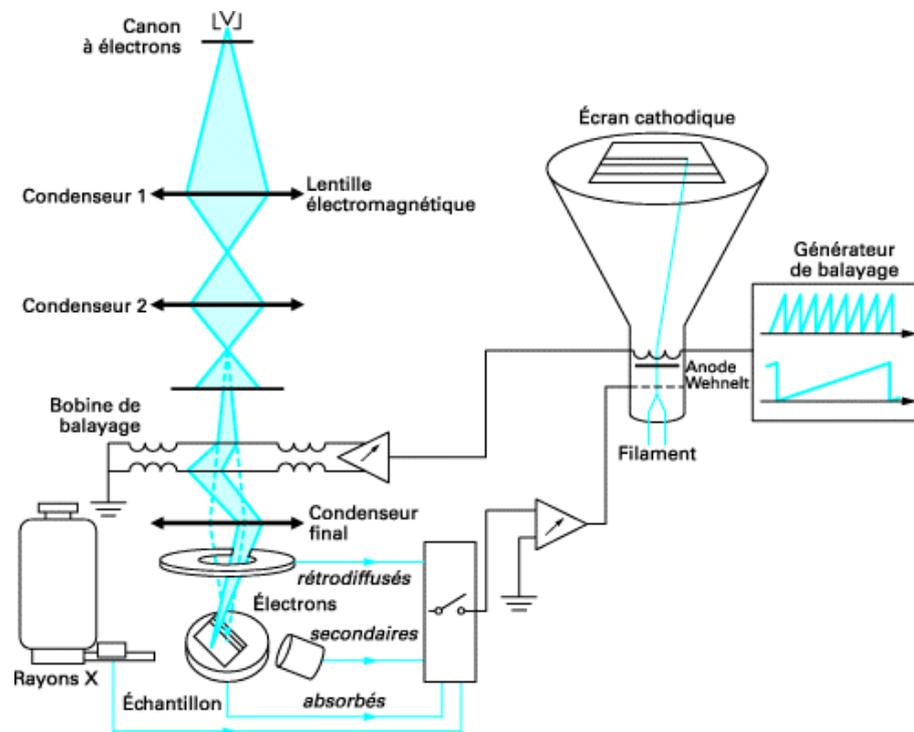


FIGURE II.6 – Colonne SEM.

est formée dans le plan image. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut observer une image par transparence de la zone observée.

- *Mode en champ clair (BF pour Bright Field)* : un diaphragme placé dans le plan focal de la lentille objectif permet de ne sélectionner que les électrons non diffractés. L'image n'est donc formée que par les électrons non diffractés (Fig. II.8). Par conséquent les zones diffractantes de l'échantillon apparaîtront en sombre. En l'absence de diaphragme objectif tous les faisceaux transmis et diffractés servent à former l'image. Cette imagerie renseigne donc à la fois sur la chimie et l'homogénéité de l'épaisseur de l'échantillon.

- *Mode en champ sombre (DF pour Dark Field)* : dans ce mode, seul le faisceau diffracté est sélectionné par le diaphragme objectif, comme le montre la Fig. II.9, et contribue à former l'image. L'image champ sombre permet d'obtenir des informations sur l'organisation cristalline (défauts, dislocations, mâcles...) et d'identifier des objets diffractants dans une direction privilégiée (précipités, NCs...). Souvent le détecteur DF est remplacé par un détecteur ADF (annular dark field) avec un anneau (disque avec un trou) qui permet de collecter beaucoup plus d'électrons diffractés qu'un diaphragme. (Fig. II.10)

- *HAADF-STEM pour High Angle Annular Dark Field-Scanning TEM* :

Le STEM est un TEM muni d'un système de balayage, possédant des bobines déflectrices pré- et post-échantillon permettant un balayage du faisceau d'électrons primaires (sonde) sur l'échantillon. L'interaction coulombienne entre les électrons incidents et le potentiel d'un atome de coeur de l'échantillon est si forte que ces électrons peuvent être diffusés avec des grands angles (Diffusion de Rutherford ou rétrodiffusion vue plus haut). Dans le cas où le microscope en transmission est équipé

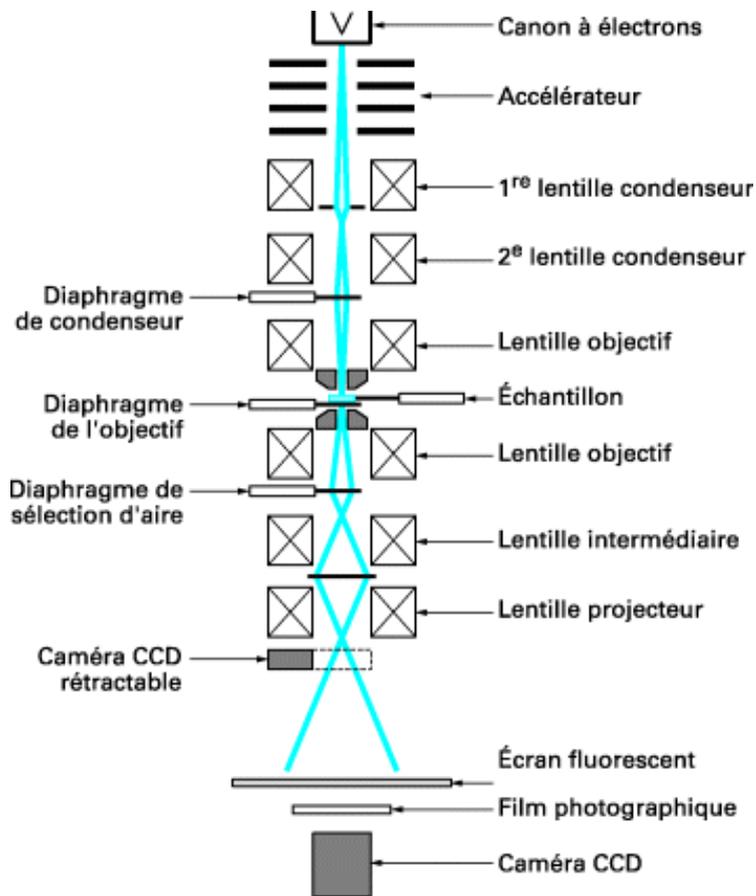


FIGURE II.7 – Colonne TEM.

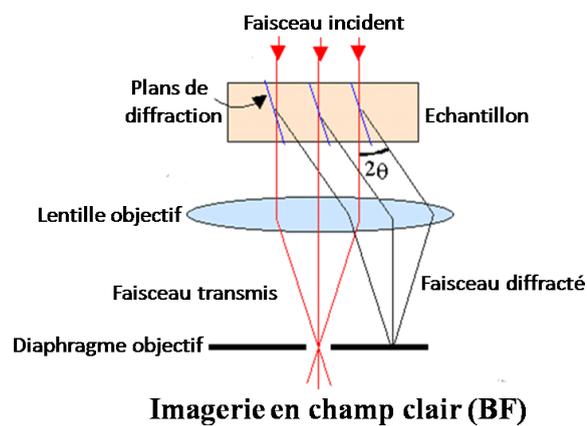
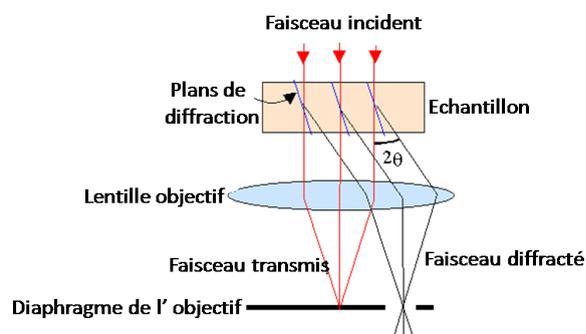


FIGURE II.8 – (Mode en champ clair (BF) du TEM.



Imagerie en champ sombre (DF)

FIGURE II.9 – Mode en champ sombre (DF) du TEM.

d'un système de balayage, la diffusion élastique à très grand angle est favorisée et on parvient à collecter, grâce à un détecteur annulaire placé très près de l'échantillon, un signal ne portant qu'une information liée à la chimie et à l'épaisseur de l'échantillon. C'est ce qu'on appelle une image de Z-contrast, ou les éléments lourds apparaissent en sombre, les légers en clair. (Fig. II.10)

- TEM à Haute Résolution (HRTEM) :

Ce mode permet d'observer la structure cristallographique de l'échantillon à l'échelle atomique. Le principe consiste à faire interférer un faisceau transmis sans diffraction et un faisceau diffracté. Une simulation de la figure d'interférence est alors nécessaire pour interpréter l'image obtenue et dire si les colonnes atomiques sont situées sur les points blancs, noirs ou entre les deux. Les images obtenues après traitement donnent des informations à l'échelle atomique, en particulier sur les défauts cristallins et les interfaces de nanostructures en fonction de l'orientation des échantillons. Pour des HRTEM de dernière génération, couplés à un correcteur d'aberrations de sphéricité de la lentille objectif, une résolution de 0,08 nm a été obtenue. [121]

Mode Diffraction

Ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons. Lorsque le faisceau d'électrons primaires traverse un échantillon cristallin, il donne lieu au phénomène de diffraction (les atomes ici agissent comme un réseau de diffraction pour les électrons possédant une longueur d'onde comparable à la distance inter-atomique).

La diffraction peut être enregistrée soit en mode « sélection d'aire : SAED » soit en mode microdiffraction.

Ceci signifie qu'elle correspond soit à une zone de l'échantillon définie par un diaphragme, soit à une zone de l'échantillon correspondant à la taille du faisceau respectivement pour la SAED et la microdiffraction. La projection du plan focal image sur l'écran permet de collecter l'image de Fourier de la zone considérée. L'analyse de ces clichés renseigne sur la structure cristalline de l'échantillon (réseau de Bravais, famille cristalline, orientation, groupe d'espace, paramètre de maille,...). Les monocristaux donnent des clichés de points et les nanocristaux aléatoirement orientés donnent des anneaux. Dans les deux cas, la loi de Bragg est la base de leur interprétation (Fig.II.11). La Fig. II.11 montre de quelle manière les distances interréticulaires sont déterminés grâce à la SAED.

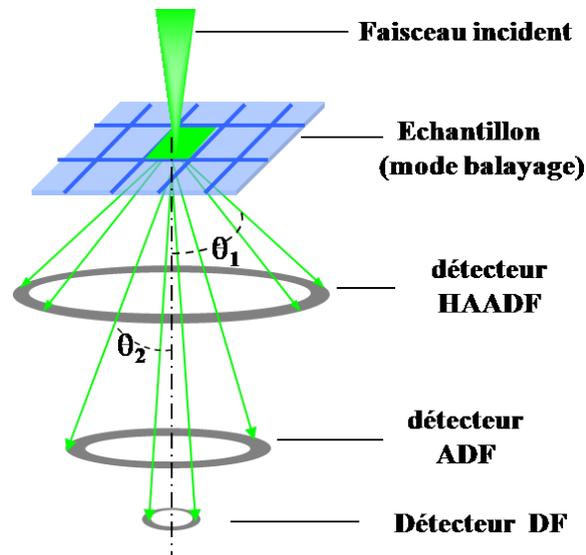


FIGURE II.10 – Modes ADF et HAADF-STEM.

Durant cette thèse, nous avons utilisé plusieurs types de TEM :

- Un Tecnai G2 20 qui opère à 200 kV (Filament LaB6) et qui permet de disposer des modes STEM, EDS, EELS. Il est basé au Centre Commun de Microscopie Electronique de Lille, France. [122]

- Un FEI TITAN 80-300 Cubed équipé d'un correcteur d'aberrations géométriques en image, sur lequel on peut travailler en mode HRTEM. Il appartient au Canadian Center for Electron Microscopy, McMaster, Canada. [123]

- Un FEI TITAN 80-300 équipé d'un correcteur d'aberrations géométriques en image. Il appartient à la plateforme CIM-PACA, France. [124]

- Un ZEISS-CRISP (Corrected Illumination Scanning Probe) qui appartient au Bonn CAESAR Institute, Germany. [125]

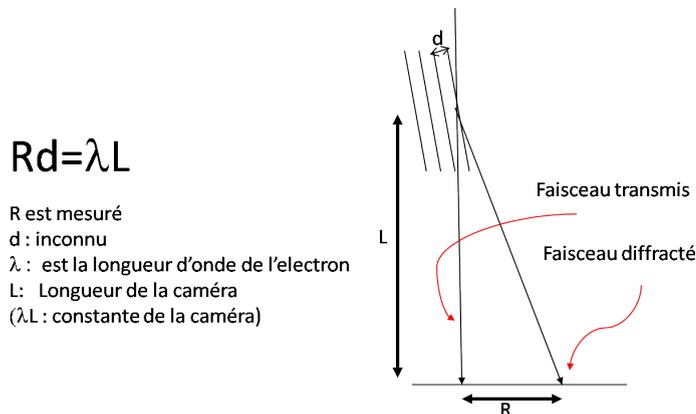


FIGURE II.11 – Détermination des distances interréticulaires par la SAED.

Les échantillons utilisés en SEM et TEM sont préparés par des techniques de dépôt qui sont soit le Langmuir-Blodgett (LB) soit le « drop-casting ». Ces deux techniques sont décrites dans le chapitre V.

II.2.2 Spectroscopie d'absorption Proche Infrarouge

La largeur de la bande interdite des NCs de PbSe dépend de la taille de ces derniers comme conséquence du confinement quantique. Les NCs de PbSe sont des matériaux à faible largeur de bande interdite et cette largeur se situe entre 0,5 eV à un peu plus de 1,1 eV selon la taille des NCs. Elle se situe alors dans la domaine du proche infrarouge. C'est pour cette raison que durant cette thèse, la technique de spectroscopie d'absorption proche infrarouge a été utilisée pour caractériser les propriétés optiques (absorption) des NCs de PbSe et mettre en évidence les effets de confinement quantique sur ces propriétés.

II.2.2.1 Principe de la spectroscopie d'absorption

Cette technique est basée sur l'absorption du rayonnement par un matériau dans la gamme allant de 800 nm à 2500 nm (proche infrarouge). En pratique, grâce à un spectrophotomètre NIR, on éclaire, à l'aide d'une source de lumière infrarouge, une solution (échantillon) contenue dans une cellule (cuve transparente dans le domaine proche infrarouge) et on mesure l'intensité lumineuse à la sortie. Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre est représenté sur la Fig. II.12.

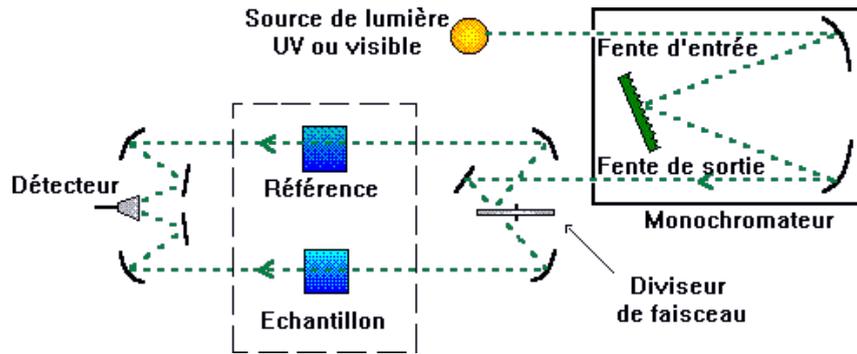


FIGURE II.12 – Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption NIR.

En vertu de la loi de Beer-Lambert, si l'intensité du rayonnement à la longueur d'onde λ avant traversée de la cellule est I_λ^0 , l'intensité après traversée de la cellule, I_λ , est reliée à I_λ^0 par la relation II.1.

$$I_\lambda = I_\lambda^0 \exp(-\epsilon_\lambda l c) \quad (\text{II.1})$$

où ϵ_λ est le coefficient d'extinction molaire de la solution exprimée en $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$, l , est le trajet optique de la cellule exprimée en cm ; c , la concentration molaire de la solution est exprimée en mol L^{-1} . On peut définir l'absorbance A_λ , à la longueur d'onde λ , grandeur sans unité, par la relation II.2. A_λ est proportionnelle à la concentration c des molécules de l'espèce qui absorbe à cette longueur d'onde λ (ici les NCs de PbSe).

$$A_\lambda = \log(I_\lambda^0/I_\lambda) = \epsilon_\lambda l c \quad (\text{II.2})$$

Dai et al. ont montré que pour les NCs de PbSe, le coefficient d'extinction molaire dépend de la taille des NCs de PbSe suivant la relation : $\epsilon = 0,03389D^{2,53801}$, avec ϵ exprimé en $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$, et D , le diamètre moyen du NC en nm. [126]

Le spectre d'absorption obtenu présente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (ou une unité proportionnelle à l'énergie du photon, comme l'électronvolt : eV). Les différentes bandes présentes sur le spectre d'absorption, correspondent aux transitions électroniques caractéristiques de l'échantillon étudié.

En particulier pour des NCs il est possible de connaître la taille moyenne des NCs étudiés à partir des spectres d'absorption car comme nous l'avons montré théoriquement dans le chapitre I, la position des bandes d'absorption dépend de la taille des NCs. Ceci est une des conséquences du confinement quantique sur les propriétés optiques des NCs comme nous le verrons expérimentalement dans le chapitre III.

Durant cette thèse, pour la spectroscopie d'absorption, les échantillons des NCs de PbSe ont été préparés de manière suivante : une cuve pour spectrophotomètre en quartz, de trajet optique 1 cm, était remplie par une solution contenant les NCs de PbSe dispersés dans du tétrachloroéthylène. Alternativement, on séchait une goutte de cette même solution sur une fenêtre en fluorure de calcium (CaF_2). La cuve en quartz et la fenêtre en CaF_2 n'absorbent quasiment pas dans le proche infrarouge (800 nm - 2500 nm).

II.2.2.2 Instrumentation

Le spectromètre d'absorption UV-Vis-NIR utilisé durant cette thèse est un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19, dont la gamme de longueurs d'onde s'étend de 175 nm à 3200 nm, ce qui permet de couvrir les domaines de l'UV jusqu'au proche infrarouge proche (UV-Vis-NIR). La résolution de l'appareil est de 0,05 nm à 5 nm dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, et de 0,2 nm à 20 nm dans le domaine du proche infrarouge. Cet appareil est situé au CERLA (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui est une fédération de recherche dont fait partie le LASIR. [127]

II.2.3 Diffraction des rayons X : XRD

La technique de diffraction des rayons X sur poudre a été utilisée pour caractériser la structure cristalline des NCs de PbSe.

II.2.3.1 Principe de la XRD

Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec un matériau quelconque, il peut être diffusé élastiquement (diffusion Rayleigh) par les atomes constituant le matériau, de la même manière qu'un faisceau d'électrons comme nous l'avons vu pour la microscopie électronique. Les faisceaux diffusés sont alors aléatoirement émis dans toutes les directions de l'espace créant des interférences destructives car les ondes qui constituent ce faisceau ne sont pas en phase. Dans le cas précis où le matériau est cristallin, il existe des directions suivant lesquelles ces interférences seront constructives. Dans ce cas, la différence de chemins optiques des rayons réfléchis provenant des différents plans cristallographiques est un multiple de la longueur d'onde comme représentée sur la Fig. II.13 où d est la distance entre deux plans atomiques et θ , l'angle entre le faisceau incident et une famille de plans cristallographiques.

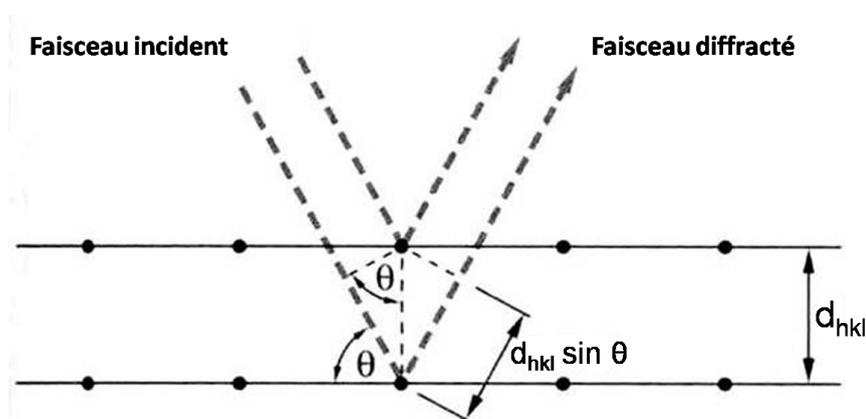


FIGURE II.13 – Condition de diffraction selon la loi de Bragg.

Cette condition est mathématiquement définie par la loi de Bragg suivant la relation II.3 où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ .

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.3})$$

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller hkl , on peut indexer les pics de diffraction selon ces indices. Les pics de diffraction constituent ce qu'on appelle un diffractogramme, caractéristique de la phase cristalline du matériau. Durant cette thèse, les échantillons de NCs de PbSe pour la XRD ont été préparés par la méthode de dépôt drop-casting sur un substrat en monocristal de silicium désorienté pour des raisons qui sont évoquées plus bas.

II.2.3.2 Instrumentation

L'échantillon est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou focalisée. Les photons X diffusés de manière élastiques sont collectés par un détecteur avec une intensité maximale pour les plans cristallins en incidence de Bragg. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance, situé à l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide), laboratoire rattaché à l'école nationale supérieure de chimie de Lille. Il dispose d'un détecteur en dispersion d'énergie SolX et d'un porte-échantillon en monocristal de silicium désorienté pour avoir un bruit de fond extrêmement bas adapté pour les faibles quantités. L'appareil a une gamme de 360° et une précision de $0,0001^\circ$. Sa vitesse maximale est de 30° par seconde. [128]

II.2.4 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à leur interaction avec un matériau. Cette technique est généralement utilisée pour caractériser des molécules. La différence d'énergie entre le photon excitateur et le photon diffusé renseigne

sur les niveaux énergétiques des modes de rotation, de vibration et de réseau des constituants de l'échantillon étudié. Autrement dit sur la symétrie, la structure et sur la nature chimique de ces constituants. Cette technique a été utilisée durant cette thèse pour caractériser les phonons optiques dans les NCs de PbSe.

II.2.4.1 Principe de la spectroscopie Raman

Un faisceau de lumière monochromatique (de fréquence ν_0) est envoyé sur un échantillon à étudier puis le faisceau diffusé est analysé. En fait, la diffusion Raman est due aux vibrations des atomes provoquant un changement de la polarisabilité de la molécule suite à l'interaction de la molécule avec la radiation incidente.

Le changement de la polarisabilité est à l'origine d'un moment dipolaire induit dans la molécule et de l'émission d'un photon Raman. Lorsqu'un faisceau de photons monochromatiques interagit avec un échantillon, les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique),
- une faible partie des photons incidents est diffusée avec un faible changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (diffusion inélastique) : elle représente environ un photon Raman sur 10^8 photons incidents.

Lors de l'interaction entre l'échantillon et le faisceau incident, les molécules qui constituent cet échantillon se trouvent dans un état polarisé qui n'est pas un niveau d'énergie fixe pour la molécule (notons qu'il est possible que la molécule se trouve dans un réel niveau d'énergie dans le cas de la spectroscopie Raman Résonant : voir la Fig. II.14 (a)).

Il n'est pas question que la molécule change sa configuration électronique lorsque l'interaction se produit. L'état polarisé se représente donc par un état virtuel (de temps de vie très court). Les relaxations à partir de cet état peuvent se produire de trois manières différentes qui sont présentées sur la Fig. II.14 (b) par le diagramme de Jablonski. La différence entre l'énergie des photons incidents et celle des photons inélastiquement diffusés peut être négative ou positive. Dans le premier cas, cela veut dire que l'échantillon a absorbé une quantité de l'énergie des photons incidents (transition vibrationnelle ou rotationnelle d'un niveau inférieur vers un niveau supérieur) on parle alors de diffusion Stokes et dans le second cas, que l'échantillon a cédé une quantité d'énergie aux photons incidents (transition vibrationnelle ou rotationnelle d'un niveau supérieur vers un niveau inférieur) et on parle de diffusion anti-Stokes.

Il est important de noter que parce que l'état virtuel n'est pas un niveau d'énergie fixe, la lumière diffusée Raman peut être obtenue en utilisant une source d'excitation avec n'importe quelle longueur d'onde. Le décalage en longueur d'onde dépend du matériau et lui est caractéristique : il ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, ce qui rend possible une analyse de la composition chimique d'un échantillon à partir de la façon dont il diffuse la lumière. Les spectres Raman sont présentés avec en ordonnée l'intensité relative diffusée en unités arbitraires et en abscisse le déplacement en fréquence par rapport à la source d'excitation (prise comme référence).

II.2 Techniques de caractérisation

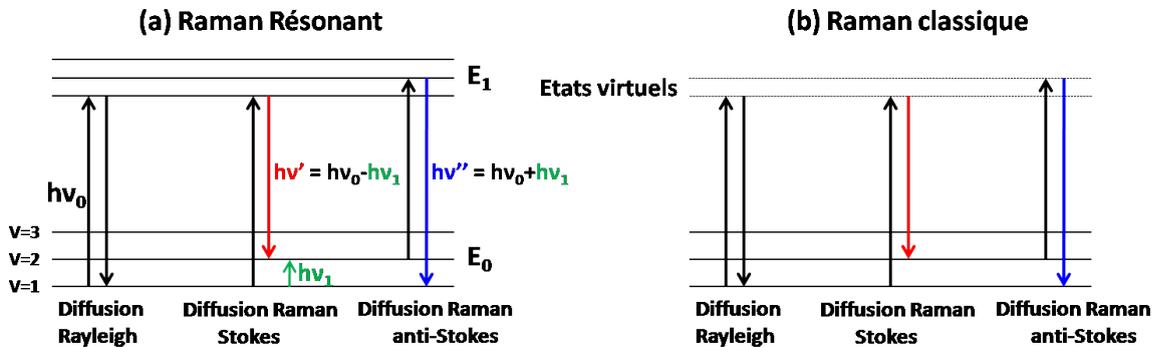


FIGURE II.14 – Diagramme de Jablonski pour la diffusion Raman et Rayleigh.

Pour des raisons pratiques, ce déplacement en fréquence est exprimée en nombre d'onde (cm^{-1}).

La relaxation la plus probable correspond à la diffusion élastique, c'est-à-dire lorsque le nombre quantique vibrationnel (ou rotationnel) ne change pas. Les relaxations induisant un changement du nombre quantique vibrationnel (ou rotationnel) produisent la diffusion Raman inélastique. De plus, les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés conformément à la loi de Boltzmann, les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes, les raies Raman étant elles-mêmes beaucoup moins intenses que la raie Rayleigh.

Dans le cas d'un cristal (comme un NC de PbSe), la spectroscopie Raman permet la mesure de fréquences des modes de vibrations d'un réseau cristallin (phonons). Les modes phonons qu'il est possible de caractériser grâce à la spectroscopie Raman sont :

- les modes de vibrations dont le vecteur d'onde est quasi-nul (ou la longueur d'onde quasi-infinie). Ceci est imposé par la conservation de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion. On ne peut donc avoir accès qu'au centre de la première zone de Brillouin.

- les modes de vibration qui provoquent une variation de la polarisabilité du milieu. Ces modes de vibration sont dits actifs.

Pour finir, ajoutons que parmi les modes de phonons actifs, certains ne sont détectables que dans une géométrie de diffusion donnée. Une analyse des symétries du cristal permet de prédire quels modes de vibrations sont alors détectables. L'incidence de ces dernières assertions sur la caractérisation par spectroscopie Raman des NCs de PbSe est discutée dans le chapitre I.

II.2.4.2 Instrumentation

En pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, le faisceau incident (en général un laser) est focalisé sur l'échantillon à étudier à l'aide d'un système de lentilles. Ensuite la lumière diffusée est collectée à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. Les microspectromètres Raman utilisés durant cette thèse, sont des spectromètres couplés à un microscope. La surface d'analyse est d'environ $1 \mu m$, ce qui permet de collecter un plus grand flux de photons diffusés que dans un spec-

tromètre Raman classique, car le laser est focalisé sur une plus petite surface. Seuls les photons rétrodiffusés sont analysés.

Deux microspectromètres ont été utilisés durant cette thèse :

- Un LABRAM Dilor (Jobin-Yvon), couplé à un laser interne He-Ne à 632,8 nm de puissance maximum 18 mW et à un laser externe (Spectra - Physics) Ar+ de longueur d'onde 514,5 nm (de puissance maximale disponible 200 mW). Le filtrage optique de la raie Rayleigh est assuré par un filtre « Notch ». Une platine motorisée XY (résolution spatiale 0,1 μm) couplée à un dispositif piézo d'autofocalisation dans la direction Z (résolution axiale 1 à 2 μm) permet l'acquisition point par point de cartographies confocales par le logiciel Labspec v4.02.

Le détecteur CCD Spex (2048 pixels x 512 pixels) de type éclairé par l'avant, refroidi à l'azote, est bien adapté aux acquisitions de longue durée. Une platine Linkam THMS600 (-196 °C à 600 °C) permet des études d'échantillons microscopiques à basse ou haute température.

De par ses caractéristiques, ce microspectromètre est adapté à tous types d'analyse ; il est très facile d'emploi et ne demande aucune préparation particulière de l'échantillon. Ce spectromètre appartient au LASIR.

- Un T64000 (Jobin-Yvon) couplé à un laser Ar+, appartenant au LASIR/CERLA.

II.2.5 Spectroscopie de photoélectrons : PES

La spectroscopie de photoélectrons (ou de photoémission, PES) a été développée dans le milieu des années 60 par K. Siegbahn et son équipe de chercheurs. [129] Elle est basée sur la détermination à haute résolution de l'énergie de liaison des électrons émis par effet photoélectrique [130, 131] par un matériau sous une irradiation d'un rayonnement monochromatique X (XPS) ou UV (UPS). L'analyse de l'énergie de liaison des électrons photoémis permet la caractérisation chimique précise de la surface du matériau (les premières couches atomiques sous-jacentes à la surface du matériau étudié). La structure électronique d'un matériau, de la bande de valence aux niveaux de coeur, peut aussi être déterminée par cette technique.

II.2.5.1 Principe de la spectroscopie XPS et UPS

C'est l'effet photoélectrique (EPE) qui est à la base de la spectroscopie de photoémission. Considérons le cas d'un semi-conducteur, la Fig. II.15 illustre à travers un diagramme d'énergie le processus de photoémission.

Le bilan énergétique permet d'exprimer l'énergie cinétique (E_{Cin}) d'un électron libre émis par le matériau sous irradiation d'un rayonnement électromagnétique par la relation II.4. Dans cette expression, $h\nu$ représente l'énergie des photons du faisceau incident, E_L l'énergie de liaison de l'électron et ϕ_S , le travail de sortie du matériau.

$$E_{Cin} = h\nu - E_L - \phi_S \quad (\text{II.4})$$

La présence d'un continuum d'énergie (états non-liés) au-dessus de la limite d'ionisation (niveau du vide) permet l'absorption de tout photon d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation $I = \phi_S + E_L$. Il n'y a donc pas de règles de sélection. Le surplus d'énergie est transférée à l'électron sous forme d'énergie cinétique $E_{Cin} = h\nu - I$.

II.2 Techniques de caractérisation

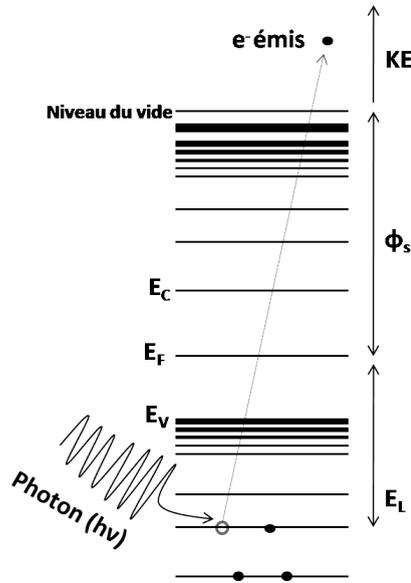


FIGURE II.15 – Diagramme d'énergie pour la photoémission d'un matériau semi-conducteur.

Deux types d'électrons sont collectés dans une expérience de photoémission : les premiers appelés « électrons primaires » sont des électrons plus rapides qui sont émis du matériau sans subir de collision avant de sortir du matériau, et les seconds appelés « électrons secondaires », moins rapides sont des électrons qui ont subi des collisions avec perte d'énergie (diffusion inélastique) avant d'atteindre la surface du matériau. (Notons aussi qu'il y a les électrons Auger qui correspondent à un processus de désexcitation que l'on récupère dans un spectre de photoémission.)

Ces interactions inélastiques, lors du transfert de l'électron vers la surface, se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen λ . Ce libre parcours moyen joue un rôle prépondérant en limitant l'épaisseur analysée : λ est de l'ordre de 1 à 5 nanomètres et dépend de l'énergie cinétique de l'électron et du matériau (composition, densité). La Fig. II.16 montre les valeurs de λ dans différents matériaux en fonction de l'énergie cinétique des électrons. [132] Dans une première approche, pour les énergies cinétiques supérieures à 100 eV, il est admis que le libre parcours moyen de l'électron varie comme la racine carrée de l'énergie cinétique.

Le spectre des électrons collectés est alors un mélange des électrons primaires plus énergétiques et des électrons secondaires ayant une énergie cinétique proche de zéro. Afin de mesurer l'énergie cinétique des électrons émis, ils sont collectés par un analyseur d'énergie cinétique qui joue un rôle de filtre. L'application d'un potentiel retard à l'entrée de l'analyseur jusqu'à l'énergie d'analyse (dénommée aussi énergie de passage, voir plus bas) permet de balayer l'ensemble du spectre de photoélectrons avec une résolution constante. Un système de détection associé à une informatique d'acquisition permet le comptage des électrons en fonction de leur énergie cinétique.

Durant la mesure, l'échantillon est électriquement connecté au spectromètre (analyseur) à travers le porte-échantillon, l'électronique et les câbles du système, donc leurs niveaux de Fermi sont alignés. Le travail de sortie de l'analyseur (ϕ_A) et celui de l'échantillon (ϕ_S) étant différents, il existe une différence de potentiel de contact entre l'échantillon et l'analyseur. Habituellement, ϕ_A est plus petit que ϕ_S ,

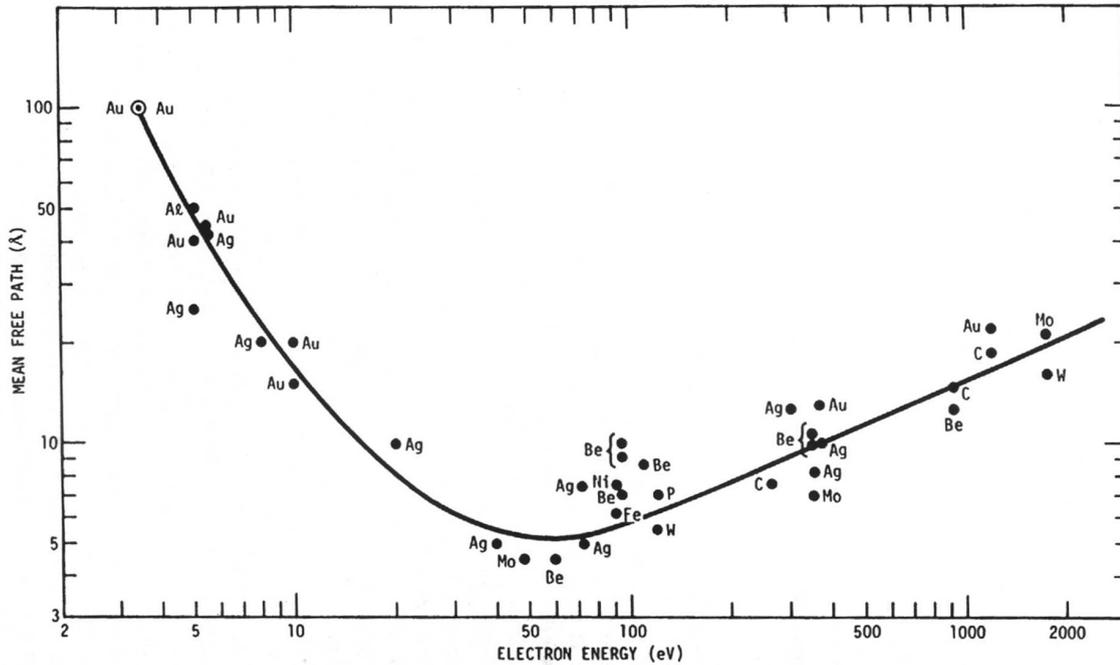


FIGURE II.16 – Libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique. (Les points représentent les valeurs expérimentales et la ligne les valeurs théoriques [132])

ceci a pour conséquence, une accélération des électrons émis lorsqu'ils atteignent l'analyseur. Leur énergie cinétique augmente de $\phi_S - \phi_A$. L'énergie cinétique (E_{Cin}) de l'électron primaire est alors : $E_{Cin} = h\nu - E_L - \phi_S + (\phi_S - \phi_A) = h\nu - E_L - \phi_A$. Tout le spectre est déplacé d'une valeur $\phi_S - \phi_A$ vers les hautes énergies (dans le cas où $\phi_S > \phi_A$). Lorsque les électrons émis par l'échantillon atteignent l'analyseur, leur impact avec la surface de l'analyseur peut créer des électrons secondaires.

Ces électrons créés par l'analyseur lui-même, ne sont pas influencés par le potentiel de contact et se superposent aux électrons secondaires de l'échantillon sur le spectre final. Afin de séparer ces deux types d'électrons sur le spectre, l'astuce est d'appliquer une différence de potentiel (E_{acc}) entre l'échantillon et l'analyseur. Il en résulte une accélération supplémentaire des électrons provenant de l'échantillon, ce qui permet le décalage entier du spectre de l'échantillon comme c'est montré schématiquement sur la Fig. II.17, pour un métal.

Après l'application de E_{acc} , l'énergie cinétique de l'électron primaire devient $E_{Cin} = h\nu - E_L - \phi_A + E_{acc}$. Cette expression montre que l'énergie cinétique d'un électron primaire mesuré par l'analyseur ne dépend pas du travail de sortie du matériau mais du travail de sortie de l'analyseur (c'est une conséquence de la différence de potentiel entre l'échantillon et l'analyseur).

Cette expression devrait, à priori, permettre de connaître l'énergie de liaison (E_L) des électrons émis par le matériau mais le travail de sortie de l'analyseur n'est généralement pas connu. Pour remédier à ce problème, on se réfère au niveau de Fermi d'un métal (Au, Ag, etc.) pour calibrer l'échelle des énergies cinétiques par rapport au niveau de Fermi E_F de l'échantillon. Ceci veut dire qu'une échelle des énergies cinétiques « interne » peut être définie, donnant l'énergie cinétique des

II.2 Techniques de caractérisation

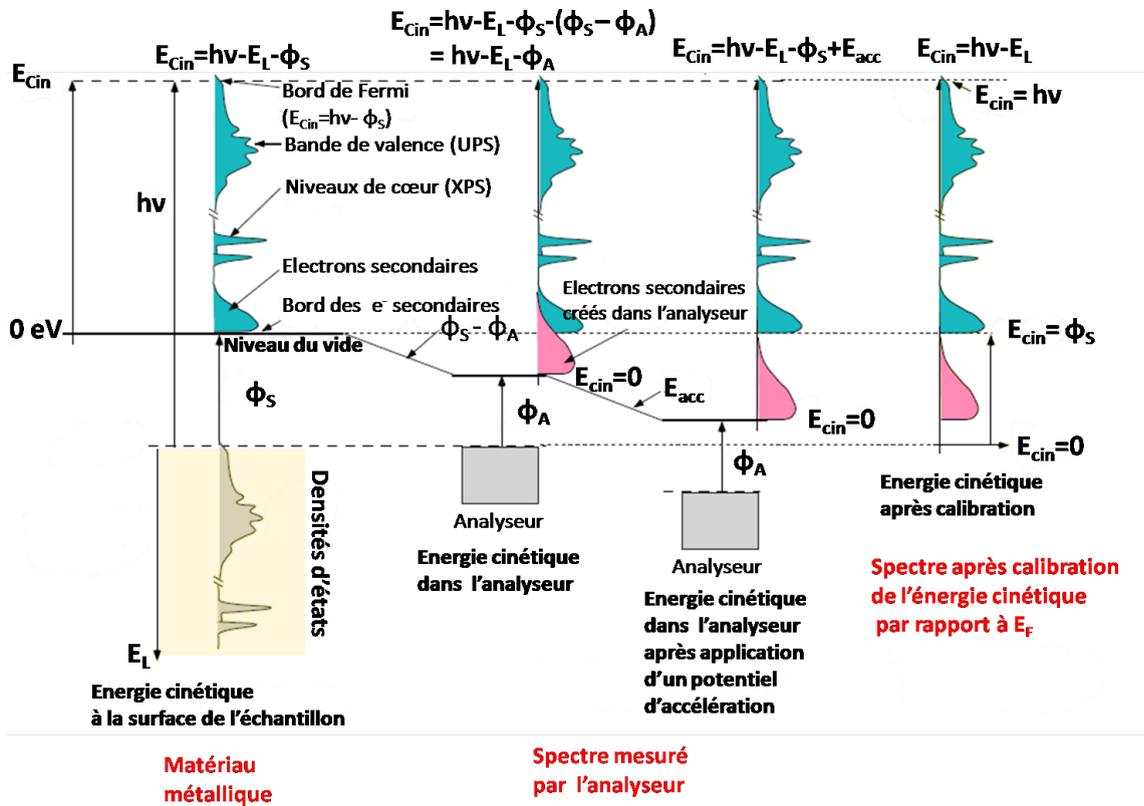


FIGURE II.17 – Schéma de la mesure d'un spectre dans une expérience de photoémission pour un métal.

électrons dans leur état initial avant de s'échapper de l'échantillon (cela peut être fait car l'énergie cinétique des électrons ne dépend pas du travail de sortie d'un échantillon et que le niveau de Fermi du métal et celui de l'échantillon sont alignés à celui de l'analyseur). L'énergie cinétique des électrons plus rapides, émis à partir du niveau de Fermi est fixée à $E_{cin} = h\nu$ et tout le spectre est déplacé de la même valeur d'énergie (Fig. II.17, partie de droite). Grâce à cette nouvelle échelle d'énergie, on peut définir l' E_L des électrons comme $E_L = h\nu - E_{cin,interne}$. L' E_L du niveau de Fermi est automatiquement égale à zéro.

Ce calibrage est valable même si il n'y a pas d'états électroniques au niveau de Fermi. Le cas d'un matériau semi-conducteur est représenté sur la Fig. II.18, sans tenir compte de toutes les étapes intermédiaires décrites sur la Fig. II.17. Dans ce cas, il est possible de déterminer la position du haut de la bande de valence (VBM) par rapport au niveau de Fermi par $E_F - VBM$.

II.2.5.2 Instrumentation

La spectroscopie de photoélectrons est une technique qui nécessite l'emploi de l'ultraviolet ($10^{-9} - 10^{-10}$ mbar). En effet, il convient d'éviter aux électrons d'être diffusés par les molécules de l'atmosphère résiduelle au cours de leur trajet jusqu'au détecteur. Les principaux éléments (Fig. II.19) d'un spectromètre de photoélectrons sont :

- une source de rayonnement monochromatique X ou UV,

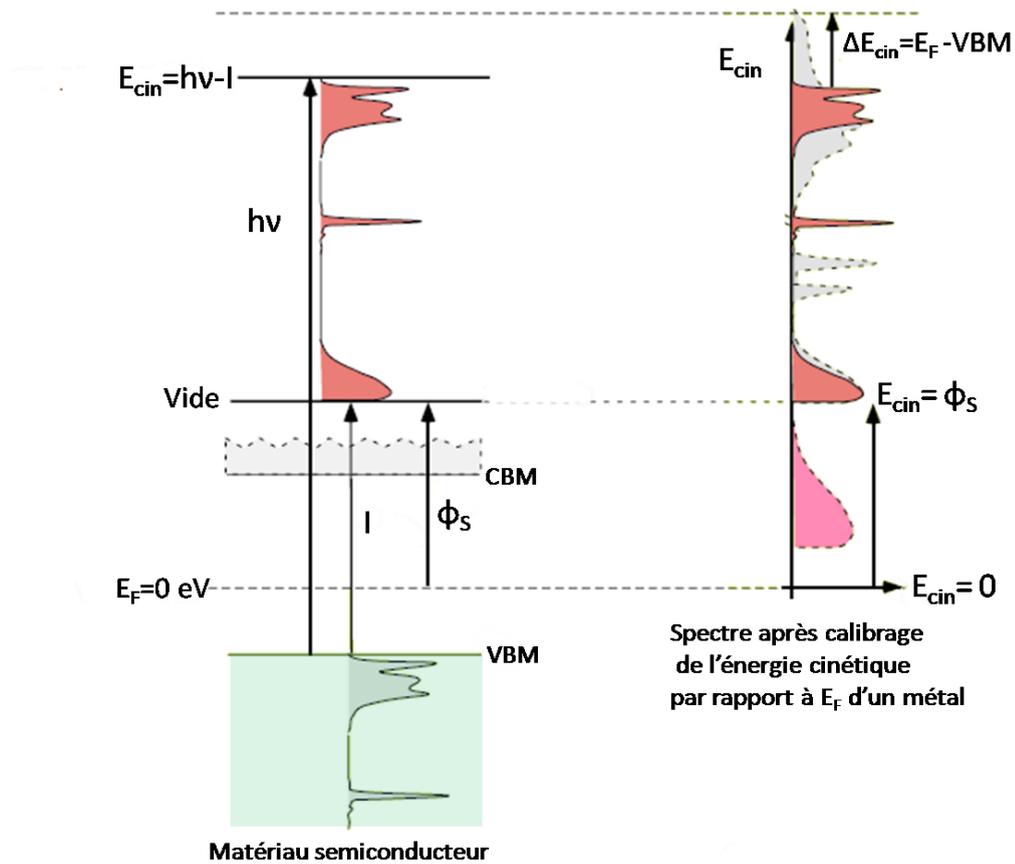


FIGURE II.18 – Schéma de la mesure d'un spectre dans une expérience de photoémission pour un matériau semi-conducteur (le spectre en gris appartient à un métal, il est ajouté pour comparaison).

