

*ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE,
CHIMIE-PHYSIQUE*

Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg

THÈSE présentée par :

François FEDERSPIEL

soutenue le : 9 octobre 2015

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique/ Nanophysique

**Étude optique du transfert d'énergie
entre une nanostructure semiconductrice
unique et un feuillet de graphène.**

THÈSE dirigée par :

M. BERCIAUD Stéphane Maître de conférences, Université de Strasbourg

M. GILLIOT Pierre Directeur de recherches, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. LAURET Jean-Sébastien Professeur des universités, École Normale Supérieure de Cachan

M. HERMIER Jean-Pierre Professeur des universités, Université de Versailles

EXAMINATEURS :

M. BASKO Denis Chargé de recherche, L.P.M.M.C. (Grenoble)

M. HAACKE Stefan Directeur de l'I.P.C.M.S. (Strasbourg)

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu Pierre et Stéphane, mes directeurs de thèse, pour cette expérience unique que j'ai vécue pendant 3 ans à l'IPCMS. Bien qu'ayant majoritairement travaillé avec Stéphane, vous avez tous deux su être à mon écoute pour tous types de situations ; d'ailleurs je ne me souviens de tous nos échanges que du positif. Stéphane, tu m'as aidé à tirer le meilleur de moi-même et notre complémentarité, pour le meilleur et pour le pire, a finalement mené à un excellent résultat. Pierre, tu as été également complémentaire et c'est aussi pour cela que mon travail est devenu ce qu'il est.

Un grand merci également à tous les membres du jury : les rapporteurs Jean-Sébastien Lauret et Jean-Pierre Hermier, Denis Basko et le président Stefan Haacke, sans oublier Benoît Dubertret qui était aussi convié. Il est à noter que tout cela n'aurait pas été possible sans l'aide de Jean-Sébastien, car il a été mon directeur de stage en master 2 et c'est lui qui m'a vanté les mérites de l'IPCMS et surtout ceux de Pierre et Stéphane.

Je remercie également Déborah pour avoir partagé les joies de la vie au bureau ainsi que Thomas et Lee, sans oublier tous les autres doctorants et les membres du département d'optique. De même, je ne pourrais jamais remercier suffisamment les doctorants du départements DMONS et tout particulièrement Dominik, Guillaume et Florian. Pour n'oublier personne, je voudrais dire un énorme merci à toute la « place du café » pour avoir partagé la vie professionnelle au quotidien, et notamment la pause de midi (à l'heure s'il vous plaît !) suivie de parties endiablées de tarot. Vous allez me manquer...

Je voudrais aussi dire merci à l'ensemble des gens, permanents ou non, que j'ai pu côtoyer à l'IPCMS. Je souhaiterais évoquer Michelangelo dit « Michi » pour ses précieuses connaissances en LabView, David, pour son savoir-faire en dépôt par épitaxie et Ather, supervisé par Bernard, pour le transfert du graphène. Merci également à l'atelier de mécanique ainsi qu'au personnel administratif, notamment Estelle et Véronique, les secrétaires des départements sur lesquels j'étais à cheval.

Il y a d'autres gens sans qui mon travail n'aurait pas été possible et qu'il m'est indispensable de remercier : ce sont ceux d'autres laboratoires qui ont collaboré au projet. Je veux d'abord parler de Benoît Dubertret à l'ESPCI ainsi que son équipe : Michel Nasilowski et Silvia Pedetti, qui ont synthétisé les nanostructures que j'ai utilisées. Ensuite, Serin Park et Jeong-O Lee du KRICT pour la croissance chimique du graphène – d'excellente facture par ailleurs.

Enfin, je voudrais adresser toute ma reconnaissance aux membres de ma famille qui m'ont soutenu pendant toutes ces années ; je ne sais pas comment j'aurais pu mener mon projet de vie à bien sans vous tous. Et puis, un énorme merci à toi, Aurélie, pour tout ce que tu es, tout ce que tu m'apportes et tout ce que nous partageons ; et spécialement le soutien dont tu as fait preuve pendant ma thèse.

Organisation du manuscrit

Mes travaux de thèse ont porté sur l'interaction en champ proche entre différentes nanostructures d'une part et le graphène d'autre part. Au cours du chapitre 1, nous introduirons les différents éléments que j'ai manipulés, à commencer par les nanostructures semiconductrices colloïdales, sous plusieurs formes. En effet, il en existe plusieurs types, notamment les boîtes quantiques, véritables atomes artificiels aux propriétés optiques remarquables ; j'ai également manipulé des nanoplaquettes (à deux dimensions), qui se comportent comme des puits quantiques. Ce chapitre sera également l'occasion d'une introduction au graphène, que l'on peut considérer comme une excellente électrode transparente ; dans le cadre de ma thèse on le restreindra pour l'essentiel à son caractère bidimensionnel ainsi qu'à son absorption optique bien déterminée et indépendante de la fréquence (dans le domaine visible). Nous verrons aussi tout l'intérêt que comporte l'étude du transfert d'énergie car la combinaison des deux éléments évoqués plus tôt possède un avantage certain dans le domaine de l'optoélectronique ; par contre, en plus des applications possibles, les interactions présentes dans les dispositifs nanométriques peuvent aussi présenter des inconvénients et il est important de les comprendre au mieux.

Justement, le chapitre 2 nous permettra d'établir toute la théorie du transfert d'énergie dont nous aurons besoin par la suite. Après une introduction au phénomène se produisant entre deux objets ponctuels, nous appliquerons la base expliquée au départ à l'interaction avec le graphène, et ce pour tous les types d'émetteurs. En effet, le fait que le graphène soit l'accepteur (absorbeur de lumière) dans le système engendre certaines hypothèses à faire dans le calcul de l'interaction ; de même, le type de donneur (émetteur de lumière) et les caractéristiques des excitons associés influent grandement sur le transfert d'énergie. En particulier, la dépendance par rapport à la distance séparant les protagonistes varie assez nettement suivant que les excitons soient délocalisés ou non.

Le chapitre 3 présentera tous les aspects expérimentaux et tout d'abord le montage optique (microscope confocal que j'ai conçu) ainsi que les méthodes utilisées pour analyser les résultats, en particulier les scripts que j'ai également écrits. Nous verrons aussi les détails concernant l'obtention et la caractérisation du graphène ; en plus du nombre de couches, nous sommes en mesure de déterminer les contraintes et le dopage des feuillets, la conclusion étant la bonne qualité de nos échantillons (de surcroît lors de l'ajout d'un espaceur diélectrique qui fera aussi l'objet d'une section). Mais la majorité des mesures que j'ai effectuées sont celles de la photoluminescence de nanostructures semiconductrices, et ce chapitre sera également l'occasion de détailler la spectroscopie, les déclinés et les traces temporelles de tous les types d'objets que j'ai

étudiés, sans oublier les fonctions d'autocorrélation qui prouvent la mesure d'objets uniques.

Les résultats majeurs obtenus au cours de ma thèse seront exposés au chapitre 4. Cela comprend le transfert d'énergie depuis divers types de nanocristaux vers le graphène : cœur seul, à coque géante, mais aussi à coque intermédiaire également utilisés pour la dépendance en distance et aussi une étude de l'interaction en fonction de l'épaisseur de coque. De plus, j'ai également étudié le transfert d'énergie entre des boîtes quantiques et plusieurs couches de graphène. Puis viendra l'étude du transfert d'énergie en fonction de la distance entre les nanoobjets (uniques) et le graphène, aussi bien pour les boîtes quantiques que pour les nanoplaquettes. Nous verrons alors que cette dépendance est effectivement sensiblement modifiée lorsqu'on change le type d'émetteur (et donc le type d'exciton en question) ; d'un autre côté, cela est en accord assez quantitatif avec la théorie développée.

Enfin, le chapitre 5 sera l'occasion de tirer la conclusion sur tous mes travaux, mais aussi de donner des perspectives pour des futures recherches. L'un des volets de ces perspectives est l'utilisation d'un cryostat pour des mesures de photoluminescence des nanoplaquettes à basse température, ce qui pourrait avoir un impact encore plus important sur le transfert d'énergie. L'autre volet majeur est l'exploitation d'un dispositif à grille par le haut, permettant de contrôler le niveau de Fermi du graphène et ainsi avoir la main sur le transfert d'énergie. Par contre, la photoluminescence des objets en contact avec le graphène ou le gel ionique pourrait aussi être affectée, et cet aspect reste également à étudier.

Table des matières

1	Contexte scientifique	7
1.1	Les nanoobjets semi-conducteurs, émetteurs accordables	7
1.2	Le graphène, semi-métal atomiquement fin	13
1.3	Engouement pour les systèmes hybrides	18
2	Le FRET : aspects théoriques	21
2.1	Aspect historique	21
2.1.1	Introduction	21
2.1.2	Calcul de base de l'interaction	22
2.1.3	Facteur d'orientation	23
2.2	Interaction de boîtes quantiques avec le graphène	24
2.2.1	Démonstration simple de la dépendance en distance	24
2.2.2	Calcul rigoureux de l'interaction	26
2.2.3	Application numérique	27
2.2.4	Transfert d'énergie vers plusieurs couches	28
2.3	Cas des nanoplaquettes	30
2.3.1	Expression théorique	30
2.3.2	Application numérique	31
3	Dispositifs expérimentaux et échantillons	35
3.1	Dispositif expérimental	35
3.1.1	Matériel utilisé	36
3.1.2	Méthodes employées	39
3.2	Aspects expérimentaux liés au graphène	43
3.2.1	Méthodes d'obtention	43
3.2.2	Caractérisation par spectroscopie Raman	45
3.3	Réalisation d'un espaceur diélectrique	51
3.4	Utilisation et caractérisation des nanoobjets semi-conducteurs	55
3.4.1	Nanocristaux sphériques	56
3.4.2	Nanoplaquettes bidimensionnelles	59
3.4.3	Incorporation à l'échantillon de graphène	61

4	Transfert d'énergie entre des nanostructures semi-conductrices et du graphène	65
4.1	Cas limites	65
4.1.1	Nanocristaux de type cœur seul	65
4.1.2	Nanocristaux à coque géante	67
4.1.3	Coques d'épaisseur intermédiaire	70
4.2	Nanocristaux à coque variable	73
4.3	Interaction avec plusieurs couches de graphène	77
4.4	Dépendance en distance	81
4.4.1	Nanocristaux sphériques	81
4.4.2	Nanoplaquettes	86
5	Conclusion et perspectives	93
5.1	Conclusion générale	93
5.2	Perspectives	95
5.2.1	Étude de puits quantiques à basse température	95
5.2.2	Effet de la tension de grille sur l'interaction	97
5.2.3	Modification des propriétés d'émission des boîtes quantiques	100
	Bibliographie	105
A	Synthèse des nanoobjets semiconducteurs	119
A.1	Nanocristaux de CdSe/ CdS	119
A.2	Préparation des plaquettes de CdSe/CdS/ZnS	120

Chapitre 1

Contexte scientifique

Ce premier chapitre décrit sommairement les deux principaux protagonistes du système que nous allons étudier tout au long de cet écrit. Après quelques mots sur les nanostructures semiconductrices, nous donnerons une introduction générale sur le graphène. Nous verrons pour finir les motivations pour combiner ces deux types d'éléments, dont les propriétés (électriques d'une part et optiques d'autre part) sont complémentaires l'une de l'autre.

1.1 Les nanoobjets semi-conducteurs, émetteurs accordables

Les nanostructures ont été étudiées depuis les années 1970 [1] et il s'agissait alors de puits quantiques (une seule direction de confinement), fabriqués par des méthodes physiques d'épitaxie. Celles-ci se sont progressivement développées [2] et ont permis l'élaboration de formes différentes comme les fils quantiques, puis les particules confinées suivant toutes les directions, alors appelées « microcristaux » [3]. Par la suite, les nanocristaux ont été synthétisés par voie chimique en solution [4] et cette méthode s'est également améliorée [5–8] afin d'avoir une meilleure qualité cristalline, une dispersion (au sens statistique) plus faible mais aussi une meilleure maîtrise de la forme et de la taille des objets [9]. Depuis lors, il est possible de fabriquer des nanoobjets semiconducteurs de tous types, sous la forme de nanocristaux zéro-dimensionnels (ou boîtes quantiques [10]), nanobâtonnets unidimensionnels ou nanoplaquettes bidimensionnelles (équivalent à des puits quantiques), formant des systèmes très efficaces pour absorber la lumière ; en effet, leur efficacité d'absorption est similaire à celle du matériau massif [11].

De plus, leurs propriétés ajustables via la taille (y compris à température ambiante, comme on peut le constater sur la figure 1.1) en font d'excellents candidats pour les nouvelles générations de diodes [12], dispositifs photovoltaïques [13–15] et de photodétection [16]. Étant donné que (dans le cas des nanocristaux zéro-dimensionnels et dans un régime de faible excitation) les photons émis sont uniques [17–19], cela en fait également des éléments prometteurs pour des applications telles que la cryptographie quantique [20, 21]. On pourrait également les retrouver dans des domaines d'application différents comme des lasers à faible seuil ou encore en biologie [22–24]. En effet, l'introduction de nanocristaux dans des médicaments ou des molécules spécifiques [25] permettrait de suivre optiquement ces molécules et ainsi ouvrir la porte à de

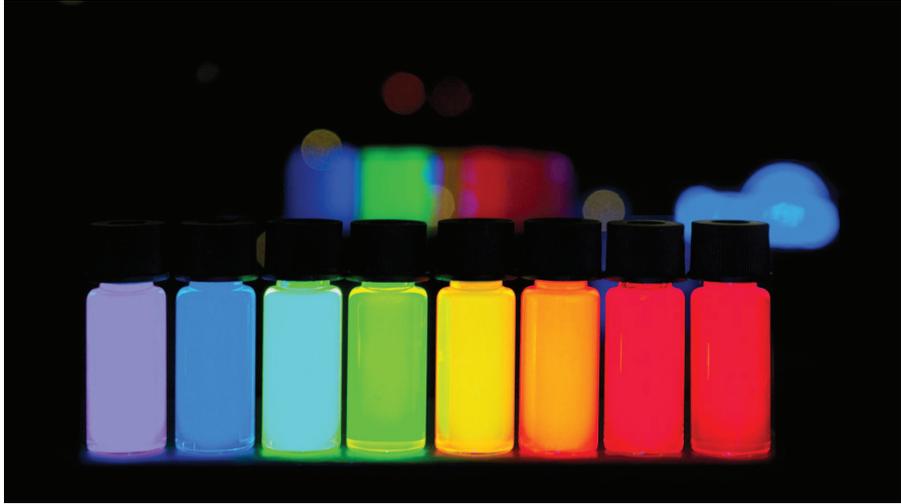


FIGURE 1.1 – Les nanocristaux semi-conducteurs (ici CdSe) ont leurs propriétés d’émission ajustables via leur forme et/ou leur taille. Sur cette image, on peut constater que la longueur d’onde centrale d’émission peut balayer tout le spectre visible lorsqu’on fait varier le diamètre. Image tirée de <http://www.plasmachem.com/>.

nouvelles méthodes de traitement. Toutes ces possibilités [9] nécessitent l’étude détaillée de leurs propriétés, par exemple l’efficacité de luminescence [11,26], les processus de désexcitation [27–29] ou encore les lois de décroissance associées [30,31].

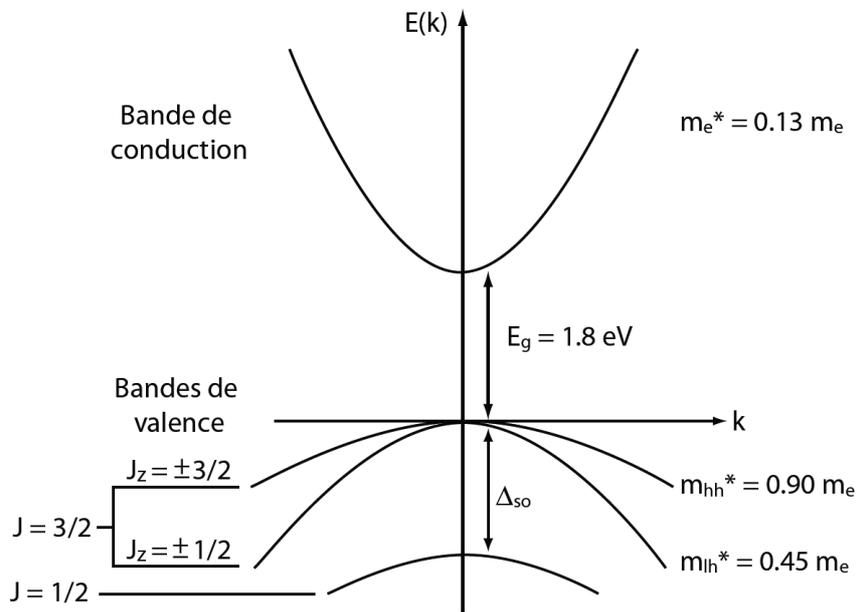


FIGURE 1.2 – Structure de bande du CdSe massif, avec les différentes masses effectives sur la droite. L’exciton que l’on considère est celui composé de l’électron et du trou lourd, correspondant ainsi à une masse effective totale de $1.03m_e$. Graphe adapté de la référence [17].

On peut aussi considérer les nanostructures semiconductrices comme des atomes artificiels, car bien que de taille nanométrique, ils comptent un nombre d'atomes seulement de l'ordre du millier et leur structure de bande peut se calculer sur la base de celle du matériau massif (qui sera le CdSe dans notre cas, voir figure 1.2) ; le confinement engendre alors l'apparition de niveaux quantifiés. Cependant, le rendement quantique d'un tel objet, défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et de photons absorbés (mais mesuré sur des ensembles d'objets en solution), n'est pas vraiment élevé. Ainsi, l'addition d'une coque possédant un gap plus important [32] (ici CdS, voir figure 1.3) engendre une absorption encore supérieure et des rendements quantiques énormément plus élevés (plus de 95 % [27]). En effet, la coque permet d'allonger la durée de vie des excitons, ce qui dans le même temps augmente l'efficacité de photoluminescence.

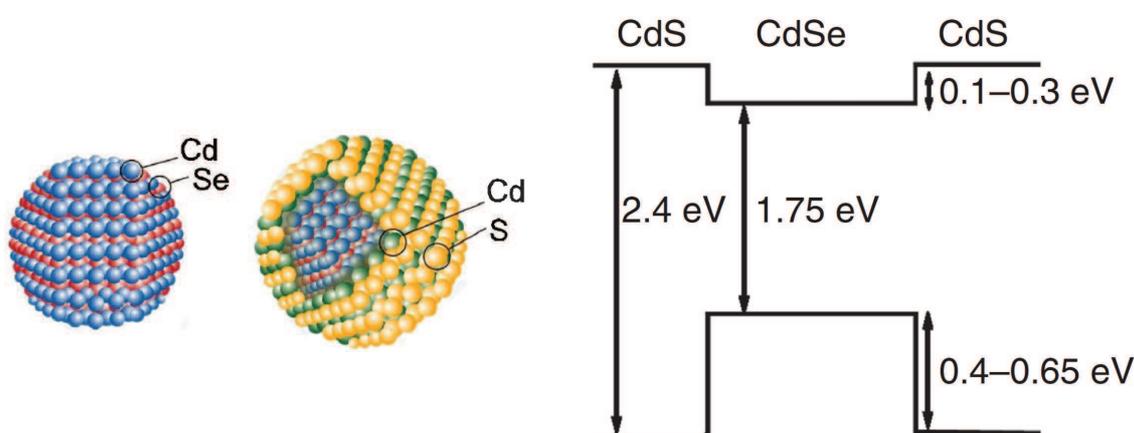


FIGURE 1.3 – À gauche : schéma des nanocristaux utilisés (cœur seul et cœur/coquille), sachant que le désaccord de paramètre de maille entre les deux matériaux n'est que de 3.9 %. À droite : diagramme énergétique montrant les différentes énergies de gap le long d'une direction de l'espace. Les valeurs sont issues de la référence [33].

Par contre, au contraire des molécules fluorescentes, la photoluminescence des nanoobjets semiconducteurs est stable sur des échelles de temps bien supérieures ; la différence d'apparition de blanchiment est de plusieurs ordres de grandeur ! De plus, la durée de vie des états excités est typiquement de quelques nanosecondes à quelques dizaines de nanosecondes (selon le type, la forme et la taille), ce qui est plus long d'au moins un ordre de grandeur par rapport aux atomes ou aux molécules à température ambiante. Ainsi, la dénomination d'atome artificiel est particulièrement adaptée, car les propriétés optiques combinées à l'aisance de manipulation font des nanoobjets semiconducteurs de bien meilleurs candidats pour tous les types d'études.

Il est cependant préférable de les mettre en solution et, pour ce faire, l'utilisation de ligands organiques s'avère nécessaire (puisque la surface des nanoparticules n'a pas d'affinité particulière avec un solvant) ; dans le cas contraire ils ont tendance à s'agréger et cela réduit grandement les possibilités de manipulation. L'ajout de ligands et donc le fait qu'ils puissent être solvantés, améliore et facilite les conditions expérimentales d'utilisation dans tous types de dispositifs [13, 16]. L'ingénierie d'optimisation de la synthèse est particulièrement importante car l'agrégation

et/ou la dispersion (au sens statistique) peuvent avoir des conséquences néfastes à l'échelle de la particule unique, notamment lorsqu'on souhaite étudier le transfert d'énergie [34].

Phénomène de clignotement

Comme tous les émetteurs de ce type, un nanocrystal est extrêmement sensible à son environnement et il peut arriver que l'intensité émise fluctue sur des échelles de temps très variables [35]. Cela est un comportement où l'on observe un clignotement qui est vraiment caractéristique de ce type d'objet, comme on peut le voir sur l'exemple de la figure 1.4, avec une émission de lumière qui n'est pas continue mais intermittente. Il s'agit d'un sujet qui est encore totalement ouvert à l'heure actuelle et une explication universelle serait difficile à trouver [35]; malgré tout, cela influe grandement sur la photoluminescence (y compris le déclin) et l'hypothèse mettant en jeu la charge dynamique du nanoobjet est communément admise. Lorsqu'un nanocrystal est chargé (négativement la plupart du temps) et qu'un exciton se forme, il peut se recombiner de façon radiative, ou beaucoup plus vraisemblablement donner naissance à un effet de type Auger [35]; dans ce cas, la paire électron-trou ne se recombine pas de façon radiative mais transmet son énergie au porteur responsable de la charge. Ainsi, le porteur initialement présent augmente son niveau d'énergie et la recombinaison est alors non radiative et plus rapide. Ce type d'état dans lequel se trouve un nanocrystal qui n'émet pas de lumière est appelé état noir, par opposition à l'état brillant habituel.

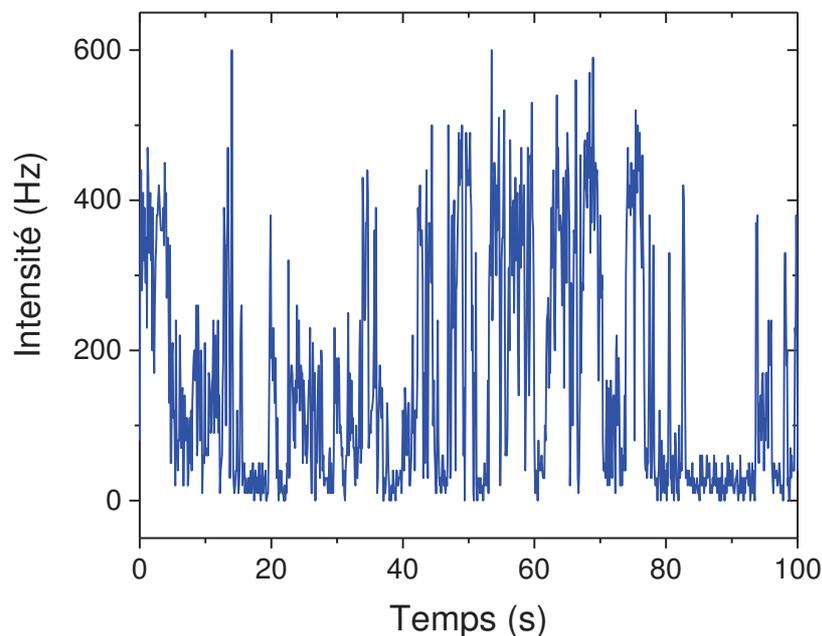


FIGURE 1.4 – Trace temporelle (intensité émise en fonction du temps) typique d'un nanoobjet unique, faisant apparaître différents niveaux d'intensité correspondant à des états brillants ou noirs.

Tous ces effets, schématisés sur la figure 1.5 en supplément de la recombinaison radiative, induisent une contribution courte dans le déclin de photoluminescence et jouent un rôle majeur dans le comportement de clignotement. La présence d'un coque permet aux porteurs de rester plus confinés au sein d'un même nanocristal, ce qui allonge la durée de vie des excitons ; les références [36–38] visent à étudier l'influence de la taille du coeur et surtout de la coque sur les propriétés de photoluminescence des nanocristaux. Cela entraîne une exaltation de la photoluminescence : le rendement quantique est plus élevé car la proportion de temps passé dans l'état brillant (qui, considéré seul, possède un rendement quantique unitaire) est plus importante. La probabilité de changement d'état en fonction du temps passé dans un certain état est une caractéristique remarquable des nanocristaux, car il s'agit d'une loi de puissance décroissante [39] et ce autant pour l'état brillant que pour les états noirs. Il existe également des états intermédiaires que l'on nomme états gris [27], dont l'intensité et la contribution au temps de vie est également intermédiaire ; en fait, toutes ces grandeurs (et donc l'appellation) dépendent de l'efficacité du processus de type Auger associé.

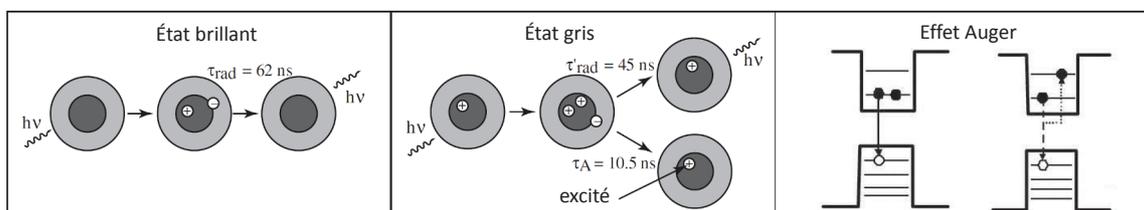


FIGURE 1.5 – Schéma des différents processus en jeu pour le déclin des nanocristaux de CdSe/CdS. À gauche, désexcitation radiative correspondant à un temps long pour l'état brillant ; au centre, différents types de désexcitation pour un nanocristal chargé, correspondant à des temps plus courts pour des états gris. À droite est schématisé un processus de type Auger, où le porteur de charge d'un nanocristal chargé voit son énergie augmentée par la recombinaison (non radiative) d'un exciton. Adapté des références [27] et [40].

Introduction aux nanoplaquettes

Un autre type de nanostructure de semiconducteurs est très répandu : les puits quantiques à deux dimensions. Alors que le terme précis est introduit pour la première fois en 1970 [1], il n'existe à l'époque que deux techniques principales pour fabriquer ceux-ci : l'épitaxie par jet moléculaire et le dépôt chimique en phase vapeur. Mais, avec l'amélioration et la maîtrise constantes des méthodes chimiques de croissance colloïdale (nucléation puis croissance), conçues à l'origine pour les nanocristaux sphériques, on peut désormais choisir de fabriquer des nanoobjets semiconducteurs de toutes tailles et de tous types et/ou facteurs de forme [42], aussi bien pour le coeur que pour la(les) coque(s). En particulier, les plaquettes de type coeur/couronne ou coeur/coquille ont permis d'obtenir de vrais puits quantiques à deux dimensions de matériaux semiconducteurs, la taille supérieure permettant des absorptions et rendements quantiques encore meilleurs que pour les nanocristaux sphériques.

La synthèse de nanoplaquettes s'est récemment encore développée [41,43,44], menant ainsi à des méthodes de fabrication très abouties [45], y compris pour les plaquettes de type coeur/coquille

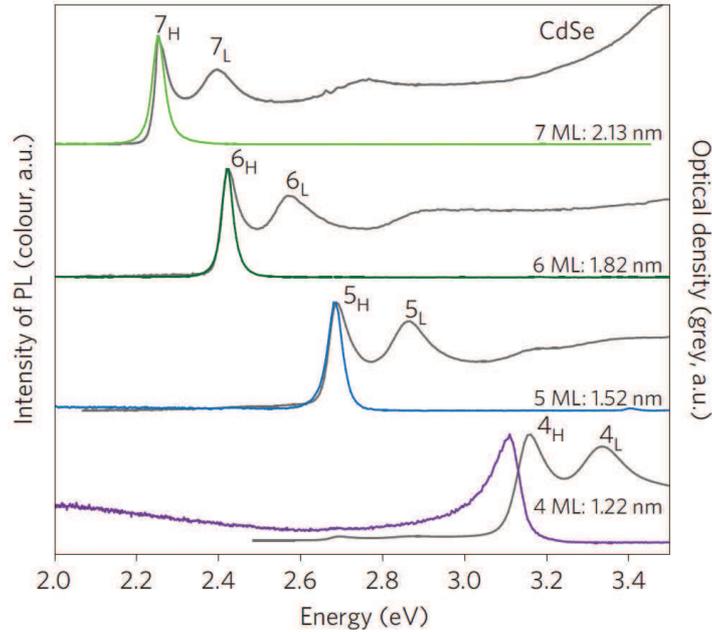


FIGURE 1.6 – Spectres d’absorption (en gris) et d’émission (en couleur) d’ensembles de plaquettes de CdSe de type coeur seul en fonction de leur épaisseur, exprimé en nombre de couches. On peut constater que, d’une part, cette dernière grandeur est très peu dispersée et, d’autre part, le pic de photoluminescence couvre une large gamme d’énergie. Adapté de la référence [41].

(ou coeur/couronne) [46]. Les propriétés de ces objets sont très bien définies [47, 48] et cela découle du fait que l’épaisseur du coeur est maîtrisée à la couche atomique près ; ainsi il s’agit ni plus ni moins de puits quantiques, à deux dimensions et l’on peut donc considérer les excitons comme délocalisés dans le plan bien qu’ils soient confinés selon une direction de l’espace.