II.2 Techniques de caractérisation

- un analyseur permettant la mesure de l'énergie cinétique des électrons, couplé à un système de détection des électrons.

En plus de ces éléments principaux, on trouve un certain nombre de pompes à vides, d'éléments d'optique électronique et un système informatique d'acquisition des données.

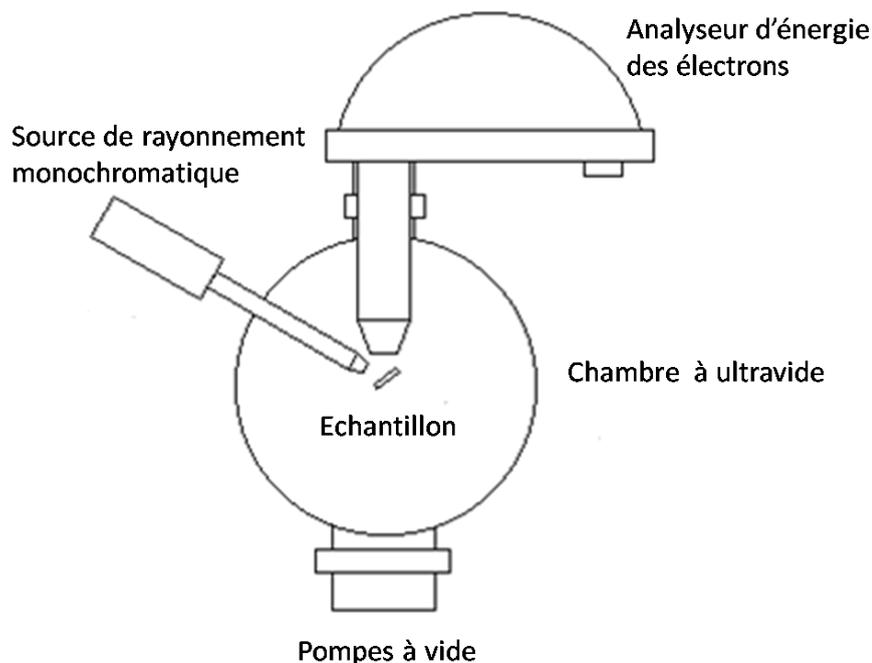


FIGURE II.19 – Illustration des principaux éléments d'un spectromètre XPS ou UPS.

Sources de rayonnement

La variation d'énergie entre l'UPS et l'XPS permet de sonder respectivement des gammes de niveaux d'énergies électroniques différents : en XPS, ce sont les niveaux de coeur qui sont étudiés tandis qu'en UPS c'est la bande de valence qui est sondée. A partir de là, les gammes d'énergie des radiations utilisées dans ces deux techniques sont différentes. On utilise les rayons X ($h\nu = 100-2000$ eV) en XPS et les rayons ultraviolets ($h\nu < 100$ eV) en UPS. Deux types de sources rayonnements sont utilisés : les sources de rayonnement dites classiques et les sources de rayonnement synchrotron.

-Sources classiques

Les sources classiques des rayons X sont des tubes à rayons X (RX). Elles sont constituées d'une anode dont la surface est recouverte de l'élément à partir duquel on souhaite obtenir la radiation X : il s'agit le plus souvent des raies $K\alpha$ de l'aluminium ou du magnésium (respectivement à 1486,6 eV et 1253,6 eV). L'émission X est alors obtenue par irradiation de l'anode à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie. Cette émission est constituée d'une raie principale accompagnée de raies satellites. L'utilisation d'un monochromateur permet d'éliminer ces raies satellites et de minimiser la largeur de la raie X principale ($\Delta E = 0,8$ eV) et ainsi d'améliorer les performances spectrales du spectromètre.

En UPS, les sources typiques de rayons UV, sont des lampes à décharge fonctionnant à l'hélium. Deux raies sont utilisées He(I) à 21,2 eV et He (II) à 40,8 eV.

La résolution en UPS est plus grande que celle obtenue en XPS. On peut expliquer cela par deux raisons : d'abord, un photon émis par une lampe à décharge provient d'une transition atomique dans un gaz, avec une raie ayant une largeur d'environ 0,1 eV. Ensuite l'énergie des photons produits par une décharge dans une lampe He est faible, ainsi l'énergie de passage des électrons dans l'analyseur peut-être fixée à une plus petite valeur (la notion de l'énergie de passage ainsi que son incidence sur la résolution est abordée plus bas).

-Sources de rayonnements synchrotron

L'avènement des sources de rayonnements synchrotron a permis un progrès important dans les techniques de spectroscopies de photoémission. Lorsqu'une particule chargée est soumise à une accélération, elle émet un rayonnement électromagnétique d'après les lois de Maxwell. Une particule déviée par un champ magnétique est soumise à une accélération centripète. Un rayonnement synchrotron est une lumière émise par des électrons relativistes (quasiment à la vitesse de la lumière) de très haute énergie qui tournent dans un anneau de stockage. L'émission de ce rayonnement se fait tangentiellement à la trajectoire des électrons dans un faisceau extrêmement fin (force de Lorentz). L'illustration de la manière dont se fait l'émission d'un rayonnement synchrotron est présentée sur la Fig. II.20).

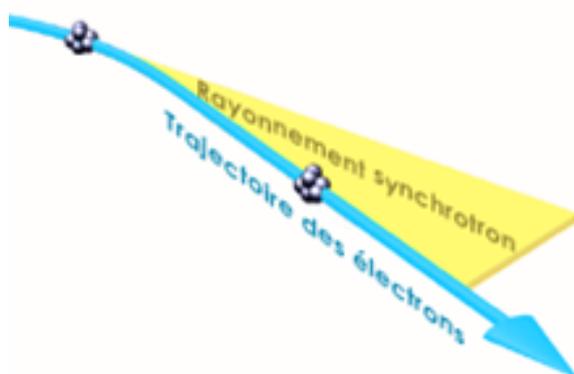


FIGURE II.20 – Illustration de l'émission d'un rayonnement synchrotron.

Ce rayonnement émis sur un domaine spectral continu (de l'infrarouge aux rayons X durs) est caractérisé par une faible divergence, une très grande brillance, une polarisation et une grande cohérence. En utilisant un système de monochromateurs, on peut alors disposer d'un rayonnement monochromatique, très peu divergent, doté d'une très grande brillance et très cohérent permettant une très haute résolution énergétique et spatiale.

Par exemple, en utilisant un rayonnement synchrotron X, on peut atteindre une résolution spatiale de quelques centaines de nm à comparer avec une résolution de 10 à 200 μm obtenu avec un rayonnement monochromatique X de laboratoire. La résolution en énergie est aussi plus grande quand on utilise une source synchrotron, en effet il est possible d'atteindre une résolution de moins de 50 meV (largeur d'une radiation synchrotron à comparer à la largeur de 800 meV pour une radiation X classique). Un autre avantage lié à l'utilisation d'un rayonnement synchrotron, est la possibilité de faire varier l'énergie des photons et ainsi de faire varier la profondeur

II.2 Techniques de caractérisation

de la zone analysée de l'échantillon. Avec la même source synchrotron, on peut alors sonder les niveaux de coeur et la bande de valence..

Du fait que les sources de rayonnement synchrotrons font partie des très grands instruments scientifiques, ils sont habituellement situés dans des centres nationaux ou internationaux où seules les expériences nécessitant l'utilisation des rayonnements synchrotrons sont menées. La Fig. II.21 montre l'agencement typique d'un centre synchrotron.

- (1) Canon à électrons
- (2) Accélérateur linéaire
- (3) Booster
- (4) Anneau de stockage
- (5) Ligne de lumière
- (6) Station de travail

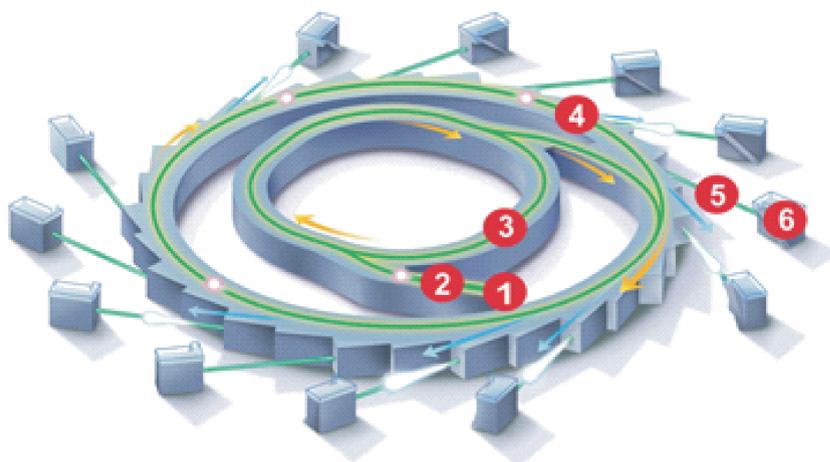


FIGURE II.21 – Schéma d'un centre de rayonnement synchrotron.

D'abord, les électrons créés par un canon à électrons (Fig. II.21 (1)) sont accélérés par un accélérateur linéaire (le LINAC, Fig. II.21 (2)) jusqu'à plusieurs millions d'électrons-volts. Ces électrons sont ensuite transférés dans un premier anneau circulaire accélérateur (le booster, Fig. II.21 (3)) où des impulsions électriques augmentent leur énergie jusqu'à quelques milliards d'électrons-volts. Ils sont enfin injectés dans un anneau plus grand, l'anneau de stockage (Fig. II.21 (4)) où ils circulent sous forme de paquets. Ici, leur trajectoire est tracée et imposée par des gros aimants, obligeant ces particules chargées - qui se repoussent spontanément - à se regrouper et à suivre une trajectoire circulaire extrêmement précise, au micron près verticalement. A chaque courbure de leur trajectoire, les électrons produisent un rayonnement synchrotron. Le faisceau synchrotron est recueilli dans une installation expérimentale (ligne de lumière, Fig. II.21 (5)) où le rayonnement est manipulé à l'aide d'instruments optiques, en fonction des besoins des expériences. Enfin, un laboratoire (station de travail, Fig. II.21 (6)) est relié à la ligne de lumière.

Dans les sources de troisième génération, des onduleurs peuvent être insérés dans les sections droites des anneaux. Ces onduleurs sont constitués d'une succession d'éléments magnétiques (aimants permanents ou électro-aimants) qui induisent une ondulation de la trajectoire des électrons. Chaque maximum des sinusoides ainsi générées se comporte comme une source de lumière, les interférences entre ces ondes provenant de sources multiples permettent d'obtenir des faisceaux de photons très intenses dans une gamme restreinte de longueur d'onde.

Analyseur et Détecteur d'électrons

Un analyseur d'énergie cinétique des électrons est un dispositif permettant de disperser les électrons en fonction de leur énergie cinétique. Il agit donc comme un filtre. Les analyseurs les plus répandus sont des analyseurs hémisphériques concentriques (CHA, Concentric Hemispherical Analyzer), Fig. II.22. L'analyseur est composé de deux hémisphères concentriques en acier inoxydable, de rayon R_1 et R_2 respectivement pour l'hémisphère intérieur et l'hémisphère extérieur.

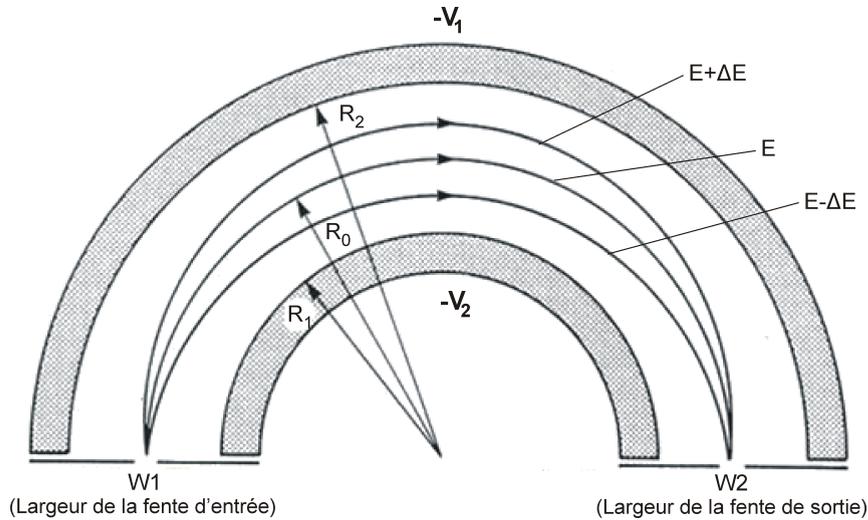


FIGURE II.22 – Illustration d'un analyseur d'énergie des électrons.

Des potentiels négatifs sont appliqués à ces deux armatures, V_1 et V_2 avec $V_1 < V_2$. Les fentes de sortie et d'entrée de largeurs $W1$ et $W2$ se situent dans le même plan que le centre de courbure des hémisphères et R_0 est le rayon de la surface équipotentielle au milieu de l'analyseur.

Le potentiel le long de cette surface équipotentielle (V_0) est donnée par la relation II.5.

$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0} \quad (\text{II.5})$$

Cette relation indique qu'un électron arrivant à la fente d'entrée de l'analyseur avec une énergie cinétique $E = eV_0$, suivra une trajectoire le long de la surface équipotentielle au milieu de l'analyseur et pourra sortir par la fente de sortie. Tous les autres électrons rentrant ayant une énergie cinétique différente de eV_0 suivront une trajectoire différente et ne sortiront pas de l'analyseur.

Comme R_1 , R_2 et R_0 sont fixes, en variant V_1 et V_2 , il est possible de sélectionner les électrons (par rapport à leur énergie cinétique) qui passent à travers l'analyseur vers le détecteur. En pratique, varier V_1 et V_2 n'est pas pratique car il est nécessaire d'avoir la même résolution absolue ΔE (Largeur à mi-hauteur : FWHM du pic) sur tout le spectre. On définit la résolution relative (R) par $R = \frac{\Delta E}{E}$.

Imaginons qu'une expérience exige une résolution absolue de 0,7 eV, il faudrait alors une résolution relative de 0,07 pour $E = 10$ eV et une résolution relative de 0,0007 pour $E = 1000$ eV! Cette résolution relative de 0,0007 n'est pas atteignable

II.2 Techniques de caractérisation

à moins de bâtir des analyseurs plus larges en vertu de la relation II.6.

$$R = \frac{\Delta E}{E} = \frac{W}{R_0}, \text{ avec } W = \frac{W_1 + W_2}{2} \quad (\text{II.6})$$

Pour parvenir à avoir la même résolution absolue sur tout le spectre, les électrons sont retardés par un système de lentilles électrostatiques avant d'entrer dans l'analyseur. A l'entrée de l'analyseur, tous les électrons ont alors, la même énergie cinétique, appelée « énergie de passage : E_0 ». La relation II.6 devient alors II.7. Cette nouvelle relation indique qu'en abaissant la valeur de l'énergie de passage ou en augmentant R_0 , la résolution absolue peut-être augmentée.

$$R = \frac{\Delta E}{E_0} = \frac{W}{R_0} \quad (\text{II.7})$$

E_0 étant fixée par les potentiels imposés aux deux hémisphères de l'analyseur, les électrons possédant une énergie cinétique donnée sont retardés à l'aide des lentilles électrostatiques jusqu'à ce que leur énergie cinétique atteigne E_0 . Grâce à des lentilles magnétiques, seuls les électrons possédant l'énergie cinétique = E_0 sont focalisés sur la fente d'entrée de l'analyseur. La variation du potentiel de retardement (potentiel des lentilles électrostatiques) permet un balayage en énergie cinétique.

Comme le courant arrivant sur la fente de sortie de l'analyseur est de l'ordre de quelques femto-ampères ($10^4 e^-/s$), les électrons sont enregistrés comme un signal d'impulsions (nombre de coups par secondes) en fonction de leur énergie cinétique. Leur détection est assurée par un multiplicateur d'électrons placé après la fente de sortie de l'analyseur. Le détecteur le plus utilisé est un électromultiplicateur de type Channeltron (Fig. II.23). Un channeltron est un petit tube en verre recourbé dont la partie intérieure est constituée par un matériau à haute résistance électrique, et à fort taux d'émission d'électrons secondaires.

En appliquant une différence de potentiel entre les extrémités du tube, la partie intérieure se conduit comme une dynode continue. Les électrons entrant par l'extrémité à bas potentiel du multiplicateur, créent des électrons secondaires par collision avec la partie résistive du Channeltron. Ces électrons secondaires sont à leur tour accélérés jusqu'à une deuxième collision ainsi de suite créant un effet d'avalanche, l'amplification pouvant être de l'ordre de 10^8 .

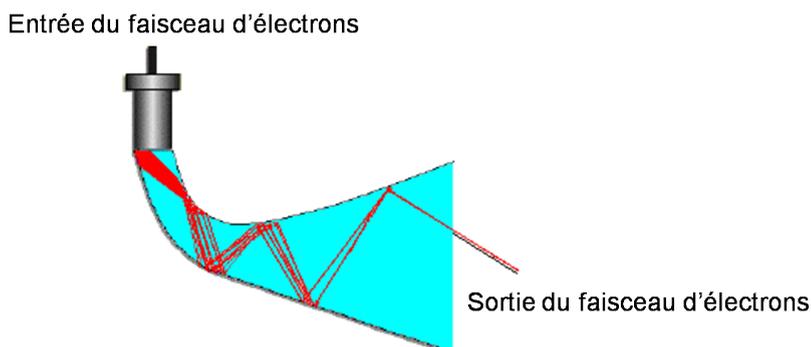


FIGURE II.23 – Schéma d'un détecteur d'électrons de type channeltron.

En associant plusieurs Channeltrons, il est possible d'augmenter la performance du détecteur comme le rapport signal sur bruit et par conséquent la réduction du

temps d'acquisition et le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau. Des galettes microcanaux (Micro Channel Plates, MCP) associées à un écran phosphorescent constituent les détecteurs les plus récents. Les MCP jouent le rôle de multiplicateur, une caméra CCD filmant l'écran permet de compter les électrons. Ce type de détecteur permet une analyse en 2 dimensions : dans une direction, on obtient l'énergie cinétique des électrons et dans l'autre l'angle d'émission ou la position. Grâce à ces détecteurs 2D, on bénéficie d'une résolution angulaire ou spatiale en plus de la résolution énergétique. On peut aussi mentionner les détecteurs à ligne à retard (Delay Line Detector), qui présentent l'avantage d'une résolution temporelle.

Il est utile de noter que la FWHM d'un pic dans une expérience de photoémission est une convolution de la largeur naturelle du pic (lié au temps de vie des états impliqués dans les transitions par exemple), de la largeur de la radiation utilisée et de la résolution de l'analyseur.

Durant cette thèse, les expériences de photoémission ont été effectuées à l'IEMN, au centre de rayonnement synchrotron français : SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) sur la ligne de lumière ANTARES (A New Tailored Angle RESolved Spectroscopies beamline) et au centre de rayonnement synchrotron italien : ELETTRA sur la ligne de lumière APE (Advanced Photoelectric-effect Experiments). Les schémas et caractéristiques des différents ensembles expérimentaux sont regroupés en annexe 2, 3 et 4 pour l'IEMN, SOLEIL et Elettra, respectivement.

Le chapitre suivant sera l'occasion de présenter les résultats obtenus durant cette thèse sur la caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe. A l'aide de différentes techniques de caractérisation décrites dans le chapitre I, nous démontrerons la préparation des NCs possédant une très grande qualité structurale et une très faible distribution des tailles.

Enfin, les effets de confinement quantique et de l'oxydation sur les propriétés optiques des NCs de PbSe seront mis en évidence grâce à la spectroscopie d'absorption NIR.

Chapitre III

Caractérisation des propriétés physiques des nanocristaux semi-conducteurs de PbSe

Comme nous l'avons abordé dans l'introduction générale de cette thèse, nous avons choisi d'étudier les NCs de PbSe pour leurs propriétés optiques intéressantes dans le proche infrarouge. Pour pouvoir fabriquer des détecteurs qui émettent ou absorbent dans une gamme très restreinte d'énergie, il nous fallait des échantillons de NCs possédant une très faible distribution des tailles et de qualité cristalline élevée. Dans ce chapitre, nous présenterons la méthode chimique utilisée pour synthétiser les NCs de PbSe. Les propriétés physiques de ces NCs sont ensuite caractérisées. La microscopie électronique permet de s'assurer de la bonne structure cristalline des NCs synthétisés et de déterminer leur taille avec une très grande précision. Cette taille peut alors être utilisée comme étalon pour étudier l'absorption optique des NCs et tenter de comprendre l'influence de la taille sur les raies spectrales observées.

III.1 Synthèse des NCs de PbSe

III.1.1 Synthèse des NCs de PbSe dans un solvant coordonnant

Ce protocole implique l'utilisation d'un solvant coordonnant qui peut avoir un double rôle : celui de milieu réactionnel et éventuellement celui de ligand stabilisant. La préparation du précurseur du plomb s'effectue sous vide, dans un ballon tricol et celle du précurseur de sélénium dans une boîte à gants rempli d'azote à cause de la sensibilité à l'air des réactifs utilisés. La synthèse se déroule dans un ballon tricol sous atmosphère inerte qui peut être l'argon ou l'azote. Ces étapes nécessitent l'utilisation d'une rampe à vide que nous avons montée dans notre laboratoire (IEMN) dont l'image est présentée sur la Fig. III.1.



FIGURE III.1 – Image de la rampe à vide.

III.1.1.1 Préparation des précurseurs

Pour préparer le précurseur du plomb ; 0,76 g (2 mmol) du trihydrate d'acétate de plomb (PbAc : $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 99.99%, Sigma Aldrich) et 1,270 ml (2 mmol) d'acide oléique (AO : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, 90%, Sigma Aldrich) sont introduits dans un ballon tricol contenant 2 ml de diphényl ether (DPE : $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, 99%, Sigma Aldrich) et 8 ml de tri-n-octylphosphine (TOP : $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$, 90%, Sigma Aldrich), relié à une rampe à vide et équipé d'un thermomètre.

Après cette étape, ce mélange est soumis à une vigoureuse agitation grâce à un barreau aimanté présent dans le ballon et est porté en même temps à une température comprise entre 90 °C et 110 °C sous vide pendant au moins une heure pour former l'oléate de plomb (PbAO : $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{Pb}$). Le PbAO est formé selon la réaction présentée sur la Fig. III.2 et une solution limpide est obtenue à la fin de la réaction.

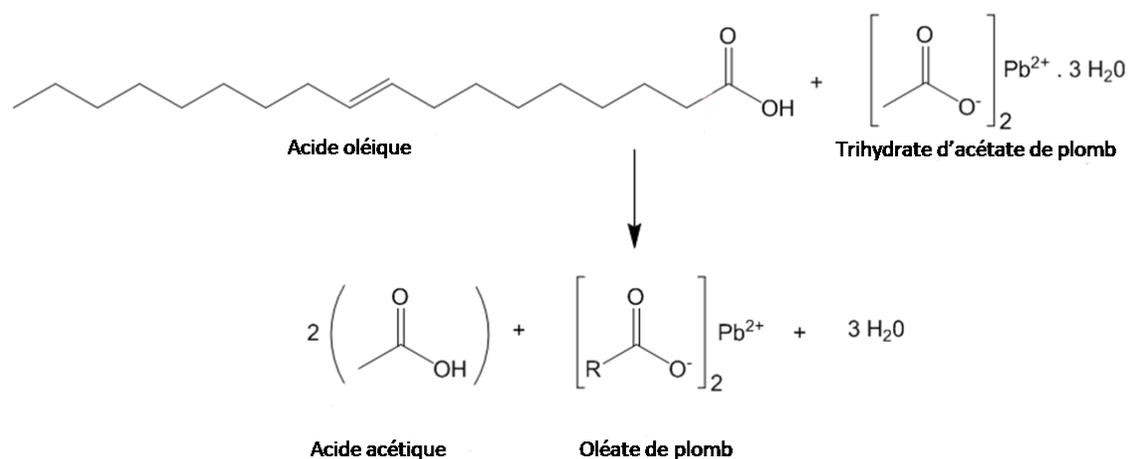


FIGURE III.2 – Schéma montrant la formation de l'oléate de plomb.

Chauffer à 100 °C sous vide permet la décomposition complète du PbAc, la formation du PbAO et l'évacuation de l'eau et de l'acide acétique formés lors de

III.1 Synthèse des NCs de PbSe

la réaction. Un barbotage d'argon (ou d'azote) à la fin de la réaction permet de chasser le reste d'oxygène. Parallèlement, dans une boîte à gants rempli d'azote ; 0,158 g (2 mmol) de sélénium élémentaire (99.99%, Sigma Aldrich) sont introduits dans un flacon hermétique contenant 2 ml de TOP. Une agitation vigoureuse grâce aux ultrasons conduit à la formation du précurseur du Se (TOPSe) selon la réaction présentée sur la Fig. III.3.

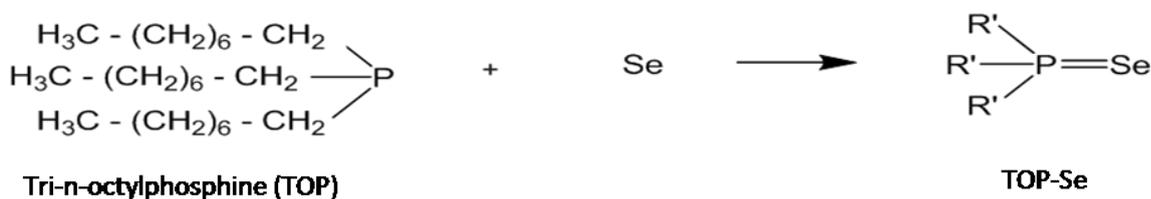


FIGURE III.3 – Schéma montrant la formation du TOPSe.

III.1.1.2 Synthèse des NCs

Le TOPSe est introduit dans le ballon contenant le PbAO sous une vigoureuse agitation. Ce mélange maintenu à 50 °C est alors injecté dans un autre ballon tricol contenant 10 ml de DPE, préalablement chauffé à la température d'injection comprise entre 180 °C et 210 °C sous atmosphère d'argon ou d'azote. Après l'injection des précurseurs dans le DPE, la formation des germes de NCs s'effectue presque instantanément et la température dans le ballon chute, entre 110 °C et 130 °C. La solution est alors maintenue à une température de croissance qui doit être inférieure à celle de la nucléation des germes, typiquement 160 °C. Les NCs vont croître suivant le mécanisme proposé par Steckel et al. [133, 134], présenté sur la Fig. III.4

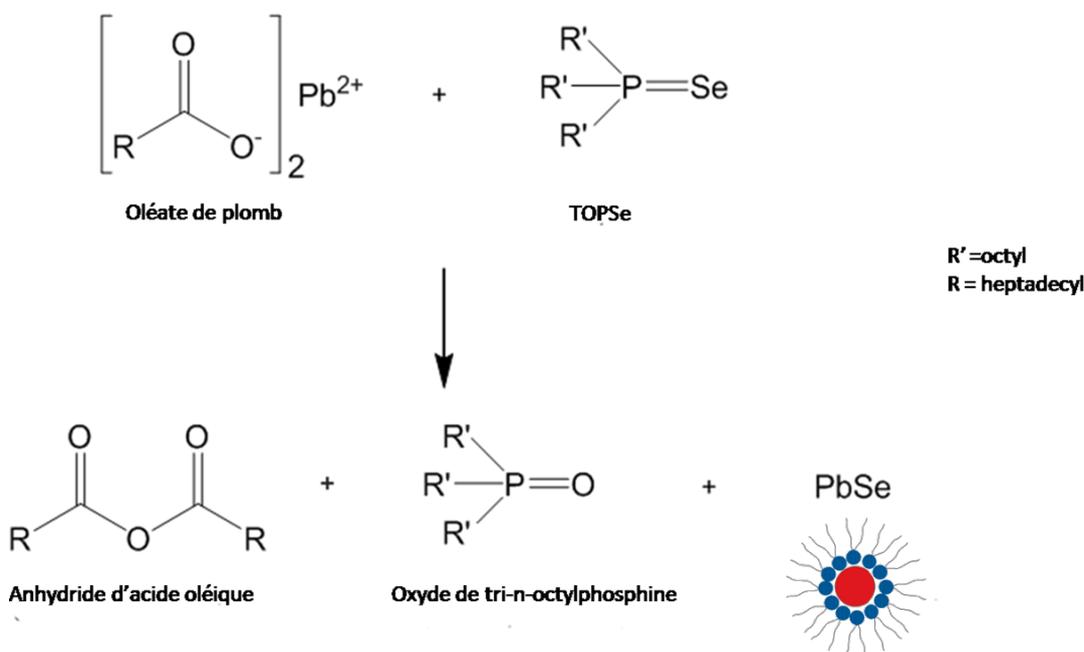


FIGURE III.4 – Schéma montrant la formation des NCs de PbSe.

Les principaux inconvénients d'utiliser les solvants coordinants (TOP, DPE) sont liés à leur coût généralement assez élevé, et au fait qu'ils peuvent intervenir d'une manière ou d'une autre (comme ligand par exemple), de façon, à priori, incontrôlable dans la réaction de synthèse des NCs. [112,135] C'est pour cela que dans un protocole légèrement modifié par rapport à celui-ci, nous avons opté pour l'utilisation d'un solvant non-coordinant et moins cher, le 1-octadécène (ODE, 90%, Sigma Aldrich) pour remplacer le TOP et le DPE. Nous avons choisi d'effectuer la préparation des précurseurs et la synthèse dans un seul et même ballon afin de minimiser les risques de contamination liés aux transferts et aux différentes injections. Ceci permet également de réduire la durée de la synthèse qui peut passer de 4 heures à 2 heures.

III.1.2 Synthèse dans un solvant non-coordinant

Comme dans le protocole précédent, la synthèse est effectuée sous une atmosphère inerte d'azote ou d'argon et la préparation des précurseurs se fait sous vide. Les précurseurs du plomb et de sélénium sont les mêmes que ceux utilisés dans le protocole précédent. Dans un ballon tricol contenant 20 ml d'ODE, relié à une rampe à vide et équipé d'un thermomètre, on introduit 0,76 g (2 mmol) de PbAc et 1,270 ml (2 mmol) d'AO. Ce mélange est soumis à une vigoureuse agitation grâce à un barreau aimanté présent dans le ballon et est porté en même temps à une température comprise entre 90 °C et 110 °C sous vide pendant au moins une heure afin de former le PbOA. Parallèlement, le TOPSe est préparé comme précédemment dans une boîte à gants remplie d'azote. Dès que l'oléate de plomb est formé, la solution est portée à la température d'injection comprise entre 180 °C et 210 °C et on injecte le TOPSe, sous atmosphère inerte d'argon ou d'azote. La synthèse des NCs de PbSe se déroule alors de la même manière que pour la synthèse dans un solvant coordinant. Le TOP et l'acide oléique sont les deux seuls candidats pour passiver la surface du NC. En utilisant la RMN en solution, Moreels et ses collègues [136] ont montré que la couche organique autour des NCs était composée presque exclusivement d'acide oléique avec moins de 5% de TOP. Cette couche est donc presque exclusivement composée d'acide oléique lorsque la quantité de TOP est réduite dans la solution.

III.2 Purification et isolation des NCs de PbSe

A une température de croissance donnée, on effectue à l'aide d'une seringue des prélèvements à différents temps de réaction. Après ces prélèvements, les tubes contenant les solutions sont immédiatement plongés dans l'eau à 0 °C afin de stopper toute croissance supplémentaire. L'étape suivante est la purification de la solution contenant les NCs synthétisés. En effet, quelques excès de réactifs et solvants contenus dans la solution doivent être enlevés. Pour cela, dans un tube de centrifugation, on ajoute 4 volumes de méthanol pur (99%) à 1 volume de la solution prélevée afin de précipiter les NCs. Le méthanol déstabilise la solution en réduisant la barrière énergétique à l'agrégation des NCs ce qui conduit à la précipitation des NCs. On sépare les NCs de la solution mère en effectuant une centrifugation de ces tubes à 3836 g pendant 4 min. Les NCs sont ensuite dispersés dans du chloroforme ou de

III.2 Purification et isolation des NCs de PbSe

l'hexane et les étapes de précipitation et de centrifugation sont répétées deux fois de plus d'une part afin d'enlever complètement les solvants et réactifs en excès et d'autre part pour favoriser la monodispersité des NCs récupérés. La poudre contenant des NCs très purs obtenue à la fin de la centrifugation peut ainsi être redispersée dans un solvant organique (toluène, hexane) puis la solution est conservée dans une boîte à gants ou à l'air libre à 0 °C afin d'éviter l'oxydation des NCs. Nous reviendrons sur le phénomène d'oxydation des NCs dans la section III.3.3.3

La Fig. III.5 montre l'évolution de la taille moyenne des NCs en fonction de la durée de la réaction pour deux températures de croissance. La taille moyenne des NCs a été obtenue en faisant une statistique sur les images TEM (ainsi que cela est décrit dans la partie suivante). On remarque alors qu'à une température de croissance donnée, plus la durée de la réaction est longue, plus la taille moyenne des NCs est grande et qu'à une durée de réaction donnée, plus la température de croissance est élevée, plus la taille finale des NCs est grande. Ceci est prévu si on se réfère aux mécanismes de croissance évoqués dans la partie II.1.2.4

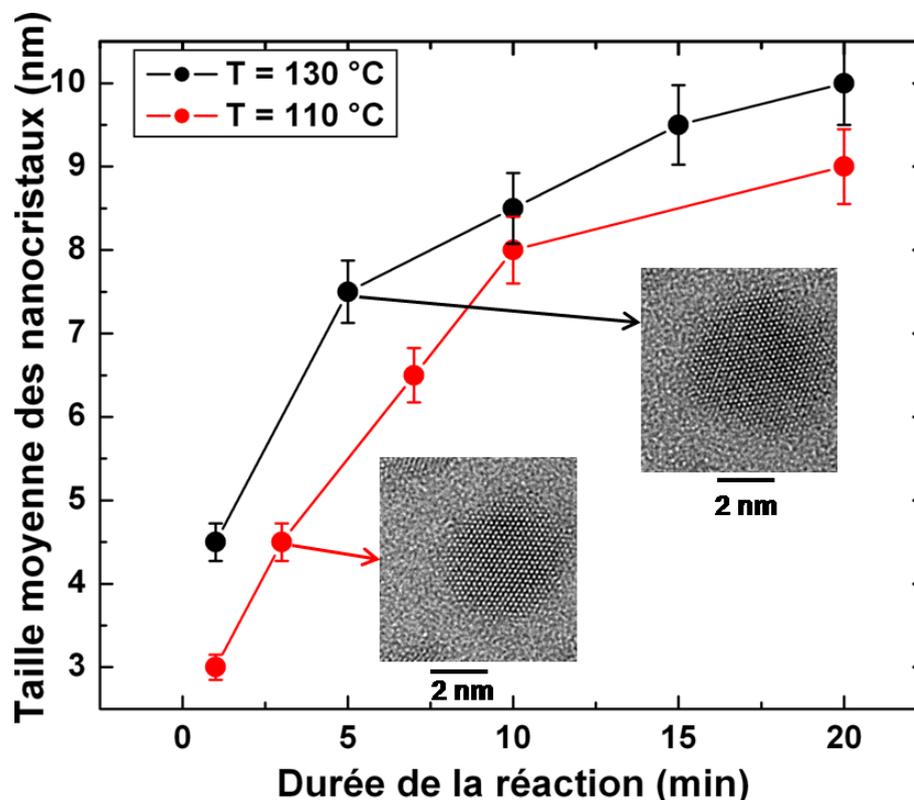


FIGURE III.5 – Evolution du diamètre moyen des NCs en fonction de la durée de la réaction.

Le tableau III.1 récapitule les paramètres de synthèse et les tailles moyennes des NCs obtenus pour des échantillons qui ont pu être caractérisés par TEM. Typiquement, pour synthétiser des NCs de petite taille (inférieure à 6 nm), les synthèses étaient effectuées à 110 °C, et à 130 °C pour préparer les NCs de taille supérieure à 6 nm.

Caractérisation des propriétés physiques des nanocristaux semi-conducteurs de PbSe

Température (°C)	Durée de réaction (min)	Taille moyenne des NCs (nm)
110	1	3
	3	4,5
	7	6,5
	10	8
	20	9
120	2	3,8
	10	8
	15	8,5
130	1	4,5
	5	7,5
	10	8,5
	15	9,5
	20	10
145	1	5,2
	5	8
	10	9,7
	20	10,4

TABLE III.1 – Tableau montrant la variation de la taille moyenne des NCs de PbSe en fonction des paramètres de synthèse. La taille moyenne a été obtenue par TEM.

III.3 Caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe

III.3.1 Taille, morphologie et composition chimique des NCs de PbSe

La microscopie électronique en transmission (TEM) est l'une des techniques les mieux adaptées pour caractériser la taille et la morphologie des objets de petite taille que sont les NCs. La technique dite du « drop-casting », a été utilisée pour préparer les échantillons TEM. Cette technique consiste à déposer une goutte de solution colloïdale sur une grille de microscopie électronique recouverte d'une membrane ultra mince (15 nm) de nitrure de silicium, d'oxyde de silicium ou de carbone amorphe.

Afin de former ces solutions colloïdales, les NCs de PbSe sont dispersés dans différents solvants : le chloroforme, le tétrachloroéthylène ou bien dans l'hexane. Après l'évaporation du solvant organique, les grilles sont étuvées à 50 °C sous un vide primaire dynamique afin d'évacuer les résidus de solvant éventuellement piégés entre les monocouches formées. L'observation au microscope électronique de ces grilles permet d'imager l'organisation des NCs sur le substrat ainsi que leur morphologie et leur taille.

La Fig. III.6 (a) présente une image TEM, caractéristique de l'arrangement de NCs de PbSe synthétisés à 130 °C pour une durée de réaction de 4 minutes.

En mode TEM les NCs apparaissent globalement de forme sphérique ou quasi-sphérique. L'observation en mode HRTEM montre toutefois que la plupart de ces NCs présentent des facettes, plus ou moins distinctes selon leur orientation sur le substrat et selon leur taille (Fig. III.6).

III.3 Caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe

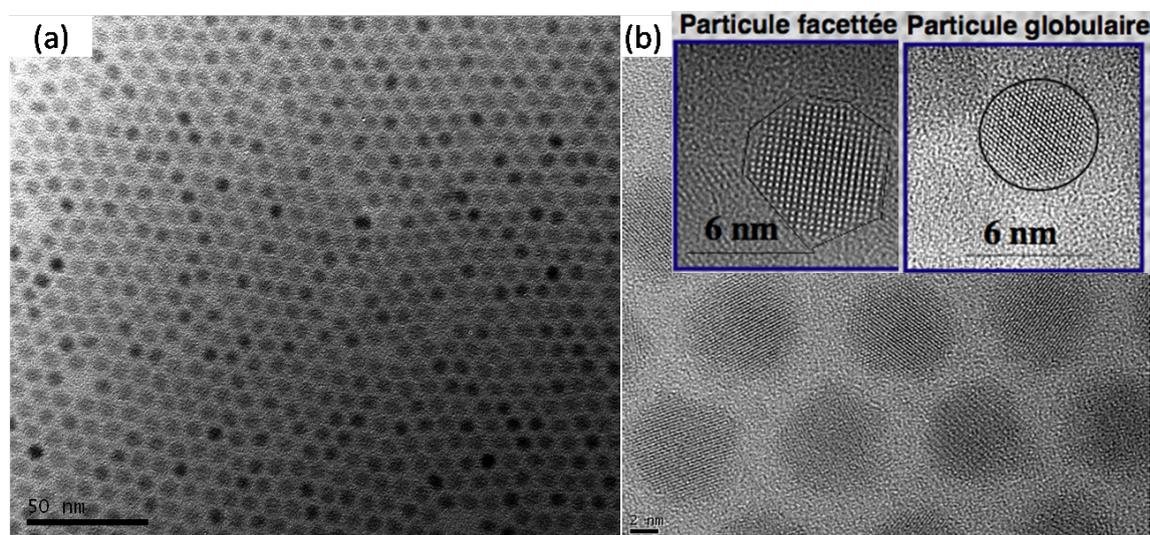


FIGURE III.6 – (a) Image TEM et (b) HRTEM des NCs de PbSe.

L'enregistrement d'un grand nombre d'images TEM comptant chacune une trentaine de NCs (Fig. III.7 (a)), nous a permis de déterminer à l'aide du logiciel Aphelion, la distribution des tailles des NCs. [137] L'histogramme correspondant à des NCs de PbSe de taille moyenne 7 nm montre que les NCs sont très monodisperses ((Fig. III.7 (b)). En effet, plus de 85% d'entre eux ont un diamètre compris entre 6,9 et 7,1 nm. L'écart type calculé en mesurant la largeur à mi-hauteur de la gaussienne modélisant leur histogramme est inférieur à 5% (Fig. III.7 (b)).

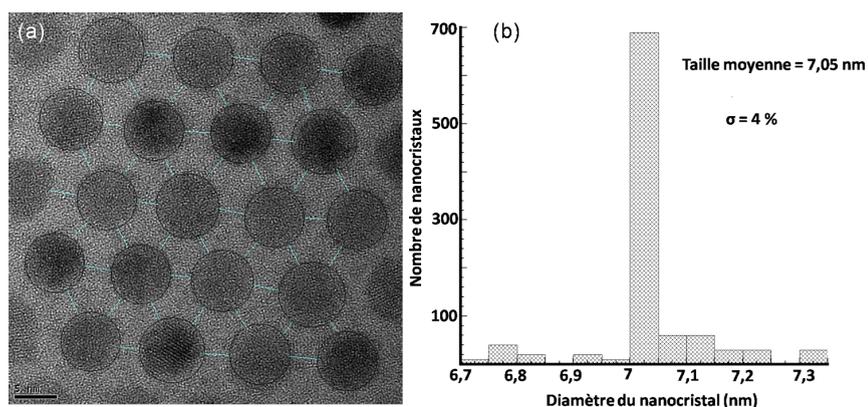


FIGURE III.7 – (a) Image de travail calculée à partir d'une image TEM grâce au logiciel Aphelion, (b) histogramme de la distribution des tailles des NCs de PbSe.

Grâce au spectromètre d'énergie dispersive X (EDS) couplé au TEM, une analyse locale de la composition chimique des NCs a pu être réalisée. Le spectre EDS présenté sur la Fig. III.8 confirme la présence du Pb et du Se dans l'échantillon. Le pic du cuivre observé vient du substrat (grille) utilisé, tandis que les pics du carbone et de l'oxygène proviennent des ligands situés à la surface des NCs ou/et de la grille TEM.