La liberté de mouvement des porteurs dans le plan de la plaquette, conséquence du caractère bidimensionnel, engendre une densité d’états en forme d’escalier, passant par des plateaux dont les bornes sont là où seraient les états discrets de boîtes quantiques. Ainsi, au contraire de ces derniers, le spectre d’absorption est beaucoup plus lisse mais présente tout de même des pics aux énergies correspondant aux différents excitons (figure 1.6). La photophysique de ces objets n’est pas encore comprise dans son ensemble ; par exemple, la statistique des photons émis ne donne pas lieu à du dégroupement ; cependant ce n’est pas l’objet de ce manuscrit, j’utiliserai les plaquettes comme outil pour l’étude de l’interaction avec le graphène de divers types d’objets nanométriques. Les points essentiels que nous devons retenir des plaquettes sont la ressemblance de prime abord aux boîtes quantiques, surtout du point de vue de la luminescence en termes de temps de vie, de gamme spectrale ou encore d’intensité, mais aussi qu’il s’agit d’objets synthétisés de façon cristalline, en solution, se comportant véritablement comme des puits quantiques proches du cas idéal.

1.2 Le graphène, semi-métal atomiquement fin

Le graphène consiste en une monocouche atomique d'atomes de carbone, organisés selon un réseau hexagonal (on peut voir les réseaux réels et réciproques ainsi que la relation de dispersion en figure 1.7), que l'on peut également voir comme une brique élémentaire de graphite. À l'origine, il s'agit d'un matériau uniquement envisagé d'un point de vue théorique et, pendant des années, personne n'a pensé qu'il puisse être thermodynamiquement stable, même sur un substrat [49]; en fait, il peut effectivement exister car il n'est pas strictement bidimensionnel mais possède un certain relief, négligeable à l'échelle du micron. Sa structure reste toutefois le point de départ fondamental de la description de tous les matériaux à base de carbone étudiés à partir des années 1980 : fullerènes [50] (C_{60} , zéro-dimensionnels), nanotubes [51] (quasi-unidimensionnels, tous deux vus comme l'enroulement d'un feuillet).

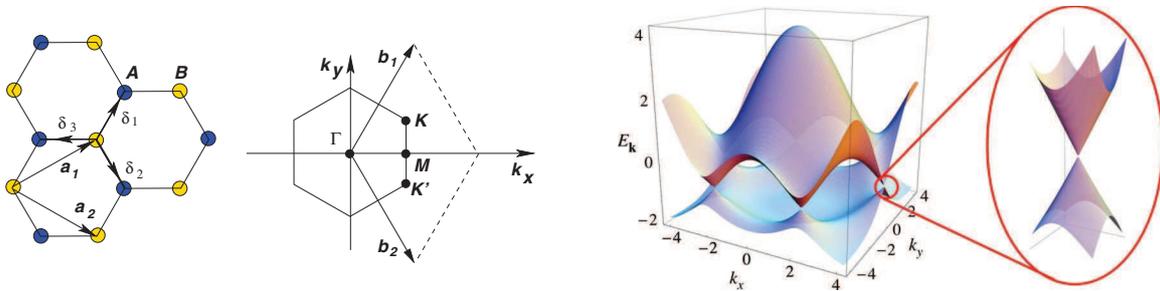


FIGURE 1.7 – Schéma du réseau cristallin du graphène (a) et représentation de la première zone de Brillouin (b). On peut y voir les deux jeux d'atomes équivalents A et B (en jaune et en bleu), ainsi que les deux vecteurs de la maille élémentaire (a_1 et a_2). Les points importants de la première zone de Brillouin sont aussi mis en évidence : Γ au centre, K et K' les deux angles non équivalents et M l'intersection avec l'axe k_x . (c) Représentation tridimensionnelle de la relation de dispersion électronique du graphène $E = \pm kv_F$. À droite, zoom sur la partie proche du point K (ou K'), permettant de mieux voir l'aspect cône. Adapté de la référence [52].

Il s'agit d'un matériau qui possède d'étonnantes propriétés mécaniques; à titre d'exemple, la référence [53] indique une tension de rupture de 42 N/m, ce qui veut dire que l'on pourrait poser un objet de la masse d'un chat dans un hamac fait de graphène. Cela est dû au fait que les liaisons entre atomes dans le plan qui sont des liaisons covalentes (très fortes); par contre, la stabilité du graphite massif est assurée entre les plans par une interaction de type Van der Waals, bien plus faibles. C'est pour cette raison qu'il est facile de séparer les couches entre elles; par conséquent l'exfoliation mécanique [54] (que nous verrons au chapitre 3) est une méthode relativement simple d'obtention du graphène, ainsi que tous les matériaux lamellaires. C'est en 2004 que le groupe de Geim et Novoselov (prix Nobel de physique en 2010) parvient à isoler le graphène sur un diélectrique (SiO_2) [54] et ainsi l'intégrer dans un transistor à effet de champ. Cela leur a permis de mettre en évidence le caractère singulier des électrons dans le graphène, qui sont en fait sans masse, ce qui se traduit par l'effet Hall quantique ainsi

qu'une mobilité¹ exceptionnellement élevée par rapport à un semiconducteur classique (environ $10000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un échantillon supporté contre un ordre de grandeur de $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le silicium). Le dispositif, permettant l'application d'une tension de grille, leur a également permis de contrôler le niveau de Fermi E_F et ainsi changer les propriétés électroniques du graphène, ce qui d'une manière générale a une influence sur l'absorption optique aussi bien que sur la conductivité électrique. La référence [55], par exemple, propose un étalonnage du dispositif électrique jusqu'à plusieurs centaines de meV, aussi bien dans le positif que dans le négatif, avec l'utilisation d'un gel ionique (grille dite « par le haut ») ; la dépendance de l'énergie de Fermi avec la concentration surfacique de charges n étant [56] :

$$E_F = \text{sgn}(n) \hbar v_F \sqrt{\pi |n|} \quad (1.1)$$

où sgn est la fonction signe, \hbar la constante de Planck réduite et $v_F \simeq 1.1 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ la vitesse de Fermi dans le graphène (sur SiO_2).

Depuis lors, il est devenu un sujet de recherche particulièrement en vogue [52, 57–67], en particulier dans le domaine de l'optoélectronique. En effet, la valeur de son absorption optique est indépendante de l'énergie du photon [68] et égale à $\pi\alpha = 2.3 \%$, comme on peut le constater sur la figure 1.9 ; le calcul sera détaillé au paragraphe suivant. On peut voir sur la figure 1.8 une coupe de la structure de bandes du graphène [69] ainsi qu'une illustration des transitions possibles. En ce qui concerne la monocouche, la forme de la relation de dispersion permet des transitions à toutes les énergies, en tout cas dans le domaine visible et proche infrarouge. Lorsqu'on considère plusieurs couches, il y a apparition d'un gap et donc de canaux d'absorption supplémentaires ; néanmoins, dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, on peut considérer l'absorption comme étant linéaire avec l'épaisseur. Ainsi, le graphène peut très certainement remplacer à l'avenir les matériaux rares et coûteux que l'on utilise dans le domaine photovoltaïque (majoritairement l'ITO, oxyde d'indium dopé à l'étain). En effet, il peut être considéré comme une électrode transparente [65, 70] que l'on peut fabriquer à grande échelle [71, 72], et ce notamment grâce à la méthode de croissance chimique que nous allons également voir au chapitre 3 (appelée CVD pour « chemical vapor deposition »), qui permet aussi la fabrication d'écrans flexibles par exemple [70].

Calcul de l'absorption du graphène

Il s'agit de la propriété la plus importante que j'ai exploitée au cours de ma thèse, et l'on peut voir une illustration sur la figure 1.9. Dans le cas du graphène, la proportion d'énergie réfléchie est très faible ($R < 0.1 \%$ [70]) et on peut donc négliger cette quantité par rapport à la proportion d'énergie absorbée A et transmise T . L'expression de T est donnée par la loi de Beer-Lambert : $T = \exp(-\zeta)$ où ζ est le coefficient d'absorption multiplié par l'épaisseur d'une couche de graphène ($\delta = 0.34 \text{ nm}$). ζ est relié à la partie imaginaire de l'indice optique n et à la

1. La mobilité est le lien de proportionnalité entre la vitesse des porteurs de charge et le champ électrique, elle caractérise la facilité de déplacement au sein du matériau ; on peut la mesurer par effet Hall ou encore via la conductivité électrique.

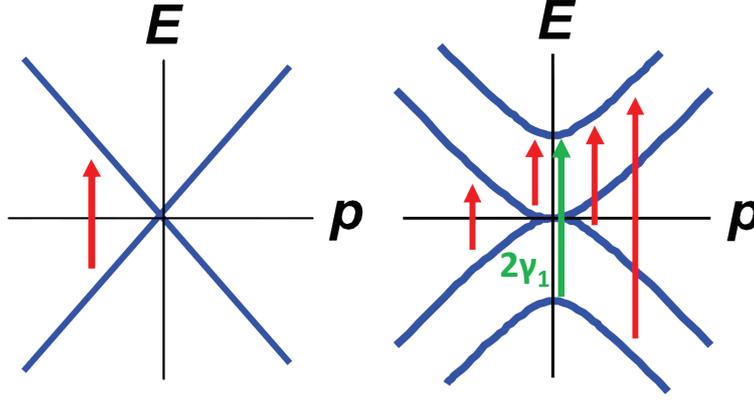


FIGURE 1.8 – Structure de bandes d’une monocouche de graphène (à gauche) et d’une bicouche de graphène (à droite) ; les flèches rouges indiquant des exemples de transitions possibles. En ce qui concerne la monocouche, on reconnaît bien la dispersion linéaire, ayant pour pente (en valeur absolue) la vitesse de Fermi $v_F \simeq 1.1 \cdot 10^6$ m/s. Pour la bicouche, l’écart en énergie entre les bandes à $p = 0$ est noté $2\gamma_1 \simeq 0.74$ eV. Adapté de la référence [73].

pulsation ω de l’onde lumineuse par la relation $\zeta = 2\omega \text{Im}(n)/c$. De cette façon, pour avoir une expression de T (et donc de A), il suffit de déterminer $\text{Im}(n)$.

Dans le domaine visible et proche-infrarouge, l’absorption de lumière par le graphène provient essentiellement de processus interbande (par opposition aux processus intrabande) [68]. Puisque cela est relié aux porteurs de charge libres, on peut le décrire par le modèle de Drude, qui mène à une conductivité complexe σ_d . D’autre part, afin de tenir compte de la création d’une paire électron-trou suite à l’absorption d’un photon, on peut introduire une conductivité complexe σ_i , obtenue à partir de la règle d’or de Fermi. Ainsi, la constante diélectrique complexe ε du graphène peut s’écrire :

$$\varepsilon = 1 + \frac{i}{\omega\varepsilon_0}[\sigma_d + \sigma_i] = n^2 \quad (1.2)$$

avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide, sachant que les dépendances en ω ne sont pas spécifiées pour alléger les notations. Afin de séparer les parties réelle et imaginaire de la conductivité totale, on peut poser $\sigma' + i\sigma'' = \sigma_d + \sigma_i$, ce qui donne immédiatement :

$$\text{Im}(n) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\left(1 - \frac{\sigma''}{\varepsilon_0\omega}\right) + \sqrt{\left(1 - \frac{\sigma''}{\varepsilon_0\omega}\right)^2 + \left(\frac{\sigma'}{\varepsilon_0\omega}\right)^2} \right]^{1/2}. \quad (1.3)$$

Puisque l’on s’intéresse uniquement aux transitions interbandes, on a $\sigma_d \approx 0$ et $\sigma_i = e^2/4\hbar \in \mathbb{R}$ [68]. Étant donné que dans le domaine de fréquences que l’on considère on a $\sigma_i \ll \varepsilon_0\omega$, on peut développer à l’ordre 1 l’équation (1.3), ce qui donne :

$$\zeta \approx \frac{2\omega}{c} \times \frac{\sigma_i}{2\omega\varepsilon_0} = \frac{e^2}{4\hbar c\varepsilon_0} = \pi\alpha, \quad (1.4)$$

où $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\hbar c\varepsilon_0} \approx 1/137$ est la constante de structure fine.

Finalement, la fraction d'énergie absorbée par un feuillet de graphène est $A \approx 1 - \exp(-\pi\alpha) \approx \pi\alpha \approx 2.3\%$. Il y a deux remarques principales à faire à ce propos : premièrement, cette valeur est indépendante de la fréquence dans le domaine visible et, deuxièmement, l'absorption est simultanément assez faible pour un matériau qui peut servir d'électrode mais aussi élevée pour un matériau d'épaisseur atomique. Cependant, bien que cette valeur d'absorption soit petite devant l'unité, nous verrons que l'efficacité du transfert d'énergie vers le graphène peut s'avérer très élevée et même approcher 100 %.

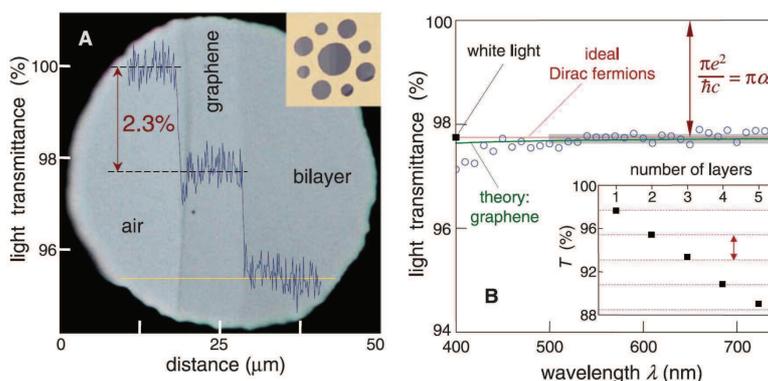


FIGURE 1.9 – À gauche : image et transmission optique d'un échantillon de graphène en « escalier » avec 1, 2 et 3 couches. À droite : transmission optique d'une monocouche de graphène en fonction de l'énergie du photon ; en insert, on peut voir cette même transmission optique en fonction du nombre de couches. On peut constater que, bien que l'absorption soit faible (2.3 %), elle est assez élevée pour un matériau d'épaisseur atomique. D'autre part, on peut considérer qu'elle est indépendante de l'énergie du photon, en tout cas pour ce qui est du domaine visible et proche infrarouge. Figure tirée de la référence [62].

Autres matériaux lamellaires

Il est à noter qu'il existe un engouement de plus en plus important pour l'utilisation de nitrure de bore ou encore de dichalcogénures de métaux de transition [74–77]. En effet, ces matériaux sont également fins à l'échelle atomique et peuvent également absorber et/ou émettre de la lumière lorsqu'ils sont semi-conducteurs (ce qui est fonction de la composition en éléments chimiques). Si on les combine avec des nanostructures et même du graphène on peut obtenir des propriétés démultipliées, aussi bien dans le domaine optique que dans le domaine électrique. En fait, ils forment un système modèle pour étudier le passage d'un matériau massif à un matériau (quasi) bidimensionnel ; dans le cas du MoS_2 par exemple, la monocouche possède un gap direct [78] (contrairement aux multicouches qui ont un gap indirect), ce qui démultiplie la photoluminescence de ces feuillets, bien qu'elle reste faible en comparaison des boîtes quantiques [27]. Enfin, comme le graphène, ils forment un système bidimensionnel d'épaisseur atomique, et possèdent des propriétés mécaniques similaires, ce qui permet de facilement fabriquer par exfoliation des échantillons d'une grande solidité. L'utilisation de tels matériaux [79] pourrait mener à des dynamiques temporelles de mesure jamais atteintes pour les communications optiques, de même que des sensibilités bien plus importantes dans le cas de phototransistors ; de plus, lorsqu'il y a présence de défauts, ils peuvent également émettre des photons uniques [80].