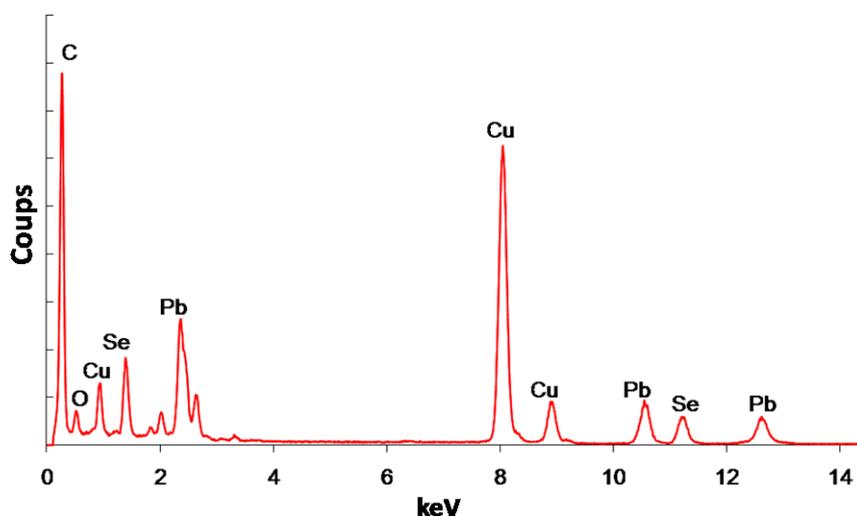


FIGURE III.8 – Analyse EDS des NCs de PbSe.

III.3.2 Structure cristalline des NCs de PbSe

La structure cristalline des NCs peut-être déterminée grâce à la diffraction des rayons X (XRD). L'échantillon analysé est préparé par la technique drop-casting en déposant une goutte de solution colloïdale de NCs de PbSe sur une plaquette de silicium désordonné (amorphe). Le diffractogramme enregistré sur un échantillon de NCs de PbSe de taille 4,6 nm (taille obtenue à partir du spectre d'absorption, voir la partie III.3.3.1) est présenté sur la Fig. III.9.

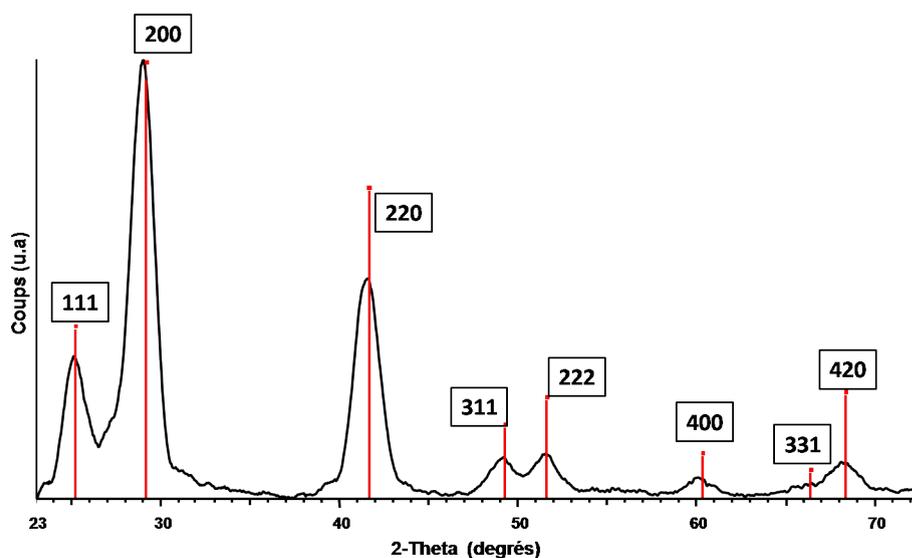


FIGURE III.9 – Diffraction X des NCs de PbSe.

L'indexation des pics observés sur ce diffractogramme indique que la structure cristalline des NCs est identique à celle du matériau PbSe massif (pics discrets sur la Fig. III.9), à savoir cubique faces centrées (cfc). Le paramètre de maille calculé à partir de ce diffractogramme est égal à 6,1521 Å, ce qui est en bon accord avec la valeur de 6,127 Å donnée par les fiches JCPDS (No. 65-1074 a) pour le PbSe massif.

III.3 Caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe

La taille des NCs égale à 5 nm, calculée par la formule Halder-Wagner-Langford à partir de ce diffractogramme est également en bon accord avec la taille mesurée à partir des images TEM (4,6 nm). [138,139]

Des analyses plus locales de la structure cristalline des NCs ont également été effectuées par diffraction électronique en mode sélection d'aire (SAED).

La Fig. III.10 montre un cliché de diffraction caractéristique constitué d'anneaux de différents diamètres et différentes intensités. L'analyse de ce type de cliché à l'aide du logiciel ProcessDiffraction permet de calculer le rayon des anneaux de diffraction et leur intensité, c'est à dire de mesurer les distances interréticulaires. [140]

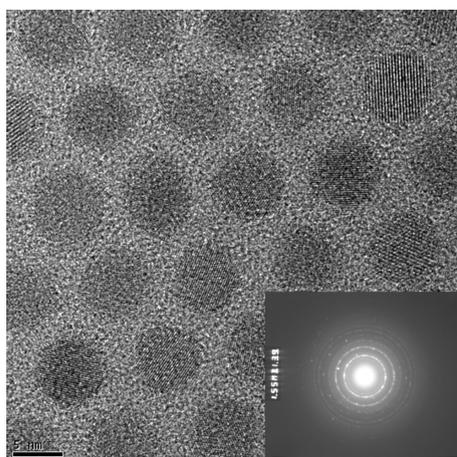


FIGURE III.10 – Anneaux de diffraction électronique sur les NCs de PbSe.

La comparaison des valeurs calculées et des valeurs référencées correspondant au PbSe massif confirme la structure cfc des NCs. [141] Les résultats obtenus pour des NCs de PbSe de taille 4.6 nm sont présentés dans la table III.2. La procédure d'analyse du logiciel ProcessDiffraction qui impose d'enregistrer les clichés sur négatifs puis de les scanner induit des erreurs significatives sur la valeur du paramètre de maille. Les valeurs calculées sont en effet toujours légèrement supérieures aux valeurs

hkl	d_{hkl} (Å) réf. [112]	d_{hkl} (Å) réf. [141]	rayon de l'anneau de diffraction (pixels)	d_{hkl} calculé (Å)	Paramètre de maille calculé (Å)
111	3,5	3,54	192	3,64	6,30
200	3,0	3,06	223	3,13	6,26
220	2,1	2,16	316	2,21	6,25
311	1,8	1,84	367	1,91	6,33
222	1,7	1,76	387	1,81	6,27
400	1,5	1,53	448	1,56	6,24
420	1,4	1,36	501	1,40	6,26
422	1,2	1,25	549	1,28	6,27

TABLE III.2 – Distances interréticulaires et paramètres de maille calculés à partir d'un cliché de diffraction électronique

déterminées par XRD ou référencées pour PbSe massif. Des analyses encore plus locales à l'échelle du NC individuel ont également été réalisées. Celles-ci consistent à

enregistrer des images TEM en mode haute résolution (HRTEM), de façon à résoudre des franges de réseau dans les images et à observer certains NCs naturellement en axe de zone (Fig. III.11).

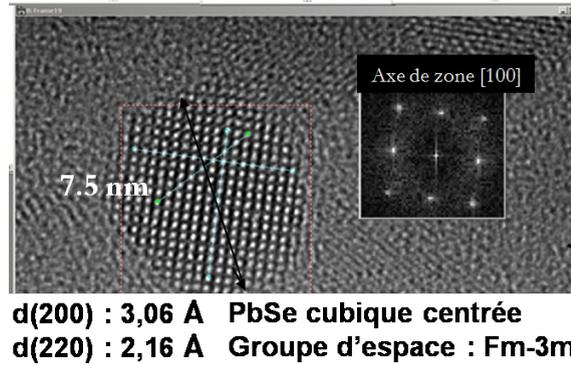


FIGURE III.11 – Analyse FFT des images HRTEM des NCs de PbSe.

L'analyse des images de Fourier correspondant à ces NCs en axe de zone permet de déterminer leur structure cristalline et de calculer le paramètre de maille.

A l'aide du logiciel ASTAR, il est également possible de scanner un grand nombre d'images avec une grande résolution spatiale (128 ou 256 pixels² par pas), et d'extraire automatiquement à chaque pas l'image de Fourier associée. [142] En comparant ces images de Fourier calculées aux 3000 clichés constituant les bases de données correspondant aux différentes structures du PbSe (cubique simple, cubique faces centrées et tétragonale) et chaque groupe d'espace associé, nous avons pu déterminer que plus de 99% des NCs avaient une structure cubique faces centrées ($a = 6.134 \text{ \AA}$) en accord avec celle déterminée par XRD qui s'identifie au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Ces analyses montrent que les NCs de PbSe préparés sont monocristallins et possèdent très peu de défauts structuraux de volume.

III.3.3 Propriétés optiques des NCs de PbSe

III.3.3.1 Dépendance en taille des propriétés optiques des NCs de PbSe

Dans le chapitre I, nous avons montré théoriquement, que les propriétés optiques des nanomatériaux dépendent de leur taille ; les NCs de PbSe ne dérogent pas à cette règle et cette dépendance en taille y est d'ailleurs plus prononcée.

En effet, les faibles masses effectives des porteurs de charges aux bords des bandes ($m_h^* \approx m_e^* = 0,1m_o$, les indices h et e indiquent respectivement le trou et l'électron et m_o est la masse de l'électron libre) et leur grande constante diélectrique ($\epsilon_\infty = 23$) créent des excitons ayant un grand rayon de Bohr (46 nm). Ceci implique que pour des NCs de PbSe ayant une taille comparable à 46 nm ou inférieure, les excitations élémentaires subissent un confinement quantique plus ou moins fort selon le diamètre moyen des NCs.

Comme nous l'avons vu également dans le chapitre I, les conséquences de ce confinement quantique sont l'élargissement de la bande interdite et la discrétisation des niveaux d'énergie. Sur la Fig. III.12, est représenté un spectre typique mesuré

III.3 Caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe

à partir d'une solution contenant les NCs de PbSe de taille moyenne 6,4 nm (taille moyenne obtenue à partir des images TEM).

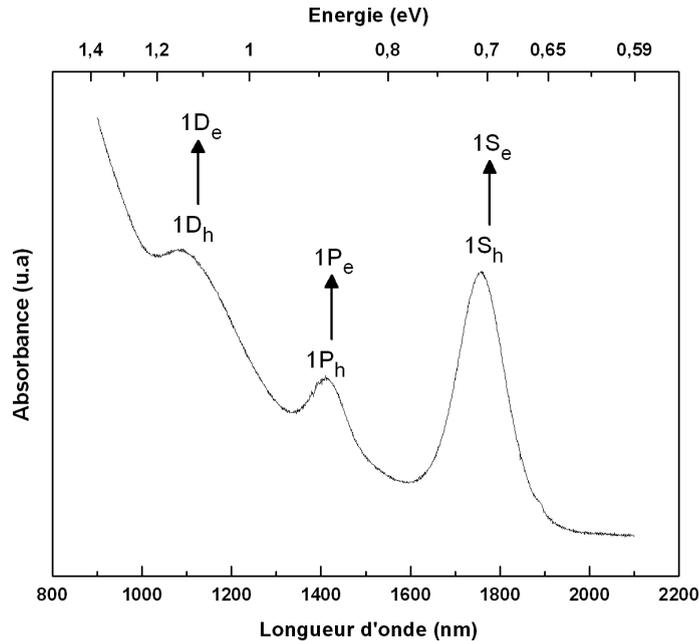


FIGURE III.12 – Spectre d'absorption optique typique des NCs de PbSe dispersés dans le tétrachloroéthylène : jusqu'à trois pics d'absorption correspondant à trois différentes transitions excitoniques sont résolues. Le spectre présenté ici a été mesuré sur un échantillon de NCs de PbSe de taille moyenne 6,4 nm.

Cette figure montre plusieurs pics d'absorption bien résolus et très étroits correspondants à différentes transitions excitoniques. Le premier pic d'absorption (plus intense à plus basse énergie) correspond à la première transition excitonique ($1S_h-1S_e$) tandis que les pics suivants correspondent aux transitions excitoniques supérieures ($1P_h-1P_e$ et $1D_h-1D_e$) (voir chapitre I). Néanmoins, l'assignation du deuxième pic d'absorption à une transition optique $1P_h-1P_e$ est sujette à de nombreux débats dans la littérature. [143–145] Si nous comparons la position du premier pic situé à 0,7 eV à la largeur de la bande interdite de PbSe massif qui est de 0,28 eV, nous trouvons une augmentation de la bande interdite ce qui confirme bien l'accroissement du confinement quantique. En outre la finesse de la première transition (FWHM comprise entre 110 nm et 170 nm selon les tailles moyennes des NCs) indique qualitativement la faible distribution des tailles des NCs synthétisés. Les pics d'absorption supplémentaires montrent aussi que d'autres transitions sont observées démontrant le fort confinement quantique dans les NCs de PbSe. La Fig. III.13 illustre la dépendance en taille des effets de confinement quantique : le premier pic excitonique se déplace de 1300 nm à 2388 nm respectivement pour les échantillons ayant pour diamètre 3 nm et 10 nm (tailles moyennes des NCs obtenues à partir des images TEM). On remarque alors que quand la taille du NC diminue, la bande interdite du matériau augmente. En corrélant la position du premier pic d'absorption à la taille des NCs observée grâce aux images TEM, nous pouvons tracer une courbe qui permet de déterminer la taille des NCs à partir de la position de leur premier pic d'absorption. Ainsi, la courbe (Fig. III.14) offre un moyen rapide et fiable de

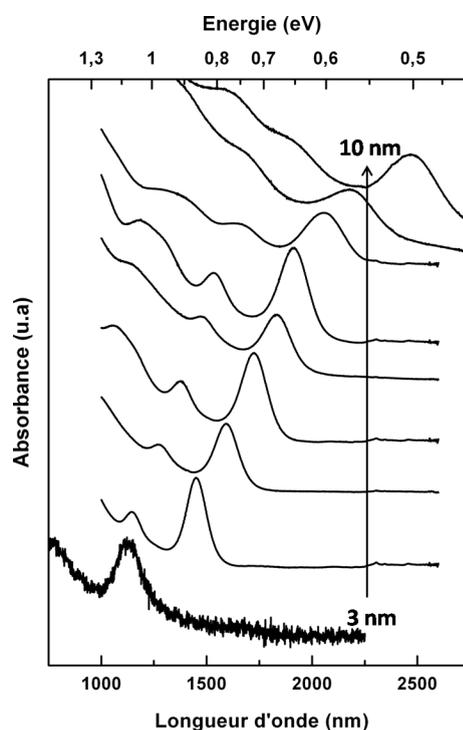


FIGURE III.13 – Spectres d’absorption optique d’une série d’échantillons de NCs de PbSe de différents diamètres, allant de 3 nm à 10 nm.

déterminer la taille moyenne des NCs de PbSe synthétisés.

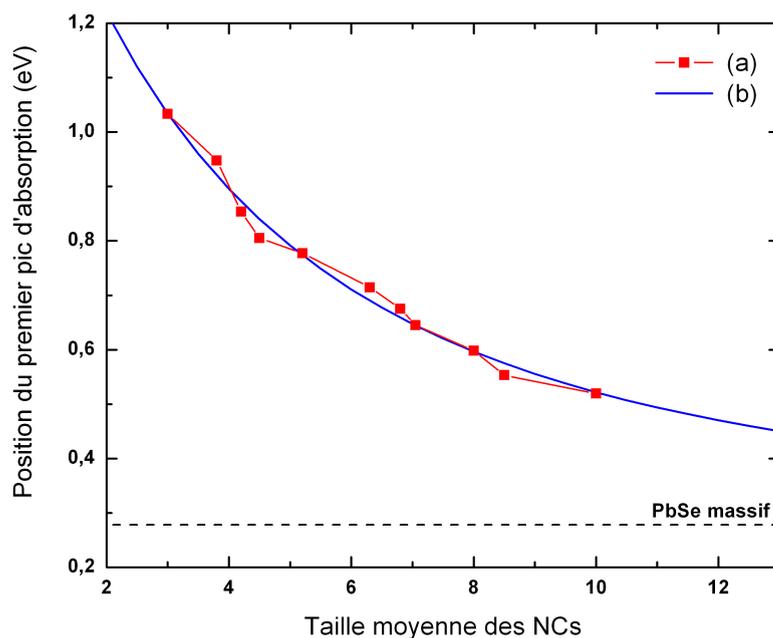


FIGURE III.14 – Position du premier pic d’absorption en fonction de la taille moyenne des NCs de PbSe. (a) données expérimentales obtenues à partir des spectres d’absorption et les images TEM, (b) Modélisation des données de ce travail (fit empirique, voir dans le texte). La droite en pointillé indique la valeur du gap optique pour le PbSe massif.

III.3 Caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe

Un fit empirique des données expérimentales de la courbe III.14, conduit à l'équation (Eq. III.1) qui donne l'énergie du gap optique en fonction du diamètre moyen des NCs de PbSe. Cette équation montre que le gap optique des NCs de PbSe varie surtout comme l'inverse du diamètre moyen des NCs.

$$E_{gap} = 0,278 + \frac{1}{0,017d^2 + 0,176d + 0,642} \quad (\text{III.1})$$

Ce résultat peut sembler surprenant si on considère ce qui a été obtenu au chapitre I. En effet, l'utilisation du modèle du puits infini a conduit à une dépendance en $1/d^2$ pour le gap optique de NCs. Cette différence entre le résultat expérimental et la théorie peut s'expliquer par le fait que dans le modèle du puits infini, on considère qu'aux bords des extrema des bandes (de valence et de conduction), la dispersion énergétique des porteurs de charges est quadratique. Si on s'intéresse au cas particulier de PbSe, la structure des bandes montre que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent au point L dans la zone de Brillouin et que la dispersion autour de ce point est quasi-linéaire (Fig. III.15). Ainsi, l'énergie du gap optique varie comme l'inverse de la taille lorsqu'on confine les porteurs des charges dans un NC de PbSe. [144]

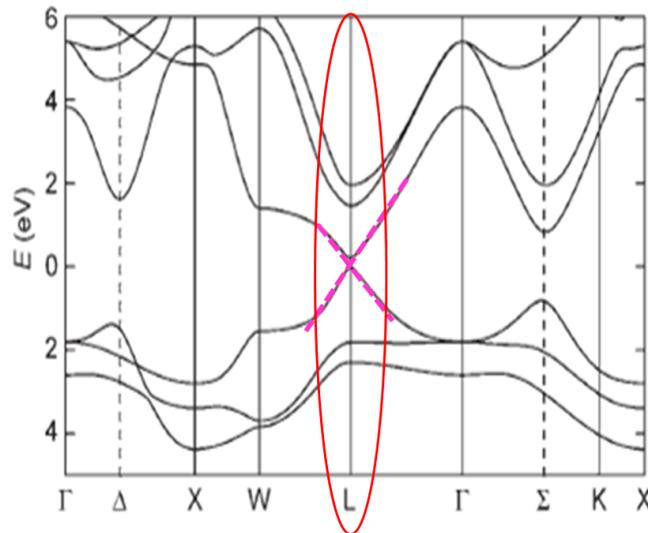


FIGURE III.15 – Structure des bandes pour le PbSe massif d'après [143]. La région autour du point L de la zone de Brillouin où la relation de dispersion est linéaire est indiquée sur le graphe.

Par ailleurs, notre résultat est en très bon accord avec ce qui a été observé par d'autres auteurs expérimentalement [146] et théoriquement par les calculs en utilisant le modèle de liaisons fortes [144]. (Fig.III.16)

Au vu de la fiabilité de ces résultats, l'utilisation des spectres d'absorption au lieu de la microscopie électronique pour la détermination systématique de la taille des NCs s'avère être un avantage conséquent. En effet, l'observation des NCs au TEM est une expérience assez difficile, chère et qui demande beaucoup de temps (environ deux heures pour imager un échantillon de NCs au TEM et moins de 5 minutes pour mesurer son spectre d'absorption).

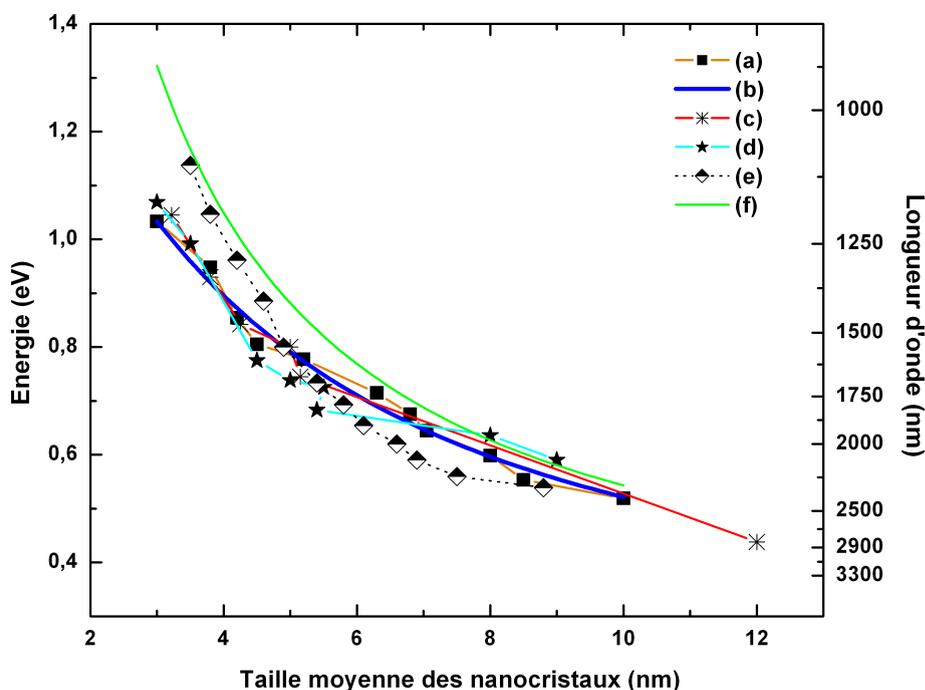


FIGURE III.16 – Illustration de la dépendance en taille du gap optique des NCs semi-conducteurs de PbSe. (a) données de ce travail, (b) Modélisation des données de ce travail, (c) données de la réf. [146], (d) données de la réf. [28], (e) données de la réf. [112], (f) données de la réf. [144]

III.3.3.2 Spectres d'absorption : distribution des tailles et mécanisme de croissance

Les spectres d'absorption des NCs peuvent aussi être utilisés pour évaluer de manière qualitative, la distribution des tailles. Ceci peut être fait en analysant la largeur à mi-hauteur (FWHM) du premier pic d'absorption. Plus les tailles sont faiblement dispersées, plus cette largeur sera faible (idem pour les pics correspondants aux transitions excitoniques supérieures).

Si on analyse la figure III.17 qui montre l'évolution de la FWHM en fonction de la durée de la réaction, on remarque que pour les NCs synthétisés à 110 °C, la FWHM est large au début de la synthèse (170 nm) et diminue pendant une minute pour atteindre la valeur de 110 nm. Après cette diminution, la FWHM augmente presque linéairement jusqu'à la fin de la synthèse. Par contre pour des NCs synthétisés à 130 °C et à 135 °C, au début de la synthèse la valeur de la FWHM est de 110 nm et augmente linéairement jusqu'à la fin de la synthèse sans qu'on observe le phénomène de diminution de la FWHM dans les premiers instants de la synthèse. On remarque alors qu'il existe deux régimes durant la synthèse à savoir le phénomène de « maturation d'Ostwald » et le phénomène dit de « convergence de la distribution des tailles ». Des observations similaires ont été faites pour les NCs de CdSe et InAs par Peng [147] et pour les NCs de PbSe par Yu [112].

D'après les travaux de Peng, [147], on sait maintenant que c'est la concentration des monomères dans la solution qui impose l'un ou l'autre régime durant la croissance. En effet, pour une concentration donnée de monomères, il existe une taille critique (T_c), si le diamètre des NCs atteint cette taille rien ne se passe, c'est à dire

III.3 Caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe

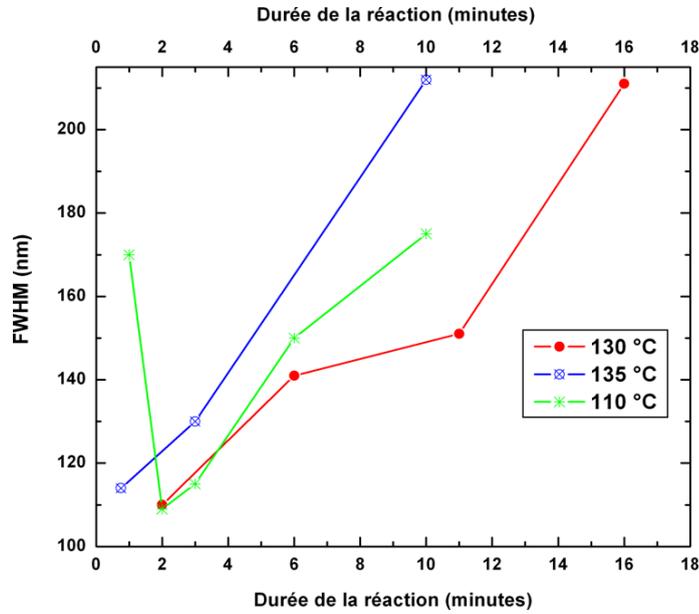


FIGURE III.17 – Variation de la largeur à mi-hauteur(FWHM) du premier pic excitonique en fonction des paramètres de synthèse.

qu'il n'y a ni croissance ni décomposition des NCs formés. Aux premiers instants de la synthèse, la concentration des monomères est élevée, et la taille critique est relativement petite, ainsi tous les NCs vont croître. Durant ce régime, les plus petits NCs croissent beaucoup plus rapidement que les plus grands, il en résulte alors une diminution de la distribution des tailles d'où l'appellation de régime de « convergence de la distribution des tailles ». Sur la figure III.17, on remarque que pour la synthèse effectuée à 110 °C, ce régime dure à peu près une minute. Par contre pour les synthèses effectuées à 130 °C et à 135 °C, ce régime n'est pas observable. A la fin de ce régime, la concentration des monomères a sensiblement diminué et la taille critique est devenue plus grande que la taille moyenne des NCs. Dans ces conditions, commence alors un régime de « déconvergence de la distribution des tailles » comme conséquence de la maturation d'Ostwald. Durant ce régime, les plus gros NCs croissent aux dépens des plus petits et il en résulte une augmentation (presque linéaire) de la largeur de la distribution des tailles des NCs. La maturation d'Ostwald est favorisée lors des réactions à haute température et c'est pour cette raison que le régime de « convergence de la distribution des tailles » n'a pas été observée pour des synthèses qui ont été effectuées à haute température (à 130 °C et à 135 °C). Un résultat similaire a été observé par Luan et al. pour la synthèse à haute température des NCs de CdSe. [148]

Enfin, nous avons tenté d'estimer la contribution de la distribution des tailles des NCs de PbSe à la FWHM du premier pic d'absorption correspondant à la transition $1S_h-1S_e$. Pour cela, nous avons d'abord considéré d'autres phénomènes susceptibles de contribuer à l'élargissement des pics d'absorption. La Fig. III.15 montre que le matériau PbSe massif (de structure cfc) possède un gap direct situé au point L dans la zone de Brillouin. Comme la vallée L est quadruplement dégénérée, [149–151] les états S des électrons et des trous sont ainsi quadruplement dégénérés (octuple-

ment si on prend en compte le spin). Dans le cas des NCs de PbSe, la perte de la symétrie de translation conduit à l'éclatement de ces états S dégénérés à cause du couplage intervallées. [150–152] Ainsi, si on prend en compte le spin, le premier pic d'absorption correspond aux 64 (8×8) transitions $1S_h-1S_e$ résultant de la levée de l'octuple dégénérescence des niveaux S au point L de la zone de Brillouin. Plusieurs auteurs ont montré par des calculs théoriques, que cette levée de dégénérescence par le couplage intervallées conduit à l'élargissement du premier pic d'absorption de quelques centaines de meV pour les NCs de PbSe. [144, 149–151, 153–155] D'autres phénomènes comme l'interaction électron-phonon ou l'interaction d'échange ou de type coulombienne entre l'électron et le trou, peuvent contribuer à l'élargissement du pic d'absorption. Néanmoins, leur contribution est de quelques dizaines de meV (de l'ordre ou inférieure à KT , à T ambiante), pour les NCs de taille supérieure à 2,5 nm. [151, 155]

En utilisant le modèle des liaisons fortes, Overgaag et al. ont calculé la structure électronique des NCs de PbSe. [155] A partir de cette structure, il est possible de remonter à l'élargissement du premier pic d'absorption ($1S_h-1S_e$) dû au couplage intervallées en fonction de la taille pour des NCs de PbSe de différentes formes (Fig. III.18 (a)).

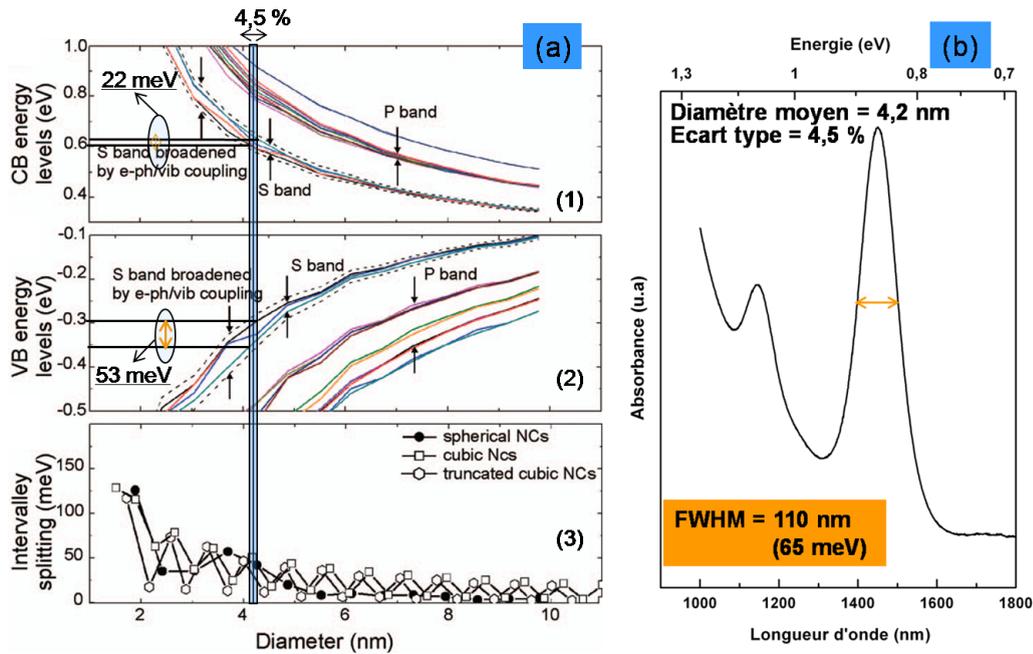


FIGURE III.18 – (a)-1 Energie des niveaux électroniques dans la bande de conduction en fonction du diamètre des NCs. (a)-2 Energie des niveaux des trous dans la bande de valence en fonction du diamètre des NCs. Sur ces graphes, l'élargissement additionnel (en pointillés) est dû au couplage des électrons aux modes phonons de PbSe et aux vibrations des molécules des ligands. (a)-3 Eclatement des niveaux S dans la bande de valence dû au couplage intervallées pour des NCs de PbSe de différentes formes en fonction du diamètre des NCs. A partir de ces graphes tirés de [155], l'éclatement des niveaux dû au couplage intervallées pour les NCs de diamètre moyen 4,2 nm est estimée à 53 meV pour les niveaux des électrons et à 22 meV pour les niveaux des trous. (b) Spectre d'absorption des NCs de PbSe de diamètre moyen 4,2 nm avec un écart type de 4,5% qui montre une FWHM de 65 meV pour le premier pic d'absorption.

III.3 Caractérisation des propriétés physiques des NCs de PbSe

De notre côté, afin d'évaluer la contribution de la distribution des tailles à la FWHM, nous avons comparé cet élargissement à la FWHM du premier pic d'absorption pour un échantillon de NCs de PbSe de 4,2 nm de diamètre moyen avec un écart type de 4,5%. La FWHM du premier pic d'absorption mesurée sur le spectre d'absorption de cet échantillon est de 65 meV (Fig. III.18(b)) et l'élargissement dû au couplage intervallées obtenu à partir de la Fig. III.18 (a) est de 75 meV. Ce résultat est étonnant car il suggère que la largeur du premier pic d'absorption serait due uniquement au couplage intervallées. En réalité, mesurer l'élargissement dû au couplage intervallées à partir de la structure électronique des NCs ne prend pas en compte les règles de sélection qui régissent les transitions optiques entre les différentes vallées. En effet, si ces règles de sélection étaient prises en compte, l'élargissement des pics d'absorption dû au couplage intervallées serait réduit. Par conséquent, mesurer une FWHM de 65 meV démontre bien la formation d'un ensemble de NCs dont la distribution en taille est extrêmement réduite.

III.3.3.3 Spectres d'absorption et l'oxydation des NCs de PbSe

En mesurant les spectres d'absorption des NCs conservés à l'air ambiant quelques mois après la synthèse, nous avons remarqué que la position des pics d'absorption avait tendance à être décalée vers le bleu. Comme on le voit sur la Fig. III.19, nous avons observé un décalage vers le bleu de plus de 375 nm de la position du premier pic excitonique sur un spectre d'absorption d'un échantillon des NCs de PbSe de taille moyenne 7 nm. Ce décalage correspond à une diminution de la taille moyenne des NCs d'à peu près 2 nm.

Des études récentes ont montré que les propriétés optiques des NCs de PbSe étaient très sensibles à l'oxydation, cette oxydation se traduisant par un décalage vers le bleu de la position des pics d'absorption et de la diminution de la photoluminescence jusqu'à sa disparition complète. [136, 156, 157]

Par des études RMN en solution, Moreels et ses collègues [136] ont montré que les NCs de PbSe ne sont pas stochiométriques, et que les atomes de Pb en excès sont situés à la surface des NCs et sont liés aux ligands d'acide oléique. Ils ont aussi démontré que lorsque les NCs de PbSe sont conservés à l'air pendant un mois, ils perdent une partie des atomes de Pb situés à leur surface ainsi que plus de 30% des ligands sous forme d'oléate de plomb, ce qui conduit à la réduction de leur taille moyenne. Probablement, la diminution de la photoluminescence est due à l'apparition des défauts de surface.

La question est alors de déterminer quelles sont les conditions de conservation idéales permettant d'éviter cette oxydation. Dai et ses collègues [157] ont montré que lorsque les NCs de PbSe sont conservés sous atmosphère inerte (azote), les propriétés optiques des NCs de PbSe n'étaient pas modifiées dans le temps. De notre côté, nous avons observé que lorsque les NCs de PbSe étaient conservés à l'abri de la lumière et à basse température dans des solvants à haut point d'ébullition comme le toluène ou le tétrachloroéthylène (dans des flacons ambrés à 0 °C, à l'air), leurs propriétés d'absorption optique n'étaient pas altérées jusqu'à plus de 7 mois après la synthèse comme on peut le voir sur la Fig. III.20.

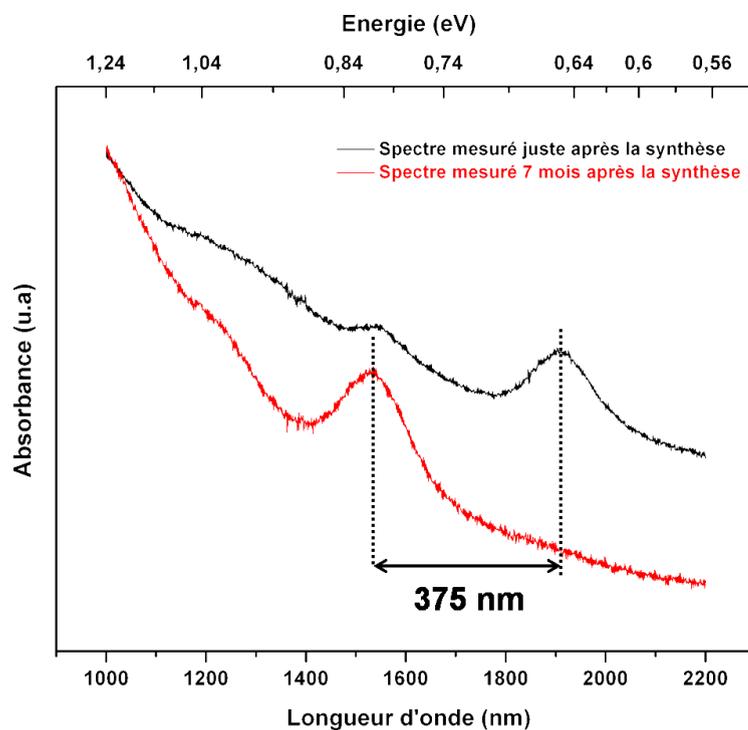


FIGURE III.19 – Illustration de l'oxydation des NCs de PbSe après 7 mois de conservation à l'air et température ambiants.

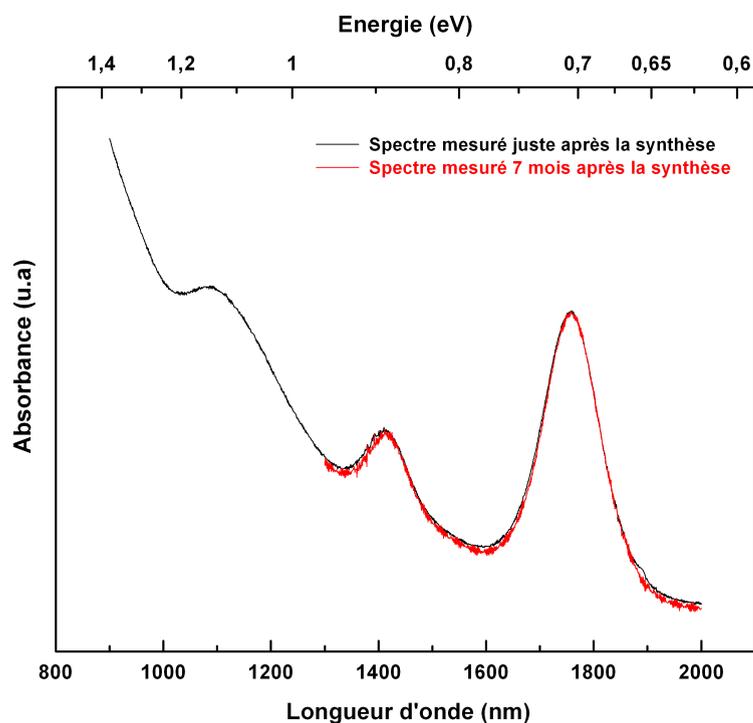


FIGURE III.20 – Comparaison des spectres d'absorption des NCs de PbSe mesurés juste après la synthèse et après 7 mois de conservation à $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'abri de la lumière.

III.4 Conclusion

En contrôlant les paramètres de synthèse, nous avons pu synthétiser des NCs de PbSe de différentes tailles grâce à une méthode colloïdale à haute température.

A l'aide de différentes techniques de caractérisation (TEM, EDS, XRD, SAED, spectroscopie d'absorption NIR) la taille, la forme, la composition chimique, la structure cristalline, les propriétés optiques ainsi que la stabilité dans le temps des NCs obtenus ont été étudiées. Les résultats indiquent une formation de NCs très cristallins possédant la même structure cristalline que le matériau massif et une distribution des tailles très faible. De plus les NCs synthétisés sont faciles à isoler pour des applications ou des caractérisations postérieures à la synthèse. Nous avons montré que la surface des NCs de PbSe était très sensible à l'oxydation et qu'une bonne conservation des NCs synthétisés était primordiale afin d'éviter une altération de leurs propriétés optiques dans le temps.

Enfin, nous avons mis en évidence la forte dépendance en taille des propriétés optiques des NCs de PbSe comme conséquence du confinement quantique. Cette forte dépendance fait du PbSe, un matériau idéal pour les études fondamentales des effets de confinement quantique sur les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux.

Dans le chapitre suivant, nous montrerons que la spectroscopie Raman permet de caractériser les phonons optiques dans les NCs de PbSe. Les effets du confinement quantique sur ces modes phonons seront alors discutés.

Chapitre IV

Spectroscopie Raman des phonons optiques dans les NCs de PbSe

IV.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que grâce à une méthode de synthèse par voie colloïdale, il est possible de préparer des NCs de PbSe de différentes tailles, bien cristallisés avec une distribution des tailles très faible. Différentes techniques de caractérisation (TEM, EDS, XRD, SAED, spectroscopie d'absorption NIR) nous ont permis de déterminer la taille, la composition chimique, la structure cristalline ainsi que les propriétés optiques de ces NCs. Ces techniques, en particulier le TEM, sont des techniques relativement coûteuses, qui peuvent nécessiter des conditions particulières de préparation pour les échantillons et ne permettent donc pas des analyses en continu. Nous avons donc recherché une technique plus rapide, ne nécessitant pas de préparation d'échantillon et qui nous permettrait de confirmer la présence de NCs de PbSe.

La spectroscopie Raman est une technique puissante de caractérisation qui est souvent utilisée pour déterminer la structure du matériau grâce aux différents modes de vibration de ses molécules. Avec l'amélioration continue des techniques de synthèse des matériaux de taille nanométrique, ce moyen d'analyse a été employé pour caractériser les phonons optiques. [62, 63, 154, 158–164] Quelques études ont montré que la fréquence des modes phonons optiquement actifs dépend de la taille des NCs. [158, 162, 165]

Comme mentionné dans le chapitre I, la conservation de la quantité de mouvement dans le processus de diffusion impose que seules les modes de vibration dont le vecteur d'onde est quasi-nul peuvent être caractérisés par la spectroscopie Raman. On ne peut donc avoir accès qu'au centre de la zone de Brillouin ($k = 0$) pour un cristal. Cependant, dans le cas des NCs, cette règle de sélection est relaxée à cause de l'interruption de la périodicité du réseau. En effet, pour un NC de diamètre d , la fonction d'onde du phonon doit s'annuler aux limites du NC, il en résulte que les phonons optiques de vecteurs d'onde jusqu'à $k = \pi/d$, dans la zone de Brillouin peuvent contribuer au spectre Raman. Ainsi, le confinement spatial des phonons optiques dans les NCs conduit à un déplacement de la position ainsi qu'à l'élargissement asymétrique (i.e. d'un côté de la bande LO) de la bande LO. [166] Le sens de ce

déplacement et de cet élargissement asymétrique de la bande LO dépendent de la dispersion des modes LO dans la zone de Brillouin du matériau.

Nous avons choisi d'utiliser la technique de spectroscopie Raman pour caractériser les NCs de PbSe car cette technique ne nécessite pas de préparation particulière des échantillons. Néanmoins, le cas de PbSe est particulier car ce matériau cristallise dans une structure NaCl dont les modes optiques sont inactifs en spectroscopie Raman du premier ordre et des résultats contradictoires sont apparus dans la littérature en ce qui concerne l'effet de confinement quantique sur les phonons optiques dans les NCs de PbSe.

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des études par spectroscopie Raman, des phonons 1-LO confinés dans les NCs de PbSe et les phonons de PbSe massif. Les phénomènes à la base de l'existence d'un spectre Raman du premier ordre pour les NCs et le massif sont discutés. Ensuite, nous allons analyser l'effet de la variation de la puissance laser, de la température et de la taille des NCs sur la position de la bande 1-LO.

IV.2 Discussion sur l'existence du spectre Raman de premier ordre pour le PbSe

A partir de la théorie des groupes, il est facile de prédire grâce à la méthode de facteur de groupe que pour les matériaux possédant une structure NaCl, la diffusion Raman du premier ordre est interdite. [56, 167] De ce fait, la caractérisation par spectroscopie Raman des phonons 1-LO pour le PbSe est impossible a priori à cause de sa symétrie cristalline (cfc, $Fm\bar{3}m O_h^5$).

Cependant, il a été montré par plusieurs auteurs que le spectre Raman du premier ordre des matériaux de structure cristalline type NaCl peut être induit par les défauts cristallins (qui réduisent la symétrie) causés par exemple par la non-stoechiométrie, les déformations, des dislocations, ou même des dopages,... [162, 168–174]. Brillson et Burstein ont montré également que la réduction de la symétrie induite par l'application d'un champ électrique (qui cause l'annulation de la symétrie-inversion), modifie les règles de sélection résultant en l'apparition du spectre Raman du premier ordre. [175, 176] Enfin, lorsque l'énergie des photons incidents est en résonance ou proche de la résonance avec une transition électronique ou excitonique, le spectre Raman lié au phonon 1-LO peut être induit par l'interaction de Fröhlich qui est aussi à l'origine de l'exaltation de l'intensité des bandes LO d'ordres supérieurs. [61, 159, 172, 177–181]

Dans cette thèse, trois échantillons de NCs de PbSe de tailles 5,5 nm, 6,8 nm et 8,5 nm respectivement et une poudre de PbSe massif commercial (Sigma, 99,9 %) ont été étudiés par spectroscopie Raman. La synthèse des NCs a été décrite dans le chapitre III et la taille moyenne des NCs a été obtenue à partir de leurs spectres d'absorption.

Les échantillons de NCs ont été préparés en déposant un film ultra mince sur une lame de verre par la méthode « drop-casting », décrite dans le chapitre V, tandis que pour le matériau massif le spectre a été mesuré directement sur la poudre étalée sur une lame de verre.

La Fig. IV.1 montre les spectres Raman typiques mesurés sur les NCs de PbSe de

IV.2 Discussion sur l'existence du spectre Raman de premier ordre pour le PbSe

6,8 nm de diamètre moyen, en utilisant un laser vert ($\lambda = 514,5$ nm) et un laser rouge ($\lambda = 632,8$ nm). Sur cette figure, 1-LO correspond à la bande phonon LO du premier ordre, normalement interdit pour des raisons de symétrie, et 2-LO correspond à la bande LO du second ordre. Sur le spectre mesuré avec le laser rouge présenté sur la Fig. IV.1 (b), un mode phonon de surface (SP) ainsi que des bandes correspondant aux phonons d'ordres supérieurs (vers 320 cm^{-1} et 430 cm^{-1}) sont visibles.

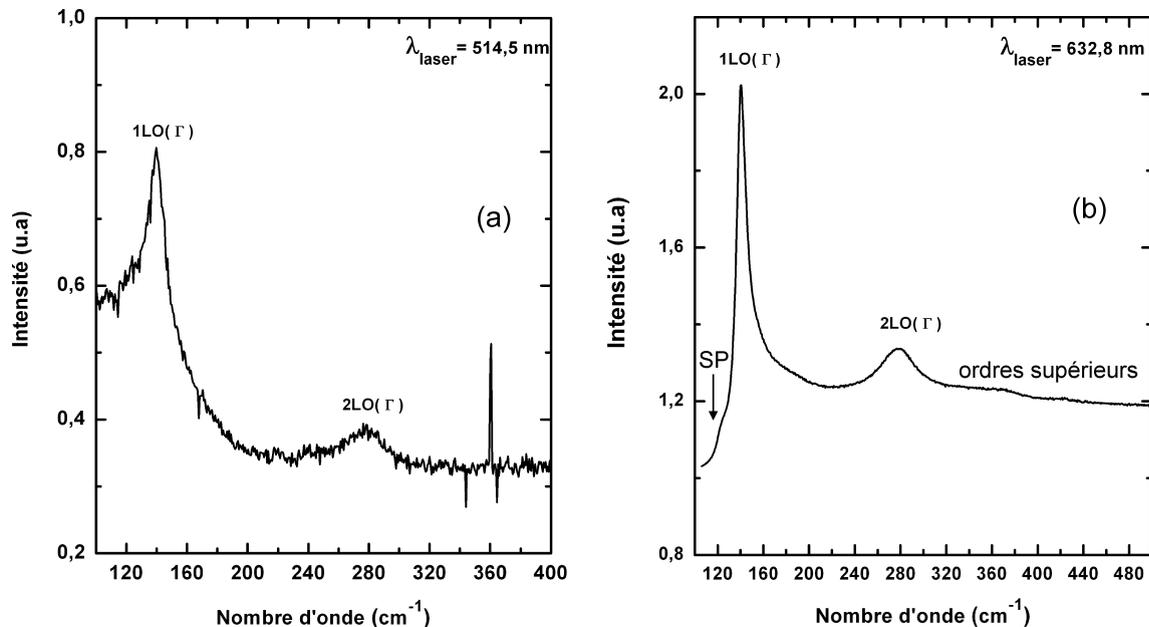


FIGURE IV.1 – Spectre Raman typique des NCs ayant un diamètre moyen de 6,8 nm mesuré avec (a) un laser de longueur d'onde 514,5 nm et (b) un laser de longueur d'onde 632,8 nm. 1-LO : phonon LO du premier ordre, 2-LO : phonon du second ordre, SP = phonon de surface. Le pic fin situé vers 360 cm^{-1} sur le spectre mesuré avec le laser vert (Fig. IV.1 (a)) est un artefact.

Le laser rouge a une énergie de 1,96 eV (632,8 nm) résonante avec la transition électronique inter-bandes E1 de PbSe. [182, 183] Le confinement quantique affecte peu cette transition électronique. En effet, comme on peut le voir sur la Fig. IV.2, la position du pic d'absorption correspondant à cette transition est presque identique sur les spectres mesurés sur des échantillons de NCs de tailles moyennes différentes. Par ailleurs, les autres transitions (pics d'absorption de plus grandes longueurs d'ondes) sont affectées par le confinement quantique puisqu'on remarque que la position des pics d'absorption correspondants dépend de la taille moyenne des NCs. Ceci indique que la condition de résonance est respectée aussi bien pour les NCs de PbSe que pour le matériau massif. Nous pensons que dans ces conditions de résonance, c'est l'interaction de Fröhlich qui induit ce spectre Raman du premier ordre. Nous avons pu mesurer des spectres Raman des NCs de PbSe en utilisant un laser vert d'énergie 2,45 eV (514,5 nm) comme le montre la Fig. IV.1 (a).

On note que le rapport/signal sur bruit est meilleur pour le spectre mesuré avec le laser rouge. Ce fait confirme bien le caractère résonant du spectre présenté sur la Fig. IV.1 (b). La Fig. IV.3 montre les spectres typiques mesurés sur un échantillon de PbSe massif et un échantillon de NCs de PbSe de 5,5 nm. On remarque qu'on a un très bon rapport signal/bruit pour ces spectres mesurés avec un laser de longueur

d'onde 632,8 nm. (Le pic fin situé vers 240 cm^{-1} sur le spectre des NCs est un artefact.)

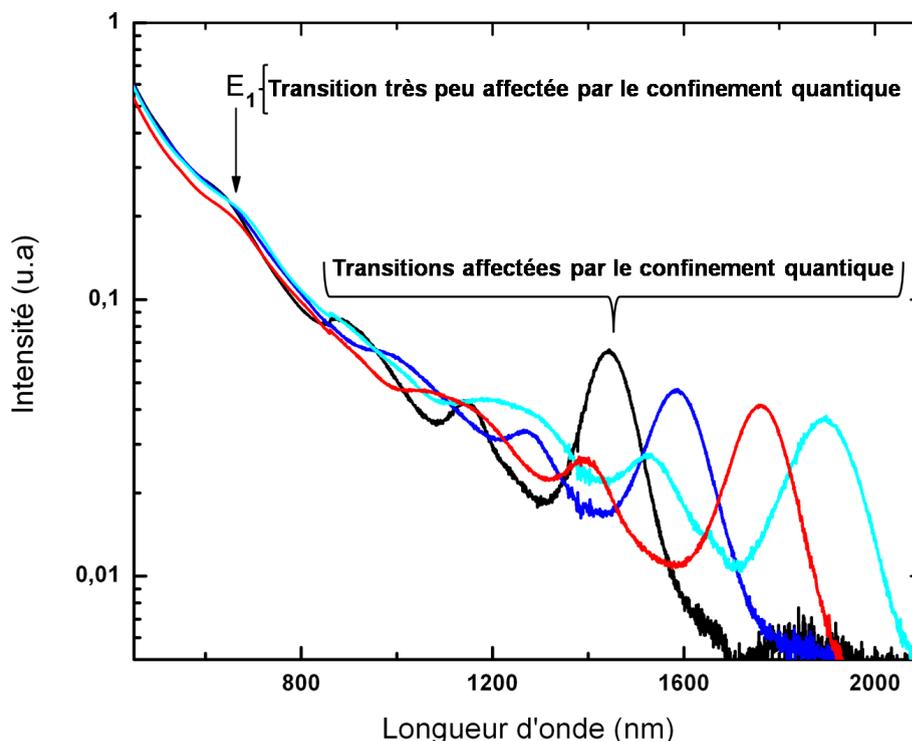


FIGURE IV.2 – Spectres d'absorption des NCs de PbSe de différentes tailles montrant la transition électronique E1.

Cependant les défauts de surface dans le cas des NCs et des impuretés dans le PbSe massif pourraient aussi expliquer l'existence du spectre Raman. Toutefois, le caractère résonant sur des spectres Raman mesurés avec un laser de longueur d'onde 632,8 nm mis en évidence précédemment et les résultats obtenus dans la littérature sur des matériaux de même structure que PbSe nous conduisent à penser que le mécanisme de Fröhlich est la raison la plus probable de l'existence de ce spectre du premier ordre.

En effet, en utilisant des lasers ayant des énergies appropriées pour les conditions de résonance, d'autres auteurs ont pu mesurer les spectres Raman induit par l'interaction de Fröhlich sur PbS et PbSe. [61, 159, 172, 184]

Dans la suite de ce chapitre tous les autres spectres Raman présentés ont été mesurés en utilisant un laser rouge (632,8 nm) comme radiation d'excitation. Le faisceau laser a été focalisé sur l'échantillon à travers un objectif 100×ULWD (Ultra Long Work Distance, Olympus) produisant un spot laser faisant 1 μm de diamètre.

IV.3 Choix des conditions expérimentales pour les mesures optimales des spectres Raman de PbSe

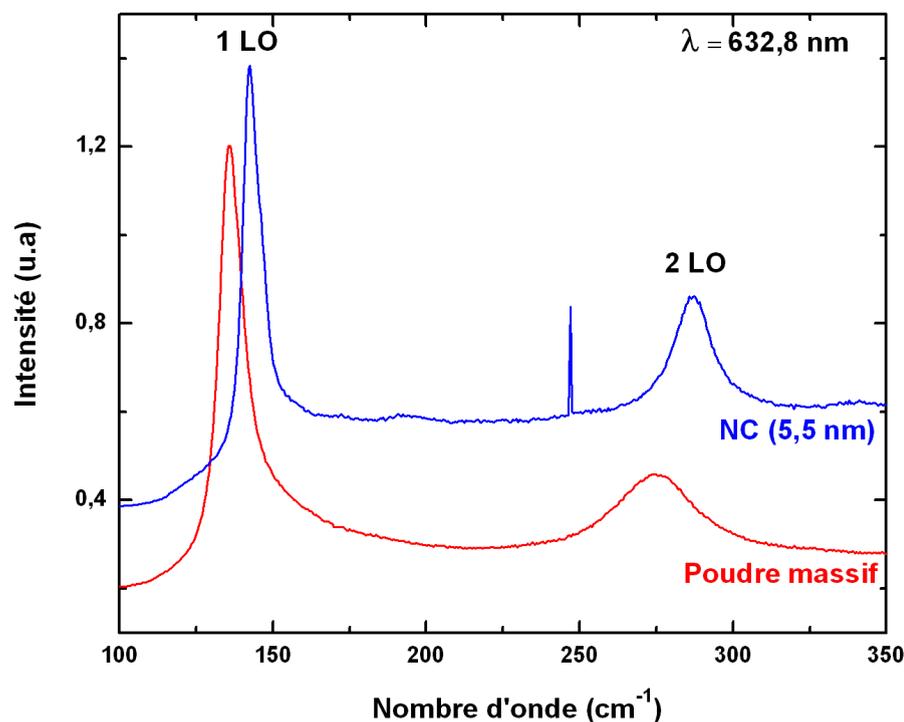


FIGURE IV.3 – Spectres Raman typique des NCs de PbSe et de PbSe massif mesurés avec un laser de longueur d'onde 632,8 nm.

IV.3 Choix des conditions expérimentales pour les mesures optimales des spectres Raman de PbSe

D'après la littérature, l'effet du confinement quantique sur les phonons optiques entraîne des déplacements de la position de la bande 1-LO de quelques cm^{-1} à quelques dizaines de cm^{-1} (On peut en avoir l'aperçu sur la Fig. IV.3 où la position de la bande 1-LO pour les NCs est décalée par rapport au matériau massif). [62, 63, 158, 159, 162–164] Afin de minimiser les incertitudes sur la position des bandes LO, nous avons tenté d'identifier les paramètres qui sont susceptibles d'affecter la position de ces bandes comme par exemple, l'inhomogénéité des défauts et impuretés ou bien la puissance laser. Il est essentiel d'identifier ces paramètres pour pouvoir se fier aux positions des bandes.

IV.3.1 Effet des inhomogénéités des défauts et des impuretés

Il est possible que les inhomogénéités de ces défauts et impuretés induisent des déplacements de la bande LO. Pour clarifier ce point, pour chaque échantillon, une quinzaine de spectres a été mesurée à différents endroits avec la même puissance laser de 1 mW. Pour tous les échantillons (NCs ou massif), nous avons observé des légers déplacements de la position de la bande LO, en fonction de l'endroit sur

l'échantillon où le spectre était mesuré.

La Fig. IV.4 montre les spectres Raman obtenus pour les NCs de PbSe de taille moyenne 5,5 nm. Sur cette figure, nous avons présenté quelques spectres montrant les déplacements extrêmes observés pour la position de la bande 1-LO sur cet échantillon. Il est présenté aussi sur cette figure un spectre dont la position de la bande 1-LO est proche de la position moyenne observée (noté spot 2 sur la Fig. IV.4).

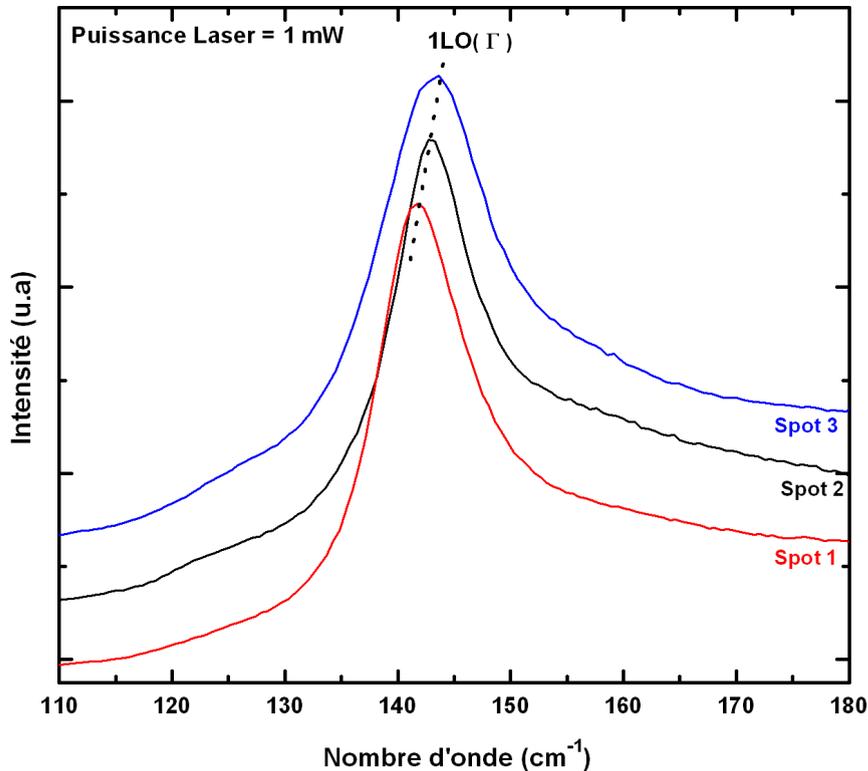


FIGURE IV.4 – Evolution de la position de la bande LO dans le spectre Raman d'un échantillon de NCs de PbSe (taille moyenne de 5,5 nm) en fonction de l'endroit étudié.

Les déplacements de la position de la bande 1-LO (inférieurs à 2 cm^{-1}) sont légèrement supérieurs à la résolution expérimentale qui est de l'ordre de 1 cm^{-1} . On peut attribuer ces déplacements aux inhomogénéités des défauts intrinsèques dans les NCs et des impuretés dans le matériau massif. Des déplacements similaires ont été observés sur les NCs de ZnO par Alim. [166,185]

En effet, la poudre de PbSe massif est susceptible de posséder des impuretés (pur jusqu'à 99 %) et les NCs synthétisés par des méthodes chimiques possèdent inévitablement des défauts (les NCs de PbSe possèdent notamment des défauts de surface comme on l'a vu dans le chapitre III). A priori, rien n'impose que ces défauts soient identiques pour tous les NCs. La possibilité que ces déplacements soient liés à la polydispersité des tailles des NCs est improbable car nous avons montré dans le chapitre III que les NCs synthétisés sont très monodisperses ($\sigma < 5 \%$). Néanmoins, ces déplacements pourraient être induits par l'inhomogénéité de l'épaisseur du film des NCs sur lequel on mesure le spectre Raman. En effet, comme on le verra plus bas, un chauffage local conduit à des déplacements de la position des bande LO et la

IV.3 Choix des conditions expérimentales pour les mesures optimales des spectres Raman de PbSe

dissipation de la chaleur induite par un chauffage de l'échantillon par le laser dépend de l'épaisseur du film des NCs. Il nous était impossible de contrôler l'homogénéité des films utilisés pour mesurer les spectres Raman (films déposés par drop-casting sur une lame de verre).

Ces résultats suggèrent qu'il faut garder à l'esprit que des déplacements éventuels de la position des bandes LO dus aux inhomogénéités des impuretés et/ou des défauts (de surface par exemple) des NCs ou éventuellement dus à l'inhomogénéité de l'épaisseur du film des NCs doivent être pris en compte lorsqu'on traite les spectres Raman des NCs.

IV.3.2 Effet de la puissance laser

Afin de déterminer si la puissance laser pourrait avoir un effet sur la position des bandes des phonons LO dans le spectre Raman de NCs de PbSe et sur le PbSe massif, les spectres Raman ont été mesurés avec différentes puissances laser grâce à un filtre permettant d'utiliser des puissances allant de 1 mW à 10 mW (au niveau de l'échantillon). Pour tous les échantillons étudiés, nous avons observé un décalage de la bande 1-LO vers les basses fréquences lorsqu'on augmentait la puissance laser. Les Fig. IV.5 et IV.6 illustrent ce phénomène pour un échantillon de NCs de PbSe de taille moyenne 5,5 nm, pour deux endroits différents de l'échantillon.

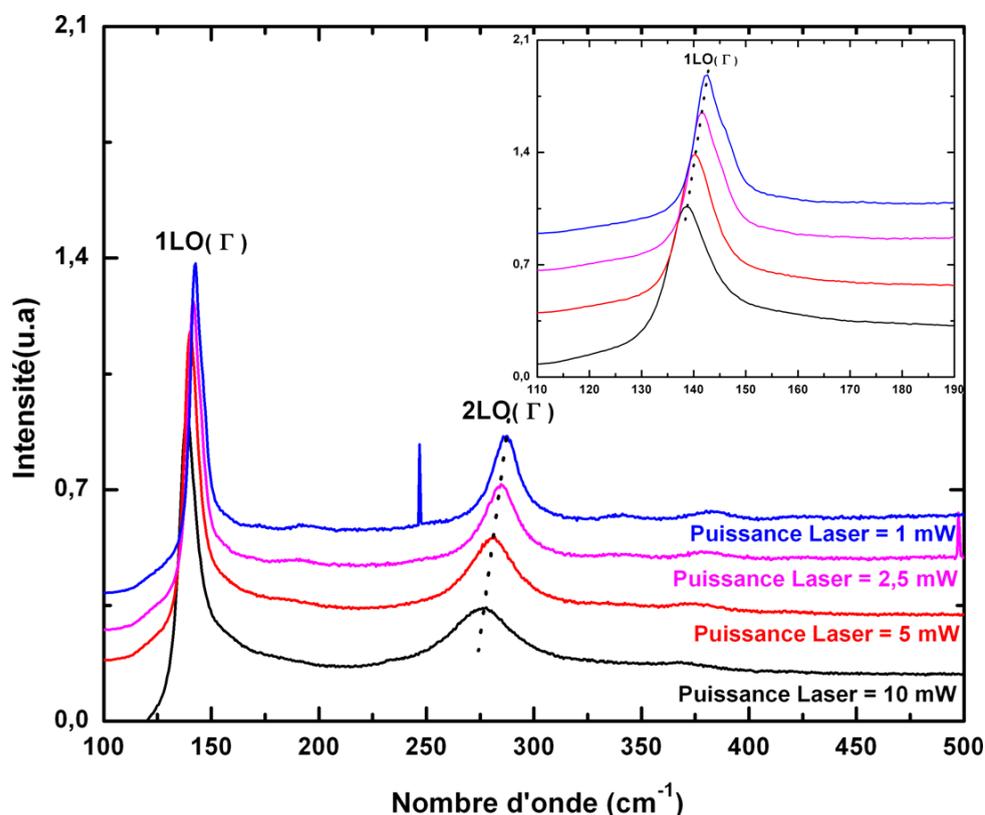


FIGURE IV.5 – Evolution de la position de la bande LO en fonction de la puissance laser pour les NCs ayant un diamètre moyen de 5,5 nm : Spot 1. (Le pic situé vers 250 cm^{-1} sur le spectre mesuré avec une puissance laser de 1 mW est un artefact.)

Pour ces expériences, à un endroit donné de l'échantillon, le spectre Raman était mesuré d'abord avec la plus faible puissance laser. Ensuite cette puissance était augmentée au fur et à mesure des acquisitions des spectres. Afin que les mesures effectuées soient indépendantes, une période d'attente de trente minutes environ était respectée. Au bout de ce temps, le spectre était mesuré avec une puissance laser différente.

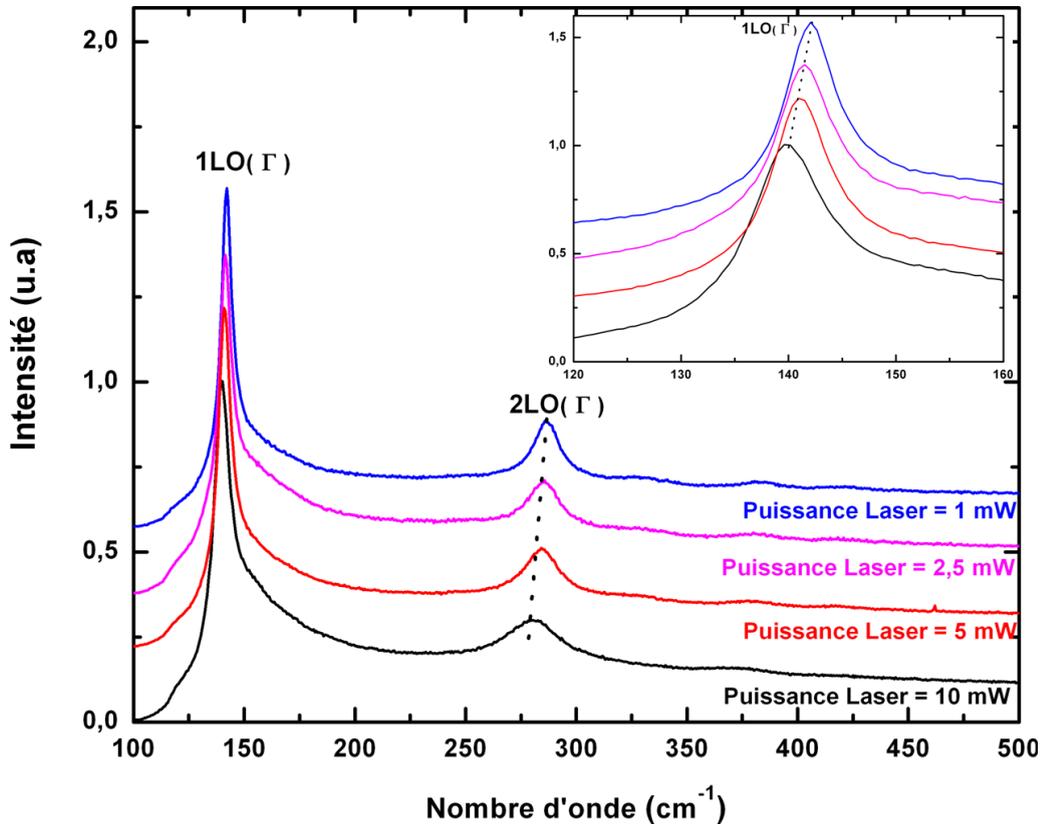


FIGURE IV.6 – Evolution de la position de la bande LO en fonction de la puissance laser pour les NCs ayant un diamètre moyen de 5,5 nm : Spot 2.

Le décalage moyen observé sur la position de la bande 1-LO entre le spectre mesuré avec une puissance laser de 1 mW et celui mesuré avec une puissance laser de 10 mW est de $3,5 \text{ cm}^{-1}$. Il était nécessaire de mesurer les différents spectres sur un même endroit de l'échantillon afin de s'affranchir des légers décalages liés aux inhomogénéités des défauts et/ou impuretés comme indiqué plus haut. Nous expliquons ces décalages comme étant liés au chauffage local induit par le laser. Les décalages de la position des bande LO liés à la variation de la puissance laser ont été observés sur d'autres types de matériaux dont les NCs (Si, CdS, ZnO,...) par plusieurs auteurs. [61, 166, 185–190] Tous ces auteurs ont montré que ces déplacements étaient dus au chauffage local induit par le laser. En effet, une forte focalisation du laser sur une petite surface de l'échantillon (environ $1 \mu\text{m}^2$ dans notre cas) augmente considérablement la densité de puissance sur cette surface. Le PbSe a une faible conductivité thermique ($0,018 \text{ W/cm K}$) et l'énergie du laser utilisé est en résonance avec la transition électronique E1 de PbSe, il y a nécessairement un chauffage local des NCs de PbSe dû à l'absorption des photons du laser. Ce chauffage local conduit à

IV.3 Choix des conditions expérimentales pour les mesures optimales des spectres Raman de PbSe

la dilatation des liaisons chimiques. Il en résulte alors une diminution des fréquences de vibration du réseau. [191]

Afin de confirmer cette explication, des spectres Raman des NCs ont été mesurés à différentes températures. Les échantillons étaient chauffés à l'aide d'une platine de chauffage (Linkam THMS600, voir chapitre II). Pour éviter des décalages de la position de la bande 1-LO dûs aux inhomogénéités des impuretés et/ou des défauts ou des décalages dûs au chauffage local induit par le laser, les spectres étaient mesurés au même endroit de l'échantillon et à la même puissance laser à savoir la plus faible (1 mW).

La Fig. IV.7 montre les résultats obtenus sur un échantillon de NCs de PbSe de taille 5,5 nm. Les spectres ont été mesurés à des températures allant de 300 K jusqu'à 523 K. La comparaison des spectres mesurés à ces différentes températures montre un décalage de la position de la bande 1-LO vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température. Entre le spectre mesuré à 300 K et celui mesuré à 523 K, nous observons un décalage de $3,9 \text{ cm}^{-1}$ sur la position de la bande 1-LO. En traçant les valeurs la position de la bande 1-LO en fonction de la puissance laser (Fig. IV.8 (a)) et les valeurs de la position de cette bande en fonction de la température (Fig. IV.8 (b)), on remarque une même tendance pour le décalage de la bande 1-LO. Ce décalage vers les basses fréquences de la bande 1-LO augmente presque linéairement avec l'augmentation de la puissance laser ou de la température.

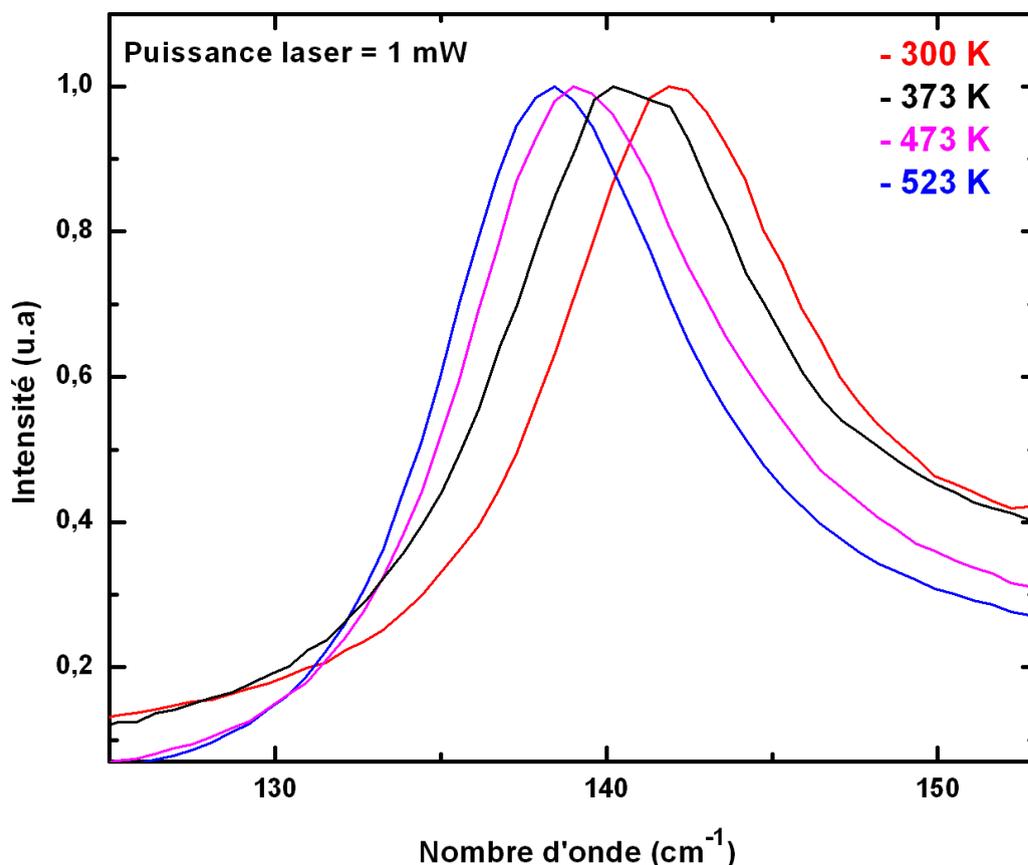


FIGURE IV.7 – Evolution de la position de la bande LO en fonction de la température pour les NCs ayant un diamètre moyen de 5,5 nm.

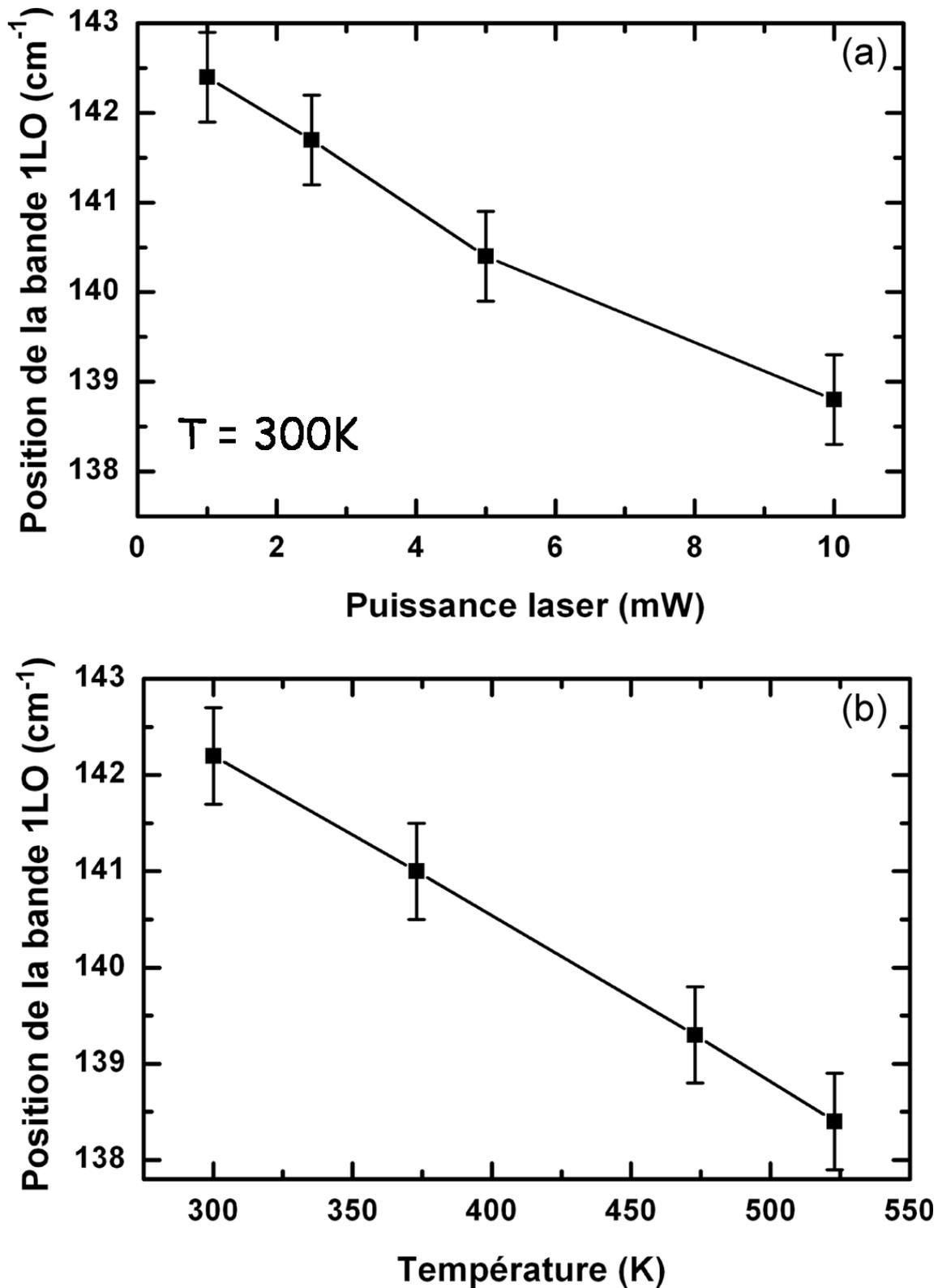


FIGURE IV.8 – Evolution de la position de la bande 1-LO en fonction (a) de la puissance laser (spectres mesurés à $T = 300\text{ K}$) et (b) de la température pour les NCs de PbSe ayant un diamètre moyen de 5,5 nm.

IV.4 Evolution de la position de la bande 1-LO en fonction de la taille des NCs de PbSe : confinement des phonons LO

Pour l'échantillon des NCs de PbSe de 5,5 nm, le décalage observé sur la position de la bande 1-LO dans le spectre Raman en variant la puissance de 1 mW à 10 mW (sans chauffage de l'échantillon par la platine) et le décalage observé en variant la température de 300 K à 523 K (avec la plus faible puissance laser de 1 mW) sont comparables. Nous en concluons alors qu'une augmentation de la puissance laser de 1 mW à 10 mW correspond bien à une augmentation de la température qui peut être estimée à 200 K.

On voit alors qu'avec une densité de puissance du laser relativement faible (quelques $\text{mW}/\mu\text{m}^2$), le petit volume des NCs de PbSe étudié peut déjà être chauffé localement à des températures de quelques centaines de K au dessus de la température ambiante. Il s'avère alors que pour des mesures de spectres Raman des nanostructures, il faut faire attention à la densité de puissance utilisée car des fortes densités de puissance peuvent conduire au changement du spectre Raman associé.

Après les résultats présentés ici, on note que pour s'affranchir des erreurs qui peuvent provenir des décalages liés au chauffage local induit par le laser ou les décalages liés aux inhomogénéités des impuretés et des défauts, quelques précautions doivent être prises avant de comparer les spectres Raman des échantillons de différentes tailles :

- D'abord, les spectres pris en compte doivent avoir été mesurés avec la puissance laser la plus faible (pas plus qu'1 mW)
- Ensuite, plusieurs spectres doivent être mesurés sur différents endroits pour chaque échantillon et la position de la bande 1-LO doit être obtenue en faisant sa moyenne sur tous ces spectres (jusqu'à 15 spectres par échantillon dans notre cas).

IV.4 Evolution de la position de la bande 1-LO en fonction de la taille des NCs de PbSe : confinement des phonons LO

Pour étudier les effets de confinement quantique sur les phonons LO dans les NCs de PbSe, nous avons comparé les spectres Raman mesurés sur des échantillons de NCs de PbSe de tailles différentes.

Nous présentons les résultats obtenus sur la Fig. IV.9. On remarque sur ces graphiques que lorsqu'on réduit la taille moyenne des NCs de PbSe, la position des modes LO sur le spectre Raman se déplace vers les hautes fréquences. Ceci est valable aussi bien pour le mode 1-LO que pour le mode 2-LO.

Tous ces résultats sont résumés dans le tableau IV.1 où nous donnons pour chaque échantillon, la valeur moyenne calculée pour la position de la bande 1-LO ainsi que l'écart type (RMS) sur cette position. Dans ce tableau, on a ajouté quelques autres valeurs correspondant au PbSe massif tirées de la littérature. [170, 181, 192, 193]. La valeur RMS observée sur la position de la bande 1-LO pour chaque échantillon est inférieure à la résolution expérimentale.

Au vu des valeurs présentées dans le tableau IV.1, on remarque un décalage vers les hautes fréquences de la position de la bande 1-LO lorsque la taille moyenne des NCs de PbSe diminue. Entre un échantillon des NCs de taille 5,5 nm et un

échantillon de taille 8,5 nm, nous observons un décalage de la position de la bande 1-LO de l'ordre de 4 cm^{-1} .

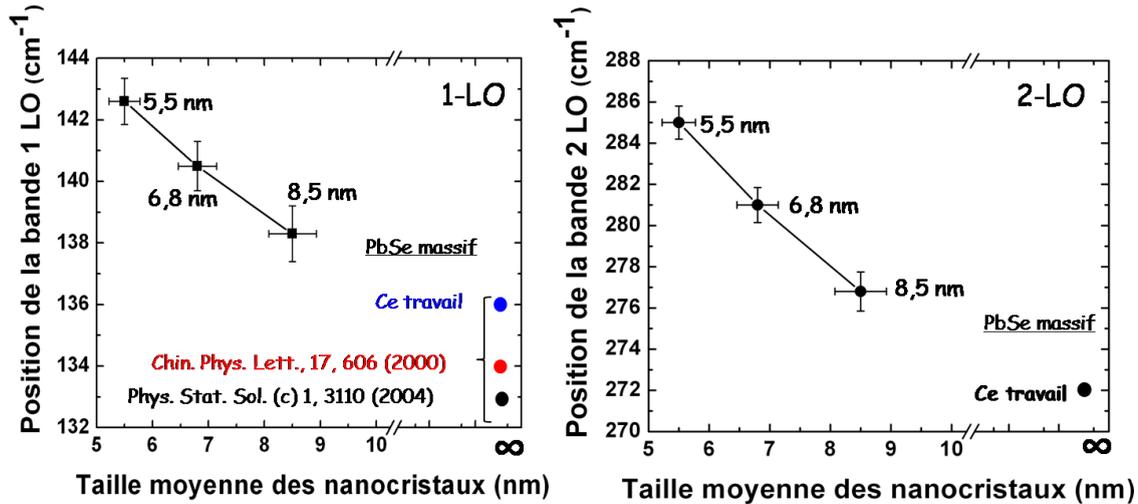


FIGURE IV.9 – Evolution de la position de la bande 1-LO et de la bande 2-LO en fonction de la taille moyenne des NCs de PbSe

Taille (nm)	Position de la bande 1-LO (cm^{-1})	RMS (cm^{-1})
5,5	142,6	0,75
6,8	140,5	0,8
8,5	138,3	0,9
PbSe massif (ce travail)	136	1
PbSe massif [170]	135	
PbSe massif [193]	136	
PbSe massif [192]	133	
PbSe massif [181]	133	

TABLE IV.1 – Position de la bande 1-LO en fonction de la taille des NCs de PbSe.

A l'heure où nous écrivons, il existe très peu de littérature sur l'étude des NCs de PbSe par spectroscopie Raman (limitée à deux articles à notre connaissance). [165, 194] Ces deux articles rapportent des résultats contradictoires sur le sens du décalage de la position de la bande 1-LO en fonction de la taille des NCs. Kigel et al. [165] obtiennent des résultats similaires aux nôtres, c'est à dire que le décalage de la position de la bande 1-LO se fait vers les hautes fréquences quand la taille du NC diminue. Pour Manciu et al. [194] le décalage de la position de la bande 1-LO se fait vers les basses fréquences quand la taille des NCs de PbSe diminue.

Comme nous l'avons cité dans l'introduction de ce chapitre, pour les NCs, les phonons optiques de vecteurs d'onde jusqu'à $k = \pi/d$, dans la zone de Brillouin contribuent au spectre Raman. Ainsi, le sens du décalage de la position de la bande 1-LO dépend de la dispersion des modes LO dans la zone de Brillouin (en fait de la pente de la courbe de dispersion). La pente de la courbe de dispersion est négative pour la plupart des matériaux semi-conducteurs et dans de tels cas le décalage de

IV.4 Evolution de la position de la bande 1-LO en fonction de la taille des NCs de PbSe : confinement des phonons LO

la position de la bande 1-LO doit se faire vers les basses fréquences lorsque la taille diminue.

En ce qui concerne le PbSe, les études théoriques publiées très récemment par Kilian et al. ont montré que la dispersion des phonons LO est positive à partir du point Γ . [52] La courbe de dispersion des phonons dans le PbSe massif tiré de cet article est présentée sur la Fig. IV.10. Ces auteurs ont expliqué ce phénomène en termes d'« anomalie de Kohn ». Sur cette figure, nous avons montré l'incertitude de k pour chaque taille de NCs étudiés. Il est clair alors que la contribution des phonons LO de vecteurs d'onde proche de $k = 0$ conduit effectivement au décalage de la position de la bande 1-LO vers les hautes fréquences lorsqu'on diminue la taille. Ainsi, ce déplacement de la position des bandes LO peut être attribué au confinement spatial des phonons dans le matériau qui conduit à une incertitude sur la valeur de la quantité de mouvement des phonons. Par ailleurs, ce résultat est en très bon accord avec ce qui a été observée pour les NCs de PbS. [159, 162, 165] PbS est un matériau ayant des propriétés similaires à celles de PbSe (notamment la courbe de dispersion a la même allure). La raison pour laquelle les résultats de Manciu et al. ne s'accordent pas avec les notres, pourrait être liée aux conditions expérimentales dans lesquelles les spectres Raman ont été mesurés. En effet, dans leur article, aucune indication par exemple sur la puissance laser utilisée pour mesurer chaque spectre n'est précisée. Les auteurs indiquent simplement que les spectres ont été mesurés à une puissance inférieure ou égale à 10 mW. Or, nous avons montré précédemment que même une différence de puissance laser de 10 mW peut conduire à un décalage de la position de la bande 1-LO de près de $3,5 \text{ cm}^{-1}$.

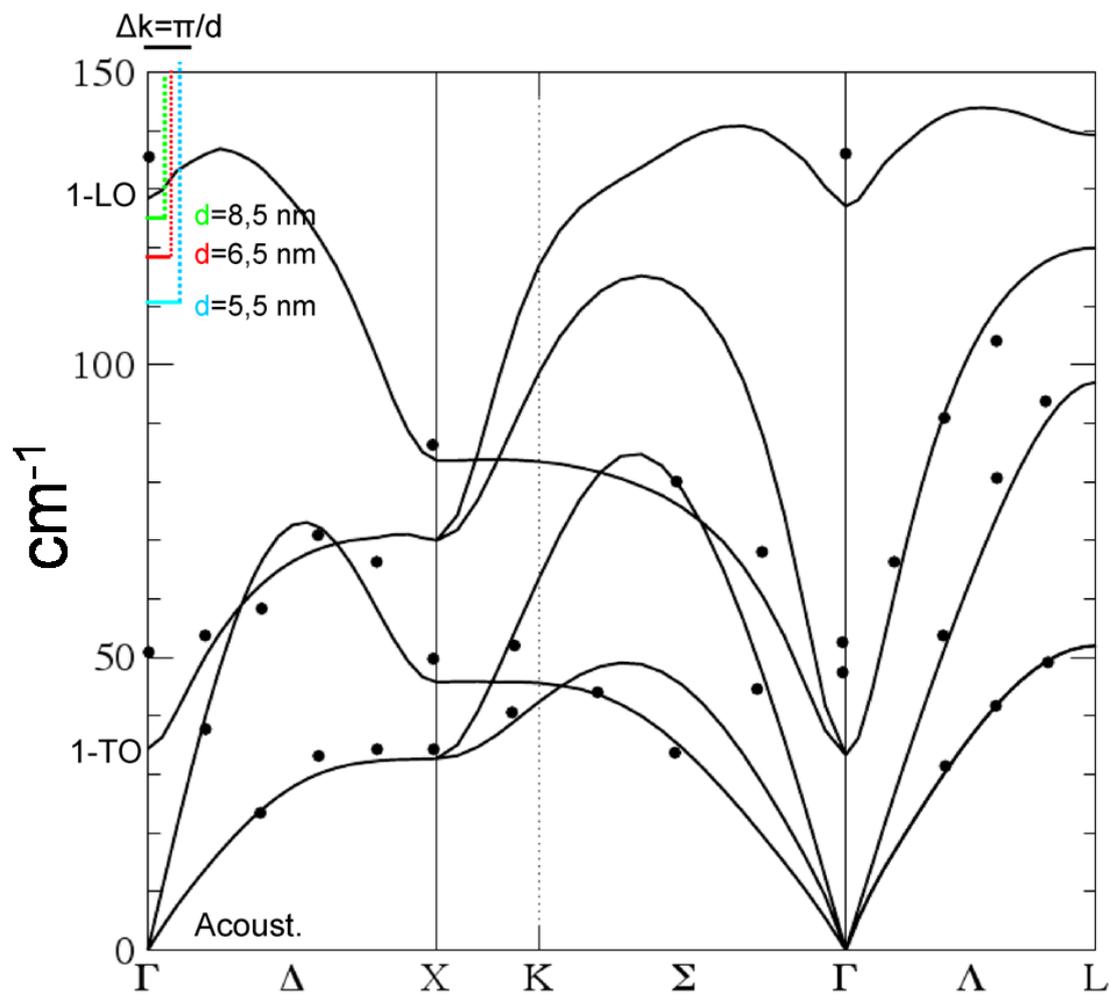


FIGURE IV.10 – Courbe de dispersion des phonons dans le matériau de PbSe massif. Au centre de la zone de Brillouin (Γ), on note 1-LO : phonon LO du premier ordre, 1-TO : phonon TO du premier ordre (Optique Transversal; doublement dégénéré) et Acoust. : les deux courbes à basses fréquences correspondant aux phonons acoustiques dont une est doublement dégénérée. Nous avons ajouté sur cette figure, les incertitudes sur k pour les différentes tailles de NCs de PbSe. Les points représentent les données expérimentales obtenues par diffusion neutronique. [52]

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé une explication pour l'existence du spectre Raman de PbSe du premier ordre. Ce spectre étant interdit pour des raisons de symétrie, nous avons suggéré que ce spectre est induit par l'interaction de Fröhlich qui a lieu lorsqu'on se trouve dans les conditions de résonance. L'évolution de la position de la bande 1-LO avec une augmentation de la puissance laser a été caractérisée, et le décalage vers les basses fréquences a été expliqué en termes de chauffage local induit par le laser. Pour confirmer cette explication, l'évolution de la position de la bande 1-LO en fonction de la température a été étudiée. Pour cela, les spectres Raman ont été mesurés de 300 K à 523 K, et le même décalage vers les basses fréquences a été observé. En comparant les décalages dûs au laser et ceux dûs au chauffage, nous en avons déduit que l'augmentation de la puissance laser de 1 mW à 10 mW correspond à une augmentation de la température de l'ordre de 200 K. Ce chauffage local conduit à la dilatation des liaisons chimiques. Il en résulte alors une diminution des fréquences de vibration du réseau.