1.3 Engouement pour les systèmes hybrides

Nous avons vu plus haut que le graphène est un matériau réellement prometteur, en particulier dans le domaine électrique, car il s'agit d'un semi-métal (semi-conducteur à gap nul) et ainsi en faire une électrode transparente mais qui garde d'excellentes propriétés de conduction. De même, les nanoobjets semiconducteurs sont d'excellents éléments en optique, pour leurs propriétés d'absorption et d'émission efficaces, contrôlables et simples à manipuler, et leurs propriétés électriques sont bien moindres que celles du graphène (on parle d'une mobilité maximale de quelques $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [81] contre un ordre de grandeur de $10^4 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour le graphène déposé sur un substrat de SiO_2 [54]). On peut ainsi combiner ces caractéristiques, électriques d'une part et optiques d'autre part, pour obtenir un dispositif hybride performant ; de plus, l'ensemble peut être contrôlé via par exemple une tension de grille dans un transistor à effet de champ et, lors de la fabrication, via la taille et/ou la forme des nanostructures utilisées. Toutefois, lorsqu'on construit de tels systèmes hybrides combinant des nanostructures semiconductrices et du graphène, il est indispensable d'étudier leur interaction à très courte portée, comme c'est le cas du transfert de charge [82–84] ou du FRET (transfert d'énergie résonant de Förster [85]).

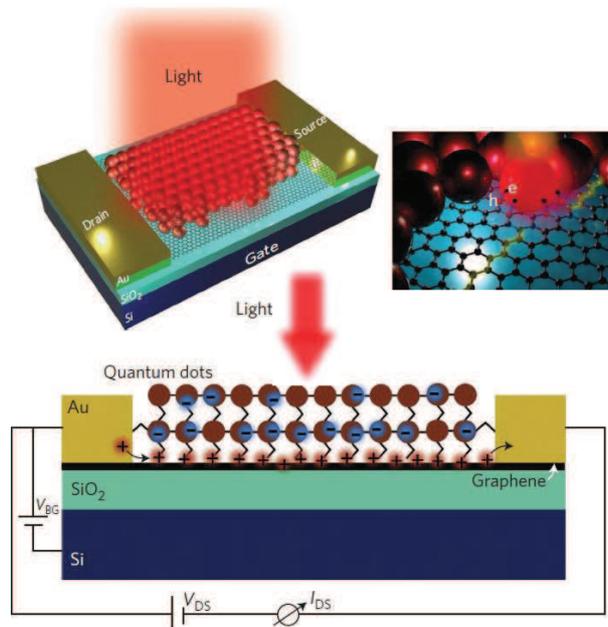


FIGURE 1.10 – Schéma d'un dispositif hybride (phototransistor) à base de nanocristaux et de graphène. Lorsqu'on augmente l'intensité lumineuse, la résistance équivalente entre les électrodes posées sur le graphène diminue. Figure tirée de la référence [86].

D'un point de vue de transport électronique, le transfert de charge photoinduit peut être considéré comme un atout majeur. Par exemple, Konstantatos *et al.* [86] ont mesuré un gain de $\sim 10^8$ électrons par photon absorbé et une réponse d'environ 10^7A/W pour un transistor combinant des nanostructures semiconductrices et du graphène (schématisé sur la figure 1.10), contre une réponse typiquement inférieure à 1A/W pour une photodiode au silicium, ce qui

montre l'enjeu très important en optoélectronique de ce type de dispositif. De même, le transfert d'énergie inhibe la photoluminescence des nanoobjets (donneurs), mais c'est au profit de la création de paires électron-trou dans le graphène (accepteur), dont on pourrait tirer parti dans le domaine photovoltaïque par exemple. Notons enfin que le graphène, en tant qu'accepteur pour le transfert d'énergie, est aussi contrôlable via l'application d'une tension de grille qui fait varier le niveau de Fermi (ce que nous le verrons au chapitre 5).

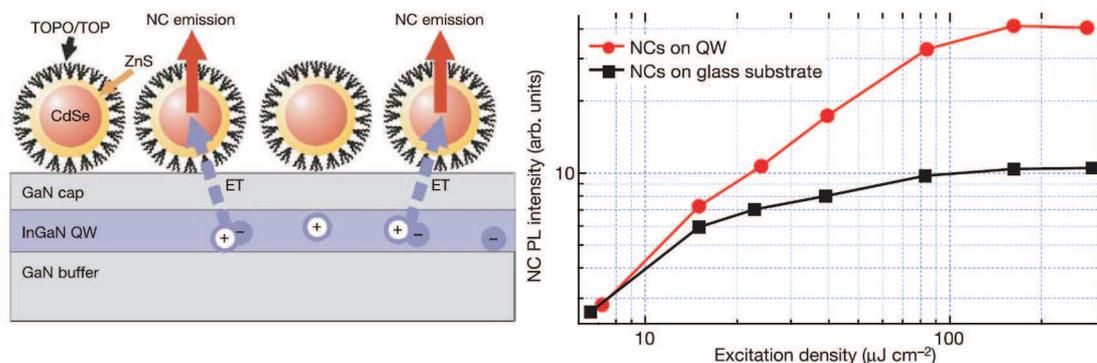


FIGURE 1.11 – À gauche : schéma du dispositif utilisé par Achermann *et al.*, où l'on excite optiquement un puits quantique, et le transfert d'énergie s'opère vers les accepteurs que sont les nanocristaux. À droite : évolution de l'intensité émise de nanocristaux isolés (carrés noirs) et à proximité de puits quantiques (ronds rouges) en fonction de la puissance d'excitation. Figure tirée de la référence [87].

De la même façon, il existe plusieurs types d'application au transfert d'énergie : on peut par exemple citer la photodétection [79, 88], la mesure de distances nanométriques (règles moléculaires) [89] ou encore la biotechnologie [90]. Outre ces aspects et éventuellement les implications négatives pour les dispositifs hybrides [91–93], le transfert d'énergie suscite un intérêt pour l'excitation indirecte de nanoémetteurs. C'est le cas des travaux de Achermann *et al.* [87, 94] qui visent à exciter électriquement un puits quantique à proximité de nanocristaux, afin d'obtenir une luminescence accrue (voir figure 1.11). De surcroît, l'étude du transfert d'énergie permet d'obtenir des informations sur la nature (optique) des éléments mis en jeu, par exemple le caractère libre ou non des excitons du donneur [95], qui dépend de la dimensionnalité du confinement ; aussi les nanoobjets semiconducteurs permettent naturellement d'explorer toutes ces possibilités.

Le transfert d'énergie vers les matériaux à base de carbone a déjà fait l'objet de plusieurs études, notamment en ce qui concerne les nanotubes de carbone [96–100], ou encore le graphite massif [101] et aussi vers le graphène [102–105]. Les travaux de Chen *et al.* [106] font état d'un transfert d'énergie efficace de nanocristaux de CdSe/ZnS uniques vers du graphène ; en effet on peut y voir une inhibition de la fluorescence de plus d'un ordre de grandeur (voire deux dans le cas du graphite massif). Des études similaires ont été réalisées avec des nanostructures en bâtonnet (à cœur ponctuel ou également en bâtonnet) [107], des puits quantiques [108], des molécules fluorescentes [109–112], ou encore des centres NV dans le diamant [113]. Tout cela nécessite un travail théorique important, qui sera détaillé dans le chapitre 2.

Conclusion du chapitre 1

En résumé, le graphène est un matériau idéal pour bon nombre de raisons, les principales étant les propriétés de conductivité électrique et les commodités de fabrication. En effet, il s'agit d'un semi-métal et, du fait de sa faible absorption, il peut être considéré comme une excellente électrode transparente. Les nanoobjets semiconducteurs lui sont parfaitement complémentaires d'un point de vue optique pour former des dispositifs hybrides, combinant leurs avantages respectifs. Cela est d'autant plus vrai que les nanostructures sont contrôlables par le processus de fabrication, tant au niveau de leur forme que de leur taille, ce qui influe directement sur leurs propriétés de photoluminescence. Cependant, à l'échelle nanométrique que l'on atteint, les interactions qui apparaissent – comme le transfert d'énergie de Förster – peuvent parfois être désavantageuses ; cela ouvre toutefois la possibilité des études plus fondamentales de ces processus, importants dans beaucoup de systèmes et de domaines. Avant de nous intéresser aux matériels et méthodes, le prochain chapitre décrit la théorie permettant de comprendre les différentes grandeurs mises en jeu dans cette interaction.

Chapitre 2

Le FRET : aspects théoriques

Nous allons voir dans ce chapitre les aspects théoriques du transfert d'énergie, en particulier ce qui concerne les éléments que nous utilisons à savoir divers types de donneurs différant par leur dimensionnalité (boîtes quantiques à zéro dimension, plaquettes quasi bidimensionnelles) et le graphène, accepteur bidimensionnel. La première section évoque des aspects généraux, tandis que la suite précise les conditions et les résultats des calculs dans notre contexte, à savoir l'utilisation du graphène comme accepteur et différents types de donneurs.

2.1 Aspect historique

2.1.1 Introduction

Lorsque deux entités, assimilées à des dipôles, sont distantes de quelques nanomètres, il peut exister une interaction de type Van der Waals entre elles [85] (voir figure 2.1). Cela se produit en particulier lorsque le spectre d'émission de l'un (que l'on appellera donneur) se superpose avec le spectre d'absorption de l'autre (que l'on appellera accepteur). On l'appelle transfert d'énergie, car à la place d'émettre un photon, l'énergie que le donneur possède excite directement l'accepteur, qui peut éventuellement émettre à son tour un photon, ou relaxer d'une autre façon. Cette dénomination fait opposition au transfert de charge, où le donneur possède une charge nette et la cède à l'accepteur. Il existe également un autre transfert d'énergie (de type Dexter [114]), mais on le négligera dans toute la suite car les fonctions d'ondes des porteurs en question n'ont qu'un recouvrement infinitésimal.

Le transfert d'énergie présente un intérêt tout particulier pour l'imagerie en biologie. En effet, puisqu'il s'agit d'une interaction qui modifie les propriétés d'émission de lumière sur des échelles nanométriques, cela permet de connaître la position relative de molécules spécifiques. Par exemple, on peut savoir si une enzyme a bien rempli son rôle pour lier deux protéines (comme sur la figure 2.1), mais d'autres processus peuvent également être sondés (transfert d'énergie en chaîne, position/orientation au sein même d'une molécule, etc) et même combinés à d'autres techniques d'imagerie [25, 115–122]. Un point important à remarquer est le fait que, en biologie, il n'y a pas qu'un seul jeu de molécules mais bien toute une assemblée. Ainsi il faut supposer une répartition aléatoire dans le volume considéré, aussi bien pour les émetteurs que

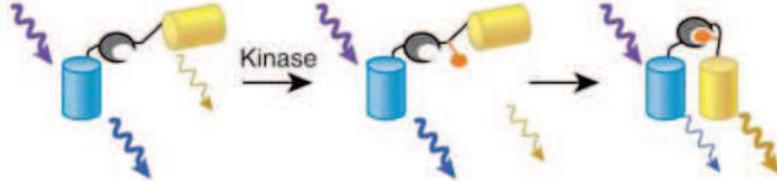


FIGURE 2.1 – Exemple de transfert d’énergie avec des molécules d’intérêt biologique : l’une émettant dans le bleu (à gauche) vers l’autre émettant dans jaune (à droite). Lorsque les deux molécules se rapprochent à l’échelle nanométrique grâce à une enzyme (ici la kinase), la fluorescence de la première est inhibée tandis que l’intensité d’émission de la seconde est exhaltée. Schéma tiré de la référence [115].

pour les récepteurs ; ces aspects sont cependant bien décrits par les travaux théoriques [123,124].

2.1.2 Calcul de base de l’interaction

Cette partie s’intéresse uniquement au transfert d’énergie entre deux objets ponctuels. Outre l’article original de Theodor Förster [85], on peut trouver nombre d’écrits qui décrivent l’interaction d’un point de vue légèrement différent, plus moderne [121,125–129]. Cependant, la trame de fond reste la même partout et nous suivrons le point de vue et les équations de la référence [129]. On considère d’une part un dipôle électrique donneur $\boldsymbol{\mu}_D$ et d’autre part un dipôle électrique accepteur $\boldsymbol{\mu}_A$, tous deux ponctuels et sans charge nette. Il faut néanmoins savoir que l’on ne considérera que le terme de champ proche du potentiel d’interaction, car celui-ci provient du champ électrique généré par le donneur, qui est composé de plusieurs termes :

$$\mathbf{E}_D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[k^2(\mathbf{r} \otimes \boldsymbol{\mu}_D) \otimes \boldsymbol{\mu}_D \frac{e^{ikr}}{r^2} + \left(\frac{3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\mu}_D)}{r^2} - \boldsymbol{\mu}_D \right) \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right] \quad (2.1)$$

avec $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_D$ la position relative des dipôles et $r = \|\mathbf{r}\|$ la distance les séparant. On ne garde que le terme à très courte portée ; cette proximité permet de négliger toute propagation et de considérer un cas quasistatique. Celui-ci est décrit par le potentiel d’interaction de Coulomb qui s’écrit :

$$U(\mathbf{r}) = -\mathbf{E}_D \cdot \boldsymbol{\mu}_A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{r^2 \boldsymbol{\mu}_D \cdot \boldsymbol{\mu}_A - 3(\boldsymbol{\mu}_D \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_D \cdot \mathbf{r})}{r^5}. \quad (2.2)$$

Ainsi, la dépendance en distance du potentiel est $1/r^3$. Il n’y a pas de terme en $1/r$ ou $1/r^2$ du fait de l’absence de charge nette et on néglige les termes d’ordre supérieur liés à des effets de quadrupôles électriques.