Enfin, l'effet de confinement quantique sur les phonons LO a été caractérisé en analysant la position de la bande 1-LO mesurée sur des échantillons de tailles différentes. Un déplacement de cette position vers les hautes fréquences a été observé, et nous avons montré que le sens de ce décalage peut être expliqué par la dispersion positive des phonons LO à partir du point Γ de la zone de Brillouin. A priori, il serait donc possible de déterminer la taille des NCs à partir des spectres Raman des NCs de PbSe à condition de prendre quelques précautions concernant les conditions de mesure des spectres.

Cependant, les atomes de surface des NCs de PbSe ne sont généralement pas tous liés à des ligands organiques. Des défauts existent et leur contribution aux spectres Raman reste pour l'instant à éclaircir. Pour rendre les résultats de ce chapitre plus rigoureux, une approche future consisterait à recouvrir le nanocristal par une couche diélectrique fine (coquille) qui servirait à passiver les défauts. Au cours de ma thèse, de tels développements chimiques ont été réalisés par des laboratoires partenaires et avant de caractériser ces NCs par spectroscopie Raman, il est important de vérifier la qualité structurale et électronique de ces coquilles. C'est pourquoi le dernier chapitre de ce mémoire aborde l'étude de nanocristaux coeur/coquille PbSe/CdSe par spectroscopie de photoélectrons.

Chapitre V

Discontinuité de bande dans des hétéro-structures PbSe/CdSe à base de nanocristaux

V.1 Introduction

Comme les défauts de surface des NCs ne sont pas complètement passivés par les ligands, souvent leurs propriétés de photoluminescence s'en trouvent altérées. [195–197] Pour remédier à ce problème, une des solutions est de fabriquer des hétéro-nanostructures (HnSs) en recouvrant le NC d'intérêt par un matériau de bande interdite plus grande afin d'éliminer complètement les défauts de surface. Dans ce cas, il très est important de connaître la discontinuité des bandes à l'interface entre les deux matériaux car elle gouverne les propriétés opto-électroniques de l'hétéro-nanostructure (HnS). C'est dans ce contexte que nous avons étudié la discontinuité de bandes dans les NCs de PbSe/CdSe Lorsque deux matériaux semi-conducteurs différents A et B sont en contact physique pour former une hétéro-structure (HS), il y a formation d'une barrière d'énergie pour les porteurs de charges lorsqu'ils se déplacent d'un matériau à l'autre. Cette barrière d'énergie est due à la discontinuité de la bande de valence (ΔE_V) et à la discontinuité de la bande de conduction (ΔE_C) qui ont lieu à l'interface des deux matériaux.

Les HSs sont classées en plusieurs types suivant l'alignement de bandes à leur interface. La Fig.V.1 montre les différents types d'alignement qui peuvent exister en fonction de la largeur de la bande interdite de chacun des matériaux formant l'HS. L'HS de type I, correspond au cas où tous les porteurs de charge (électrons et trous) sont confinés dans le matériau ayant la plus petite bande interdite tandis que dans le cas d'une HS de type II, les porteurs de charges sont séparés spatialement c'est à dire que par exemple, les électrons sont localisés dans le matériau A et les trous dans le matériau B ou l'inverse. Enfin, il est possible de former une HS qu'on appelle de type I^{1/2}, pour laquelle un type de porteurs de charges est confiné dans l'un des matériaux tandis que l'autre type de porteurs de charges est délocalisé sur les deux matériaux.

La hauteur des barrières d'énergie pour les porteurs de charge formées à l'interface des deux matériaux sont définies par les valeurs de ΔE_V et de ΔE_C . Par

conséquent, ces valeurs déterminent les propriétés optiques et électroniques d'une HS. [198–200] Un choix judicieux des matériaux semi-conducteurs constituant l'HS permet le contrôle des valeurs de ΔE_V et de ΔE_C .

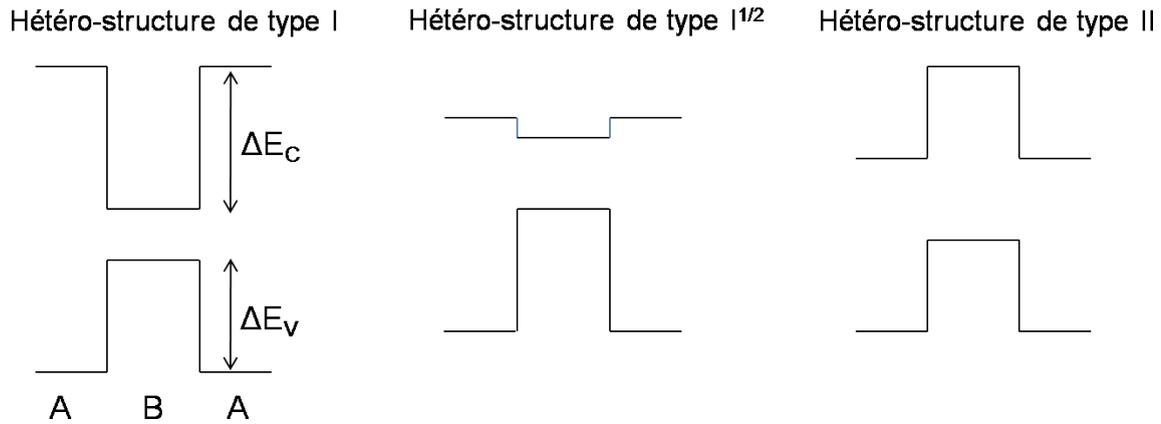


FIGURE V.1 – Différents types d'alignement de bandes d'énergies dans une hétéro-structure.

Depuis les années 60, les techniques de dépôt par épitaxie de matériaux de haute qualité ont permis la fabrication des HS dont les applications ont été nombreuses depuis. [201, 202] On peut citer par exemple les transistors à effet de champ (FET pour field effect transistor), les transistors bipolaires, les diodes électro-luminescentes, les lasers, cellules photovoltaïques, etc. [201, 202]

Les NCs coeur/coquille offrent la possibilité de fabriquer des HS à 3 dimensions. En effet, les NCs coeur/coquille sont des nanostructures hétérogènes pour lesquelles le matériau semi-conducteur composant le coeur est différent de celui de la coquille. Depuis quelques années, les recherches menées sur les NCs stabilisés par des ligands organiques ont montré que ces derniers ne suffisent pas à passiver tous les défauts de surface, qui agissent comme des pièges pour les porteurs de charges, et réduisent le rendement quantique de photoluminescence. [197, 203–205] Les progrès faits en techniques de synthèse ont permis de s'inspirer des hétéro-structures 2D pour créer des hétéro-structures 3D à base de NCs.

Comme pour les matériaux massifs, à l'interface entre les deux types de nanomatériaux composant l'HnS, apparaissent des discontinuités de bandes. Ceci est schématiquement montré sur la Fig. V.2. Le type de discontinuités à l'interface est dictée par le choix des matériaux constituant l'HnS, mais pas seulement car la largeur de la bande interdite des NCs dépend de leur taille. La variation de la taille du matériau de coeur et de l'épaisseur de la coquille offrent donc d'autres moyens de contrôler les valeurs de ΔE_V et ΔE_C .

Dans le cas des HnSs de type I, la coquille est utilisée pour passiver la surface du nanomatériau de coeur, avec le but d'améliorer ses propriétés optiques tandis que la séparation spatiale des porteurs des charges dans le cas des HnSs de type II peut être bénéfique lorsqu'il est nécessaire de séparer les porteurs de charge pour des applications en photo-voltaïque par exemple. Lorsque la recombinaison du trou et de l'électron peut se faire à travers l'interface, l'émission d'un photon d'énergie plus faible que l'énergie des gaps des deux matériaux de l'HnS peut être aussi être obtenue. L'intérêt est alors de pouvoir accorder la longueur d'émission en fonction

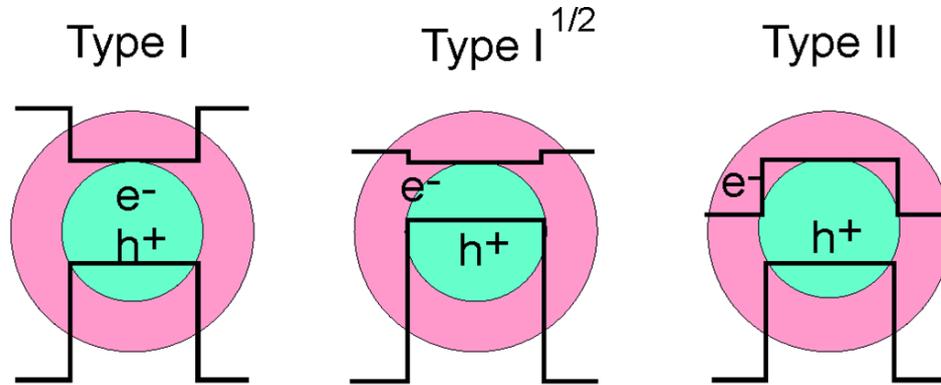


FIGURE V.2 – Différents types d'hétéro-nanostructures (HnSs).

de l'épaisseur de la coquille sur des gammes spectrales difficiles à atteindre avec d'autres matériaux. [206, 207]

Lors du choix du matériau semi-conducteur composant la coquille, il est important de considérer la différence des paramètres de maille des deux matériaux car lorsque cette différence est grande, les contraintes et les tensions créées à l'interface coeur/coquille peuvent conduire à la création de défauts agissant comme pièges à porteurs de charges. [208] Notons aussi que ces tensions et contraintes à l'interface des matériaux qui constituent l'HnS induisent une variation supplémentaire des discontinuités de bandes. [209]

V.2 Détermination des discontinuités de bandes

V.2.1 Modèles théoriques

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour prédire et calculer les discontinuités de bandes dans les HSs. Ici, nous allons nous contenter, de citer quelques-uns de ces modèles sans rentrer dans les détails de chaque modèle. Nous dirigeons le lecteur souhaitant plus de descriptions vers les revues de référence. [210–212]

Le premier modèle, formulé par Anderson est appelé le modèle de l'affinité électronique. [213] Considérons une HS composée de deux semi-conducteurs notés 1 et 2. Ce modèle est basé sur le fait que le bilan énergétique pour un électron passant du vide au semi-conducteur 1 puis du semi-conducteur 1 au semi-conducteur 2 avant de retourner dans le vide est égal à zéro.

Suivant le schéma présenté sur la Fig. V.3, cette condition s'écrit comme :

$$\chi_1 - \Delta E_C - \chi_2 = 0$$

où χ_1 et χ_2 sont les affinités électroniques des semi-conducteurs 1 et 2 respectivement et ΔE_C est la discontinuité de la bande de conduction à l'interface des deux semi-conducteurs. On en déduit ΔE_V , la discontinuité de la bande de valence, qui est donnée par $\Delta E_V = E_{G,2} - E_{G,1} - \Delta E_C$. Où $E_{G,1}$ et $E_{G,2}$ sont les largeurs de la bande interdite du matériau 1 et 2 respectivement. Ce modèle néglige les dipôles atomiques à la surface et à l'interface des semi-conducteurs qui peuvent affecter l'affinité électronique. Néanmoins, il a prédit avec succès la discontinuité de bandes

pour un certain nombre d'HSs. [210, 214]

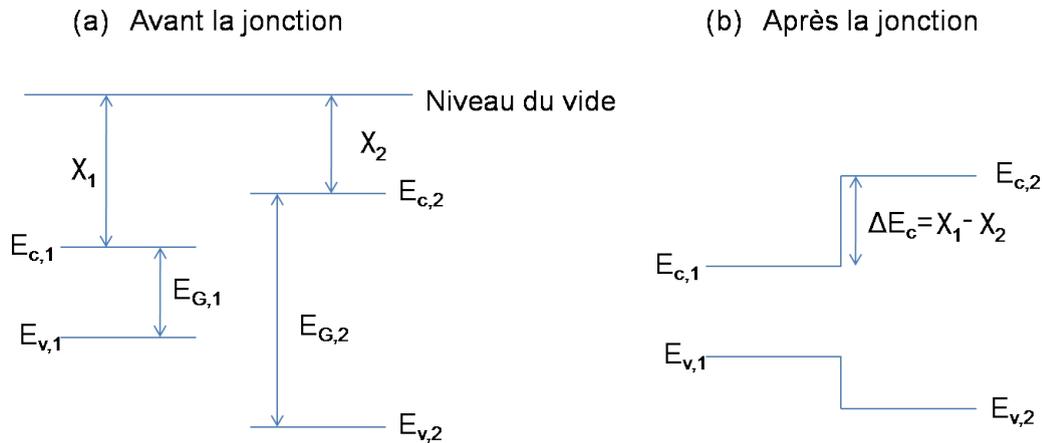


FIGURE V.3 – Détermination de la discontinuité de bandes à partir du modèle de l'affinité électronique. (a) Diagramme d'énergie des deux semi-conducteurs avant jonction (b) Diagramme d'énergie de l'hétéro-structure.

D'autres modèles ont été développés depuis : le modèle de Frensley et Kroemer basé sur la superposition linéaire des potentiels atomiques ; [215] le modèle de la règle de l'anion commun ; [216] le modèle de Harrison basé sur l'utilisation des orbitales atomiques (modèle des liaisons fortes) pour prédire les discontinuités de bandes ; [217, 218] et enfin le modèle développé par Ruan et Ching basé sur le même principe que le modèle de l'affinité électronique mais qui prend en compte les dipôles effectifs à l'interface de l'HS [211]. Plus de détails concernant ces modèles théoriques peuvent être trouvés dans les références [210–212]. Aucun de ces modèles ne donne des résultats universels pour tous les HSs, et l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques dépend du modèle utilisé et du HS étudié.

V.2.2 Techniques expérimentales de détermination des discontinuités de bandes

Les discontinuités de bandes ont été généralement déterminées à l'aide de 3 classes de techniques : les méthodes de transport électrique, les méthodes optiques et la spectroscopie de photoémission (PES). [212]

V.2.2.1 Méthodes de transport électrique

Avant les années 80, les discontinuités de bandes à l'interface d'une HS étaient dans la plupart des cas obtenus grâce à des techniques de transport électrique. [212] Conventionnellement, ces techniques sont divisées en deux catégories, les techniques courant-tension (I-V) et capacité électrique-tension (C-V). Nous ne nous attardons pas à la description de ces techniques, le lecteur souhaitant plus détails peut les trouver dans les références [219–222]. Notons que les inconvénients de l'utilisation de ces techniques sont liées au fait qu'elles sont très affectés par la qualité des contacts, dopage non désiré, courant de fuite, etc. [221, 223]

V.2.2.2 Méthodes optiques

Différentes techniques optiques ont été utilisées afin de déterminer les discontinuités de bandes dans les HSs : spectroscopie d'absorption, de luminescence, diffusion de la lumière et la photoémission interne. [212] Ces techniques exigent la formulation d'un certain nombre de propriétés de l'HS à partir d'un modèle (empirique ou théorique) ou la détermination expérimentale des paramètres (composition chimique, tensions et contraintes à l'interface, etc.) dont dépendent ces propriétés de l'HS étudiée. [212]

V.2.2.3 Spectroscopie de photoémission (PES)

Depuis des années, la spectroscopie de photoémission (PES) est devenue la technique de référence pour les mesures des discontinuités de bandes. Ce succès est dû au fait que cette technique mesure la densité d'états en fonction de l'énergie, permettant ainsi de connaître les positions des bords de la bande de valence. Le principe de la PES est expliqué dans le chapitre II. En PES, la règle de sélection sur le moment angulaire qui gouverne les transitions électroniques ne s'applique pas, cela confère à cette technique un avantage par rapport aux méthodes optiques.

Détermination des discontinuités de bandes par PES

- Cas général

En général, seule la discontinuité de la bande de valence (ΔE_V) est déterminée par PES, et on déduit la discontinuité de la bande de conduction (ΔE_C) à partir des valeurs des gaps des deux matériaux constituant l'HS. Lorsque ΔE_V est plus grande que la résolution en énergie expérimentale (ce qui est souvent le cas lorsque le rayonnement synchrotron est utilisé), les bords de la bande de valence de chaque semi-conducteur de l'HS peuvent être visibles sur le spectre de photoémission en UPS, permettant ainsi la détermination directe de ΔE_V .

La Fig. V.4 tirée de [224] montre l'exemple dans le cas d'une interface entre le Ge et un substrat de ZnSe clivé.

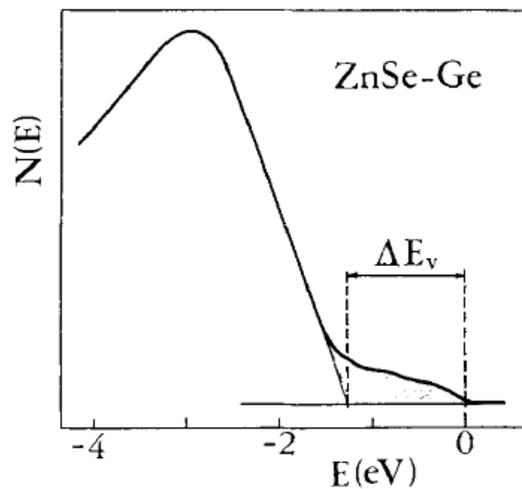


FIGURE V.4 – Détermination directe de ΔE_V par PES : cas d'une interface entre le Ge et un substrat de ZnSe clivé. [224]

L'épaisseur de la matière qui peut être analysée étant limitée par le faible libre parcours moyen des électrons, l'épaisseur du matériau déposée sur le substrat doit être la plus fine possible (limitée à quelques plans atomiques : 1 nm - 5 nm). [224] La position du haut de la bande de valence (VBM) est déterminée par l'extrapolation linéaire du bord de la bande de valence comme c'est montré sur la Fig. V.4.

ΔE_V peut aussi être obtenue grâce à une méthode appelée « méthode des niveaux de coeur » qui consiste à déterminer ΔE_V de manière indirecte à partir des positions en énergie des niveaux de coeur référencés par rapport au VBM. [212, 225–230] C'est cette méthode qui a été utilisée durant cette thèse, et elle est décrite en détails plus bas pour le cas des HnSs de PbSe/CdSe. Il faut d'abord choisir l'atome qui va être utilisé pour déterminer ΔE_V , pour chaque matériau constituant l'HS.

Il est possible, à priori, de choisir n'importe quel atome mais dans le cas où un atome appartient en même temps aux différents matériaux de l'HS, il est judicieux de ne pas le choisir. En effet, dans ces conditions il est parfois difficile de différencier sur le spectre XPS ou UPS les positions du niveau de coeur de l'atome choisi dans chacun des deux matériaux pour déterminer ΔE_V . De la même manière, on peut utiliser n'importe quel niveau de coeur mais les niveaux de basse énergie de liaison sont préférables car ils peuvent être mesurés avec beaucoup plus de résolution ce qui permet de déterminer avec plus de précision la position de ces niveaux. [L'exemple d'une HS PbSe/CdSe permet d'illustrer le principe de cette méthode (voir Fig. V.5).] D'après les raisons énoncées précédemment, les niveaux Pb 5d et Cd 4d pour PbSe et CdSe respectivement sont choisis. Ainsi ΔE_V est donné par :

$$\Delta E_V = [(E_{VBM}(PbSe) - E_{Pb5d}(PbSe)) - (E_{VBM}(CdSe) - E_{Cd4d}(CdSe))] - [E_{Cd4d}(PbSe/CdSe) - E_{Pb5d}(PbSe/CdSe)] \quad (V.1)$$

$E_{VBM}(PbSe) - E_{Pb5d}(PbSe)$ et $E_{VBM}(CdSe) - E_{Cd4d}(CdSe)$ sont obtenus à partir des spectres UPS des matériaux massifs tandis que $E_{Cd4d}(PbSe/CdSe) - E_{Pb5d}(PbSe/CdSe)$ est obtenu sur le spectre UPS de l'HS. Comme pour les expériences PES, l'épaisseur analysée est limitée à quelques nanomètres, il est important que la couche de CdSe soit très fine. Enfin, il faut également noter que l'énergie des niveaux de coeur est mesurée par rapport au niveau de Fermi du spectromètre (voir chapitre II).

- *Cas des HnSs*

La surface des NCs préparés par voie chimique est souvent recouverte de ligands organiques qui les protègent de l'aggrégation et passivent les défauts de surface comme nous l'avons vu dans le chapitre III. Dans ces conditions, il est souvent difficile de déterminer précisément leurs VBM car les molécules organiques situées à la surface peuvent contribuer à la bande de valence mesurée ce qui ne permet pas de distinguer le VBM de chaque NC constituant l'HnSs. [209] C'est pour cette raison que la détermination directe des valeurs de ΔE_V pour les HnSs ne semble pas très appropriée lorsque les ligands contribuent beaucoup à la bande de valence mesurée. Ainsi, pour les HnSs, la « méthode des niveaux de coeur », est plus adaptée car elle ne nécessite pas de connaître les valeurs des VBM des NCs. Néanmoins, ce n'est pas la véritable discontinuité de la bande de valence entre les deux nanomatériaux constituant l'HnS qui est obtenue car les effets de confinement quantique (élargissement de la bande interdite : donc déplacement de la position de la bande de valence) ne sont pas pris en compte dans cette méthode.

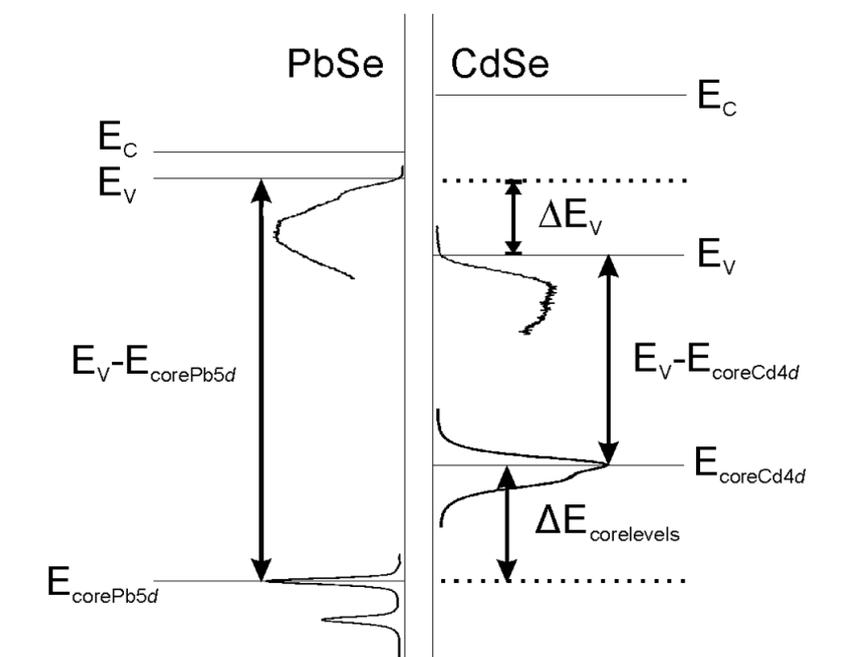


FIGURE V.5 – Détermination de ΔE_V par PES grâce à la méthode des niveaux coeurs dans le cas d'une HS de PbSe/CdSe

Lors des mesures XPS ou UPS, si le film mince de NCs n'est pas homogène et compact, il est possible qu'une partie du signal mesuré provienne du substrat. Pour éviter cet inconvénient et ainsi augmenter la sensibilité des mesures, des échantillons homogènes doivent être préparés. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons d'abord la méthode de synthèse des NCs PbSe/CdSe et les techniques de dépôt appropriées pour fabriquer des films minces compacts de NCs. Enfin, nous décrirons les résultats obtenus par PES et tenterons de déterminer la discontinuité de bandes dans les HnSs de PbSe/CdSe.

V.3 Synthèse des NCs de PbSe/CdSe

La préparation des NCs coeur/coquille implique la croissance épitaxiale d'une coquille sur le NC de coeur. Durant cette thèse, les NCs de PbSe/CdSe ont été synthétisés à l'université de Gand grâce à une méthode basée sur un échange cationique entre le Pb et le Cd selon Pietryga et al. [119, 231] (Fig. V.6)

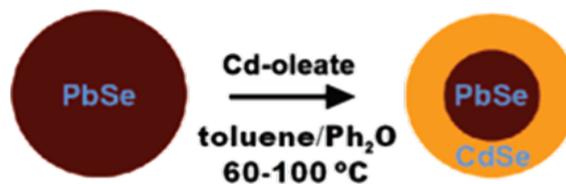


FIGURE V.6 – Formation des NCs de PbSe/CdSe (d'après [119])

Le point de départ est la synthèse des NCs de PbSe par méthode colloïdale (Chapitre III). Ensuite une certaine quantité d'oléate de Cadmium est ajoutée dans

une solution composée de NCs de PbSe en suspension dans un mélange de toluène et diphényl éther (Ph_2O) chauffée à 100 °C. Le rapport Pb :Cd utilisé est égal à 1 :10 afin de favoriser l'échange cationique du Pb par le Cd. Après 40 minutes, la réaction est stoppée en portant la solution à température ambiante. Durant cette réaction, les atomes de Pb situés sur la surface sont remplacés au fur à mesure par les atomes de Cd via l'échange cationique, ce qui conduit à la formation d'un NC hétérogène avec un coeur de PbSe et une coquille de CdSe. Comme pour les NCs de PbSe (chapitre III), la surface des NCs coeur/coquille de PbSe/CdSe est passivée par des ligands d'acide oléique. La taille finale du NC coeur/coquille PbSe/CdSe est sensiblement égale à la taille du PbSe de départ. Ceci est dû au fait que les deux matériaux CdSe (structure zincblende, $a = 6,05 \text{ nm}$) et PbSe (structure NaCl, $a = 6,12 \text{ nm}$) possèdent des structures cubiques avec des paramètres de maille presque égaux. La Fig. V.7 montre une image HRTEM des NCs de PbSe/CdSe où la coquille est bien visible. [120]

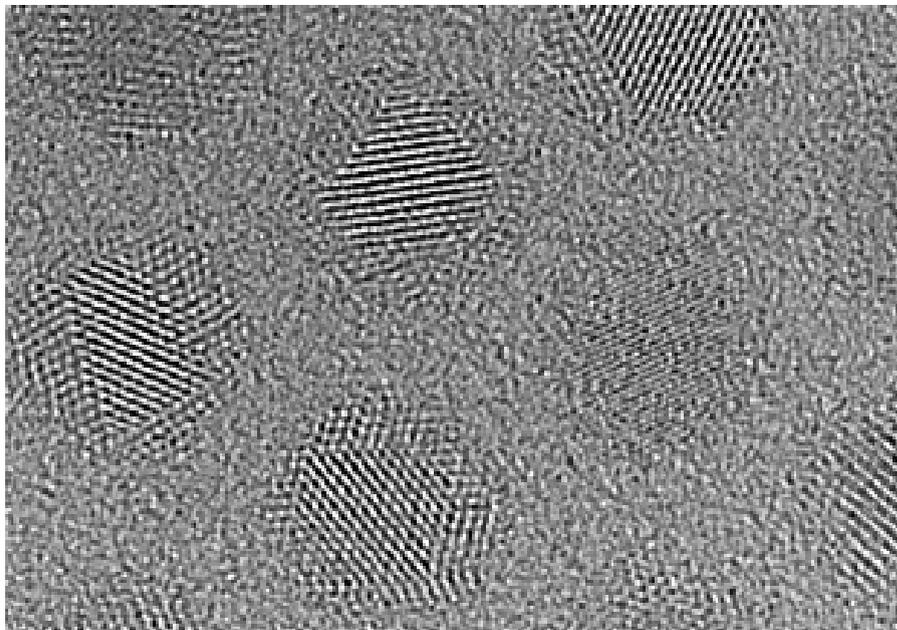


FIGURE V.7 – Image HRTEM d'un NC coeur/coquille de PbSe/CdSe (Image de M. A. Van Huis, Delft University)

V.4 Fabrication des films minces à partir des NCs

La fabrication des films minces des NCs a d'abord été motivée par la nécessité d'étudier les propriétés collectives des NCs lorsqu'ils sont en interaction, étape préalable avant les applications en optique ou en opto-électronique. Les techniques de dépôt basées sur l'approche bottom-up permettant la formation de super-réseaux sur des longues échelles (jusqu'à plusieurs μm^2) et à bas coût ont été utilisées comme alternatives aux techniques top-down (comme par exemple la lithographie optique ou électronique).

V.4 Fabrication des films minces à partir des NCs

Parmi les techniques bottom-up qui ont donné des résultats intéressants, on peut citer par exemple : les techniques de dépôt type Langmuir-Blodgett (LB) ou Langmuir-Schaeffer (LS), le drop-casting, l'auto-assemblage par évaporation induite (EISA), etc. [232–239]

Ces techniques peuvent être divisées en deux principales catégories : celles basées sur l'auto-assemblage des NCs (drop-casting, auto-assemblage par évaporation induite,...) et celles basées sur l'assemblage « dirigé », des NCs (LB et LS). Dans la suite de cette section, nous allons discuter des deux techniques utilisées durant cette thèse pour fabriquer les films minces à partir des NCs de PbSe et de PbSe/CdSe. Ces deux techniques sont le drop-casting et le LB (ou LS). Nous avons choisi ces techniques car elles sont simples et relativement peu coûteuses à mettre en oeuvre.

Pour mettre en oeuvre ces techniques de dépôt de manière efficace, il est primordial de connaître la concentration des NCs de PbSe en solution. Celle-ci est déterminée à partir des spectres d'absorption optique.

V.4.1 Détermination de la concentration des NCs de PbSe à partir des spectres d'absorption

La concentration des NCs dans une solution donnée peut-être déterminée à partir des spectres d'absorption, en utilisant la loi de Beer-Lambert. A partir de l'équation V.2, la concentration C peut s'écrire comme :

$$C = \frac{A_\lambda}{\epsilon_\lambda l} \quad (\text{V.2})$$

où A_λ est l'absorbance à la longueur d'onde λ , ϵ_λ est le coefficient d'extinction molaire des NCs de PbSe et l la longueur de la cuve utilisée (trajet optique).

A_λ est mesuré sur le spectre d'absorption, l est connue (1 cm dans ce travail), il reste à connaître la valeur de ϵ_λ pour déterminer la concentration. Dai et al. ont montré que pour les NCs de PbSe, ϵ à la longueur d'onde du gap optique dépend de la taille des NCs de PbSe suivant la relation : $\epsilon = 0,03389D^{2,53801}$, avec ϵ exprimé en $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, et D , le diamètre moyen du NC est en nm. [126] La position du premier pic d'absorption correspondant à la première transition excitonique (gap optique), permet de déterminer le diamètre moyen des NCs selon la courbe représentée sur la Fig. III.16. Une fois cette taille connue, ϵ_λ est calculée et la concentration C des NCs de PbSe est déterminée.

V.4.2 Dépôt par « Drop-casting »

La technique du drop-casting (« évaporation d'une goutte ») consiste à déposer une goutte d'une solution contenant les NCs sur un substrat et à la laisser s'évaporer sous atmosphère ambiante ou contrôlée. La formation d'un film mince est gouvernée par les propriétés d'auto-assemblage des NCs.

Les NCs de PbSe sont recouverts de ligands organiques (acide oléique) les rendant hydrophobes et solubles dans un grand nombre de solvant organiques. Lorsque les NCs sont en solution, la répulsion entre les particules créée par les forces stériques

dues à la présence des ligands organiques est plus importante que les forces d'attraction entre eux de type Van der Waals et dipolaires. Par contre, dès que la goutte est déposée sur un substrat, les forces d'attraction deviennent de plus en plus importantes à force que le solvant s'évapore. [28,240]

Le choix du solvant utilisé pour faire le dépôt est donc important car sa polarité et sa température d'ébullition gouvernent le phénomène d'auto-assemblage. Nous avons utilisé des solvants organiques pour disperser les NCs à cause de leurs couches de ligands organiques. Ensuite, les solvants utilisés pour faire le dépôt ont été choisis par rapport à leur température d'ébullition. Idéalement un solvant doit avoir une température d'ébullition telle que le rythme d'évaporation à température ambiante autorise la diffusion des NCs sur le substrat et leur incorporation dans le super-réseau en formation. Si le solvant s'évapore trop rapidement, les NCs n'ont pas le temps de diffuser et sont alors contraints de se déposer sur des sites moins énergétiquement favorables ce qui conduit à la formation d'un film non homogène avec éventuellement la formation d'arrangements ordonnés réguliers séparés par des espaces vides de NCs.

La Fig. V.8 montre une image SEM obtenue sur un film de NCs de PbSe préparé (à l'air ambiant) à partir d'une solution de chloroforme sur un substrat de Si avec une certaine épaisseur d'oxyde natif. Sur cette figure, on remarque bien les espaces entre différents domaines résultant d'une évaporation trop rapide du chloroforme. Les films non homogènes ont été formés aussi même lorsque la concentration de NCs dans la goutte était augmentée. Le seul changement étant l'épaisseur du film.

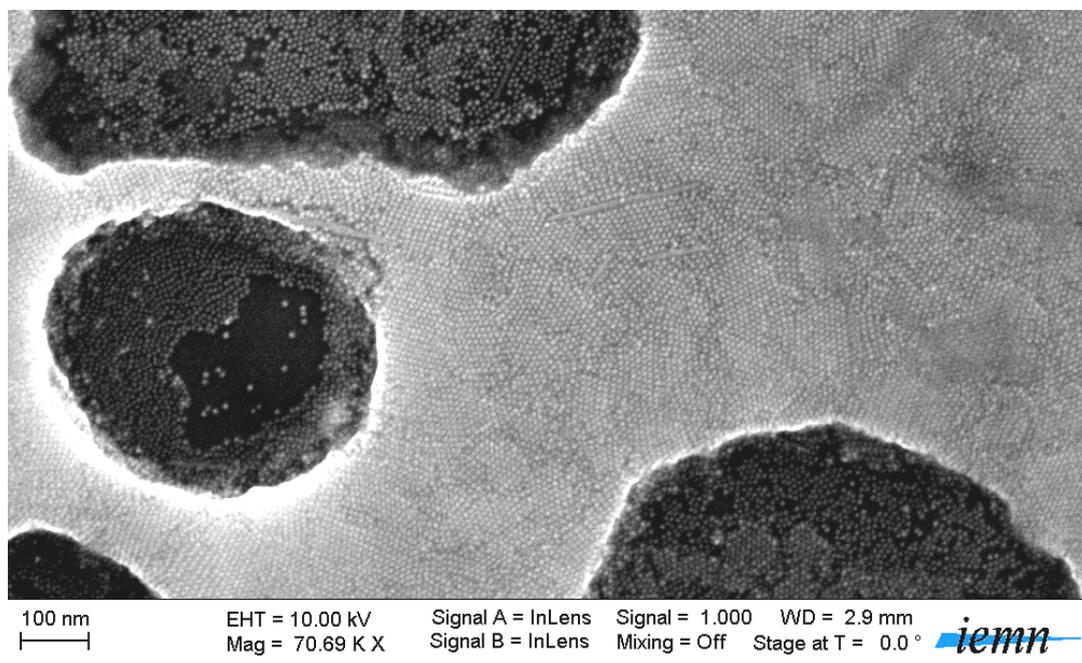


FIGURE V.8 – Image SEM d'un film préparé par drop-casting à partir d'une solution des NCs de PbSe dispersés dans le chloroforme.

L'autre cas extrême correspond au cas où le solvant utilisé s'évapore très lentement. Dans ce cas, les NCs diffusent alors librement à la surface du substrat sans être forcés d'interagir entre eux, ce qui conduit à la formation d'un film amorphe.

V.4 Fabrication des films minces à partir des NCs

La Fig. V.9 montre une image SEM d'un film préparé sous atmosphère d'azote (pour une évaporation lente du solvant) à partir d'une solution des NCs contenus dans le tétrachloroéthylène sur un substrat de Si avec une certaine épaisseur d'oxyde natif. On remarque bien la formation d'un film compact mais amorphe (pas de cristallisation).

Les meilleurs résultats obtenus durant cette thèse concernant la préparation de films minces à partir des NCs l'ont été en utilisant le tétrachloroéthylène comme solvant et en effectuant les dépôts à l'air ambiant. Contrairement au cas précédent, ici l'évaporation se fait plus rapidement car le dépôt est effectué à l'air ambiant.

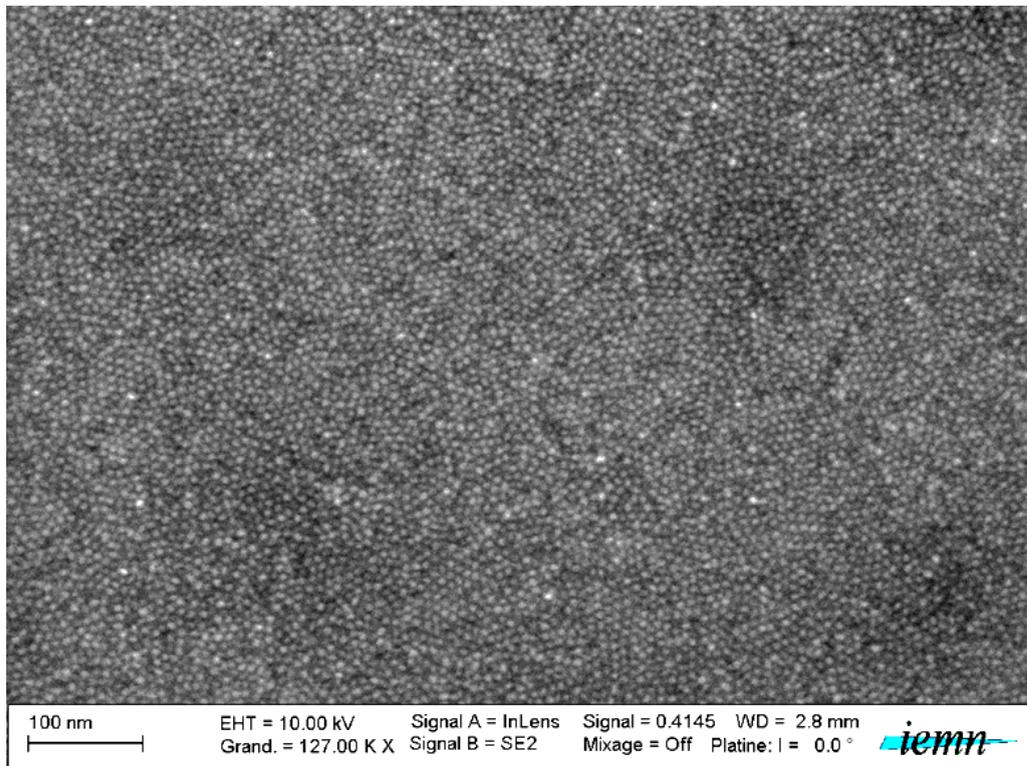


FIGURE V.9 – Image SEM d'un film préparé sous atmosphère d'azote par drop-casting à partir d'une solution des NCs de PbSe dispersés dans le tétrachloroéthylène.

Pour préparer des films minces de m couches à partir de NCs dispersés dans le tétrachloroéthylène, le volume de la solution nécessaire a été calculée en suivant les étapes suivantes :

- le diamètre moyen (D) des NCs et la concentration C des NCs dans la solution utilisée pour le dépôt ont été déterminés à partir des spectres d'absorption.
- le volume (V_1) d'un NC a été calculée en supposant que sa forme est sphérique.
- soit m le nombre de monocouches de NCs qu'on souhaite former sur le substrat ; les dimensions du substrat (L et l) étant connues, le volume que doivent occuper les NCs a été calculé par $V_2 = L \times l \times m \times D$.
- le nombre n de NCs nécessaires pour remplir ce volume est donc donné par $n = V_2/V_1$.
- le volume V_S de la solution qu'il faut pour faire les m monocouches est donné par $V_S = n/C \times N_A$ où N_A est le nombre d'Avogadro.

Le volume V_S est prélevé par une seringue et déposé sur le substrat et on laisse le solvant s'évaporer complètement à l'air libre. La Fig. V.10 (a) montre une image AFM de la surface du film des NCs de PbSe tandis que la Fig. V.10 (b) montre une image SEM de la surface du même échantillon.

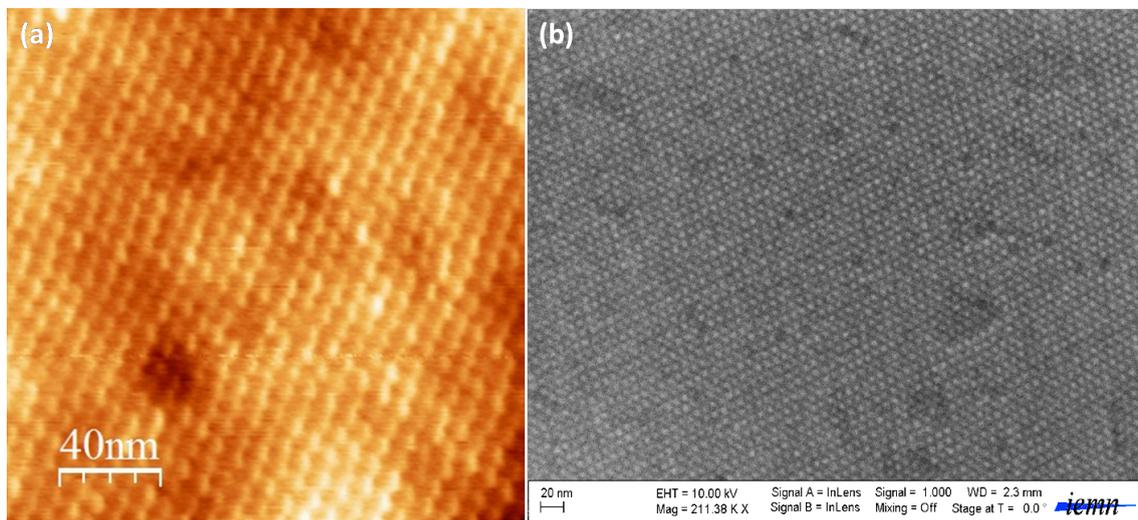


FIGURE V.10 – Vue de dessus d'un film préparé à l'air ambiant par drop-casting à partir d'une solution des NCs de PbSe dispersés dans le tétrachloroéthylène. (a) Image AFM (b) Image SEM

Ces images montrent une organisation en réseau hexagonal compact en deux dimensions (2D) des NCs de PbSe sur les films formés, mais également suivant l'axe vertical de croissance du film comme l'atteste la vue en coupe de l'échantillon, visible sur la Fig. V.11. Théoriquement, une épaisseur d'une vingtaine de monocouches avait été calculée pour faire ce film. La Fig. V.11 montre un film d'une épaisseur d'environ 120 nm (pour une taille de NCs de l'ordre de 5 nm). Ceci indique que l'épaisseur observée à cet endroit de l'échantillon est supérieure à l'épaisseur théorique mais ces épaisseurs sont du même ordre de grandeur. Cette observation peut se comprendre aisément de la manière suivante : d'abord, nous avons utilisé des approximations dans le calcul de l'épaisseur théorique comme considérer que les NCs sont sphériques, ensuite les épaisseurs ne sont pas complètement homogènes.