Soit γ_0 le taux de désexcitation du donneur seul et γ_{ET} le taux de transfert d’énergie vers l’accepteur. Le taux relatif se calcule comme $\gamma_{ET}/\gamma_0 = P_{ET}/P_0$, c’est-à-dire le rapport entre la puissance transférée et la puissance totale émise. Cette dernière se calcule avec la moyenne temporelle du vecteur de Poynting (voir à nouveau la référence [129]) et s’écrit :

$$P_0 = \frac{n |\boldsymbol{\mu}_D|^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} \omega_0^4 \quad (2.3)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu environnant (supposé constant dans l'intervalle spectral considéré), ε_0 la permittivité diélectrique du vide et c la célérité de la lumière. Le théorème de Poynting spécifie la puissance transférée entre le donneur et l'accepteur :

$$P_{\text{ET}} = -\frac{1}{2} \int_{V_A} dV \operatorname{Re} \{ \mathbf{j}_A^* \cdot \mathbf{E}_D \} \quad (2.4)$$

avec \mathbf{j}_A^* la densité de courant de l'accepteur et \mathbf{E}_D le champ électrique du donneur. En faisant intervenir le tenseur de polarisabilité et la section efficace d'absorption de l'accepteur $\sigma_A(\omega)$, on obtient finalement :

$$\frac{\gamma_{\text{ET}}}{\gamma_0} = \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \text{ avec } R_0^6 = \frac{9c^4 \kappa^2}{8\pi n^4} \int_0^\infty \frac{f_D(\omega) \sigma_A(\omega)}{\omega^4} d\omega \quad (2.5)$$

en introduisant un facteur d'orientation κ^2 et le spectre d'émission du donneur $f_D(\omega)$. Ce dernier est défini tel que son intégrale soit $\int_0^\infty d\omega f_D(\omega) = Q$, le rendement quantique de l'émetteur. On reconnaît bien dans cette expression l'intégrale de recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption du donneur. R_0 , distance caractéristique de l'interaction, est appelé rayon de Förster.

2.1.3 Facteur d'orientation

Il apparaît dans l'équation précédente un facteur d'orientation κ^2 (parfois aussi noté χ^2) que l'on peut écrire, avec les vecteurs unitaires liés aux dipôles (\mathbf{u}_D , \mathbf{u}_A) et à leur position relative (\mathbf{u}_r), comme suit :

$$\kappa^2 = [\mathbf{u}_D \cdot \mathbf{u}_A - 3(\mathbf{u}_D \cdot \mathbf{u}_r)(\mathbf{u}_D \cdot \mathbf{u}_r)]^2. \quad (2.6)$$

Lorsque l'on définit les angles comme sur la figure 2.2, ce facteur d'orientation devient [128] :

$$\kappa^2 = (\cos\theta_T - 3\cos\theta_D \cos\theta_A)^2 \quad (2.7)$$

$$= (\sin\theta_D \sin\theta_A \cos\phi - 2\cos\theta_D \cos\theta_A)^2. \quad (2.8)$$

Cette valeur peut varier de $\kappa^2 = 0$ dans le cas où les dipôles sont orthogonaux à $\kappa^2 = 4$ dans le cas où ils sont alignés (voir figure 2.2). Cependant, dans toute la suite, sans information supplémentaire (notamment en présence d'un grand nombre d'éléments), on choisira la valeur moyenne sur toutes les orientations *relatives* possibles, à savoir $\kappa^2 = 2/3$. En effet, bien qu'effectuant des mesures sur des objets uniques, nous ferons des moyennes des valeurs obtenues après un grand nombre de mesures.

La mesure du transfert d'énergie et sa dépendance par rapport aux différentes variables peut donner des informations microscopiques sur les objets qui sont mis en jeu (via leur spectre ou leur valeur de dipôle). En effet, il ressort des formules ci-dessus que l'intensité (mesure statique) ou le temps de vie (mesure dynamique) peuvent être liés aux spectres d'émission, d'absorption ;

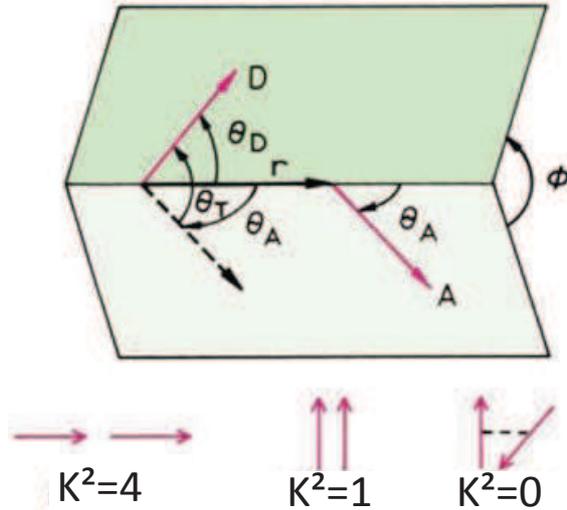


FIGURE 2.2 – Schéma montrant les définitions des angles permettant le calcul du facteur d'orientation, en présence de transfert d'énergie entre le donneur (D) et l'accepteur (A). Adapté de la référence [128].

ceux-ci sont intimement liés aux caractéristiques intrinsèques des protagonistes ainsi qu'à leur environnement immédiat (à l'échelle nanométrique).

2.2 Interaction de boîtes quantiques avec le graphène

Nous avons évoqué jusqu'à présent l'interaction entre deux objets ponctuels, mais le graphène est typiquement bidimensionnel et doit être considéré comme tel; nous verrons dans la suite que cette approximation est justifiée dans nos conditions expérimentales. Cependant une des possibilités est de l'assimiler à un ensemble plan de dipôles ponctuels et calculer une somme d'interactions entre le donneur et tous ces dipôles. De même, le donneur peut également avoir une dimensionnalité, en particulier lorsqu'on considère des nanostructures dont on peut modifier la forme pour avoir des excitons localisés (nanocristaux) ou libres (nanoplaquettes). Ainsi, l'élaboration d'une théorie décrivant le transfert d'énergie dans tous ces cas est nécessaire pour avoir un repère face aux résultats expérimentaux que l'on verra par la suite; c'est le but de cette partie. Il est à noter que cette section s'intéresse uniquement au cas des nanocristaux à zéro dimension comme donneurs.

2.2.1 Démonstration simple de la dépendance en distance

En considérant un nanocristal assimilé à un dipôle ponctuel situé à une distance z du plan de graphène, assimilé à une assemblée bidimensionnelle de dipôles ponctuels indépendants (ce qui n'est qu'une hypothèse pour l'instant), on peut exprimer le taux de transfert d'énergie total comme la somme (incohérente) des taux de transfert d'énergie vers chacun des points du plan.

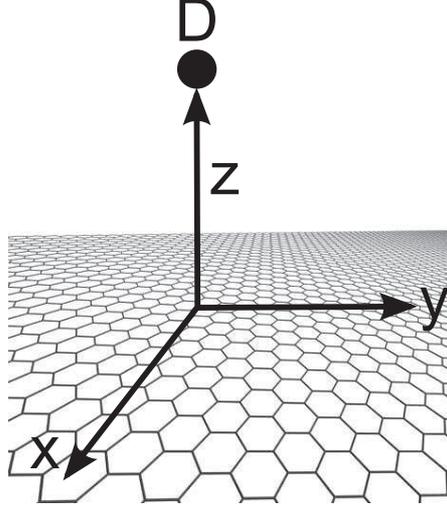


FIGURE 2.3 – Schéma des coordonnées utilisées pour toute la suite des calculs. Dans le plan du graphène (image uni-freiburg.de), on a les coordonnées x et y , tandis que z représente la distance entre ce plan et le donneur (D).

En faisant intervenir l'équation 2.5, on a :

$$\frac{\gamma_{ET}}{\gamma_0} = \sigma R_0^6 \iint_{\mathbb{R}^2} \left(\frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right)^6 dx dy \quad (2.9)$$

avec x et y les coordonnées dans le plan et σ la densité surfacique d'accepteurs. Lorsqu'on bascule en coordonnées cylindriques (ρ, θ) l'intégrale devient (en intégrant sur θ) :

$$\frac{\gamma_{ET}}{\gamma_0} = 2\pi\sigma R_0^6 \int_0^\infty \frac{1}{(\rho^2 + z^2)^3} \rho d\rho. \quad (2.10)$$

Finalement, après changement de variable $u = \rho/z$, l'expression s'écrit :

$$\frac{\gamma_{ET}}{\gamma_0} = \frac{\pi \sigma R_0^6}{2 z^4} \propto \frac{1}{z^4} \quad (2.11)$$

car

$$\int_0^\infty \frac{1}{(1+u^2)^3} u du = \frac{1}{4}. \quad (2.12)$$

La référence [130] fait état de la même expression, à savoir $\gamma_{ET}/\gamma_0 = z_0^4/z^4$, avec $z_0 = \alpha(\lambda/n)(AQ)^{1/4}$, α étant un facteur numérique prenant en compte l'orientation des dipôles, λ la longueur d'onde, n l'indice de réfraction du milieu, A l'absorption et Q le rendement quantique. Il est à noter que cette formule est valable uniquement en champ proche et pour un accepteur faiblement absorbant ; ce qui est effectivement notre cas [68].

2.2.2 Calcul rigoureux de l'interaction

Dans la référence [131], Agranovich *et al.* partent de l'équation de Poisson $\nabla^2\phi + \rho/\varepsilon = 0$ entre deux puits quantiques. En l'occurrence ils ont étudié, d'une part, un semiconducteur inorganique comme donneur (qui dans notre cas sera un nanoobjet ponctuel ou, plus tard, bidimensionnel) et, d'autre part, un accepteur organique (bien qu'il soit en volume, cela s'applique également au graphène en tant que volume extrêmement fin) ; c'est ce système que nous considérerons dans cette sous-section. La résolution mène à un potentiel de la forme $\phi(x, z) = f(z)e^{-ikx}$, où z se trouve suivant la direction séparant les protagonistes, k étant le vecteur d'onde dans le plan, avec :

$$f(z) = \frac{2\pi\mu}{\sqrt{S}\rho L_w} \frac{q^2}{k(k^2 + q^2)} (1 - e^{-kL_w}) e^{kz} \propto \frac{q^2}{k(k^2 + q^2)} (1 - e^{-kL_w}) e^{kz} \quad (2.13)$$

où $q = 2\pi/L_w$, L_w étant l'inverse de l'épaisseur du puits, μ la valeur du dipôle de transition, S la surface du puits quantique émetteur et ρ l'extension spatiale de l'exciton. Ainsi, après intégration, le champ électrique s'écrit :

$$E \propto \frac{q^2}{k^2 + q^2} (1 - e^{-kL_w}) e^{kz} e^{-ikx}. \quad (2.14)$$

Le taux de transfert d'énergie fait intervenir un élément de matrice $V = \langle f | \hat{H} | i \rangle : \gamma_{\text{ET}} \propto |V|^2$ avec l'hamiltonien $\hat{H} = -\sum_n \hat{\mathbf{P}}_n \cdot \hat{\mathbf{E}}_n$, la somme étant sur toutes les transitions (notées comme les états n) possibles de l'exciton donneur vers la bande du graphène (accepteur) et $\hat{\mathbf{P}}_n$ la polarisation, indépendante des variables en jeu ici. On trouve finalement :

$$V \propto \frac{q^2}{k^2 + q^2} (1 - e^{-kL_w}) e^{-kz} \quad (2.15)$$

où z est la distance entre les puits quantiques. Étant donnée la faible épaisseur de ceux-ci, on peut considérer l'approximation $k \ll q$ ce qui entraîne $\frac{q^2}{k^2 + q^2} \simeq 1$ et $1 - e^{-kL_w} \simeq kL_w$. Donc $V \propto ke^{-kz}$ et finalement le taux de transfert d'énergie est en $\gamma_{\text{ET}} \propto k^2 e^{-2kz}$ pour ce qui concerne la dépendance en k .

Il s'agit là d'un point de vue assez général, mais la théorie permettant le calcul du taux de transfert d'énergie vers un plan accepteur, en particulier le graphène, a été largement développée plus récemment. En effet, il y a eu plusieurs articles successifs de Swathi et Sebastian [132–134] mais aussi Velizhanin et Efimov [135], Gomez-Santos et Stauber [136] ou encore Malic *et al.* [114] au cours de ces dernières années. Tous ces travaux apportent une contribution théorique supplémentaire car ils prennent en compte la structure électronique du graphène en tant que cristal bidimensionnel infini. Nous nous intéresserons uniquement à un cas très général, qui ne prend pas en compte le couplage aux plasmons de surface et qui suppose que le graphène soit neutre (en termes de dopage). On trouve ainsi l'expression approchée suivante dans la

référence [133] :

$$\gamma_{\text{ET}} \propto \int_0^{k_{\text{max}}} \frac{dk k^3 e^{-2kz}}{\sqrt{k_{\text{max}}^2 - k^2}} \quad (2.16)$$

où k est le moment transféré, $k_{\text{max}} = \frac{2\pi c}{\lambda_0 v_F}$ le moment transféré maximal, λ_0 la longueur d'onde d'émission, c la vitesse de la lumière et $v_F \approx 1.1 \times 10^6$ m/s la vitesse de Fermi dans le graphène. Au contraire des processus d'absorption en champ lointain, la racine au dénominateur provient de l'intégration de la conductivité optique – qui dépend du moment – sur le cône de Dirac lorsqu'on considère toutes les transitions possibles (ce que l'on peut voir sur le schéma de la figure 2.4). On retrouve également le même type d'expression dans la référence [137], mais cependant avec une forme moins moderne, et appliquée à un solide massif. En effet, on retrouve l'intégrale sur le vecteur d'onde \mathbf{k} ainsi que le facteur faisant intervenir le moment maximal transféré k_{max} , à savoir $\frac{1}{\sqrt{k_{\text{max}}^2 - k^2}}$; de plus, après intervention de la relation de dispersion, on retrouve également le facteur $|ke^{-kz}|^2$ vu ci-dessus.

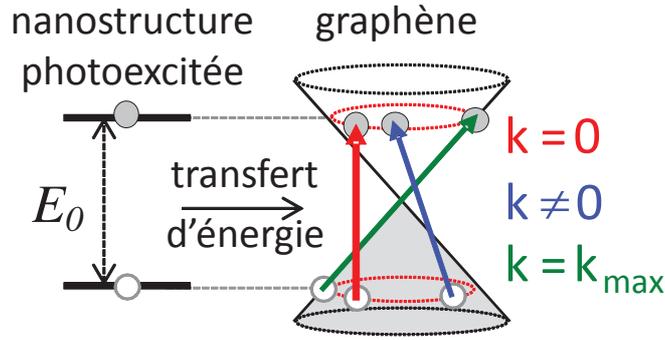


FIGURE 2.4 – Schéma du transfert d'énergie d'une nanostructure vers le graphène, avec une représentation des différentes transitions possibles (flèches).