Même si des résultats intéressants ont été obtenus en utilisant cette technique de dépôt, ces résultats ont été rarement reproductibles.

Cette méthode ne permet pas l'obtention systématique des films d'épaisseurs homogènes sur des longues échelles.

A cause des différences de vitesse d'évaporation entre le centre et le bord de la goutte, il y a création de gradients de concentrations qui gênent la formation d'un film d'épaisseur homogène. Cette technique peut être utilisée pour des caractérisations ne nécessitant pas d'homogénéité du film à des échelles de l'ordre du μm^2 (par exemple, elle a été utilisée pour préparer les échantillons de NCs de PbSe pour la caractérisation par TEM, SAED, XRD, EDS).

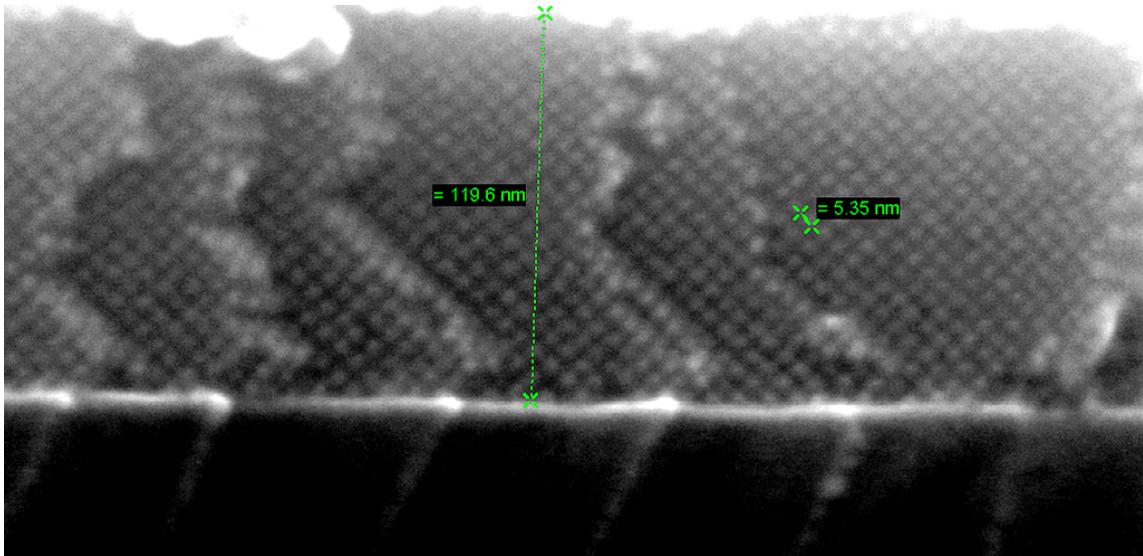


FIGURE V.11 – Vue en coupe d'un film préparé par drop-casting à partir d'une solution des NCs de PbSe dispersés dans tétrachloroéthylène.

V.4.3 Dépôt par Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaeffer

La technique de Langmuir-Blodgett (-Schaeffer) est une technique qui a été développée pour fabriquer des monocouches d'acides gras et d'autres molécules amphiphiles et qui s'est avérée être une technique bien adaptée pour préparer les monocouches de NCs. [235–237, 241–244]

Les techniques de LB et LS sont des techniques qui impliquent l'utilisation d'une force extérieure pour diriger les NCs les uns vers les autres, pour qu'ils s'organisent de manière régulière grâce à leur attraction par auto-assemblage. Les Fig. V.12 (A), (B) et (C), montrent le principe de préparation d'un film par les techniques LB et LS.

D'abord, une quantité connue de NCs en suspension dans un solvant organique est dispersée sur la surface d'eau contenue dans une cuve de Langmuir (KSV [245]) suivant la représentation faite sur la Fig. V.12 (a). L'hydrophobie des NCs induite par la présence des ligands organiques polaires à la surface des NCs, conduit au flottement des NCs sur la surface d'eau après l'évaporation complète du solvant. Ensuite, les NCs flottants à la surface de l'eau contenue dans la cuve de Langmuir sont forcés à se concentrer sur une petite surface par compression des barrières de la cuve de Langmuir, comme illustré sur la Fig. V.12 (b). Au fur et à mesure que la compression augmente, la monocouche devient plus compact, conduisant ainsi à une organisation régulière des NCs.

Lors de cette compression, la pression de surface de l'eau est mesurée par une plaque de Wilhelmy. A une pression de surface appropriée, le film formé sur la surface de l'eau est transféré soit verticalement (LB) soit horizontalement (LS) sur le substrat choisi. Le transfert du film sur un substrat par LB est représenté sur la Fig. V.12 (c).

Durant cette thèse le solvant utilisé pour disperser les NCs de PbSe et de PbSe/CdSe est le chloroforme à cause de son bas point d'ébullition. Une concen-

tration connue des NCs est d'abord dispersée sur la surface de l'eau. Ensuite, après évaporation complète du solvant, (ce qui nécessite une dizaine de minutes), les NCs sont compressés à l'aide des barrières de la cuve de LB afin de former une monocouche à la surface de l'eau.

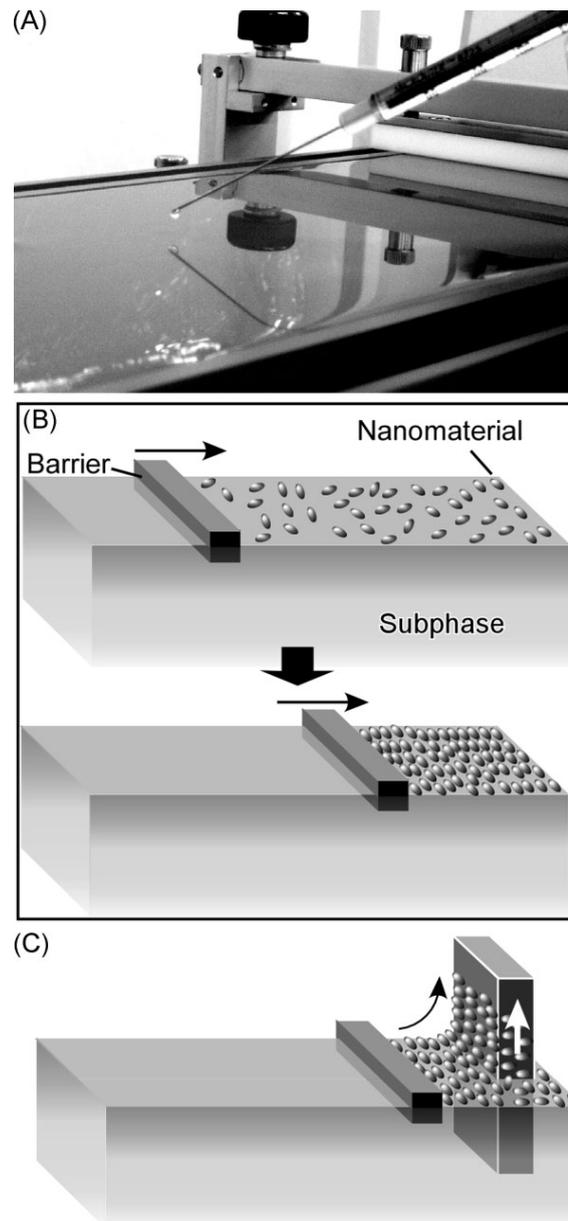


FIGURE V.12 – Etapes de formation d'un film des NCs par la technique Langmuir-Blodgett, Figure de la référence [246]

La Fig. V.13 montre un isotherme typique obtenu lors du dépôt des NCs de PbSe/CdSe. La compression de NCs a été effectuée au rythme de $10 \text{ cm}^2/\text{min}$. Le transfert d'une monocouche de ce type de NCs par LS ou LB sur des substrats de Si, SiO_2 ou de SiO_2 recouverts d'une fine couche d'or est amorcée lorsque la pression de surface atteint 40 mN/m . En effet, à partir de cette valeur de la pression de surface, la courbe de l'isotherme change de courbure ce qui indique la formation

d'une monocouche de NCs sur la surface de l'eau.

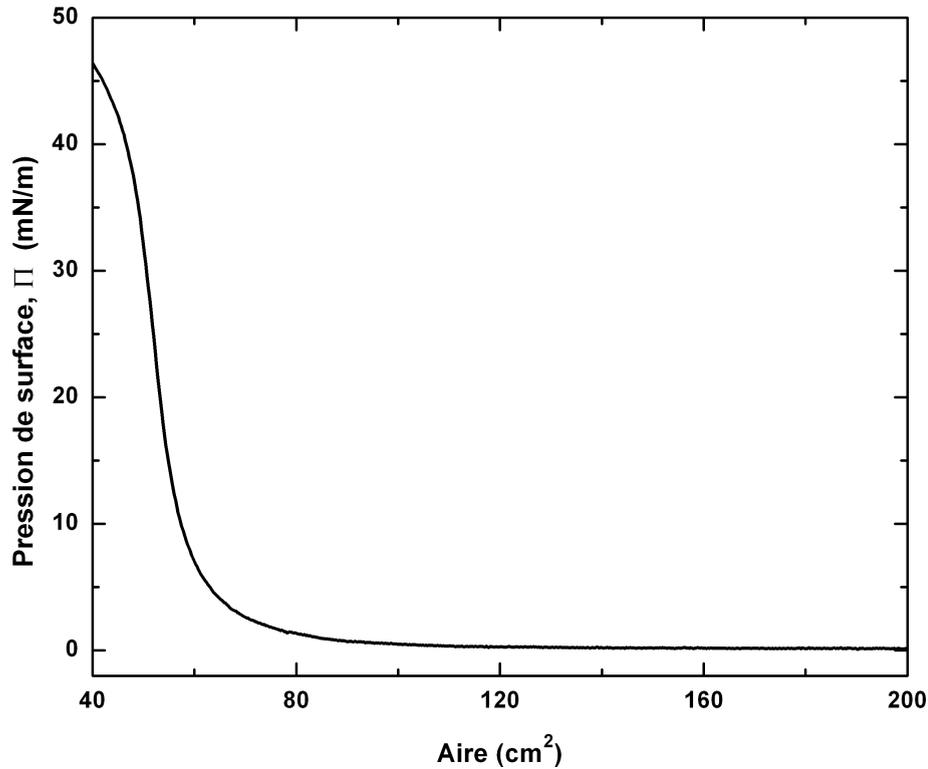


FIGURE V.13 – Isotherme obtenu lors de la compression des NCs de PbSe/CdSe à la surface de l'eau.

Par la suite, plusieurs monocouches peuvent être formées en répétant les mêmes étapes que celles qui ont servi à transférer la monocouche initiale sur le substrat choisi. La Fig. V.14 présente une image SEM d'un film composé de quelques monocouches de NCs de PbSe/CdSe formées à l'aide de la technique LS. Cette figure montre un film compact formé sur un substrat en Silicium recouvert d'une couche d'oxyde et sur lequel a été évaporé une couche d'or d'une centaine de nm. Ce type d'échantillon convient très bien pour les mesures XPS et UPS, car l'arrangement visible sur la Fig. V.14 se répète sur des distances bien supérieures à la taille du spot de photons. En outre, la couche d'or permet d'avoir un substrat conducteur, pour pouvoir évacuer les charges résultant de la photoexcitation des électrons durant la photoémission.

Pour les expériences de photoémission, différents échantillons de NCs PbSe/CdSe, un échantillon de NCs de PbSe et des échantillons de matériaux massifs de PbSe et CdSe ont été formés. Le PbSe massif a été préparé par dépôt chimique en solution sur un substrat GaAs tandis que le CdSe massif a été préparé par MBE sur un substrat de ZnSe orienté (111). [247] Pour les échantillons de NCs, la variation de l'épaisseur de la coquille doit permettre d'étudier les effets de délocalisations des porteurs dans le cas des discontinuités faibles, alors qu'une variation de la taille du NC formant le coeur pour une même épaisseur de la coquille doit montrer si le confinement varie de la même manière que dans les NCs de PbSe. La description de tous ces échantillons est représentée dans le tableau V.1.

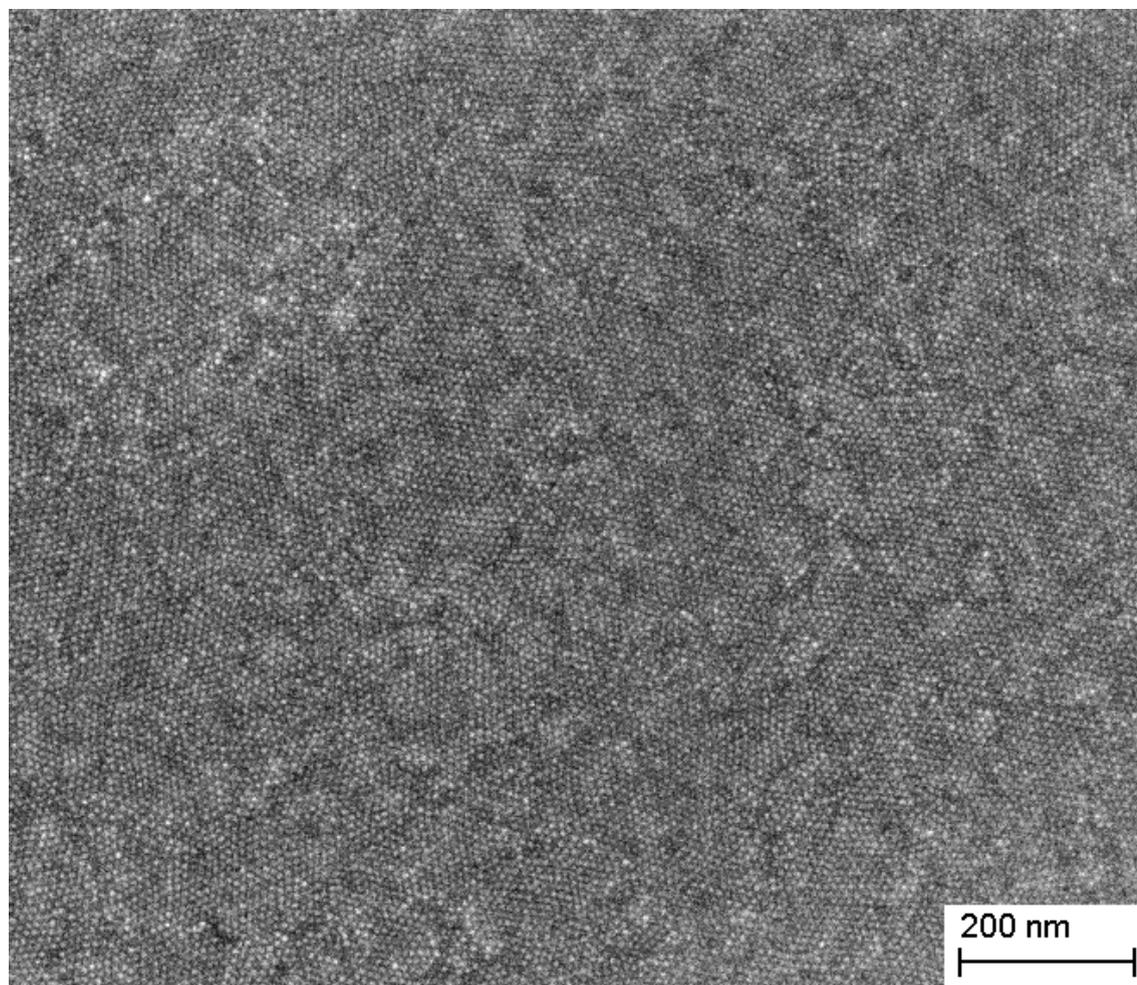


FIGURE V.14 – Image SEM d’un film compact des NCs de PbSe/CdSe formé grâce à la technique de dépôt LS.

Code	Type échantillon	Taille coeur (nm)	Epaisseur coquille (nm)
Y062	PbSe/CdSe	5,3	2
Y061	PbSe/CdSe	4,7	1,6
Y020	PbSe/CdSe	3,6	1,4
Y046	PbSe/CdSe	4,4	1,1
Y041	PbSe/CdSe	2,7	1,1
El8A	PbSe/CdSe	6,3	0,8
El6A	PbSe/CdSe	6,0	0,6
Y018	PbSe/CdSe	4,7	0,5
PbSe	PbSe	6,4	0
Bulk PbSe	PbSe massif	massif	massif
Bulk CdSe	CdSe massif	massif	massif

TABLE V.1 – Description des échantillons étudiés par XPS et UPS.

V.5 Spectroscopie XPS et UPS des nanocristaux de PbSe/CdSe

Comme nous l'avons introduit précédemment, la discontinuité de la bande de valence peut être déterminée grâce à la méthode des niveaux de coeur. En général, pour chaque niveau de coeur, on a une composante de surface provenant des atomes situés à la surface des NCs et une composante provenant des atomes situés dans le volume du NC. On doit s'attendre à ce que l'intensité de la composante correspondant aux atomes de surface soit forte. En effet, pour les NCs, le rapport entre le nombre d'atomes de la surface par rapport au nombre d'atomes du volume devient très grand comparé au matériau massif. Il faut donc être capable d'identifier la composante correspondant aux atomes du volume car c'est celle qui est utilisée dans la détermination de ΔE_V .

V.5.1 Influence des conditions de mesures

Habituellement, pour les échantillons de NCs, il est d'usage de les chauffer sous vide afin de favoriser l'évaporation complète des molécules de solvants qui seraient éventuellement piégées entre les différentes couches de l'échantillon. Avant de mesurer les niveaux de coeur, on enregistre un spectre de survol afin de vérifier la position de ces niveaux sur le spectre. La Fig. V.15 présente les spectres UPS de survol mesurés sur l'échantillon Y046 (PbSe/CdSe : 4,4 nm / 1,1 nm) en utilisant un rayonnement synchrotron, avec des photons d'énergie égale à 95 eV. L'énergie de liaison a été mesurée par rapport au niveau de Fermi de l'or (Au) situé à 91,12 eV.

Sur tous ces spectres, la présence des pics correspondant aux niveaux de coeur du Se 3d, Pb 5d et Cd 4d traduit bien l'existence d'une couche CdSe dans les NCs. Cependant, il est clair que les conditions de préparation et d'illumination de l'échantillon modifient fortement la forme ainsi que la position en énergie des niveaux de coeur. La Fig. V.15 montre par exemple que le pic du spectre du niveau de coeur Pb 5d à plus basse énergie de liaison diminue en intensité lorsque l'échantillon est chauffé ou irradié. De même, nous observons un décalage du grand pic associé au niveau de coeur Cd 4d et une modification importante de la forme du spectre associé au niveau de coeur Se 3d.

Pour mieux comprendre l'origine de ces changements, les spectres haute résolution (HR) des niveaux de coeur Cd 4d, Se 3d et Pb 5d ont été enregistrés. Nous avons décidé d'enregistrer d'abord les spectres du Cd et du Se, et en dernier celui du Pb car c'est sur ce pic qu'on observe les plus grandes modifications. Pour ces mesures nous avons utilisé un échantillon de Y046 très peu chauffé ($T < 110$ °C). Concrètement, nous mesurons en un seul passage le Cd 4d, ensuite en un seul passage le Se 3d. Nous faisons un seul passage afin que l'échantillon reste le moins de temps sous le faisceau synchrotron. Après ces mesures, le spectre du niveau de coeur Pb 5d est enregistré en plusieurs passages de manière à suivre son évolution en fonction du temps passé sous irradiation. Une fois que le spectre de Pb 5d a été enregistré, nous re-mesurons le spectre de Cd 4d et le spectre de Se 3d.

La Fig. V.16 montre un exemple de telles mesures obtenues en utilisant des photons d'énergie 95 eV, avec une énergie de passage de 10 eV qui permet d'avoir

une résolution énergétique de l'ordre de 50 meV. Cette figure confirme l'évolution observée sur la Fig.V.15. Outre les deux parties du spectre quasi identiques qui correspondent au dédoublement du niveau de coeur en raison du couplage spin-orbite pour le Pb 5d, il semble que chacune des deux présente 3 composantes. Ces composantes sont indiquées par les trois flèches sur la Fig. V.16.

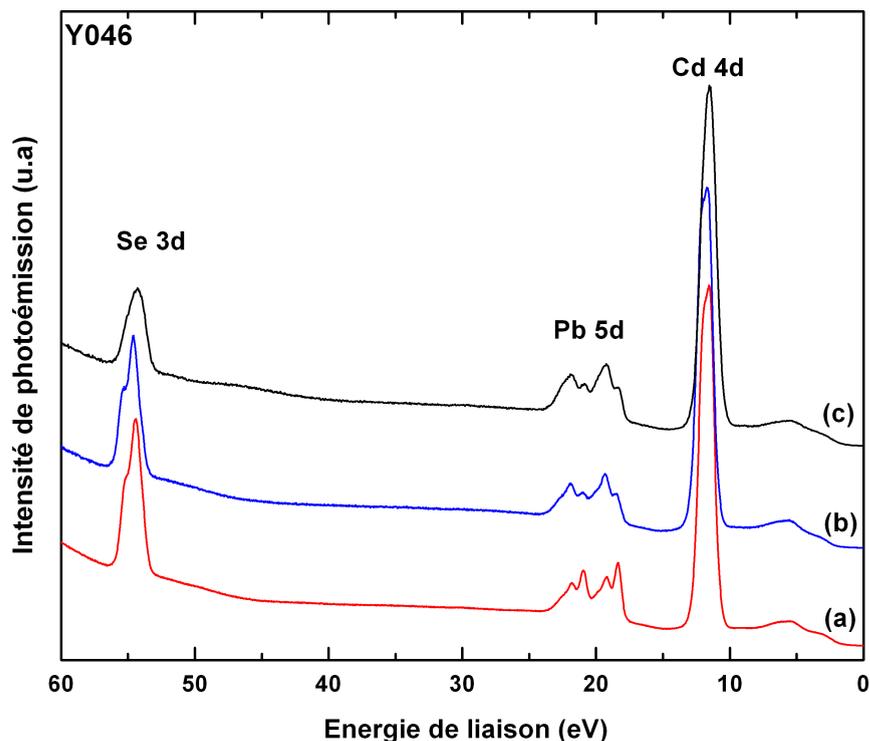


FIGURE V.15 – Spectre UPS de survol de l'échantillon Y046 mesuré avec des photons d'énergie égale à 95 eV montrant l'évolution des pics correspondants aux niveaux de coeur Pb 5d, Cd 4d et Se 3d sous l'effet du chauffage et de l'irradiation par le faisceau synchrotron. (a) Spectre mesuré sur un échantillon très peu chauffé ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant moins de 10 minutes) et qui n'a pas subi d'irradiation au préalable, (b) Spectre mesuré sur un échantillon chauffé à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min sous vide, (c) Spectre mesuré sur le même échantillon mais qui a été longtemps sous irradiation du faisceau synchrotron (environ 2h).

On remarque que l'intensité de la composante située à plus basse énergie de liaison diminue au détriment des intensités des deux autres composantes au fur et à mesure des passages, (de haut en bas). Au bout de 2 heures, cette composante disparaît presque complètement et n'est plus résolue sur le spectre. En comparant les spectres Cd 4d et Se 3d mesurés avant et après la mesure des spectres Pb 5d, on remarque un décalage significatif vers les plus basses énergies de liaison.

Afin d'identifier les 3 composantes du pic Pb 5d, nous avons mesuré le spectre XPS sur le même échantillon en utilisant les photons d'énergie égale à 600 eV. Une telle énergie permet d'être moins sensible aux composantes de surface des NCs. La Fig. V.17 montre les spectres Pb 5d mesurés avec les photons d'énergie égale à 95 eV et à 600 eV sur l'échantillon Y046 peu chauffé ($T < 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, pendant 10 minutes), où les pics Pb 5d ont été déconvolués à l'aide d'un logiciel de traitement des spectres « fityk ». [248] Nous avons considéré un bruit de fond de type Shirley et utilisé les fonctions de Voigt pour la déconvolution. [197, 226] La séparation énergétique

entre les deux composantes du spin-orbite est fixée entre 2,62 eV et 2,67 eV. Cette séparation énergétique entre les deux composantes du spin-orbite est en accord avec les valeurs observées dans la littérature. [249,250] Les composantes de déconvolution sont notées B1,B2 et S sur la Fig.V.17. Les conditions de mesure des échantillons et les paramètres de déconvolution du pic Pb 5d_{5/2} des spectres présentés sur la Fig. V.17 sont donnés dans le tableau V.2.

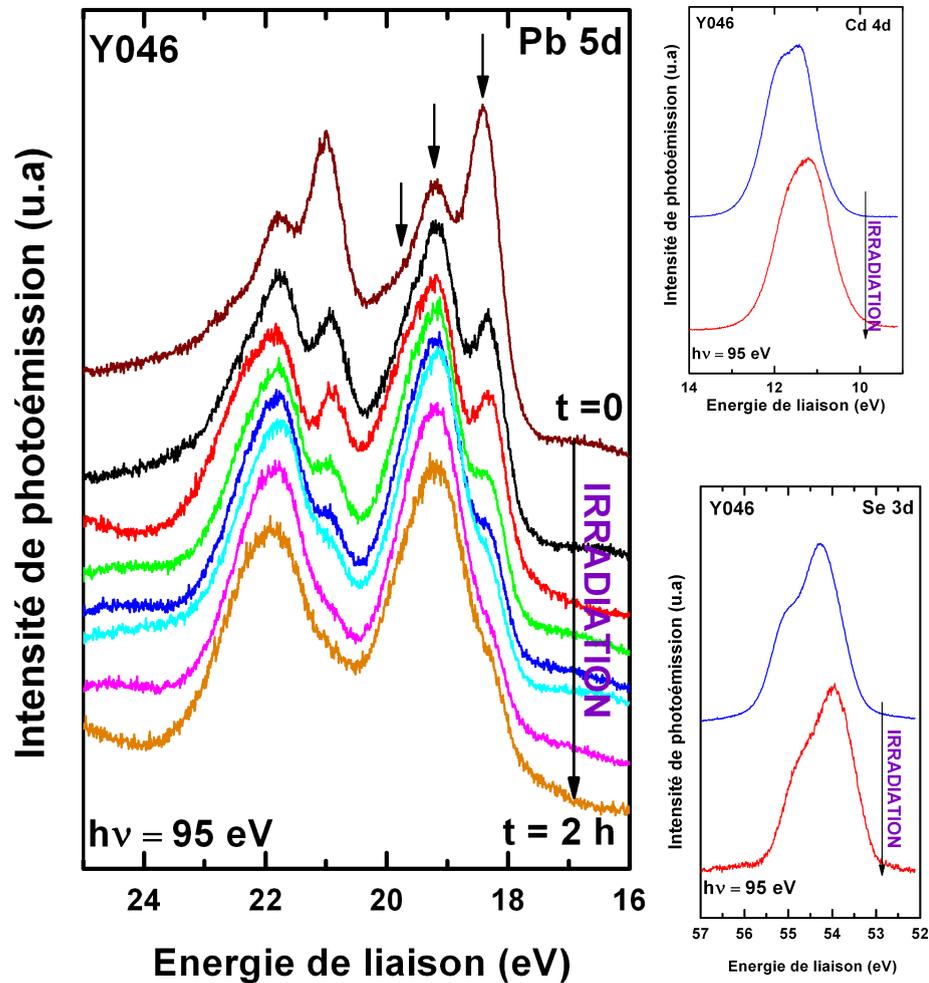


FIGURE V.16 – Spectres UPS HR des pics correspondants aux niveaux de coeur Pb 5d, Cd 4d et Se 3d, montrant leur évolution en fonction du temps passé sous irradiation du faisceau synchrotron. Sur le graphe du spectre Pb 5d, les flèches indiquent la contribution de plusieurs composantes. Ces septctres ont été mesurés en utilisant des photons d’un rayonnement synchrotron d’énergie 95 eV. L’énergie de liaison des pics a été mesurée par rapport au niveau de Fermi de l’or (Au) situé à 91,12 eV.

Pour le spectre mesuré avec des photons d’énergie égale à 600 eV, ces composantes sont plus larges car à cette énergie on perd en résolution. De plus, le spectre à 600 eV a été mesuré à 200 K et avec une énergie de passage de 20 eV tandis que le spectre à 95 eV a été mesuré à 100 K avec une énergie de passage de 10 eV. Le fait que la déconvolution du spectre mesuré à 600 eV ne montre pas de composante S, permet d’identifier cette dernière à une composante de surface.

Cela indique qu’il y a des atomes de Pb à la surface du NC coeur/coquille ce qui

est surprenant car la coquille (épaisseur de 1,1 nm) est censée être complète.

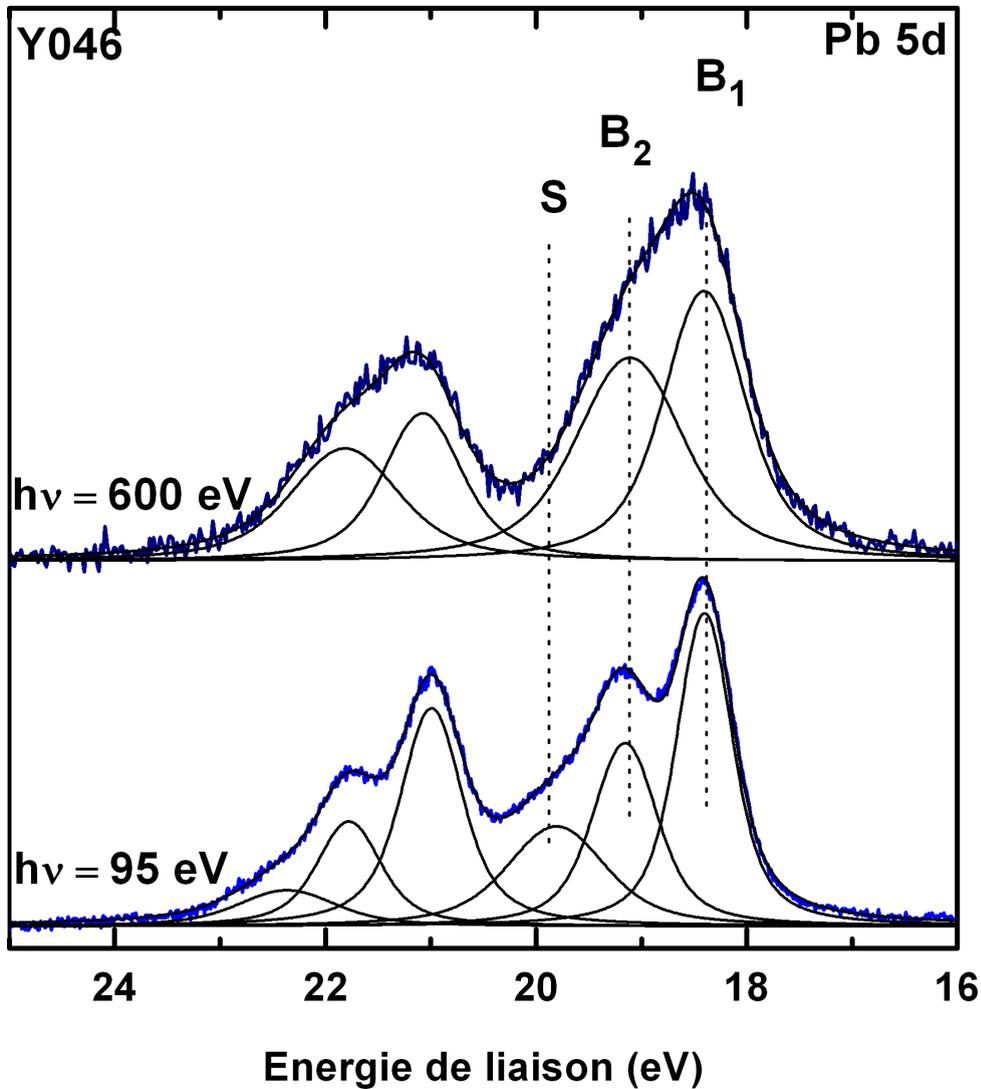


FIGURE V.17 – Déconvolution des spectres UPS et XPS HR pour l'échantillon Y046, mesurés avec des photons d'énergie égale à 95 eV et 600 eV respectivement.

On peut donc attribuer la composante S à des espèces PbO soit associées aux ligands soit à l'oxyde de Plomb (PbO) à la surface des NCs. La composante S de surface est déplacée vers les plus hautes énergies de liaison puisque les atomes Pb de surface se trouvent dans un environnement chimique différent de celui des atomes de Pb de volume. Par exemple, ces atomes Pb de surface sont liés à l'oxygène des ligands plus électronégatifs que le Se. [197, 209, 251, 252] Se pose alors la question de savoir pourquoi il existe deux autres composantes B1 et B2. Pour tenter d'identifier l'origine de ces deux composantes, nous avons alors mesuré les spectres UPS des niveaux Pb 5d et Cd 4d sur d'autres échantillons. Tous ces spectres ont été mesurés en utilisant un rayonnement synchrotron et il s'avère que pratiquement pour tous les spectres associés aux différents échantillons coeur/coquille, le pic Pb 5d montre la présence de 3 composantes.

Par ailleurs, la diminution du pic B1 semble être liée au chauffage et à l'irradiation

de l'échantillon.

Echantillon	Conditions de mesure					Paramètres de déconvolution					
	$h\nu$ (eV)	PE (eV)	TC (°C)	DI (min)	TM (K)		EL (eV)	SO (eV)	V (eV)	L (eV)	G (eV)
Y046 PbSe/CdSe 4,4 nm/1,1 nm	95	10	110	6	110	B1	18,39	2,62	0,63	0,35	0,42
						B2	19,15	2,64	0,74	0,41	0,48
						S	19,79	2,67	1,12	0,62	0,73
	600	20	110	20	200	B1	18,40	2,67	0,94	0,56	0,58
						B2	19,11	2,7	1,23	0,71	0,78

TABLE V.2 – Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Pb 5d_{5/2} pour les spectres UPS de l'échantillon Y046 présentés sur la Fig. V.17. Ces spectres ont été mesurés en utilisant une source synchrotron. $h\nu$ correspond à l'énergie des photons utilisés, PE, à l'énergie de passage, TC indique la température de chauffage des échantillons, DI, la durée de l'irradiation et TM, la température à laquelle la mesure a été effectuée. Concernant les paramètres de déconvolution, EL, correspond à la position énergétique de la composante (en énergie de liaison mesurée par rapport au niveau de Fermi de l'or (Au) situé à 91,12 eV (à 95 eV) et à 603,2 eV (à 600 eV)), SO, à la séparation énergétique entre les deux composantes du spin-orbite, V, à la FWHM de la fonction de Voigt utilisée pour déconvoluer le pic, L, à la FWHM de la lorentzienne et G, à la FWHM de la gaussienne.

C'est pourquoi, nous avons tracé les spectres de la Fig. V.18 pour le niveau Pb 5d en fonction du temps d'irradiation et de la durée du chauffage subi par chaque échantillon. Pour tous ces échantillons, les meilleures déconvolutions ont été obtenues en utilisant des fonctions de Voigt ayant pour B1 une FWHM comprise entre 0,62 eV et 0,7 eV, pour B2 une FWHM comprise entre 0,72 eV et 0,81 eV et pour la composante S, une FWHM comprise entre 1,05 eV et 1,17 eV selon les échantillons. Les conditions de mesure des échantillons et les détails de déconvolution du pic Pb 5d_{5/2} concernant tous les spectres de la Fig. V.18 sont présentés dans le tableau V.3. Sur cette figure, les échantillons sont alignés de haut en bas en commençant par l'échantillon le moins chauffé et qui n'avait subi aucune irradiation à l'endroit où avait été positionné le spot de photons. Les spectres des échantillons Y018 et PbSe NC sont aussi ajoutés pour comparaison (voir plus bas dans le texte).

En analysant les spectres présentés sur la Fig. V.18, on peut faire différentes observations :

- Pour tous les échantillons des NCs coeur/coquille, on note la présence des 3 composantes (B1, B2, S) sauf pour l'échantillon Y018 dont l'épaisseur attendue de la coquille synthétisée correspond à moins d'une monocouche de CdSe (0,5 nm). Ceci est en accord avec le spectre de survol de l'échantillon Y018 qui ne montre pas la présence de Cd. En réalité cet échantillon se rapproche donc plus du NC de PbSe que du NC coeur/coquille.

- Pour les NCs de PbSe (PbSe NC) et Y018, la composante S est plus intense que la composante B2, la composante B1 étant inexistante.

- L'intensité de B1 diminue au détriment de B2 et S pour les échantillons qui sont restés le plus longtemps sous le faisceau ou qui ont été chauffés longuement (par exemple Y061). Ceci concorde bien avec ce qui a été observé pour le spectre Pb 5d de l'échantillon Y046 en fonction de l'irradiation sur la Fig. V.16

- Les positions énergétiques de 3 composantes ne changent pas en fonction des échantillons ou de l'irradiation et du chauffage.

Les questions pertinentes ici, sont pourquoi nous observons une composante de surface alors que le coeur du NC est entouré d'une coquille? Pourquoi y a-t'il deux autres composantes B1 et B2 sachant que dans le cas des NCs de PbSe, nous observons uniquement les composantes B2 et S.

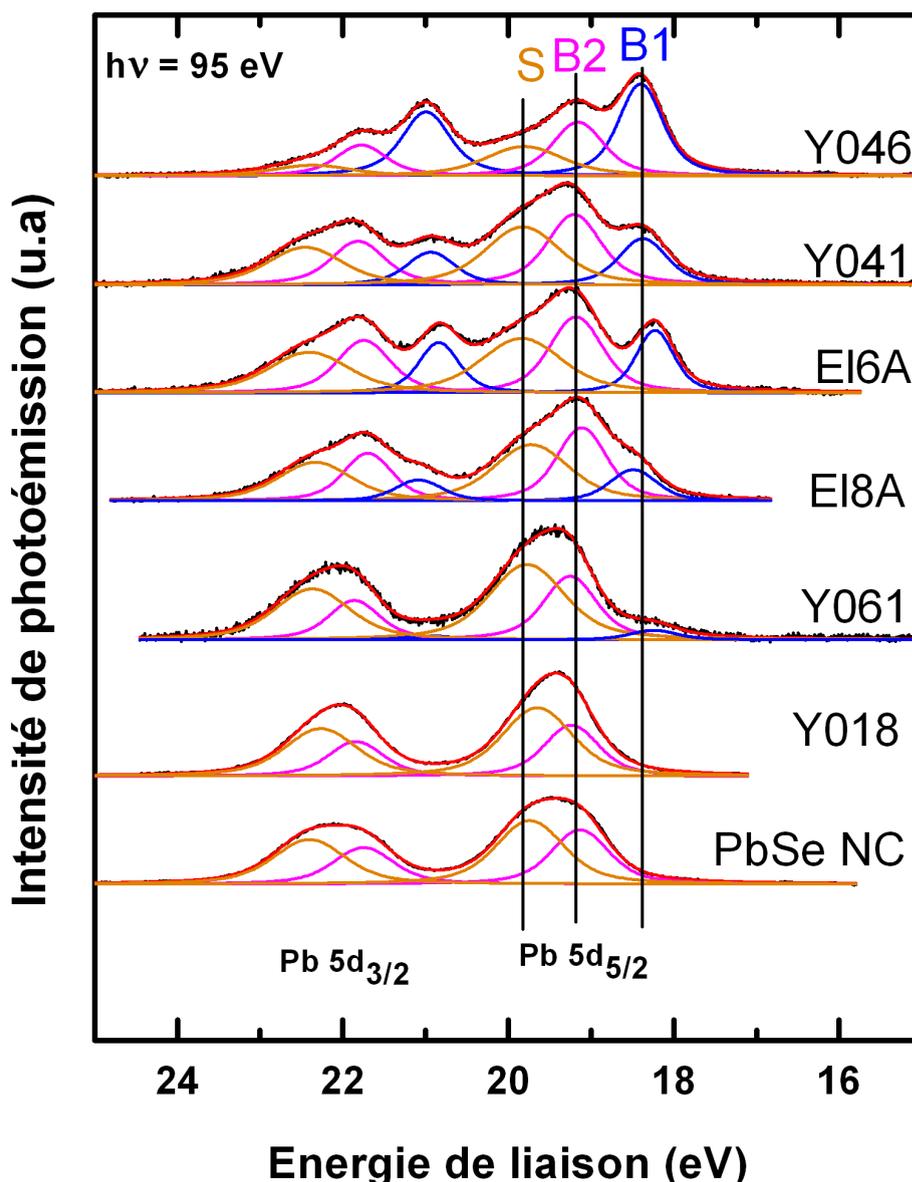


FIGURE V.18 – Spectres UPS HR du Pb 5d des différents échantillons de NCs étudiés en utilisant un faisceau synchrotron. Sur cette figure, les échantillons sont alignés de bas en haut du plus chauffé et plus longtemps irradié à celui qui l'a été le moins, sauf pour l'échantillon Y018 et le PbSe NC qui sont ajoutés pour comparaison.

Il est intéressant d'analyser finement l'image TEM des NCs coeur/coquille de la Fig. V.7, afin de comprendre pourquoi la composante S est observée pour tous les échantillons. Sur cette image, le NC à gauche au milieu semble posséder une coquille incomplète. Par conséquent une facette du coeur se trouve bien exposée à la surface de la structure coeur/coquille. Lors d'une même synthèse, il existe donc des NCs possédant une coquille complète et des NCs avec une coquille incomplète,

V.5 Spectroscopie XPS et UPS des nanocristaux de PbSe/CdSe

ce qui conduit à la présence d'une composante S de surface. Ce résultat est assez surprenant car même pour des NCs possédant une coquille épaisse (1,6 nm pour le Y061, épaisseur de la coquille moyenne observée sur cet échantillon), subsistent dans l'échantillon des NCs possédant une coquille incomplète.

Echantillon	Conditions de mesure					Paramètres de déconvolution					
	$h\nu$ (eV)	PE (eV)	TC (°C)	DI (min)	TM (K)		EL (eV)	SO (eV)	V (eV)	L (eV)	G (eV)
Y046 PbSe/CdSe 4,4 nm/1,1 nm	95	10	110	6	100	B1	18,39	2,62	0,63	0,35	0,42
						B2	19,15	2,64	0,74	0,41	0,48
						S	19,79	2,67	1,12	0,62	0,73
Y041 PbSe/CdSe 2,7 nm/1,1 nm	95	10	110	20	100	B1	18,37	2,57	0,70	0,34	0,48
						B2	19,20	2,62	0,77	0,46	0,48
						S	19,82	2,64	1,08	0,54	0,75
EL6A PbSe/CdSe 6 nm/0,6 nm	90	10	130	20	300	B1	18,23	2,60	0,62	0,33	0,42
						B2	19,18	2,57	0,76	0,38	0,53
						S	19,83	2,57	1,17	0,58	0,82
EL8A PbSe/CdSe 6,3 nm/0,8 nm	90	10	130	30	300	B1	18,47	2,61	0,67	0,26	0,52
						B2	19,11	2,58	0,72	0,36	0,50
						S	19,72	2,61	1,08	0,54	0,75
Y061 PbSe/CdSe 4,7 nm/1,6 nm	95	5	> 150	35	100	B1	18,24	2,70	0,67	0,34	0,47
						B2	19,25	2,61	0,76	0,42	0,49
						S	19,77	2,60	1,08	0,54	0,75
Y018 PbSe/CdSe 4,7 nm/0,5 nm	95	5	110	7	100	B1					
						B2	19,35	2,60	0,78	0,46	0,48
						S	19,85	2,64	1,05	0,54	0,75
PbSe NC PbSe 6,4 nm	90	10	110	15	300	B1					
						B2	19,13	2,62	0,81	0,40	0,57
						S	19,74	2,67	1,05	0,50	0,68

TABLE V.3 – Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Pb $5d_{5/2}$ pour les spectres UPS des échantillons présentés sur la Fig. V.18. Ces spectres ont été mesurés en utilisant une source synchrotron. $h\nu$ correspond à l'énergie des photons utilisés, PE, à l'énergie de passage, TC indique la température de chauffage des échantillons, DI, la durée de l'irradiation et TM, la température à laquelle la mesure a été effectuée. Concernant les paramètres de déconvolution, EL, correspond à la position énergétique de la composante (en énergie de liaison mesurée par rapport au niveau de Fermi de l'or (Au) situé à 91,12 eV (à 95 eV) et 85,74 eV (à 90 eV)), SO, à la séparation énergétique entre les deux composantes du spin-orbite, V, à la FWHM de la fonction de Voigt utilisée pour déconvoluer le pic, L, à la FWHM de la lorentzienne et G, à la FWHM de la gaussienne.

Comme la composante B2 est présente pour tout type de NCs, nous l'attribuons aux atomes Pb de volume. En ce qui concerne la composante B1 située à plus basse énergie de liaison et qui n'apparaît que pour les NCs coeur/coquille, il est à ce point difficile de déterminer si elle provient des atomes Pb dont le second voisin est un atome Cd (atomes de Pb situés à l'interface entre PbSe et CdSe) ou si elle correspond aux atomes Pb sous forme d'ions de Pb^{2+} situés à la surface des NCs. Pour avoir une meilleure idée de l'origine de la composante B1, une caractérisation structurale des NCs est nécessaire.

Nous avons donc imagé par SEM les échantillons de NCs avant et après les expériences de photoémission. La Fig. V.19 (a) montre l'image sur un échantillon Y046 avant les mesures et la Fig. V.19 (b) l'image du même échantillon après les

mesures UPS. Sur ces images, on ne voit pas de changement notable de morphologie du réseau.

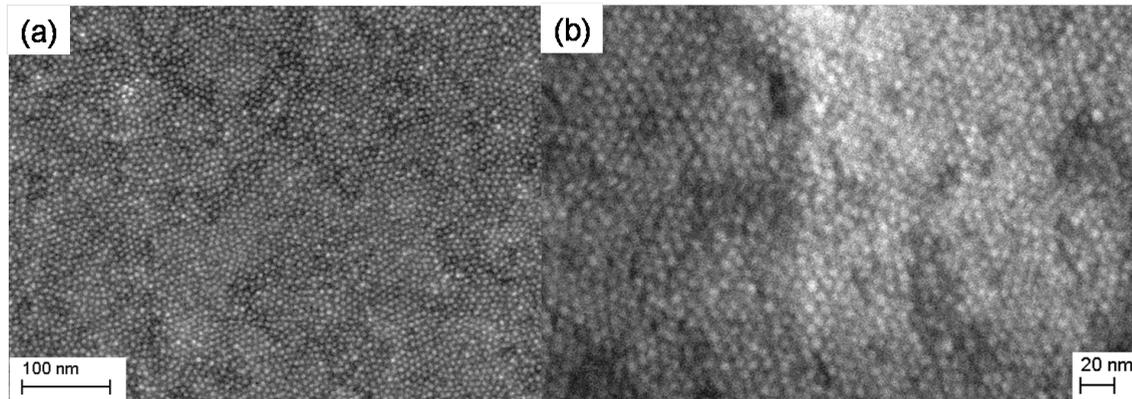


FIGURE V.19 – Images SEM de l'échantillon Y046 avant et après les expériences de photoémission. (a) Image de l'échantillon avant chauffage et irradiation du faisceau synchrotron (b) Image de l'échantillon après les mesures.

Récemment, les chercheurs de l'université d'Utrecht et de Delft (aux Pays Bas) ont étudié l'évolution des NCs coeur/coquille en fonction du traitement thermique en utilisant la microscopie électronique en transmission. [253, 254] Une de leurs images HRTEM enregistrée après un chauffage à 150 °C d'un échantillon de NCs de PbSe/CdSe révèle un changement de morphologie des NCs comme le montre la Fig. V.20. Les NCs ne présentent plus une structure coeur-coquille, mais apparaissent avec une forme d'haltères (« dumb-bell »).

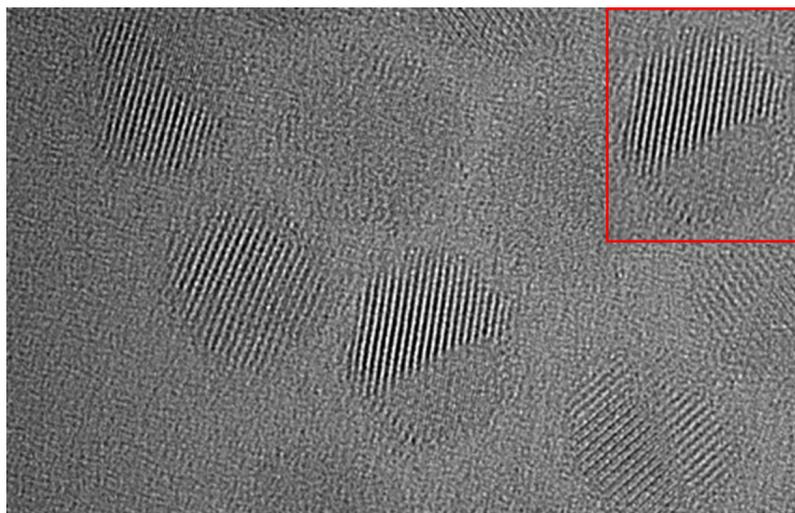


FIGURE V.20 – Image HRTEM des NCs de PbSe/CdSe après un chauffage à 150 °C . (Image de M. A. Van Huis, Delft University)

Le chauffage donne donc lieu à une séparation de phase, une partie de l'haltère étant composée de PbSe, l'autre de CdSe. Les auteurs expliquent cette transformation par la réduction de l'énergie interfaciale entre les deux nanomatériaux. Ainsi,

V.5 Spectroscopie XPS et UPS des nanocristaux de PbSe/CdSe

les atomes de Cd et de Pb diffusent pour former une structure où le PbSe est situé d'un côté et le CdSe de l'autre côté du NC.

Avec nos collègues de l'université de Gand, nous avons effectué des expériences de chauffage sur les NCs de PbSe/CdSe dans un TEM (in situ) pour vérifier ces transformations. La Fig. V.21 montre les résultats obtenus. On remarque qu'à température ambiante, la structure coeur/coquille est observée comme le montre la Fig. V.21 (a) sur laquelle le disque noir au centre correspond au coeur formé par PbSe et la coquille de CdSe est visible en couleur grise. Après un chauffage à 200 °C pendant 5 minutes, la structure des NCs change comme le montre la Fig. V.21 (b) où sur les NCs entourés en bleu on remarque une séparation de phase d'un côté le PbSe et de l'autre côté le CdSe.

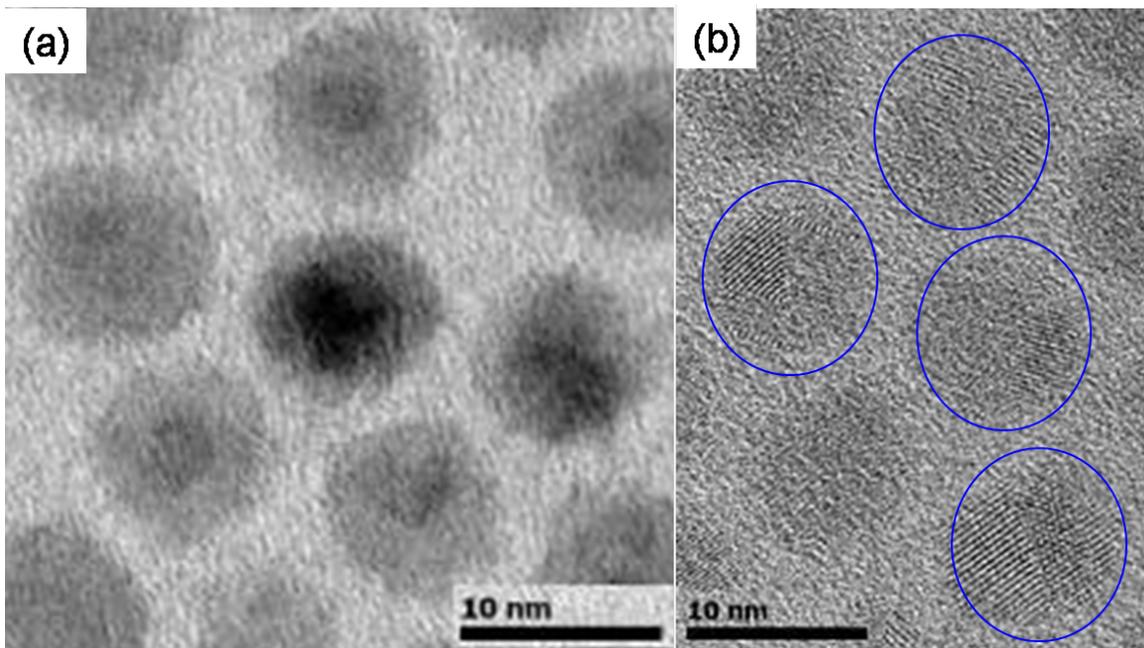


FIGURE V.21 – Images TEM des NCs de PbSe/CdSe (a) à température ambiante et (b) après un chauffage à 200 °C, pendant 5 minutes.

Nous pensons que comme pour le chauffage, lors d'une longue irradiation synchrotron, la structure des NCs évolue favorisant la formation d'haltères qui possèdent à leur surface des plans PbSe. Ce résultat est représenté sur la Fig. V.22. Pour s'assurer que la composante B1 ne provient pas des atomes Pb de l'interface, nous avons mesuré le rapport entre l'aire des pics de cette composante (B1) avant et après irradiation prolongée (Fig. V.23 pour l'échantillon Y046) que nous avons comparé au rapport entre l'aire de l'interface pour les NCs coeur/coquille à coquille complète et celle de l'interface pour les NCs de type dumb-bell. Pour l'échantillon Y046 (PbSe/CdSe 4.4 nm /1.1 nm), en supposant une géométrie sphérique, nous avons obtenu un rapport 2 entre l'aire de l'interface entre les NCs coeur/coquille et les NCs de type dumb-bell. Le rapport entre l'aire des pics de cette composante, avant et après irradiation est de 5,8 qui est largement supérieure à la valeur de 2 obtenue précédemment. Nous pouvons alors conclure que cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la variation importante de la composante B1 en fonction de

l'irradiation.

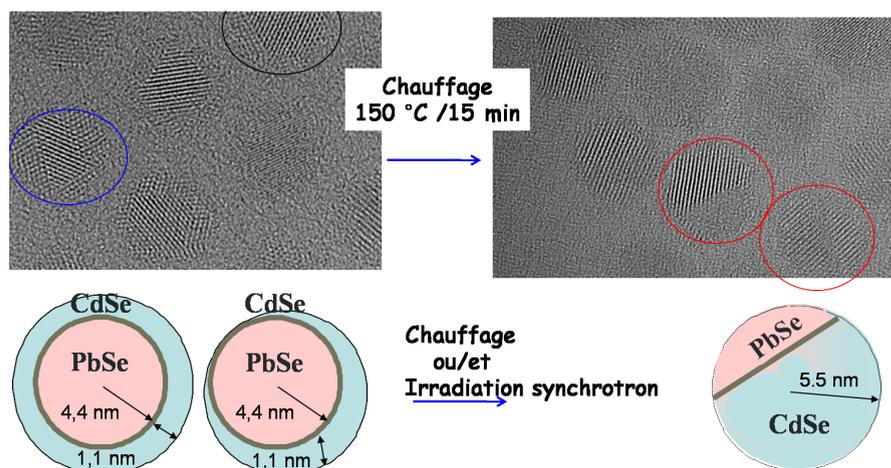


FIGURE V.22 – Modification de la structure des NCs coeur/coquille sous l'effet du chauffage et/ou de l'irradiation par un faisceau synchrotron.

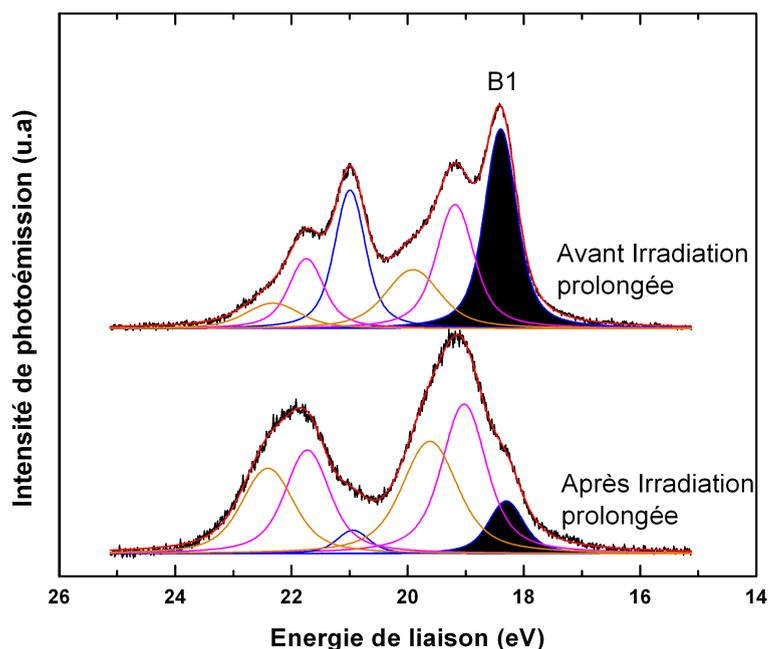


FIGURE V.23 – Spectre Pb 5d mesuré sur les NCs de PbSe/CdSe (Y046), avant et après irradiation prolongée par un faisceau synchrotron.

Comme la composante B1 peut parfois disparaître complètement après une longue irradiation (voir Fig. V.16 (a)), elle pourrait provenir des atomes Pb sous forme d'ions Pb^{2+} situés à la surface des NCs de PbSe qui sont formés lors de la rupture des liaisons chimiques avec les ligands organiques. Au cours du temps, ces ions tendent à se réarranger lors de la transformation de structure des NCs. Leur contribution diminue au profit d'une augmentation des pics B2 et S dans une moindre mesure. En plus, la diminution de l'intensité de cette composante lors de la mesure et sa position (déplacée vers les basses énergies de liaison par rapport à la position

de B2) est en accord avec la formation des ions Pb^{2+} comme nous l'avons observé pour un échantillon de PbSe massif lors d'un bombardement ionique de la surface (Fig. V.24) et en accord avec les valeurs observées dans la littérature. [255,256]

Par conséquent, la composante B1 suggère la présence d'ions Pb^{2+} à la surface des NCs coeur-coquille en raison de la perte des ligands organiques. Néanmoins, des études supplémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse, notamment en étudiant les NCs de PbSe avant et après chauffage et en utilisant des rayonnements synchrotron. Rappelons que la composante B2 a été attribuée aux atomes de Pb de volume pour tout type de NCs.

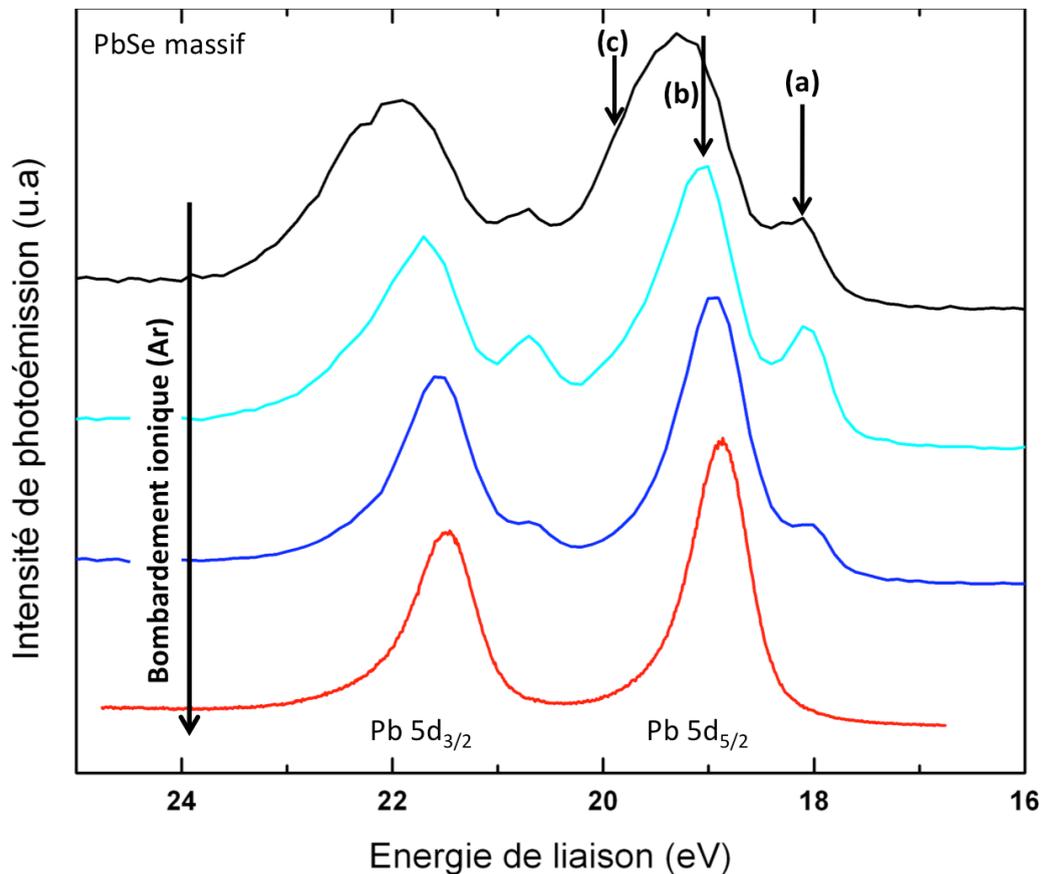


FIGURE V.24 – Evolution du spectre Pb 5d mesuré sur PbSe massif lors d'un bombardement ionique (Ar). La composante notée (a) correspond aux ions Pb^{2+} , celle notée (b) aux atomes Pb de volume et celle notée (c) aux atomes Pb de surface sous forme d'espèces Pb^0 .

La déconvolution des différentes composantes montre que la FWHM pour les contributions gaussiennes et lorentziennes sont plus larges pour la composante de surface que pour la composante de volume. Cela est dû au fait que la largeur de la lorentzienne est inversement proportionnelle au temps de vie du trou, et les trous se trouvant à la surface des NCs ont des temps de vie plus courts que les trous se trouvant dans le volume du NC. [197,209] La largeur de la gaussienne est quant à elle dépendante de la résolution expérimentale, du désordre structural et de la variation de la longueur et des angles de liaisons. Ces variations sont plus prononcées à la surface des NCs et ainsi la FWHM de la gaussienne pour les composantes associées aux atomes de surface est plus large. [197,209,252]

En ce qui concerne le cas du Cd 4d, on observe un décalage vers les basses énergies de liaison du pic Cd 4d pour tous les échantillons étudiés. Ce décalage peut être expliqué par la transformation des NCs coeur/coquille vers les NCs de type dumb-bell lors de l'irradiation. Après la transformation, la partie CdSe du NC dumb-bell est proche des NCs de CdSe, ainsi sa position (11,06 eV) est très comparable à celle observée pour l'échantillon de CdSe massif (11,08 eV : voir plus bas). La Fig.V.25 montre le cas pour l'échantillon Y046. Sur cette figure, nous avons présenté le spectre du Cd 4d mesuré avant et après irradiation par le rayonnement synchrotron (plus de 2h). Pour déconvoluer les pics Cd 4d, nous avons utilisé les fonctions de Voigt et un bruit de fond de type Shirley et une séparation énergétique des deux composantes du spin-orbite comprise entre 0,63 eV et 0,65 eV. Cette séparation énergétique est en accord avec les valeurs observées dans la littérature. [257–259] Les conditions de mesure et les paramètres de déconvolution des pics Cd 4d_{5/2} des spectres présentés sur la Fig. V.25 sont donnés dans le tableau V.4.

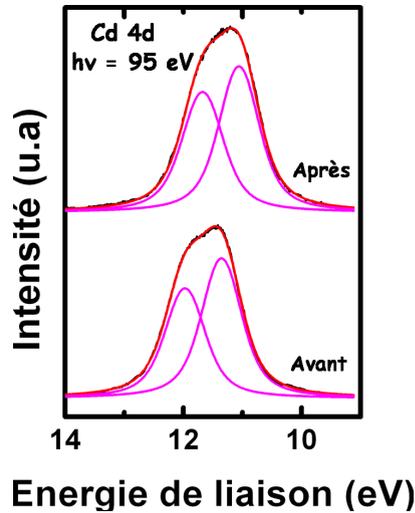


FIGURE V.25 – Spectre UPS HR du Cd 4d de l'échantillon Y046 avant et après irradiation prolongée.

Echantillon Y046 PbSe/CdSe 4,4 nm/1,1 nm	Conditions de mesure					Paramètres de déconvolution				
	$h\nu$ (eV)	PE (eV)	TC (°C)	DI (min)	TM (K)	EL (eV)	SO (eV)	V (eV)	L (eV)	G (eV)
	95	10	110	6	110	11,50	0,65	0,87	0,51	0,55
	95	10	110	126	110	11,06	0,63	0,83	0,46	0,53

TABLE V.4 – Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Cd 4d_{5/2} pour les spectres UPS de l'échantillon Y046 présentés sur la Fig. V.25. Ces spectres ont été mesurés en utilisant une source synchrotron. $h\nu$ correspond à l'énergie des photons utilisés, PE, à l'énergie de passage, TC indique la température de chauffage des échantillons, DI, la durée de l'irradiation et TM, la température à laquelle la mesure a été effectuée. Concernant les paramètres de déconvolution, EL, correspond à la position énergétique de la composante (en énergie de liaison mesurée par rapport au niveau de Fermi de l'or (Au) situé à 91,12 eV (à 95 eV)), SO, à la séparation énergétique entre les deux composantes du spin-orbite, V, à la FWHM de la fonction de Voigt utilisée pour déconvoluer le pic, L, à la FWHM de la lorentzienne et G, à la FWHM de la gaussienne.

Au vu de ces résultats, il devient évident qu'une irradiation prolongée et un chauffage effectué à température élevée conduisent à des modifications irréversibles dans la nature des NCs et qu'il faut alors prendre en compte ces effets lors du choix du spectre (niveau de coeur) à utiliser dans le calcul de la discontinuité de bandes.

V.5.2 Discontinuité de bandes dans les NCs de PbSe/CdSe

Pour les raisons évoquées précédemment, la discontinuité de la bande de valence (ΔE_V) dans les NCs de PbSe/CdSe a été déterminée à partir des spectres XPS des échantillons de NCs qui n'ont pas été modifiés par le chauffage ou par l'irradiation. Nous avons choisi d'étudier des échantillons (Y020 et Y062) dont l'épaisseur de la coquille de CdSe est suffisamment grande afin de s'assurer qu'elle soit complète à la surface du coeur (de PbSe). De plus, ces spectres ont été mesurés en utilisant une source de rayons X monochromatiques (photons d'énergie $h\nu = 1486,8$ eV) de faible puissance. L'utilisation d'une source de photons de très grande énergie (par rapport à 95 eV) permet de sonder principalement les niveaux de coeur de volume des NCs. La faible puissance du faisceau évite un chauffage trop important qui conduirait à la dégradation de la structure originelle des NCs au cours de la mesure. La détermination de ΔE_V est réalisée à partir de la méthode des niveaux de coeur. Pour cela, il est nécessaire de connaître les quantités $E_{VBM}(\text{PbSe}) - E_{Pb5d}(\text{PbSe})$ et $E_{VBM}(\text{CdSe}) - E_{Cd4d}(\text{CdSe})$ à partir des matériaux massifs. Les spectres UPS correspondants aux matériaux massifs ont été mesurés sur un film de PbSe déposé sur un substrat de GaAs ainsi que sur un film de CdSe déposé sur un substrat de ZnSe. Pour disposer des surfaces propres et non contaminées, un bombardement ionique sous ultravide a été effectué sur les échantillons des matériaux massifs avant ces mesures. La Fig. V.26 présente les spectres Pb 5d et Cd 4d mesurés respectivement sur le PbSe massif et le CdSe massif. Les conditions de mesure des échantillons et les paramètres de déconvolution des pics Pb 5d_{5/2} et Cd 4d_{5/2} des spectres présentés sur la Fig. V.26 sont donnés dans le tableau V.5. La séparation énergétique pour les deux composantes du spin-orbite est de 2,61 eV pour le Pb 5d et de 0,63 eV pour le Cd 4d. Ces séparations énergétiques sont comparables à celles utilisées pour la déconvolution des spectres des NCs. Le VBM a été déterminé par extrapolation linéaire du bord des bandes de valence qui ont été mesurées avec des photons d'énergie égale à 95 eV et avec une énergie de passage de 5 eV. Les valeurs mesurées pour la position des VBMs sont cohérentes avec les largeurs de la bande interdite des deux matériaux. Pour PbSe ayant une largeur de la bande interdite de 0,18 eV à 100 K, [260, 261] le VBM mesuré à 100 K est égale à $0,14 \pm 0,05$ eV. Ce qui indique que dans le cas de PbSe le niveau de Fermi est situé près de la bande de conduction. Pour CdSe massif, la position du niveau de Fermi a été trouvé à $1,39 \pm 0,05$ eV au dessus du VBM. Ceci est en accord avec la largeur de la bande interdite de CdSe qui est de 1,73 eV à $T = 300$ K. [262–264]

A partir des spectres UPS présentés sur la Fig. V.26, nous avons obtenu :

$E_{VBM}(\text{PbSe}) - E_{Pb5d}(\text{PbSe}) = 18,42$ eV et $E_{VBM}(\text{CdSe}) - E_{Cd4d}(\text{CdSe}) = 9,69$ eV. L'équation V.1 devient alors :

$$\Delta E_V = (18,42 - 9,69) - [E_{Cd4d}(\text{PbSe/CdSe}) - E_{Pb5d}(\text{PbSe/CdSe})] \quad (\text{eV}) \quad (\text{V.3})$$

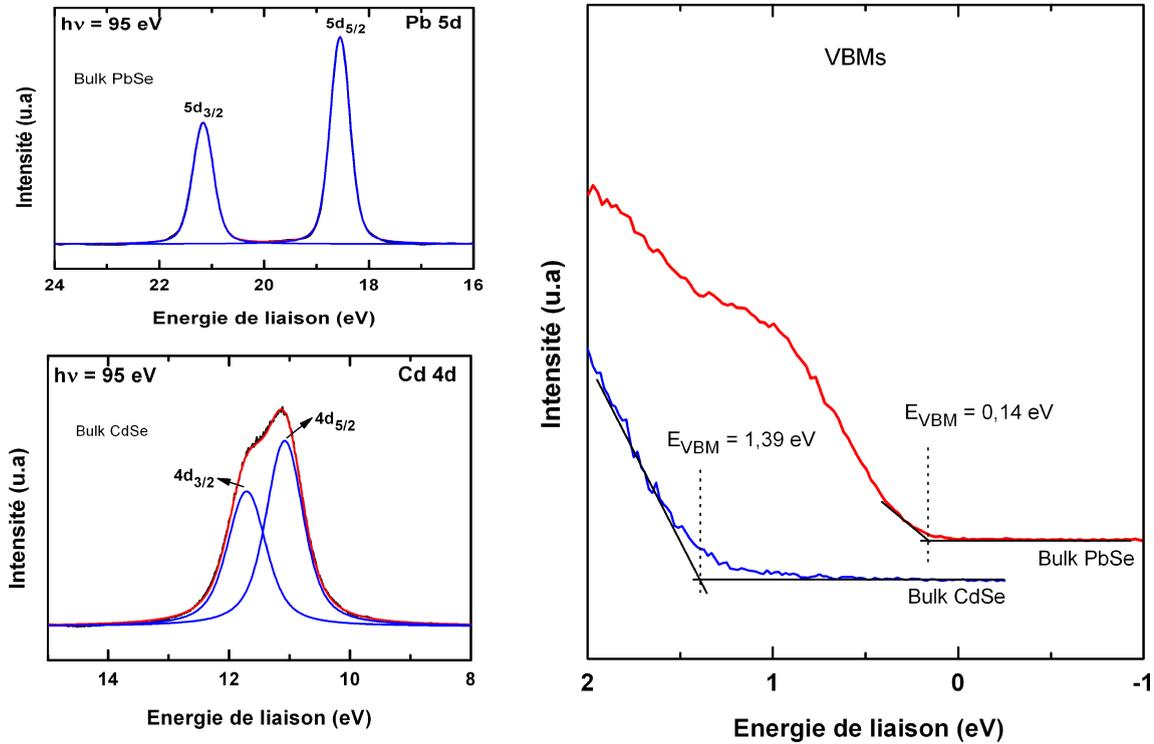


FIGURE V.26 – Spectre UPS HR du Pb 5d pour le PbSe massif, Cd 4d pour le CdSe massif et leurs bandes de valence correspondantes mesurées par UPS.

Echantillon	Conditions de mesure			Paramètres de déconvolution					
	$h\nu$ (eV)	PE (eV)	TM (K)		EL (eV)	SO (eV)	V (eV)	L (eV)	G (eV)
Bulk PbSe	95	5	100	Pb 5d _{5/2}	18,56	2,61	0,45	0,14	0,36
Bulk CdSe	90	10	100	Cd 4d _{5/2}	11,08	0,63	0,73	0,40	0,48

TABLE V.5 – Conditions de mesure et paramètres de déconvolution du pic Pb 5d_{5/2} pour le PbSe massif et du pic Cd 4d_{5/2} pour le CdSe massif pour les spectres UPS présentés sur la Fig. V.26. Ces spectres ont été mesurés en utilisant une source synchrotron. $h\nu$ correspond à l'énergie des photons utilisés, PE à l'énergie de passage et TM indique la température à laquelle la mesure a été effectuée. Concernant les paramètres de déconvolution, EL, indique la position énergétique de la composante (donnée en énergie de liaison mesurée par rapport au niveau de Fermi de l'or (Au) situé à 91,14 eV (à 95 eV) et 85,74 eV (à 90 eV)), SO, la séparation énergétique entre les deux composantes du spin-orbite, V, la FWHM de la fonction de Voigt utilisée pour déconvoluer le pic, L, la FWHM de la lorentzienne et G, la FWHM de la gaussienne.

Les valeurs $E_{Cd4d}(PbSe/CdSe)$ et $E_{Pb5d}(PbSe/CdSe)$ ont été obtenues à partir des spectres XPS des niveaux Pb 5d et Cd 4d mesurés sur les échantillons Y062 et Y020 (Fig. V.27). Il a été possible de déconvoluer chaque spectre (Pb 5d et Cd 4d) uniquement par deux composantes de volume associées au doublet du spin-orbite. Le tableau V.6 donne les conditions de mesure des échantillons et les paramètres de déconvolution des pics Pb 5d_{5/2} et Cd 4d_{5/2} des spectres présentés sur la Fig. V.27. La séparation énergétique pour les deux composantes associées au spin-orbite est de

2,61 eV pour le Pb 5d et est comparable à celle utilisée pour déconvoluer les spectres mesurés avec un rayonnement synchrotron.

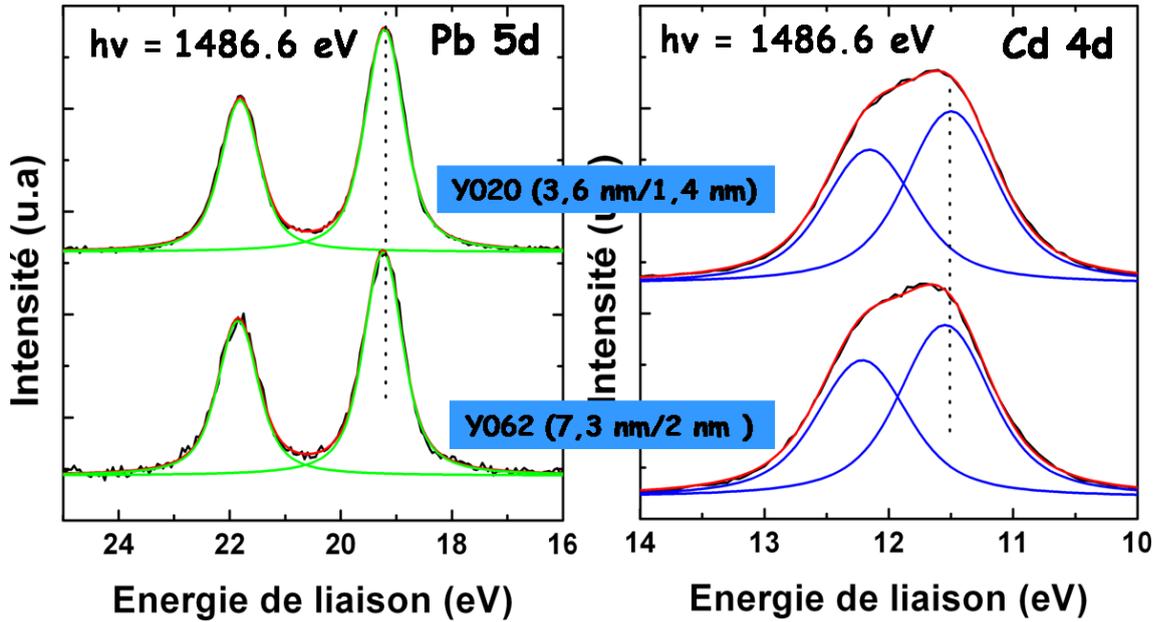


FIGURE V.27 – Spectres XPS du Pb 5d et Cd 4d des échantillons Y020 (3,6 nm / 1,4 nm) et Y062 (5,3 nm / 2 nm) mesurés avec des photons d'énergie égale à 1486,8 eV

Echantillon PbSe/CdSe	Conditions de mesure				Paramètres de déconvolution					
	$h\nu$ (eV)	PE (eV)	DI (min)	TM (K)		EL (eV)	SO (eV)	V (eV)	L (eV)	G (eV)
Y020 3,6 nm/1,4 nm	1486,8	11,75	30	300	Pb 5d _{5/2}	19,21	2,6	0,83	0,50	0,52
					Cd 4d _{5/2}	11,50	0,65	0,87	0,51	0,55
Y062 5,3 nm/2 nm	1486,8	11,75	30	300	Pb 5d _{5/2}	19,23	2,61	0,83	0,50	0,52
					Cd 4d _{5/2}	11,54	0,67	0,87	0,51	0,54

TABLE V.6 – Conditions de mesure et paramètres de déconvolution des pics Pb 5d_{5/2} pour les spectres XPS des échantillons Y020 et Y062 présentés sur la Fig. V.27. Ces spectres ont été mesurés en utilisant une source synchrotron. $h\nu$ correspond à l'énergie des photons utilisés, PE, à l'énergie de passage, DI indique la durée de l'irradiation et TM, la température à laquelle la mesure a été effectuée. Concernant les paramètres de déconvolution, EL, correspond à la position énergétique de la composante (échelle en énergie de liaison calibrée à partir du niveau 4f_{7/2} de l'or à 84,0 eV), SO, à la séparation énergétique entre les deux composantes du spin-orbite, V, à la FWHM de la fonction de Voigt utilisée pour déconvoluer le pic, L, à la FWHM de la lorentzienne et G, à la FWHM de la gaussienne.

A partir de ces spectres, la quantité $[E_{Cd4d}(PbSe/CdSe) - E_{Pb5d}(PbSe/CdSe)]$ est égale à -7,65 eV, ce qui nous donne une valeur de 1,1 eV pour la discontinuité de la bande de valence ΔE_V et la valeur de 0,36 eV pour la discontinuité de la bande de conduction ΔE_C (avec une résolution expérimentale de 0,45 eV). La valeur de ΔE_C a été estimée en utilisant les valeurs des gaps des deux matériaux massifs à température ambiante (0,27 eV pour PbSe et 1,73 eV pour CdSe). Ces résultats sont identiques pour les deux échantillons étudiés alors que pour ces deux échantillons, la taille du coeur et l'épaisseur de la coquille sont différentes. Cela montre que

les résultats obtenus sont valides et sont indépendants du confinement quantique puisqu'on utilise les niveaux de coeur dans la détermination des discontinuités de bande.

Les valeurs de ΔE_V et ΔE_C indiquent que les NCs de PbSe/CdSe étudiés semblent être des HnSs de type $I^{1/2}$ où l'électron a une probabilité importante d'être délocalisé dans la structure entière. Le trou plus fortement confiné reste localisé dans le coeur de l'HnS. Récemment, en utilisant la spectroscopie de photoluminescence, les chercheurs de l'université de Gand ont démontré que pour les NCs coeur/coquille de PbSe/CdSe, les électrons sont délocalisés sur les deux matériaux, alors que les trous sont fermement confinés dans le PbSe en accord avec nos résultats. [265] Pour arriver à ces résultats, ils ont recouvert les NCs de molécules qui piègent des électrons soit des trous et ils ont étudiés leur effet sur la photoluminescence du matériau.

La Fig. V.28 illustre leurs résultats : lorsque les NCs sont recouverts des molécules de dodécane thiol (DDT : un capteur de trous pour CdSe) la photoluminescence était exaltée alors que lorsque les NCs sont recouverts de molécules de méthyl viologène (MV : un capteur d'électrons pour CdSe) la photoluminescence était très réduite, ce qui signifie que les électrons sont captés par le MV, ce qui empêche la recombinaison e-h. Ces résultats sont en accord avec le type $I^{1/2}$ observé dans notre étude pour les NCs de PbSe/CdSe non chauffés.

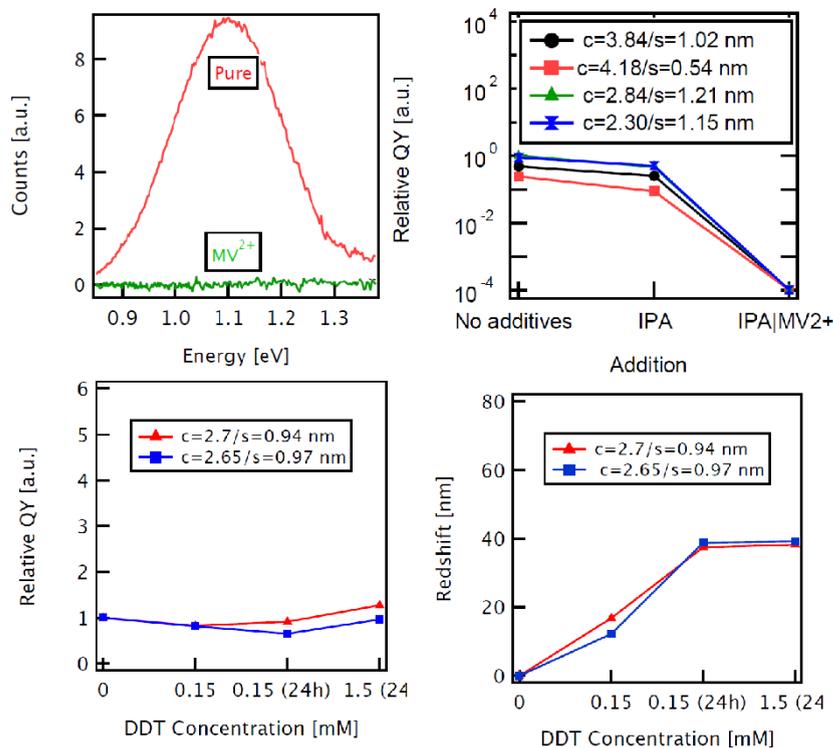


FIGURE V.28 – Exaltation et réduction de la photoluminescence des NCs de PbSe/CdSe lorsqu'ils ont recouverts de dodécane thiol (DDT) et de méthyl viologène (MV) respectivement. (Graphes de B. de Geyter, Université de Gand [265])

V.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques de dépôt (drop-casting, LB et LS) permettant d'obtenir des films minces de NCs nécessaires pour mettre en oeuvre des expériences de photoémission, offrant suffisamment de signal. Nous avons mesuré par UPS les pics correspondants aux niveaux de coeur Pb 5d, Cd 4d et Se 3d de différents échantillons de NCs de PbSe/CdSe et nous avons montré contre toute attente une évolution des pics en fonction des conditions expérimentales. La structure des HnSs est donc sensible au chauffage et à l'irradiation, ce qui nécessite de prendre de grandes précautions pour parvenir à mesurer la discontinuité de bandes des ces objets. Néanmoins, la combinaison de techniques à l'état de l'art telles que le HRTEM et l'utilisation du rayonnement synchrotron renseignent sur les transformations de phase des nanomatériaux, les 2 techniques étant très complémentaires, le HRTEM fournissant les propriétés structurales alors que la spectroscopie de photoélectrons donne accès aux propriétés chimiques.

Conscient des précautions à prendre, en utilisant la méthode des niveaux de coeur, la discontinuité de la bande de valence dans les NCs de PbSe/CdSe a été mesurée. En étudiant les NCs de PbSe/CdSe non chauffés, nous avons trouvé une discontinuité de type $I^{1/2}$. Ce résultat est surprenant au vu de la différence de la bande interdite entre les deux matériaux où un alignement de bandes de type I est plutôt attendu. Il montre combien il est nécessaire de caractériser ces hétérostructures de tailles nanométriques pour parvenir à faire de l'ingénierie de bande dans les nanomatériaux. Des travaux supplémentaires sur la synthèse des NCs coeur/coquille sont à entreprendre afin de parvenir à former des coquilles suffisamment épaisses qui recouvrent complètement toute la surface du coeur de manière à passiver complètement tous les défauts à la surface du matériau de coeur.

Conclusion générale et Perspectives

A l'aide des différentes techniques de caractérisation, nous avons montré que les NCs de PbSe et de PbSe/CdSe sont des objets très sensibles à leur environnement et à différentes conditions de mesure pouvant conduire jusqu'à la modification de leur structure originelle. Ce résultat a été aussi surprenant qu'inattendu eu égard à l'idée que nous nous faisons de ces objets au début de cette thèse.

Le premier objectif de cette thèse était de synthétiser des NCs de PbSe et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques à l'aide de différentes techniques de caractérisation. Nous avons montré qu'en contrôlant les paramètres de synthèse (température, durée de réaction), nous pouvions préparer des NCs de PbSe de différentes tailles grâce à une méthode colloïdale à haute température. A l'aide de différentes techniques de caractérisation (TEM, EDS, XRD, SAED, spectroscopie d'absorption NIR) la taille, la forme, la composition chimique, la structure cristalline, les propriétés optiques ainsi que la stabilité dans le temps des NCs obtenus ont été étudiées. Les résultats indiquent une formation de NCs très cristallins possédant la même structure cristalline cfc ($Fm\bar{3}m$) identique à celle du matériau massif et une distribution en taille très faible. De plus, les NCs synthétisés sont faciles à isoler pour des applications ou des caractérisations postérieures à la synthèse.

Nous avons montré par spectroscopie d'absorption NIR, que la surface des NCs de PbSe était très sensible à l'oxydation et qu'une bonne conservation des NCs synthétisés était primordiale afin d'éviter une altération de leurs propriétés optiques dans le temps. La forte dépendance en taille des propriétés optiques des NCs de PbSe comme conséquence du confinement quantique a été aussi mise en évidence à l'aide de la spectroscopie NIR. Les techniques de dépôt permettant de fabriquer des films minces ont été présentées. Notamment, les techniques de Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaeffer se sont avérées être des techniques bien adaptées pour préparer des films homogènes et compacts de manière reproductible.

La spectroscopie Raman nous a permis d'étudier les phonons optiques des NCs de PbSe synthétisés. Le spectre Raman de PbSe du premier ordre étant interdit pour des raisons de symétrie, nous avons suggéré que ce spectre est induit par l'interaction de Fröhlich qui a lieu lorsqu'on se trouve dans les conditions de résonance. Nous avons montré que les NCs de PbSe sont très sensibles aux conditions de mesures des spectres Raman : par exemple, le déplacement de la position de la bande 1-LO en fonction de la puissance laser a été caractérisée, et le décalage vers les basses fréquences a été expliqué en termes de chauffage local induit par le laser. Pour confirmer cette explication, l'évolution de la position de la bande 1-LO en fonction

de la température a été étudiée. Pour cela, les spectres Raman ont été mesurés de 300 K à 523 K, et un décalage identique de la bande 1-LO vers les basses fréquences a été observé. En comparant les décalages dus au laser et ceux dus au chauffage, nous en avons déduit que l'augmentation de la puissance laser de 1 mW à 10 mW correspond à une augmentation de la température de l'ordre de 200 K. Ce déplacement de la position de la bande 1-LO vers les basses fréquences avec l'augmentation de la température a été discuté en terme de chauffage local qui conduit à la dilatation des liaisons chimiques et l'affaiblissement de la fréquence des vibrations.

L'effet de confinement quantique sur les phonons LO a été caractérisé en comparant les spectres mesurés sur des échantillons de différentes tailles. Un déplacement de la position de la bande 1-LO vers les hautes fréquences lorsque la taille moyenne des NCs de PbSe est réduite a été observé. Nous avons montré que le sens de ce décalage est cohérent avec la pente positive de la courbe de dispersion des phonons LO à partir du point Γ de la zone de Brillouin.