2.2.3 Application numérique

À grande distance, le facteur $dk k^3$ de l'équation 2.16 engendre une dépendance en $1/z^4$ du taux de transfert d'énergie. Cela revient à omettre la dépendance provenant de la racine au dénominateur, ce qui confirme de surcroît le calcul simplifié effectué plus haut, considérant le graphène comme un ensemble incohérent de dipôles absorbants, et c'est ce que nous observerons expérimentalement au chapitre 4. L'expression exacte dans cette approximation à longue distance est la suivante [132–134] :

$$\gamma_{\text{ET}} = \frac{3\pi e^2 (\mu_{\parallel}^2 + 2\mu_{\perp}^2)}{512\omega h^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_{\text{eff}}^2 z^4} \quad (2.17)$$

où le facteur $\mu_{\parallel}^2 + 2\mu_{\perp}^2$ représente la contribution d'un dipôle donneur à composantes multiples. En effet, les donneurs que l'on considère peuvent avoir différentes orientations, celles-ci

donnant lieu à un transfert d'énergie différent selon leurs composantes ; mais l'on peut considérer une moyenne de toutes ces contributions. Donc, pour nous, ce facteur se résume à $\nu\mu^2$, avec $\nu = 4/3$, le facteur d'orientation moyen. On obtient alors :

$$\gamma_{\text{ET}} = \frac{3\pi e^2 \nu \mu^2}{512\omega h^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_{\text{eff}}^2 z^4}. \quad (2.18)$$

En ce qui concerne le taux d'émission d'un nanoémetteur, on a l'expression ci-dessous, originaire d'une théorie perturbative dépendant du temps [138] :

$$\gamma_0 = \frac{4nF^2\beta\omega^3}{3c^2e^2} |\mu|^2 \quad (2.19)$$

avec $F = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_{\text{CdS}} + 2\varepsilon}$ un facteur d'écrantage (CdS étant le sulfure de cadmium, matériau composant la coque des nanostructures utilisées) et $n = \sqrt{\varepsilon_{\text{MgO}}} = 1.7381$ l'indice du milieu environnant à considérer pour le FRET, c'est-à-dire l'oxyde de magnésium (MgO) [139], utilisé comme espaceur diélectrique dans notre cas . Il est nécessaire de prendre en compte ce facteur d'écrantage F car l'environnement d'électrique que forme la coque influe sur la dynamique de photoluminescence du nanocrystal, en plus de modifier le confinement des porteurs. Le milieu environnant, de façon plus générale, a pour constante diélectrique $\varepsilon = \frac{1+\varepsilon_{\text{MgO}}}{2}$. En effet, nous verrons plus loin que le système que nous étudions comporte les éléments suivants : le dipôle que l'on considère a pour voisin immédiat la coque du nanocrystal et au-delà, de l'air (assimilé à du vide) dans le demi-espace supérieur et une couche d'espaceur (oxyde de magnésium dans notre cas) dans le demi-espace inférieur (sachant que tout cela reste à l'échelle nanométrique). En écrivant $\gamma_{\text{ET}} = \gamma_0 \frac{z_0^4}{z^4}$ on définit la distance caractéristique z_0 comme :

$$z_0^4 = \frac{9\pi\kappa^2 e^4 c^2}{2048\omega^4 h^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_{\text{eff}}^2 n F^2 \beta} \quad (2.20)$$

sachant que $\omega = 2\pi c/\lambda$ et $\beta = e^2/2hc\varepsilon_0$. On en déduit alors :

$$z_0^4 = \frac{9\kappa^2 \alpha \lambda^4}{8192\pi^3 \varepsilon_{\text{eff}}^2 n F^2} \quad (2.21)$$

avec $\varepsilon_{\text{CdS}} = 6.325$ donc $F = 0.583$ ce qui donne $z_0 = 6.4$ nm avec ε_{eff} du CdS seul, $z_0 = 9.2$ nm dans le cas du MgO seul, $z_0 = 11.3$ nm dans le cas du mélange air/MgO et $z_0 = 16.0$ nm pour l'air uniquement. Nous verrons que la valeur dans le cas du mélange correspond plutôt bien aux données expérimentales mesurées.

2.2.4 Transfert d'énergie vers plusieurs couches

Il y a plusieurs niveaux d'approximation lorsqu'on considère l'interaction entre un nanoémetteur et le graphène en multicouches. L'approximation la plus radicale et la plus simple suit le point de vue de l'article de Chen *et al.* [106] ; elle consiste à simplement considérer l'absorption optique des couches de graphène, celles-ci étant indépendantes et éloignées de $\delta = 0.34$ nm les

unes des autres. Le facteur d'inhibition s'écrit alors (pour N couches) :

$$Q(N) = 1 + \frac{\pi\alpha}{16\varepsilon^{5/2}} \left(\frac{c}{v_F}\right)^4 \sum_{i=1}^N I(z_i) \quad (2.22)$$

avec $z_i = r_0 + (i - 1)\delta$ la distance à chaque couche i et :

$$I(z) = \int_0^1 d\xi \exp\left(-\frac{2Ez\xi}{\hbar v_F}\right) \frac{\xi^3}{\sqrt{1-\xi^2}}. \quad (2.23)$$

Dans cette intégrale (qui est la même que dans l'équation 2.16 avec un changement de variable), E est l'énergie du photon virtuel (que l'on considère pour le calcul) et $v_F = 1.1 \cdot 10^6$ m/s est la vitesse de Fermi dans le graphène [55] ; et dans notre cas le rayon des nanocristaux est $r_0 = 4.75$ nm. Une légère correction à apporter est celle de l'écrantage des $i - 1$ premières couches, qui absorbent une proportion $(1 - \pi\alpha)^{i-1}$ de la lumière. Ainsi, le facteur d'inhibition devient finalement :

$$Q(N) = 1 + \frac{\pi\alpha}{16\varepsilon^{5/2}} \left(\frac{c}{v_F}\right)^4 \sum_{i=1}^N (1 - \pi\alpha)^{i-1} I(z_i). \quad (2.24)$$

Un autre point de vue est celui de Chance *et al.* [140], repris plus récemment dans les travaux de Gordon et Gartstein [141] ; ceux-ci considèrent le graphène comme un volume accepteur (bien que celui-ci puisse être atomiquement fin). Lorsqu'on prend en compte toutes les orientations de dipôle possibles (en remplaçant la valeur de $\frac{3}{2}$ dans l'équation (2) de la référence [141] par 1), le facteur d'inhibition s'écrit :

$$Q(N) = 1 + \frac{1}{(kr_0)^3} \text{Im} \int_0^\infty d\xi \xi^2 e^{-2\xi} \frac{(\varepsilon^2 - 1)(1 - e^{-2\xi z_N/r_0})}{(\varepsilon + 1)^2 - (\varepsilon - 1)^2 e^{-2\xi z_N/r_0}}. \quad (2.25)$$

avec $k = 2\pi/\lambda$, ε la constante d'électricité complexe du graphène et $z_N = N\delta$ l'épaisseur totale de graphène considérée.

Enfin, on pourrait éventuellement considérer l'interaction entre les monocouches de graphène, ce qui engendre un transfert d'énergie indirect (comme calculé dans la référence [142]). Mais il faut savoir que cet effet est vraiment négligeable car le graphène n'émet pas de lumière, il n'y a donc pas ou extrêmement peu de transfert d'énergie entre les couches. Une description nettement plus précise reposerait sur la structure de bandes du graphène [143, 144] (représentée en figure 1.8), mais nous verrons au chapitre 4 que le résultat des mesures n'implique pas la nécessité d'un niveau d'approximation différent.

2.3 Cas des nanoplaquettes

2.3.1 Expression théorique

Toute cette partie s'applique dans le cas des nanoplaquettes (dont on peut considérer les excitons comme délocalisés) en interaction avec le graphène. Comme évoqué précédemment, la dimensionnalité des protagonistes a une importance capitale pour le calcul du taux de transfert d'énergie et l'on a traité le cas de l'accepteur bidimensionnel (le graphène), avec des excitons localisés (longueur caractéristique de confinement faible devant le rayon de Bohr) dans le donneur. Or, nous avons eu l'opportunité de manipuler des plaquettes bidimensionnelles, qui au contraire possèdent des excitons libres (comme nous le verrons expérimentalement dans la partie 3.4) et nous allons voir que la dépendance de l'interaction avec la distance est différente dans ce cas. Au lieu d'une somme incohérente des probabilités de transition, nous allons ici sommer de façon cohérente les amplitudes de transition depuis chaque point d'un puits quantique ; cela consiste à considérer un puits quantique d'extension latérale infinie et d'épaisseur négligeable devant les distances que l'on considère ($L_z \ll z$). L'hypothèse des excitons libres (ayant une grande longueur de cohérence) est en accord avec la faible densité de pièges dans les plaquettes de type cœur/coque à base de CdSe [41]. De plus, comme les dimensions latérales typiques de nos plaquettes sont bien plus grandes que la longueur d'onde de de Broglie thermique $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2m^*k_B T}}$ (≈ 7.5 nm à température ambiante), les effets de taille finie peuvent être négligés.

Le transfert d'énergie entre des puits quantiques et un volume accepteur (que l'on peut assimiler à une surface en considérant une épaisseur faible) a d'ores et déjà été étudié (voir par exemple la référence [145]). Dans les travaux de Kos *et al.* [146], il s'agit de puits quantiques en interaction avec une couche de nanocristaux de CdSe ; en fait ils jouent simplement le rôle d'accepteurs dont il faut connaître l'absorption optique, ce qui sera dans notre cas le graphène. Les hypothèses sont que l'épaisseur des puits quantiques, de même que la taille des nanocristaux (les dipôles accepteurs) soient tous deux petits devant la distance z qui les sépare. Tout comme le déroulement du calcul précédent, l'interaction électrostatique intégrée sur l'épaisseur du puits quantique ainsi que sur le volume accepteur, combinée à l'approximation dipolaire, engendre l'élément de matrice suivant entre l'état final f et l'état initial i :

$$\langle f|H|i\rangle = \frac{e^2}{\varepsilon} \int d^2\mathbf{R} \frac{\kappa\mu_D\mu_A}{(R^2 + z^2)^{3/2}} \quad (2.26)$$

avec H l'hamiltonien d'interaction coulombien, ε la racine de l'indice de réfraction, μ_D et μ_A les valeurs des dipôles du donneur et de l'accepteur, κ le facteur d'orientation et \mathbf{R} le vecteur dans le plan du puits quantique. Lorsqu'on applique la règle d'or de Fermi avec cet hamiltonien d'interaction, il faut évidemment prendre en compte la conservation de l'énergie ainsi que tous les états possibles pour une transition à un photon. Pour ce qui est de l'accepteur, qui est pour nous le graphène, il faut simplement le considérer comme une assemblée incohérente de dipôles aléatoirement dirigés mais de valeur fixée, dont l'extension spatiale est négligeable devant z ; l'absorption optique entre alors en jeu au travers de la densité d'états en énergie, N_D . Pour ce qui est du donneur, il faut prendre en compte l'état quantique de l'exciton et sa symétrie

sphérique comme un état $1s$ de l'hydrogène, avec un moment dipolaire bien défini. Par contre, l'extension spatiale de l'exciton est toujours limitée, ou bien par son rayon de Bohr a_B , ou plus vraisemblablement par les dimensions latérales dans le cas des plaquettes, ou encore par les défauts dans un puits quantique (c'est d'ailleurs l'hypothèse considérée dans la référence [146]). Ainsi, avec une distribution sphérique des moments cinétiques du centre de masse de l'exciton, combinée à une distribution de Boltzmann pour prendre en compte l'effet de la température non nulle, le taux de transfert d'énergie peut finalement s'écrire :

$$\gamma_{ET} = \frac{4\pi}{\varepsilon^2} \mu_D^2 \mu_A^2 N_G \frac{n_G}{a_B^2} \frac{1}{\hbar} \frac{4}{3z^2} f(2M^*Tz^2) \quad (2.27)$$

avec n_D la densité surfacique d'accepteurs, M^* la masse totale de l'exciton et T la température. De plus, on a :

$$f(x) = \frac{1}{x} \int_0^\infty d\xi \xi^3 e^{-2\xi - \xi^2/x} = \frac{x}{4} [2(1+x) - e^x \sqrt{\pi x} (3+2x) \operatorname{erfc}(\sqrt{x})]. \quad (2.28)$$

Cette fonction est représentée pour plusieurs masses relatives d'exciton (et à température ambiante) en figure 2.5. Lorsque $x \ll 1$, elle est linéaire ($f(x) \sim \frac{x}{2}$); c'est pour cette raison que, d'une part, le taux de transfert d'énergie augmente avec la température lorsque celle-ci est basse et, d'autre part, il atteint une asymptote horizontale lorsque la distance tend vers 0 du fait de la présence du facteur z^2 au dénominateur. Par contre, lorsque $x \gg 1$, le développement asymptotique de la fonction erfc engendre dans ce cas – après simplification – l'équivalence $f(x) \sim \frac{9}{16x}$; ainsi on retrouve la dépendance asymptotique en $1/z^4$ et aussi le fait que, dans ce régime, le taux de transfert d'énergie diminue avec la température. La dépendance en masse effective est la même que celle en température; elle sera d'ailleurs reprise au chapitre 5 pour évoquer des perspectives de mesures à différentes températures.

2.3.2 Application numérique

Le rayon de Bohr de l'exciton dans le cas d'une nanoplaquette est la moitié de celui à trois dimensions [147], ce qui donne donc [148] $a_B = 2.8$ nm; d'autre part, la valeur du dipôle donneur est donnée par [149] :

$$\mu_D^2 = \frac{3\lambda^3 \gamma_0 e^2}{32\pi^3 n \alpha F^2 c} \quad (2.29)$$

en prenant soin de remplacer la pulsation avec la longueur d'onde et d'homogénéiser l'expression donnée à l'aide d'un facteur e^2 . On a là le facteur d'écrantage $F = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_{CdS} + 2\varepsilon}$. Les références [150, 151] montrent la palette de formules impliquant le dipôle accepteur (d'absorption) et notamment celle-ci :

$$\mu_G^2 = \frac{3hc}{8\pi^3 N_A \ln(10)} \epsilon \quad (2.30)$$

où ϵ est le coefficient d'absorption molaire, en faisant abstraction de la dépendance en fréquence. Le facteur N_A disparaît lorsqu'on ne travaille plus par mole et μ_G^2 devient $n_G \mu_G^2$ quand

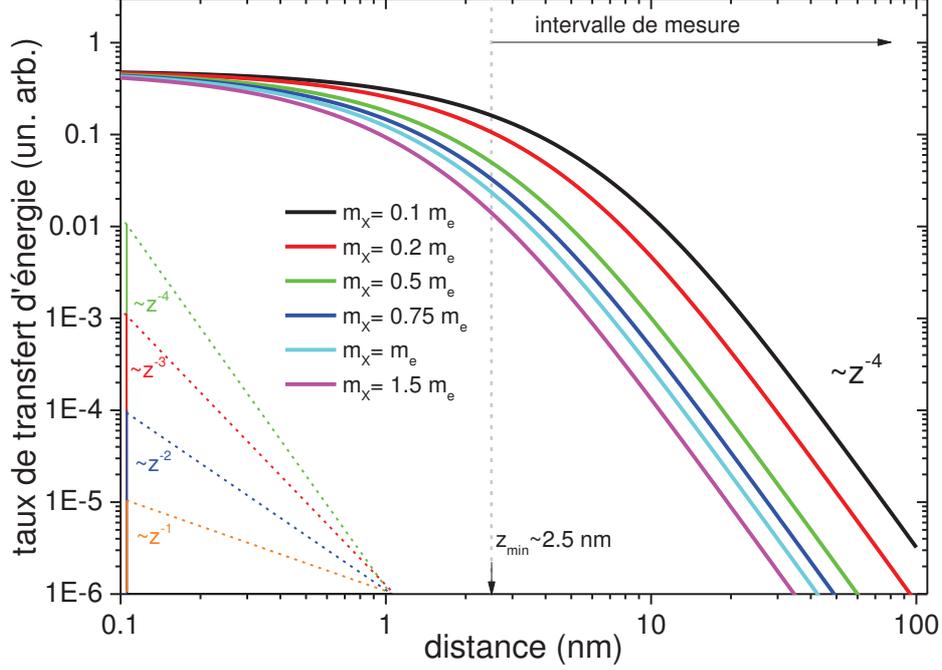


FIGURE 2.5 – Taux de transfert d'énergie entre des excitons libres et le graphène, en fonction de la distance relative $z - z_{\min}$, à température ambiante. Du fait de l'épaisseur des plaquettes, l'intervalle de mesure ne commence qu'à partir de $z_{\min} = 2.5$ nm. Dans notre cas ($m_x = 1.03m_e$), on peut constater que l'on se situe dans un régime intermédiaire entre la stagnation et la décroissance en $1/z^4$. Il faut néanmoins se rappeler que ces courbes ne sont que théoriques ; par exemple, les nanoplaquettes ne sont pas parfaites et les distances inférieures au nanomètre ne sont pas non plus réalistes.