Le deuxième objectif était d'étudier les NCs coeur/coquille de PbSe/CdSe. Ces NCs ont été synthétisés par voie colloïdale via l'échange cationique entre le Cd et le Pb. Afin de déterminer la discontinuité des bandes à l'interface PbSe-CdSe, nous avons mesuré par XPS les pics correspondants aux niveaux de coeur Pb 5d, Cd 4d et Se 3d de différents échantillons de NCs de PbSe et de PbSe/CdSe. La présence d'une composante de surface pour les NCs de PbSe/CdSe sur ces pics suggère que la coquille n'est pas complète pour tous les NCs. Pour les NCs de PbSe, en déconvoluant le pic Pb 5d, nous avons observé que l'intensité de la composante de surface était plus grande que l'intensité de la composante de volume. Ce résultat concorde bien avec un excès d'atomes de Pb à la surface des NCs de PbSe comme proposé par d'autres auteurs. [136]

L'analyse du changement des rapports des intensités des composantes utilisées pour déconvoluer les pics pour les NCs de PbSe/CdSe en fonction du chauffage et du temps passé sous irradiation synchrotron a permis d'identifier la transformation des NCs de PbSe/CdSe d'une structure coeur/coquille à une structure dumb-bell. Nos conclusions sont confortées par les analyses des images TEM des NCs enregistrées avant et après un chauffage à une température supérieure à 150 °C. Des résultats similaires ont été obtenus par les chercheurs de l'Université d'Utrecht par HRTEM sur les NCs de PbSe/CdSe chauffés à plus de 150 °C. [253, 254] Enfin, en utilisant la méthode des niveaux de coeur, nous avons pu déterminer expérimentalement la discontinuité de la bande de valence dans les NCs de PbSe/CdSe dont la structure n'avait pas été modifiée par le chauffage ou par une irradiation prolongée sous un faisceau synchrotron. Nous avons trouvé que les NCs de PbSe/CdSe sont des HnSs de type $I^{1/2}$.

Les travaux présentés dans cette thèse ouvrent un certain nombre de perspectives. Par exemple, la technique des niveaux de coeur utilisée dans cette thèse pour déterminer les discontinuités de bandes pourrait être appliquée à d'autres types d'hétéro-nanostructures. Les nanofils coeur/coquille suscitent un intérêt certain à l'IEMN et nous proposons d'utiliser le XPS afin de déterminer les propriétés de leur interface. Par ailleurs, nous avons montré l'adaptabilité de la spectroscopie Raman pour des études structurales des NCs. Nous proposons d'utiliser cette spectroscopie pour caractériser les phonons optiques dans les NCs coeur/coquille de PbSe/CdSe.

Enfin, les structures de type dumb-bell ouvrent la perspective d'étudier la variation de la discontinuité de bande qui peut exister en fonction de la géométrie du nanocristal.

Bibliographie

- [1] http://www.debatpublicnano.org/actualite/compte_rendu.html.
- [2] R.P. Feynman. *J. MEMS*, 1 :60, 1992.
- [3] http://www.irsst.qc.ca/files/documents/PubIRSST/R_646.pdf.
- [4] *Vocabulary-Nanoparticles, PAS 71 :2005*. British Standards Institution (BSI), 2005.
- [5] A. I. Ekimov and A.A. Onuschenko. *JETP Lett.*, 34 :345, 1981.
- [6] R. Rossetti and L.E Brus. *J. Phys. Chem.*, 86 :4470, 1982.
- [7] G.E. Moore. *Electronics*, 38(8) :114, 1965.
- [8] R. Chau, B. Doyle, S. Datta, J. Kavalieros, and K. Zhang. *Nat. Mater.*, 6 :810, 2007.
- [9] A. Asenov. *VLSI Tech. Dig. Tech. Pap.*, page 86, 2007.
- [10] J. Z. Zhang. *Acc. Chem. Res.*, 30 (10) :423, 1997.
- [11] P. V. Kamat and D. Meisel. *Semiconductor Nanoclusters : Physical, Chemical, and Catalytic Aspects*. Elsevier : New York, 1997.
- [12] M. A. Kastner. *Phys. Today*, 46 :24, 1993.
- [13] J. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos. *Science*, 281 :2013, 1998.
- [14] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. M. A. Xu, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H. J. Eisler, and M. G. Bawendi. *Science*, 290 :314, 2000.
- [15] V. I. Klimov. *J. Phys. Chem. B*, 110 :16827, 2006.
- [16] V. I. Klimov, S. A. Ivanov, J. Nanda, M. Achermann, I. Bezel, J. A. McGuire, and A. Piryatinski. *Nature*, 447 :441, 2007.
- [17] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayad. *Plasmonics*, 2 :107, 2007.
- [18] A. P. Alivisatos, W. W. Gu, and C. Larabell. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 7 :55, 2005.
- [19] R. Hergt, S. Dutz, R. Muller, and M. Zeisberger. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :S2919, 2006.
- [20] Y. W. Jun, J. W. Seo, and A. Cheon. *Acc. Chem. Res.*, 41 :179, 2008.
- [21] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, and R. N. Elst, L. V. and Muller. *Chem. Rev.*, 108 :2064, 2008.

- [22] J. R. Norris, Jr Meisel, and D. Eds. *Photochemical Energy Conversion*. Elsevier : New York, 1989.
- [23] A. Hagfeldt and M. Gratzel. *Chem. Rev.*, 95 :49, 1995.
- [24] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi. *Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys.*, 61 :13349, 2000.
- [25] J. P. Clifford, G. Konstantatos, K. W. Johnston, S. Hoogland, L. Levina, and E. H. Sargent. *Nature Nanotechnology*, 4 :40, 2008.
- [26] G. Konstantatos, J. Clifford, L. Levina, and E. H. Sargent. *Nature Photonics*, 1 :531, 2007.
- [27] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer. *Science*, 297 :787, 2002.
- [28] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, and C. R. Kagan. *IBM J. Res. Dev.*, 45 :47, 2001.
- [29] J. M. Pietryga, R. D. Schaller, D. Werder, V. I. Stewart, M. H. ; Klimov, and J. A. Hollingsworth. *J. Am. Chem. Soc.*, 126 :11752, 2004.
- [30] R. D. Schaller, M. A. Petruska, and V. I. Klimov. *J. Phys. Chem. B*, 107 :13765, 2003.
- [31] D. Qi, M. Fischbein, M. Drndic, and S. Selmic. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :093103, 2005.
- [32] R. D. Schaller and V. I. Klimov. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :186601, 2004.
- [33] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, and A. L. Efros. *Nano Lett.*, 5 :865, 2005.
- [34] J. J. H. Pijpers, R. Ulbricht, K. J. Tielrooij, A. Osherov, Y. Golan, C. Delerue, Allan G., and M. Bonn. *Nature Physics*, 5 :811, 2009.
- [35] L. N. Lewis. *Chem. Rev.*, 93 :2693, 1993.
- [36] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt. *Gold Bull.*, 40/4, 2007.
- [37] M. Faraday. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 147 :145, 1857.
- [38] G. Jaeckel. *Z. Tech. Phys.*, 6 :301, 1926.
- [39] R. Berry, C. *Phys. Rev.*, 161 :848, 1967.
- [40] Al. L. Efros and A. L. Efros. *Semiconductors*, 16 :1209, 1982.
- [41] R. Rossetti, S. Nakahara, and L.E. Brus. *J. Chem. Phys*, 79 :1086, 1983.
- [42] [http ://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/lehre/cs/](http://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/lehre/cs/).
- [43] C. Delerue and M. Lannoo. *Nanostructures : Theory and Modelling*. NanoScience and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [44] S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge : Cambridge University Press, 1998.
- [45] L. Brus. *J. Phys. Chem.*, 90 :2555, 1986.
- [46] A.D. Yoffe. *Adv. Phys.*, 42 :173, 1993.
- [47] Arjan Jeroen Houtepen. *Charge injection and transport in quantum confined and disordered systems*. PhD thesis, Utrecht University, 2007.

BIBLIOGRAPHIE

- [48] A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, and M. Bawendi. *Phys. Rev. B*, 54 (7) :4843, 1996.
- [49] A. Germeau, A.L. Roest, D. Vanmaekelbergh, G. Allan, C. Delerue, and E.A. Meulenkamp. *Phys. Rev. Lett.*, 90 (9) :097401, 2003.
- [50] M. A. Stroschio and M. Dutta. *Phonons in Nanostructures*. Cambridge University Press, 2001.
- [51] C. Hamagushi. *Basic Semiconductor Physics*. Springer, 2001.
- [52] O. Kilian, G. Allan, and Wirtz L. *Phys. Rev. B*, 80 :245208, 2009.
- [53] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*. Hermann, 1997.
- [54] S. S. Mitra. *Vibrational Spectra of Solids*. Academic Press, New York, 1962.
- [55] R. S. Halford. *J. Chem. Phys.*, 8 :1946, 14.
- [56] J. R. Ferraro. *Appl. Spectrosc.*, 29(5) :418, 1975.
- [57] R. L. Carter. *J. Chem. Educ.*, 48(5) :297, 1971.
- [58] L. Couture. *J. Chem. Phys.*, 15 :153, 1947.
- [59] Z. Iqbal and S. Veprek. *J. Phys. C : Solid State Phys*, 15 :377, 1982.
- [60] E. Roca, C. Trallero-Giner, and M. Cardona. *Phys. Rev. B*, 49 :13704, 1994.
- [61] G. D. Smith, S. Firth, R. J. H. Clark, and M. Cardona. *J. Appl. Phys.*, 92 :4375, 2002.
- [62] A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, and V. Sivasubramanian. *J. Raman Spectrosc.*, 38 :604, 2007.
- [63] A. G. Rolo and Vasilevskiy. *J. Raman Spectrosc.*, 38 :618, 2007.
- [64] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley. *Solid State Commun.*, 39 :625, 1981.
- [65] I. H. Campbell and P. M. Fauchet. *Solid State Commun.*, 58 :739, 1986.
- [66] J.W. III Ager, D. K. veirs, and G. M. Rosenblatt. *Phys. Rev. B*, 43 :6491, 1991.
- [67] M. Rajalakshmi and A.K. Arora. *Nanostruct. Mater.*, 11 :399, 1999.
- [68] R. Fuchs and K.L Kliewer. *J. Opt. Soc. Am.*, 58 :319, 1968.
- [69] P.Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties*. Springer,Berlin, 1996.
- [70] X. B. Zhang, T. Taliercio, S. Kolliakos, and P. Lefebvre. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :7053, 2001.
- [71] H. Fröhlich, H. Pelzer, and S. Zienau. *Phil. Mag.*, 41 :221, 1950.
- [72] H. Fröhlich. *Adv. Phys.*, 3 :325, 1954.
- [73] S. Rudin, T. L. Reinecke, and B. Segall. *Phys. Rev. B*, 42 :11218, 1990.
- [74] Robson Ferreira. *Electrons et phonons dans les nanostructures de semiconducteurs, , mémoire d'HDR*. PhD thesis, ENS, PARIS,, 2006.
- [75] K. Huang and A. Rhys. *Proc. R. Soc. A*, 204 :406, 1950.
- [76] A. L. Gurskii and S. V. Viotikov. *Solid State Commun.*, 112 :339, 1999.

- [77] C. B. Duke and G. D. Mahan. *Phys. Rev.*, 139 :A1965, 1965.
- [78] C. Weisbuch and Ulbrich R. G. *Light Scattering in Solids II*. Springer, Berlin, 1982.
- [79] W. Ostwald. *Die Welt der Vernachlässigten Dimensionen : Eine Einführung in die Kolloidchemie, mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendungen*. Theodor Steinkopff, Dresde, 1914.
- [80] H. Weller. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 105 :43, 1993.
- [81] H. Weller. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 32 :41, 1993.
- [82] Matijevic. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 15 :483, 1985.
- [83] E Matijevic. *Langmuir*, 2 :12, 1986.
- [84] Y. Wang and N Herron. *J. Phys. Chem.*, 91 :257, 1987.
- [85] D. Ingert and M. P. Pileni. *Adv. Funct. Mater.*, 11 :136, 2001.
- [86] M. P. Pileni. *Langmuir*, 13 :3266, 1997.
- [87] J.-P. Ge, W.Chen, L.-P. Liu, and Y.-D. Li. *Chem. Eur. J.*, 12 :6552, 2006.
- [88] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T.D. Harris, A. J. Kortan, A. R.and Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, and L. E. Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, 110 :3046, 1988.
- [89] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carrol, and L. E. Brus. *J. Am. Chem. Soc.*, 112 :1327, 1990.
- [90] T. F. Towey, A. Khan-Lodi, and B. H. Robinson. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 86 :3757, 1990.
- [91] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. *Semiconductors*, 16 :1215, 1982.
- [92] A.I. Ekimov, Al.L. Efros, and A.A. Onushchenko. *Solid State Communications*, 56 :921–924, 1985.
- [93] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, and Tsekhomskii. *Sov. Glass Phys. Chem.*, 6 :511, 1980.
- [94] H. Shinojima, J. Yumoto, N. Uesugi, and Y. Omi, S.and Asahara. *Appl.Phys. Lett.*, 55 :1519, 1989.
- [95] K. M. Choi and K. J. Shea. *J. Phys. Chem.*, 98 :3207, 1994.
- [96] K. M. Choi and K. J. Shea. *J. Am. Chem. Soc.*, 116 :9052, 1994.
- [97] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson, and L. E. Brus. *J. Chem. Phys.*, 82 :552, 1985.
- [98] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson, and L. E. Brus. *J. Chem. Phys.*, 83 :1406, 1985.
- [99] N. Chestnoy, R. Hull, and L. E. Brus. *J. Chem. Phys.*, 85 :2237, 1986.
- [100] A. Fojtik, U. Weller, H.and Koch, and A. Henglein. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 88 :969, 1984.
- [101] A. Henglein. *Top. Curr. Chem.*, 143 :113, 1988.
- [102] A. Henglein. *Chem. Rev.*, 89 :1861, 1989.

BIBLIOGRAPHIE

- [103] S. Baral, A. Fojtik, H. Weller, and A. Henglein. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(3) :375–378, February 1986.
- [104] L. Spanhel, H. Weller, and A. Henglein. *J. Am. Chem. Soc.*, 109 :6632, 1987.
- [105] C. H. Fischer, J. Lilie, H. Weller, L. Katsikas, and A. Henglein. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 93 :61, 1989.
- [106] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.*, 115 :8706, 1993.
- [107] Ph. Buffat and J.-P. Borel. *Phys. Rev. A*, 13 :2287, 1976.
- [108] Y. Yin and A. P. Alivisatos. *Nature*, 437 :664, 2005.
- [109] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 :545, 2000.
- [110] V. K. La Mer and R. H. Dinegar. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 :4847, 1950.
- [111] P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon, and A. Pron. *Mater. Chem. Phys.*, 84 :10, 2004.
- [112] W. W. Yu, J. C. Falkner, B. S. Shih, and V. L. Colvin. *Chem. Mater.*, 16 :3318, 2004.
- [113] B. L. Wehrenberg, C. Wang, and P. Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem. B*, 106 :10634, 2002.
- [114] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem. B*, 102 :3655, 1998.
- [115] J. S. Steckel, J. P. Zimmer, S. Coe-Sullivan, N. E. Stott, V. Bulovic, and M. G. Bawendi. *Angew. Chem.*, 116 :2206, 2004.
- [116] W.W. Yu, Y. A. Wang, and X. Peng. *Chem. Mater.*, 15 :4300, 2003.
- [117] D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase, and H. Weller. *J. Phys. Chem. B*, 106 :12659, 2002.
- [118] M. A. Hines and G. D. Scholes. *Adv. Mater.*, 15 :1844, 2003.
- [119] J. M. Pietryga, D. J. Werder, D. J. Williams, J. L. Casson, R. D. Schaller, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :4879, 2008.
- [120] K. Lambert, B. De Geyter, I. Moreels, and Z. Hens. *Chem. Mater.*, 21 :778, 2009.
- [121] <http://ncem.lbl.gov/frames/oam.htm>.
- [122] <http://umet.univ-lille1.fr/CCM/tecnai.php?lang=fr>.
- [123] <http://ccem.mcmaster.ca/facility-equipment.php>.
- [124] <http://www.im2np.fr/recherche/titan/index.html>.
- [125] <http://www.zeiss.com>.
- [126] Quanqin Dai, Yingnan Wang, Xinbi Li, Yu Zhang, Donald J. Pellegrino, Muxun Zhao, Bo Zou, JaeTae Seo, Yiding Wang, and William W. Yu. *ACS Nano*, 3(6) :1518–1524, 2009.
- [127] <http://cerla.univ-lille1.fr/>.
- [128] <http://uccs.univ-lille1.fr/>.

- [129] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, and Lindberg B. *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Ups.*, 20 :7, 1967; Prix Nobel de Physique, 1981.
- [130] H. Hertz. *Ann. Physik*, 31 :983.
- [131] A. Einstein. *Ann. Physik*, 17 :132, 1905; Prix Nobel de Physique, 1921.
- [132] A. Zangwill. *Physics at surfaces*. Cambridge University Press, 1988.
- [133] J. S. Steckel, B. K. H. Yen, D. C. Oertel, and M. G. Bawendi. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :13032, 2006.
- [134] Haitao Liu, Jonathan S. Owen, and A. Paul Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(2) :305–312, January 2007.
- [135] Y. Leng, X. Liu T. Wang, Y. Li, and S. Takahashhi. *Nanotechnology*, 17 :4834, 2006.
- [136] I. Moreels, B. Fritzingier, J. C. Martins, and Z. Hens. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :15081, 2008.
- [137] <http://www.adcis.net/index.html>.
- [138] N.C. Halder and C.N.J. Wagner. *Acta Crystallographica*, 20 :91, 1966.
- [139] J.I. Langford. *National Institute of Standards and Technology*, Accuracy in Powder Diffraction :110–126, 1992.
- [140] J.L. Labar. *Ultramicroscopy*, 103 :237, 2005.
- [141] W. F McClune. Powder diffraction file alphabetical index inorganic phase. *JCPDS*, 1980.
- [142] <http://www.nanomegas.com/productsNewAstar.php>.
- [143] R. Koole, G. Allan, C. Delerue, A. Meijerink, A. Vanmaekelbergh, and A. J. Houtepen. *Small*, 4(1) :127, 2008.
- [144] G. Allan and C. Delerue. *Phys. Rev. B*, 70 :245321, 2004.
- [145] B. L. Wehrenberg and P. Guyot-Sionnest. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :7806, 2003.
- [146] I. Moreels, K. Lambert, D. De Muynck, F. Vanhaecke, D. Poelman, J. C. Martins, G. Allan, and Z. Hens. *Chem. Mater.*, 19 :6101, 2007.
- [147] X. Peng, J. Wickham, and A. P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 :5343, 1998.
- [148] H. Luan, W. and Yang, S. Tu, and Z. Wang. *Nanotechnology*, 18 :175603, 2007.
- [149] I. Kang and F. W. Wise. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14 :1632, 1997.
- [150] J. M. An, A. Franceschetti, S. V. Dudiy, and A. Zunger. *Nano Lett.*, 6 :2729, 2006.
- [151] J. M. An, A. Franceschetti, and A. Zunger. *Nano Lett.*, 7 :2129, 2007.
- [152] F. A. Reboredo and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 62 :R2275, 2000.
- [153] A. D. Andreev and A. A. Lipovskii. *Phys. Rev. B*, 59 :15402, 1999.
- [154] Frank W. Wise. *Acc. Chem. Res.*, 33(11) :773, 2000.
- [155] K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, P Liljeroth, G. Mahieu, B. Grandidier, C. Delerue, and G. Allan. *J. Chem. Phys.*, 131 :224510, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [156] J. W. Stouwdam, J. Shan, and F. C. J. M. van Veggel. *J. Phys. Chem. C*, 111 :1086, 2007.
- [157] Q. Dai, Y. Wang, Y. Zhang, X. Li, R. Li, B. Zou, J. T. Seo, Y. Wang, M. Liu, and W. W. Yu. *Langmuir*, 25 :12320, 2009.
- [158] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I.A. Kudriavtsev, and A.I. Ekimov. *J. Non-Cryst. Solid*, 197 :238, 1996.
- [159] T. D. Krauss, D. B. Tanner, and F. W. Wise. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :1376, 1996.
- [160] T. D. Krauss and F. W. Wise. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :5102, 1997.
- [161] T.D. Krauss and F. W. Wise. *Phys. Rev. B*, 55 :9860, 1997.
- [162] K. K. Nanda, S. N. Sahu, R. K. Soni, and S. Tripathy. *Phys. Rev. B.*, 58 :15407, 1998.
- [163] M. J. Seong, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Mascarenhas, and H. M. Cheong. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :185, 2003.
- [164] G. Irmer. *J. Raman Spectrosc.*, 38 :634, 2007.
- [165] A. Kigel, M. Brumer, G. Maikov, A. Sashchiuk, and E. Lifshitz. *Superlatt. Microstruc.*, 46 :272, 2009.
- [166] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, Shamsa M., and Balandin A.A. *J. Appl. Phys.*, 97 :124313, 2005.
- [167] E. B. Wilson, J. C. Decius, and P C. Cross. *Molecular vibrations : the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. McGraw-Hill, New York, 1955.
- [168] A. Jayaraman. *Bull. Mater. Sci.*, 5 :185, 1983.
- [169] C. C. Chen, N. T. Liang, W. S. Tse, I. Y. Chen, and J. G. Duh. *Chin. J. Phys.*, 32 :205, 1994.
- [170] A.-L. Yang, H.-Z. Wu, Z.-F. Li, D.-J. Qiu, Y. Chang, Li J.-F., P. J. McCann, and X. M. Fang. *Chin. Phys. Lett.*, 17 :606, 2000.
- [171] A. Diéguez, A. Romano-Rodryguez, A. Vilà, and J. R. Morante. *J. Appl. Phys.*, 90 :1550, 2001.
- [172] R. Sherwin, R. J.H. Clark, R. Lauck, and M. Cardona. *Solid State Comm.*, 134 :565, 2005.
- [173] J. Chen and W. Z. Shen. *J. Appl. Phys.*, 99 :013513, 2006.
- [174] C. Moura, P. Carvalho, F. Vaz, L. Cunha, and E. Alves. *Thin Sol. Films*, 515 :1132, 2006.
- [175] A. Pinczuk and E. Burstein. *Phys. Rev. Lett.*, 21 :1073, 1968.
- [176] L. Brillson and Burstein E. *Phys. Rev. Lett.*, 27 :808, 1971.
- [177] R. M. Martin. *Phys. Rev. B*, 4(10) :3676, 1971.
- [178] R. M. Martin and T.C Damen. *Phys. Rev. Lett.*, 26(2) :86, 1971.
- [179] P.F. Williams and S. P. S. Porto. *Phys. Rev. B*, 8(4) :1782, 1973.
- [180] M. Reedyk, C. Thomsen, M. Cardona, J. S. Xue, and J. E. Greedan. *Phys. Rev. B*, 50 :13762, 1994.

- [181] S. V. Ovsyannikov, Y. S. Ponosov, V. V. Shchennikov, and V. E. Mogilenskikh. *phys. stat. sol. (c)*, 1 :3110, 2004.
- [182] S. E. Kohn, P. Y. Yu, Y. Petroff, Y. R. Shen, Y. Tsang, and Cohen M. L. *Phys. Rev. B.*, 8 :1477, 1973.
- [183] E. A. Albanesi, C. M. I. Okoye, C. O. Rodriguez, E. L. Peltzer y Blanca, and A. G. Petukhov. *Phys. Rev. B*, 61 :16589, 2000.
- [184] A. V. Baranova, K. V. Bogdanova, E. V. Ushakova, S. A. Cherevkova, A. V. Fedorova, and S. Tscharntke. *Opt. Spectrosc.*, 109 :268, 2010.
- [185] K.A. Alim, V.A. Fonoberov, and Balandin A.A. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :053103, 2005.
- [186] J. Niu, J. Shab, and D. Yang. *Scripta Mater.*, 55 :183, 2006.
- [187] S. V. Ovsyannikov, V. V. Shchennikov, A. Cantarero, A. Cros, and A. N. Titov. *Mater. Sci. Eng. A*, 462 :422, 2007.
- [188] M. X. Gu, L. K. Pan, B. K. Tay, and C. Q. Sun. *J. Raman Spectrosc.*, 38 :780, 2007.
- [189] S. Sahoo and A. K. Arora. *J. Phys. Chem. B*, 114 :4199, 2010.
- [190] S. Sahoo, A. K. Arora, and V. Sridharan. *J. Phys. Chem. C*, 113 :16927, 2009.
- [191] R. Loudon. *Adv. Phys.*, 13 :423, 1964.
- [192] R. N. Hall and J. H. Racette. *J. Appl. Phys.*, 32 :2078, 1961.
- [193] P.R. Vijayraghavan, S.K. Sinha, and P.K. Iyengar. *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. (India)*, 16C :208, 1973.
- [194] F. S. Manciu, Y. Sahoo, F. Carreto, and P. N. Prasad. *J. Raman Spectrosc.*, 39 :1135, 2008.
- [195] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest. *J. Phys. Chem.*, page 468, 1996.
- [196] X. Peng, A. V. Schlamp, M. C. Kadavanich, and A. P. Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 :7019, 1997.
- [197] H. Borchert, D. V. Talapin, N. Gaponik, C. McGinley, S. Adam, A Lobo, T. Möller, and H. Weller. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107 :9662, 2003.
- [198] A.G. Milnes and D.L. Feucht. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*. Academic Press, New York., 1972.
- [199] G. Margaritondo and P. in : Perfetti. *Heterojunctions : Band Discontinuities and Device Applications*. North-Holland, Amsterdam, 1987.
- [200] W. Mönch. *Surf. Sci.*, 299/300 :928, 1994.
- [201] N. Holonyak and S. F. Bevacqua. *Appl. Phys. Lett.*, 1/4 :62, 1962.
- [202] L. Esaki and R. Tsu. *IBM J. Res. Dev.*, 14 :61, 1970.
- [203] S. Pokrant and K. B. Whaley. *Eur. Phys. J. D*, 6 :255, 1999.
- [204] N. S. Norberg and D. R. Gamelin. *J. Phys. Chem. B*, 109 (44) :20810, 2005.
- [205] G. Kalyuzhny and R. W. Murray. *J. Phys. Chem. B*, 109 :7012, 2005.
- [206] P. Reiss. *New J. Chem.*, 1843 :31, 2007.

BIBLIOGRAPHIE

- [207] A. M. Smith and S. Nie. *Acc. Chem. Res.*, 43(2) :190, 2009.
- [208] A. Aharoni, T. Mokari, I. Popov, and U. Banin. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :257, 2006.
- [209] Kimberly S. Hamad. *X-ray and photoelectron spectroscopy of the structure, reactivity, and electronic structure of semiconductor nanocrystals*. PhD thesis, University of California, 2000.
- [210] H. Kroemer. *Theory of Heterojunctions : A Critical Review*. NATO ASI Series, Series E : Applied Sciences, 1985.
- [211] Y. C. Ruan and W. Y. Ching. *J. Appl. Phys.*, 62 :2885, 1987.
- [212] A. Franciosi and C.G. Van de Walle. *Surface Science Reports*, 25 :1, 1996.
- [213] R.L Anderson. *Solid State Electron.*, 5 :341, 1962.
- [214] J.L. Shay, S. Wagner, and J.C. Phillips. *Appl. Phys. Lett.*, 28 :31, 1976.
- [215] W.R. Frensley and H. Kroemer. *Phys. Rev. B*; , 16 :2642, 1977.
- [216] J. O. McCaldin, T. C. McGill, and C. A. Mead. *Phys. Rev. Lett.*, 36 :56, 1976.
- [217] W. A. Harrison. *J. Vac. Sci. Technol.*, 14 :1016, 1977.
- [218] W.A. Harrison and J. Tersoff. *J. Vac. Sci. Technol.*, B 4 :1068, 1986.
- [219] A.G. Milnes and D.L. Feucht. *Heterojunctions and Metal Semiconductor Junctions*. Academic Press, New York, 1972.
- [220] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, New York, 1981.
- [221] L.J. Brillson. *Surf. Sci. Rep.*, 2 :123, 1982.
- [222] H.K. Henisch. *Semiconductor Contacts*. Clarendon, Oxford, 1984.
- [223] E.T. Yu, J.O. McCaldin, and T.C. McGill. *Solid State Phys.*, 46 :1, 1992.
- [224] P. Perfetti. *Surf. Sci.*, 189/190 :362, 1987.
- [225] J.R. Waldrop and R.W. Grant. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1686, 1979.
- [226] M. Nagelstrasser, H. Dröge, F. Fischer, T. Litz, A. Waag, and G. Landwehr. *J. Appl. Phys.*, 83 :4253, 1998.
- [227] E. Pelucchi, S. Rubini, B. Bonanni, A. Franciosi, and M. Peressi. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :1574, 2001.
- [228] K. Hirose, K. Sakano, H. Nohira, and T. Hattori. *Phys. Rev. B*, 64 :155325, 2001.
- [229] J. Si, S. Jin, H. Zhang, P. Zhu, D. Qiu, and H. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, 93 :202101, 2008.
- [230] T. D. Veal, P. D. C. King, S. A. Hatfield, L. R. Bailey, C. F. McConville, B. Martel, J. C. Moreno, E. Frayssinet, F. Semond, and J. Zúñiga-Pérez. *Appl. Phys. Lett.*, 93 :202108, 2008.
- [231] Y. Justo, I. Moreels, K. Lambert, and Z. Hens. *Nanotechnology*, 21 :295606, 2010.
- [232] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi. *Science*, 270 :1335, 1995.
- [233] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, S. O'Brien, and C. B. Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :8741, 2005.

- [234] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, and S. O'Brien. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :3620, 2006.
- [235] P. D. Yang. *Nature*, 425 :243, 2003.
- [236] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, and J. R. . Heath. *Science*, 277 :1978, 1997.
- [237] A. R. Tao, J. X. Huang, and P. D. Yang. *Acc. Chem. Res.*, 41 :1662, 2008.
- [238] T.B. Norsten, B. L. Frankamp, and V. N. Rotello. *Nano Lett.*, 12 :1345, 2002.
- [239] K. Lambert, R. K. Capek, Bodnarchuk M. I., M. V. Kovalenko, D. Van Thourhout, W. Heiss, and Z. Hens. *Langmuir*, 26 :7732, 2010.
- [240] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 :545, 2000.
- [241] L. G. Gains. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*. Interscience Publishers : New York, 1969.
- [242] G. Roberts. *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press : New York, 1990.
- [243] F. Kim, S. Kwan, J. Akana, and P. D. Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 :4360, 2001.
- [244] D. M. Whang, J. Song, Y. Mu, C. Lieber, M. Whang, D, S. Jin, Y. Wu, and M. C. Lieber. *Nano Lett.*, 3 :1255, 2003.
- [245] <http://www.ksvlima.com/langmuir-and-langmuir-blodgett-troughs>.
- [246] S. Acharya, K. Ariga, and J. P.l Hil. *Adv. Mater.*, 21 :1, 2009.
- [247] A. Osherov, M. Shandalov, V. Ezersky, and Y. Golan. *J. Cryst. Growth*, 304 :169, 2007.
- [248] <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>.
- [249] M. Cardona, D. W. Langer, N. J. Shevchik, and J. Tejada. *phys. stat. sol. (b)*, 55 :127, 1973.
- [250] F. R. McFeely, S. Kowalczyk, L. Ley, R. A. Pollak, and D. A. Shirley. *Phys. Rev. B*, 7 :5228, 1973.
- [251] U. Winkler, D. Eich, Z.H. Chen, R. Fink, S.K. Kulkarni, and E. Umbach. *Chem. Phys. Lett.*, 306 :95, 1999.
- [252] P.-J. Wu, K.-D. Tsuei, M.-T. Hsieh, K.-H. Wei, and K. S. Liang. *Phys. Rev. B*, 75 :115402, 2007.
- [253] M. Van Huis Présentation Orale. <http://www.herodot-mc.eu/public-herodot/workshop3.html>. 2009.
- [254] D. Grodzinska, F. Pietra, M. A. van Huis, D. Vanmaekelbergh, and C. de Mello Donegá. *J. Mater. Chem.*, DOI :10.1039/C0JM04458J, 2011.
- [255] B.A. Orlowski, E. Guziewicz, B.J. Kowalski, T. Story, S. Mickevicius, A.Y. Sipatov, M. Chernyshova, I.N. Demchenko, N. Barrett, M. Taniguchi, A. Kimura, H. Sato, C.A. Sebenne, J.P. Lacharme, R. Medicherla, and W. Drube. *J. Alloys Comp.*, 362 :198, 2004.

BIBLIOGRAPHIE

- [256] R. Debnath, M. T. Greiner, I. J. Kramer, A. Fischer, J. Tang, D. Aaron, R. Barkhouse, X. Wang, L. Levina, Z.-H. Lu, and E. H. Sargent. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :023109, 2010.
- [257] L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, and D. A. Shirley. *Phys. Rev. B*, 9 :600, 1974.
- [258] C. J. Vesely and D. W. Langer. *Phys. Rev. B*, 4 :451, 1971.
- [259] A. Wall, Y. Gao, A. Raisanen, A. Franciosi, and J. R. Chelikowsky. *Phys. Rev. B* 4, 43 :4988, 1991.
- [260] U. Schiessl and J. Rohr. *Infrared Technol.*, 40 :325, 1999.
- [261] <http://www.miomd-10.cn/upfiles/file/pub/Lead0VECSEL.pdf>.
- [262] K. Colbow, D. J. Harrison, and B. L. Funt. *J. Electrochem. Soc.*, 128 :547, 1981.
- [263] J. P. Szabo and M. J. Cocivera. *J. Appl. Phys.*, 61 :4820, 1987.
- [264] Q. Shen and T. Toyoda. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43 :2946, 2004.
- [265] B. De Geyter, Y. Justo, I. Moreels, K. Lambert, P. F. Smet, D. Van Thourhout, A.J. Houtepen, D. Grodzinska, C. de Mello Donega, A. Meijerink, D. Vanmaekelbergh, and Z. Hens. *ACS Nano*, 5 :58, 2011.

Annexes

Annexe 1 : Instrumentation de l'ESCA de l'IEMN

Le système utilisé pour les expériences de photoémission à l'IEMN est un ESCA possédant les caractéristiques suivantes :

- une source standard de rayons X avec une Dual anode Al(1487eV)/Mg(1254 eV)
- une source de rayons X monochromatisée Al (1487 eV)
- une source de rayons UV HeI (21.2 eV)
- une résolution ultime du système mesurée comme la largeur à mi-hauteur de la raie Ag 3d_{5/2} est de 0.45 eV.

Annexe 2 : A New Tailored Angle REsolved Spectroscopies beamline (ANTARES)

Cette ligne a été désignée pour la détermination complète de la structure électronique de la matière condensée, à l'aide de la spectroscopie de photoémission résolue angulairement, ainsi que de la diffraction de photoélectrons (PED), qui permet une caractérisation locale de la structure géométrique. La partie principale de ce projet concerne la mise en place d'une étude de la cartographie de la surface de Fermi de matériaux cristallins complexes et leurs structures de bandes, avec une résolution spatiale de l'ordre du sub-micron au nanomètre. La ligne satisfait les conditions nécessaires pour permettre une haute résolution énergétique, ainsi qu'une source de haut flux de photons avec une tache focale de l'ordre du nanomètre, qui serait produite par une Zone Plate (ZP) et un système d'ouverture de type OSA (Order Selection Aperture). Un manipulateur à balayage pour les échantillons serait aussi disponible, avec une résolution de pas dépassant les 30nm, qui contrôlera la température, ainsi que la position angulaire et spatiale des échantillons.

Annexe 3 : Advanced Photoelectric-effect Experiments (APE)

Cette ligne de lumière offre deux stations de travail : une station à basse énergie de photons dédiée à la spectroscopie photoélectronique (APE-LE, LE = Low photon Energy, $h\nu=10-100$ eV), et une station à haute énergie de photons (APE-HE, HE = High photon Energy, $h\nu= 140-1500$). Le schéma d'agencement de la ligne APE ainsi que la description de la ligne : de l'anneau de stockage jusqu'aux stations de travail peuvent être trouvés en ANNEXE 2. C'est la station APE-LE qui a été utilisée durant cette thèse. L'analyseur d'électrons est une Scienta SES-2002 équipé d'un détecteur MCP 2D, ayant une acceptation angulaire de 14° et une résolution angulaire $< 0,4^\circ$. La résolution expérimentale (i.e. radiation + analyseur + température) déterminée à partir de la largeur du bord de Fermi d'un échantillon polycristallin d'Ag est de 6 meV pour 25-47 eV.

Two variable-polarisation undulators are installed in zig-zag configuration on the section number 9 of ELETTRA, generating two independent photon beams at a 2mrad angle in the horizontal plane. One insertion device is aperiodic and emits in the far-VUV energy range (10-100 eV), the second insertion emits in the soft X-ray range (100-2000 eV). Each one of the two photon beams reaches a first spherical mirror that deviates it into a dedicated beam line (Low Energy-LE and High Energy-HE lines). The beamlines do not use entrance slits. The expected photon flux is of the order of 1013 ph/s on the sample within 0.01band width. The monochromators will exceed $E/\Delta E = 104$ energy resolution.

Beamline Description

Crossing Beams Mirror Chamber (CBM)

It houses two silicon single crystal spherical mirrors (LEM1, HEM1) which are maintained free from thermal load slope errors by cryogenic cooling by circulating pressurised and refrigerated He gas.

Two PGM-SM monochromators

Each Plane Grating Monochromator is equipped with 4 water-cooled variable line-spacing/variable groove depth (VLS/VGD) holographic gratings. The conjugated spherical mirrors for each grating are housed in a downstream chamber.

Exit Slits

Water cooled horizontal slits follow each monochromator, and a water cooled vertical slit is also installed on the HE line.

LE Refocusing

The LE beam is refocused onto a 150 micrometer spot on the sample surface in the LE end station by a toroidal mirror in sagittal configuration (24°).

HE Refocusing mirrors chamber

One sagittal toroidal mirror will create a 25 micrometer spot onto the sample in the HE end station. Alternatively the beam will be intercepted by a movable plane mirror directing the beam onto a scanning Fresnel Zone plate condenser producing a 100 nm spot size on the sample in the HE end station.

Areas of research

- high Resolution Photoelectron Spectroscopy ;
- Fermi Surface Mapping Tomography ;
- valence Band photoemission from Highly correlated materials ;
- phase transition in ferromagnetic and superconducting systems ;
- surface Magnetism and Magnetic Dichroism ;
- dynamics of magnetisation reversal in micro- and nano-structures ;
- spin polarisation analysis of surfaces and interfaces ;

Facilities at Experimental Stations

ELETTRA Synchrotron Light Laboratory

LE

UHV spectrometer for high energy/momentum/spin resolution photoemission experiments. Scienta SES2002 analyser (1.8 meV resolution on Ar 5p); 4 degree of freedom cryostat (< 20K) or alternatively 5 degree of freedom fully motorised manipulator coolable to 60 K. Ion sputtering, e-beam deposition, LEED. A second analyser equipped with vectorial Spin Detection will be available for extended periods.

HE

UHV spectrometer/scanning microscope on a concrete antivibration support. Spin Polarisation (SP) analysis by Mott scattering. Scanning SP magnetometry of surfaces. Time Resolved SP measurements. Precision (0.5 microns) coolable sample manipulator. XAS and MCD. Core level photoelectron spectroscopy and dichroism (analyser not yet available).

Sample Growth and Preparation Module

Fast entry locks, ion sputtering, cooling/annealing of samples, e-beam evaporators, LEED/Auger facility, atomic-resolution STM (only RT), vectorial magneto-optic Kerr effect.

Sample Transfer System

Samples can be introduced via two fast entry locks and reach in UHV any of the APE end stations, SGPM, and STM chambers. Furthermore two additional docking ports are available on a radial distributor to connect user's chambers for special growth/sample treatments. Samples will be exchanged in UHV between the sample transfer system and those dedicated user's chambers.

Du nanocristal de PbSe à l'hétéro-nanostructure PbSe/CdSe : Synthèse chimique et caractérisation des propriétés physiques

Ces dernières années, les nanocristaux (NCs) semi-conducteurs ont reçu un intérêt grandissant pour deux raisons principalement. D'une part, ces objets possèdent des tailles qui se situent entre celles des molécules et des matériaux cristallins. Leur étude d'un point de vue fondamental est par conséquent utile pour mieux comprendre les propriétés de la matière condensée en fonction de la dimension des objets étudiés. En particulier, les NCs de chalcogénures de plomb possèdent une constante diélectrique élevée ($\epsilon_{\infty} = 23$ pour PbSe) et des porteurs de charges ayant des faibles masses effectives, conduisant à la formation d'excitons ayant un large rayon de Bohr effectif. De ce fait, ce sont des objets de choix pour étudier le régime de fort confinement quantique. D'autre part, la miniaturisation des composants électroniques nécessite l'utilisation d'objets semi-conducteurs aux dimensions de plus en plus petites, avec des coûts de fabrication les plus bas possibles. Les NCs semi-conducteurs, dont les synthèses chimiques sont généralement simples, répondent à cet enjeu et un certain nombre d'applications tirent avantage de leurs propriétés optiques. Dans la première partie de cette thèse, la méthode de synthèse des NCs de PbSe est décrite. Grâce à l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation (microscopies électroniques, diffraction des rayons X (XRD), diffraction électronique (SAED)), l'optimisation de cette méthode a conduit à l'obtention de NCs monodisperses en taille et possédant une structure cristalline parfaite. Dans un second temps, des études plus fines par spectroscopie Raman ont confirmé la qualité structurale des NCs synthétisés. Elles ont aussi permis d'étudier les effets de confinement sur le spectre des phonons optiques longitudinaux. Enfin, les NCs de PbSe se détériorant rapidement à l'air, des nanostructures coeur/coquille ont été élaborées pour réaliser de l'ingénierie de bande dans des NCs à hétéro-structures. En utilisant le rayonnement synchrotron et après avoir développé des techniques de dépôt de films ultra minces de NCs de PbSe et coeur-coquille PbSe/CdSe, la discontinuité de la bande de valence de ces structures a été étudiée par spectroscopie de photoélectrons.

Mots-clés : Nanocristaux (NCs) ; Confinement quantique ; Coeur/coquille ; PbSe ; PbSe/CdSe ; Synthèse colloïdale ; Langmuir-Blodgett ; Langmuir-Schaeffer ; Films minces ; Phonons LO ; Spectroscopie de photoémission ; Synchrotron ; Discontinuité de bande ; Hétéro-nanostructure ; Excitons ; Raman.

From PbSe nanocrystal to PbSe/CdSe hetero-nanostructure : Chemical syntheses and characterization of physical properties

Over the past few years semiconductor nanocrystals (NCs) have attracted an increasing amount of interest for two main reasons. First of all, the sizes of these objects lie between that of molecules and that of crystalline materials. Consequently fundamental studies are most useful for helping to understand the properties of the condensed material as a function of the dimensions of the objects. In particular, the lead chalcogenide NCs possess high dielectric constants and charge carriers with small effective masses. All this leads to the formation of excitons with large effective Bohr radii. For this reason, these are choice systems for studying the regime of strong quantum confinement. Secondly, the miniaturization of electronic components requires the use of semiconductor objects of increasingly smaller dimensions, with the lowest possible fabrications costs. The semiconductor nanocrystals with generally simple chemical syntheses respond to this challenge and a certain number of applications are based on their optical properties. In a first part of this thesis, a description is made of the techniques used for the synthesis of PbSe NCs. With the use of diverse techniques for characterization (electron microscopies, X-ray diffraction (XRD), electron diffraction (SAED)), optimization of the synthesis method led to the yield of NCs of monodispersed sizes and perfect crystal structures. In the second part, Raman spectroscopic studies confirmed the structural quality of the NCs and also made it possible to study the effects of confinement on the spectra of the longitudinal optic phonons. Finally, as the PbSe NCs deteriorate rapidly in air, core shell structures were prepared in order to engineer the band in the heterostructural NCs. By using synchrotron radiation and after developing techniques for the deposit of ultra thin core shell PbSe/CdSe NC films, photoelectron spectroscopic studies were undertaken of the discontinuity of the valence band of these structures.

Keywords : Nanocrystals (NCs) ; Quantum confinement ; Core/shell ; PbSe ; PbSe/CdSe ; Colloidal synthesis ; Langmuir-Blodgett ; Langmuir-Schaeffer ; Thin films ; LO phonons ; XPS ; UPS ; Synchrotron ; Band Discontinuity ; Hetero-nanostructure ; Excitons ; Raman.