on passe d'un calcul volumique à un calcul linéique. De même, si on considère des logarithmes naturels plutôt que décimaux dans la définition du coefficient d'absorption, le facteur $\ln(10)$ n'a plus lieu d'être. Enfin, dans ces publications, il a été choisi un système d'écriture où $4\pi\epsilon_0$ est remplacé par 1 et le facteur e^2 intervenant dans les dipôles a été également omis. Ainsi, on retrouve l'expression de la constante de structure fine au dénominateur et on peut remplacer le coefficient d'absorption par $\pi\alpha$. D'où :

$$n_G \mu_G^2 = \frac{3}{4\pi^2 \alpha} e^2 \pi \alpha. \quad (2.31)$$

La densité d'énergie est donnée par la référence [52], à savoir :

$$N_G = \frac{2hc}{\pi\lambda(\hbar v_F)^2} \quad (2.32)$$

avec $v_F = 1.1 \times 10^6$ m/s. Donc, en écrivant le taux de transfert d'énergie sous la forme :

$$\gamma_{\text{ET}} = \gamma_0 \cdot U \cdot \frac{4}{3z^2} f(2MTz^2), \quad (2.33)$$

on a finalement :

$$U = \frac{9\lambda^2 e^4}{4\pi a_B^2 h^2 v_F^2 n^5 F^2 \alpha}. \quad (2.34)$$

U étant homogène au carré d'une longueur, on obtient dans notre cas une distance caractéristique d'environ 35 nm. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celui que l'on observera expérimentalement (autour de la dizaine de nanomètres), mais elle s'en éloigne assez sensiblement et c'est là que l'on atteint les limites de la description théorique. Néanmoins, en dehors de l'application numérique des paramètres, la variation du taux de transfert d'énergie avec la distance est très bien décrite par le modèle élaboré ici.

Conclusion du chapitre 2

Ce chapitre consacré aux aspects théoriques du transfert d'énergie peut se résumer essentiellement à la dépendance avec la distance, qui peut nettement s'éloigner du résultat simple d'intégration en $1/z^4$ (provenant de l'intégration vers un plan de l'interaction entre deux points en $1/r^6$). En effet, celle-ci est fonction des dimensionnalités des éléments présents et le résultat est tout de même bien différent d'une loi de puissance pour des excitons libres. Il est à noter qu'un modèle décrivant le transfert d'énergie entre les nanoplaquettes (ou plus généralement un donneur dont les excitons sont délocalisés) et le semi-métal qu'est le graphène n'a pas encore été développé jusqu'à présent, ce qui constitue une perspective théorique intéressante. Il est à noter que le graphène nécessite un traitement particulier mais aussi que, finalement, le modèle simplifié peut s'appliquer dans nos conditions expérimentales. Nous avons également vu les cas limites du modèle développé, qui se comprennent aisément ; d'un côté une constante à basse température (ou faible distance), de l'autre le comportement asymptotique en $1/z^4$ déjà vu avec les boîtes quantiques. Nous verrons les conséquences de cette variation prédite théoriquement dans les résultats expérimentaux du chapitre 4, après avoir décrit les matériaux et méthodes au prochain chapitre.

Chapitre 3

Dispositifs expérimentaux et échantillons

Ce chapitre détaille tous les éléments pratiques que j’ai utilisés lors de ma thèse (section 3.1) afin de pouvoir sonder le transfert d’énergie grâce à des mesures de photoluminescence résolues en temps. Je vais en premier lieu décrire le dispositif expérimental que j’ai assemblé ainsi que les méthodes et logiciels mis en œuvre. Ensuite, les éléments qui constituent les échantillons étudiés seront détaillés, et tout d’abord la fabrication et la caractérisation par spectroscopie Raman du graphène (section 3.2). Puis nous verrons comment nous avons intégré un espaceur diélectrique à ce système (section 3.3), et enfin la caractérisation – via les propriétés de photoluminescence – et l’intégration des nanoobjets semiconducteurs (section 3.4).

3.1 Dispositif expérimental

Mesures de photoluminescence. La technique de mesure de photoluminescence résolue en temps que j’ai mise en œuvre s’appelle TCSPC, ce qui veut dire « time correlated single photon counting » (comptage de photons uniques corrélés en temps), l’objectif étant de mesurer des déclins de photoluminescence. Cela repose sur la mesure simultanée de signaux électriques fournies d’une part par un laser impulsif (aux temps t_{start} , avec la même cadence que les impulsions) et d’autre part par une photodiode à avalanche, qui délivre un signal correspondant à l’arrivée des photons alors émis par les objets que l’on étudie (aux temps t_{stop}). L’appareil de comptage (de marque PICOQUANT) est capable de tracer des histogrammes de la différence entre les impulsions électriques $t_{\text{start}} - t_{\text{stop}}$ avec une précision de 4 ps.

Lorsque le taux de désexcitation est constant, on obtient *a priori* une probabilité d’émission de photons en exponentielle décroissante, et c’est cette fonction que l’on obtient en construisant l’histogramme. Sachant que l’appareil de comptage enregistre également le temps absolu d’arrivée de chacun des photons, la trace temporelle (intensité émise en fonction du temps) s’obtient facilement en comptant leur nombre par unité de temps. On peut également mesurer les différences de temps entre deux photodiodes – placées après une lame séparatrice – afin de réaliser, avec l’histogramme de ces différences de temps, des fonctions d’autocorrélations ($g^{(2)}(\tau)$). En

résumé, cela permet de sonder toute la dynamique de photoluminescence des objets que l'on étudie. Toutefois, le déclin ainsi mesuré est élargi par deux contributions : l'une provenant de la forme de l'impulsion laser, l'autre de la réponse (temps mort) de la photodiode.

Spectroscopie Raman. J'ai également beaucoup utilisé la spectroscopie Raman (pour caractériser les échantillons de graphène), qui repose sur la diffusion d'un signal dans un domaine de fréquences élevées (optique par exemple), à une fréquence légèrement décalée de l'énergie d'un phonon dans le matériau (voir le schéma de la figure 3.1). Ainsi, le spectre obtenu offre de nombreux renseignements sur les fréquences des différentes transitions permises par les différents niveaux de vibrations. Généralement, l'abscisse de tels spectres est justement l'écart de fréquence, exprimé en nombre d'onde (cm^{-1}). Ces mesures peuvent parfois être délicates : la diffusion Rayleigh (à la fréquence du laser d'excitation) est de loin le processus le plus efficace ; en outre, la répartition entre les raies Stokes (décalage positif) et anti-Stokes (décalage négatif) dépend de la température (à l'ambiante, l'amplitude des raies anti-Stokes est très faible, surtout à haute fréquence).

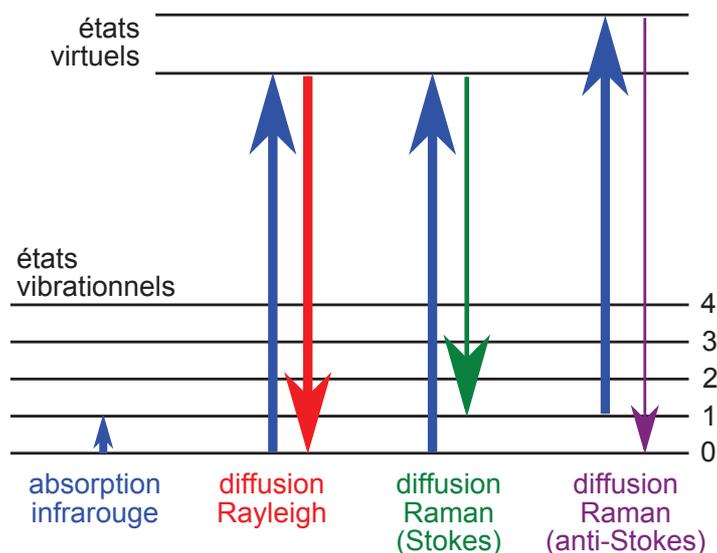


FIGURE 3.1 – Schéma énergétique illustrant le principe de la spectroscopie Raman. Tandis que l'absorption directement liée aux niveaux vibrationnels se situe dans le domaine infrarouge (à gauche), on peut faire intervenir des niveaux virtuels dans le domaine du visible, par exemple pour la diffusion Rayleigh (sans changement de fréquence). À droite, on peut voir les processus menant aux raies Raman Stokes (avec perte d'énergie pour les photons diffusés) et anti-Stokes (gain d'énergie).

3.1.1 Matériel utilisé

Nous avons mesuré la photoluminescence de nanoobjets semiconducteurs uniques à proximité de graphène, à température ambiante, à l'aide d'une microscope de fabrication maison équipé d'un objectif de grossissement 100 (ouverture numérique 0.90). Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées sur un microscope de fabrication maison, avec un laser continu d'énergie

2.33 eV (532 nm) et une puissance de quelques centaines de μW focalisé sur une tache limitée par diffraction de $\sim 0.6 \mu\text{m}$ de diamètre.

Les nanocristaux et plaquettes sont excités individuellement avec un laser pulsé de type supercontinuum, dont on peut régler la cadence, à partir de 1.95 MHz et jusqu'à 78 MHz. Un filtre à base de modulateurs acousto-optiques permet d'obtenir un faisceau non polarisé du supercontinuum à la longueur d'onde choisie ; pour toutes nos expériences ce sera 480 nm (ce qui correspond à une énergie de photon de 2.53 eV). La largeur à mi-hauteur de ces impulsions filtrées est de ≈ 50 ps. Les images de photoluminescence en champ large sont recueillies avec une caméra à multiplication d'électrons utilisant un dispositif à transfert de charge (EMCCD). Les traces temporelles et les déclins de photoluminescence des nanostructures semiconductrices individuelles sont mesurés à l'aide d'un montage confocal, dont le détecteur est une photodiode à avalanche reliée à un appareil de comptage de photons uniques corrélés et étiquetés en temps (TCSPC). La photodiode a un temps de réponse de 50 ps environ, sachant que la réponse a une forme temporelle ressemblant à une exponentielle décroissante aux temps longs, mais la fonction est en réalité relativement complexe. De plus, en dehors des données constructeur, il ne nous est pas possible d'accéder à des informations plus quantitatives car la fonction de réponse du laser (au moins) intervient également dans nos mesures (voir la figure 3.7). Les spectres de photoluminescence sont enregistrés avec un monochromateur couplé à une matrice CCD.

Une fluence des impulsions systématiquement plus faible que 1×10^{13} photons/impulsion/ cm^2 à $\lambda = 480$ nm a été utilisée pour toutes les mesures. En considérant des sections efficaces d'absorption similaires de quelques 10^{-14}cm^2 pour les nanocristaux et les plaquettes à 480 nm, on peut estimer qu'en principe, le nombre d'excitons formé par impulsion laser est largement inférieur à 1 dans une nanostructure individuelle (voir section 3.4). Nous avons également vérifié que les déclins de photoluminescence mesurés sont bien indépendants de la fluence (voir figures 3.24 et 3.26), du moment que l'on reste dans la gamme ($\approx 10^{12} - 3 \times 10^{13}$ photons/impulsion/ cm^2).

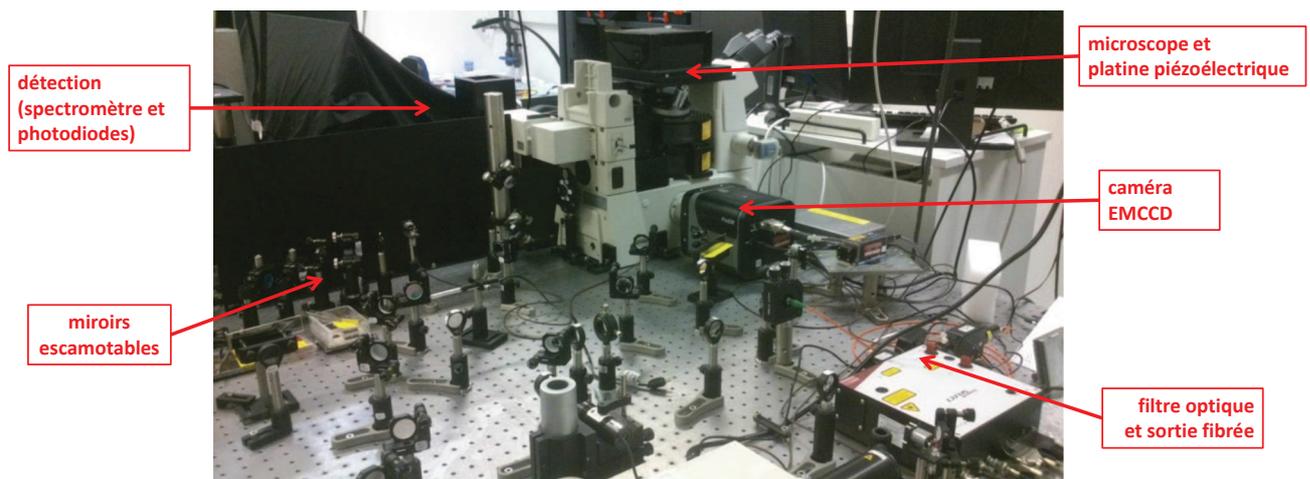


FIGURE 3.2 – Photographie de la table optique au printemps 2013, dont les principaux éléments sont légendés.

Organisation de la table optique

Au démarrage de ma thèse, la table ne comportait que le microscope commercial NIKON, associé principalement à un laser continu à 532 nm ainsi qu'à un spectromètre, le tout formant un système de mesure de spectroscopie Raman. Cependant, afin de pouvoir travailler à plusieurs dans la même salle, la répartition des éléments a été revue : le spectromètre s'est alors retrouvé accessible aux deux montages par simple position ou non d'un miroir. En effet, il fallait alors deux microscopes, l'un dédié aux mesures de spectroscopie avec un cryostat, l'autre plutôt utilisé pour la photoluminescence. J'ai donc imaginé une autre plan pour la table optique, avec les sources d'un côté (accompagnées des éléments de mise en forme spectrale et spatiale), et les éléments de détection de l'autre, placés au plus près des microscopes ; j'ai également réalisé la majorité des montages et des alignements. La configuration (voir la photographie figure 3.2 ainsi que le schéma en figure 3.3) permet alors de basculer entre des mesures de photoluminescence, soit avec la photodiode à avalanche, soit avec la caméra EMCCD (ou même avec le spectromètre) et des mesures de spectroscopie Raman, avec n'importe quelle source choisie, via un jeu de miroirs placés sur des montures escamotables. Cela inclut le laser continu à 532 nm, qui lui peut être envoyé à loisir sur l'un ou l'autre des microscopes, sachant que j'ai principalement utilisé le microscope commercial (et non pas celui de fabrication maison) pour sa polyvalence et son utilisation plus simple.

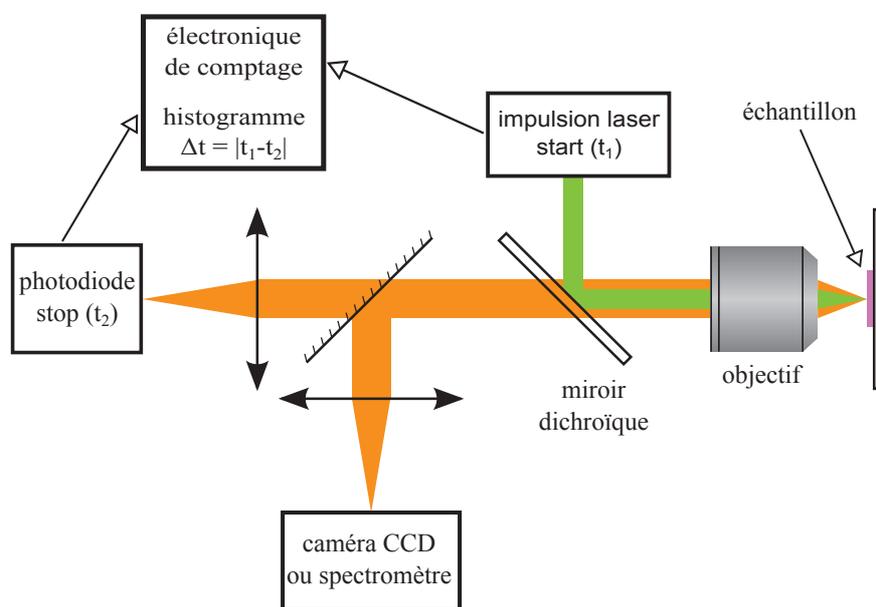


FIGURE 3.3 – Schéma de principe du montage optique, mettant en exergue la modularité, aussi bien pour les sources (interchangeables via l'utilisation de miroirs sur monture escamotable) que pour la détection que l'on peut choisir par un procédé similaire.

3.1.2 Méthodes employées

Acquisition des données

Les spectres ont été enregistrés par la caméra CCD à l'aide du logiciel WINSPEC32; nous avons calibré le spectromètre à l'aide des raies d'une lampe au néon pour les spectres Raman, qui nécessitent une précision plus élevée que pour les spectres de photoluminescence. Le logiciel fourni par PICOQUANT nous a permis d'acquérir les données de photoluminescence et WINVIEW32 les images et vidéos prises en champ large. De plus, ce même logiciel permet d'enregistrer des films dont on peut personnaliser beaucoup de paramètres, notamment les temps d'acquisition et les tailles d'image. En effet, il est parfois avantageux de choisir une image plus petite (soit avec moins de pixels, soit avec des pixels regroupés) afin de pouvoir acquérir plus rapidement et ainsi avoir accès à la dynamique en temps réel sans omettre aucune période. De plus, avec l'aide de Michelangelo Romeo, ingénieur de recherches CNRS à l'IPCMS, nous avons pu utiliser un programme LABVIEW permettant d'acquérir des déclin et des traces temporelles à partir d'une carte de photoluminescence; on peut voir un aperçu de la face avant en figure 3.4.

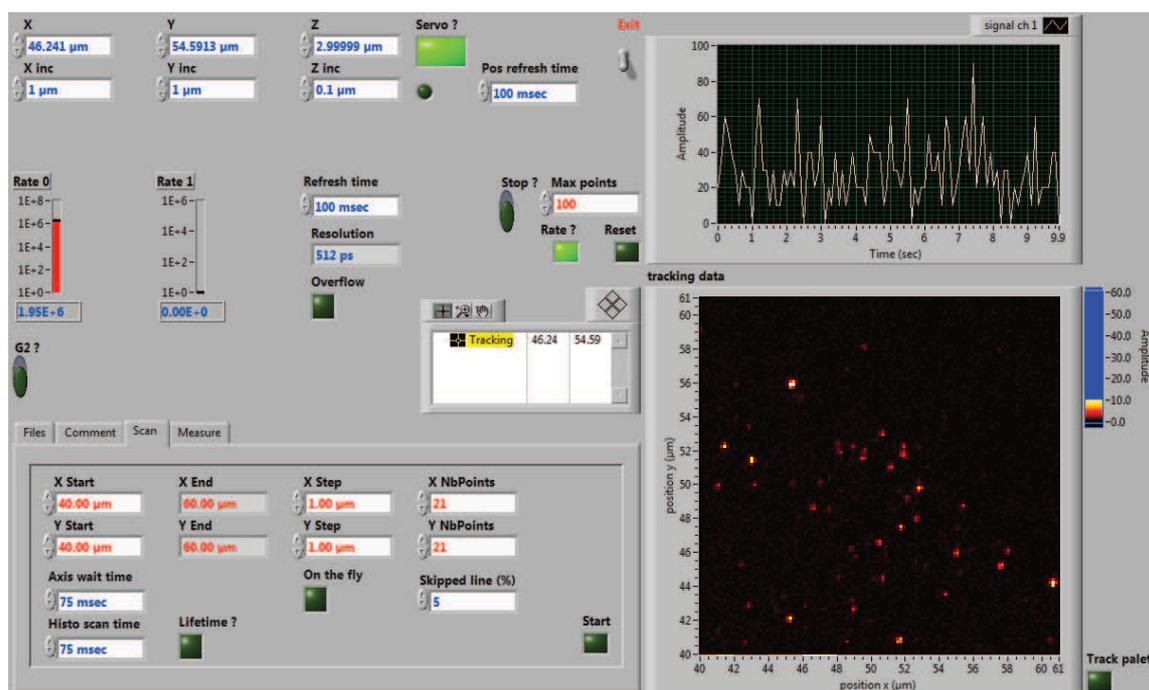


FIGURE 3.4 – Panneau avant du programme Labview utilisé pour les acquisitions de déclin. On contrôle la position tridimensionnelle sur l'échantillon en haut à gauche, tous les autres paramètres en bas à gauche. Les cartes spatiales (d'intensité ou de temps de vie) apparaissent en bas à droite et en haut à droite se trouve, au choix, la trace temporelle ou le déclin.

Traitement des fichiers

À partir du script de démonstration fourni par PICOQUANT, j'ai écrit sur MATLAB un script capable d'analyser les données TCSPC. Celui-ci exploite les fichiers bruts afin de fabriquer d'abord la trace temporelle (figure 3.5), c'est-à-dire l'intensité mesurée en fonction du temps (absolu) ; on peut également avoir l'histogramme de toutes les intensités mesurées, et tout cela avec un pas de temps que l'on choisit. Ensuite, on peut sélectionner le tout ou une partie des photons de la trace temporelle et ainsi calculer l'histogramme des différences de temps d'arrivée de ces photons par rapport à l'impulsion laser, ce qui forme le déclin de luminescence. Enfin, on peut présélectionner les valeurs des différents paramètres d'ajustement puis visualiser le résultat ainsi que les résidus (figure 3.6). L'ajustement peut se faire soit avec une mono ou bi-exponentielle ou alors avec une exponentielle étirée, qui s'écrit sous la forme $\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)$. Toutes ces fonctions sont convoluées avec la fonction de réponse instrumentale (IRF) que l'on peut voir en figure 3.7, mesurée en envoyant les photons directement du laser vers la photodiode, très fortement atténués bien sûr.

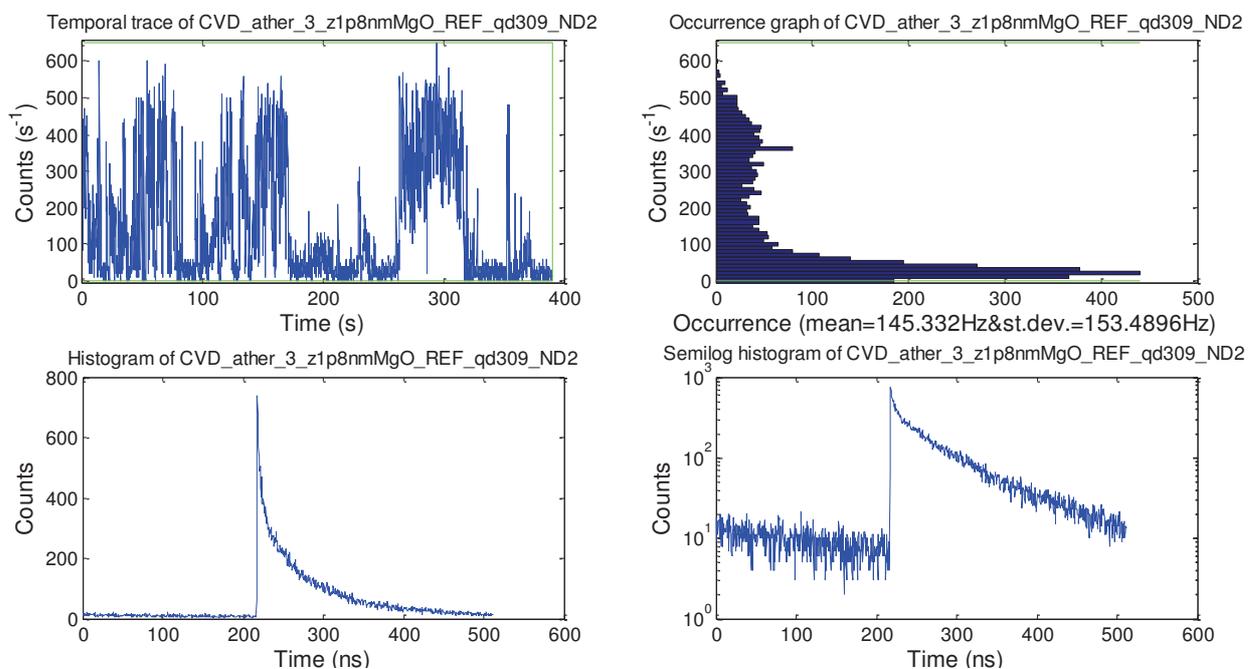


FIGURE 3.5 – Résultat typique du script Matlab que j'ai écrit, pour ce qui concerne la trace temporelle. Cette portion permet de sélectionner les photons à volonté sur le graphe (cadre vert en haut à gauche), mais aussi de voir l'historique d'intensité sur la portion de temps correspondante (en haut à droite). En bas se trouvent la version linéaire (à gauche) et semi-logarithmique (à droite) du déclin de luminescence.

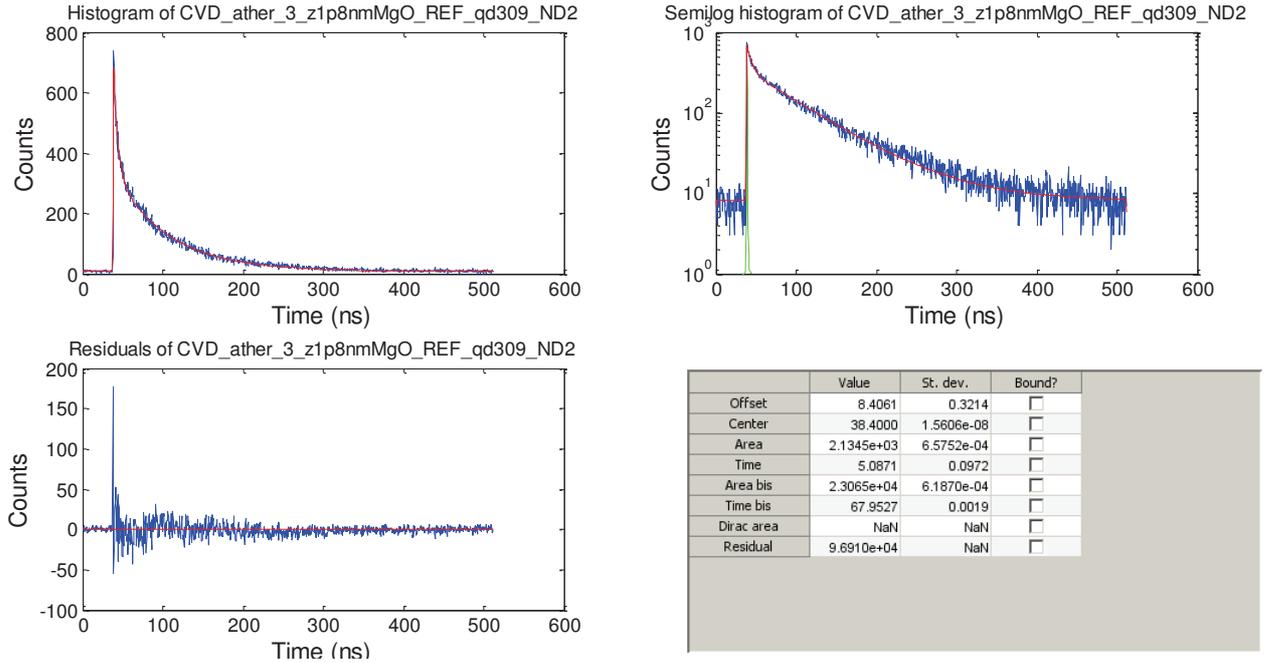


FIGURE 3.6 – Fenêtre apparaissant après l’ajustement du déclin de luminescence avec, en haut : le déclin linéaire à gauche, semi-logarithmique à droite (ainsi que la fonction de réponse instrumentale remise à l’échelle). En bas à gauche se trouve le graphe des résidus et en bas à droite le tableau des paramètres issus de l’ajustement.

Nous définissons le temps moyen de déclin comme le rapport entre l’aire sous la courbe formée par l’histogramme et sa valeur maximale. Cela correspond au temps caractéristique d’une mono-exponentielle, mais également au temps moyen d’un déclin multi-exponentiel calculé à partir des temps caractéristiques pondérés par les amplitudes correspondantes, ce qui en fait une définition plutôt convenable. En fait, il n’existe pas de formule simple reliant le temps effectivement mesuré au temps de déclin réel ; il faut donc faire un choix et le temps de vie est ainsi lié à des grandeurs facilement exploitables tirées directement d’un calcul simple à partir de l’histogramme.

Cependant, il faut prendre en compte la convolution avec l’IRF. Pour ce faire, nous avons calculé ce temps moyen pour des déclins théoriques mono-exponentiels convolués avec l’IRF, avec des temps variant de la picoseconde à plusieurs centaines de nanosecondes et on peut voir la courbe résultante en figure 3.8. L’asymptote aux temps courts donne le temps caractéristique de l’IRF, soit $\tau_{\text{IRF}} = 0.176 \text{ ns}$; le comportement pour les temps élevés montre que l’IRF n’a qu’une faible influence dans ce domaine. Par la suite, pour chaque déclin mesuré, nous avons calculé le temps moyen brut, puis inversé la fonction mentionnée ci-dessus afin d’obtenir le temps « réel ». Évidemment, cela suppose du point de vue de la convolution que les déclins sont tous mono-exponentiels. Mais la convolution reste dans tous les cas une opération très complexe, en particulier ici car il s’agit d’une opération numérique mettant en jeu la fonction de réponse instrumentale, et des déclins dont la forme n’est pas strictement déterminée.

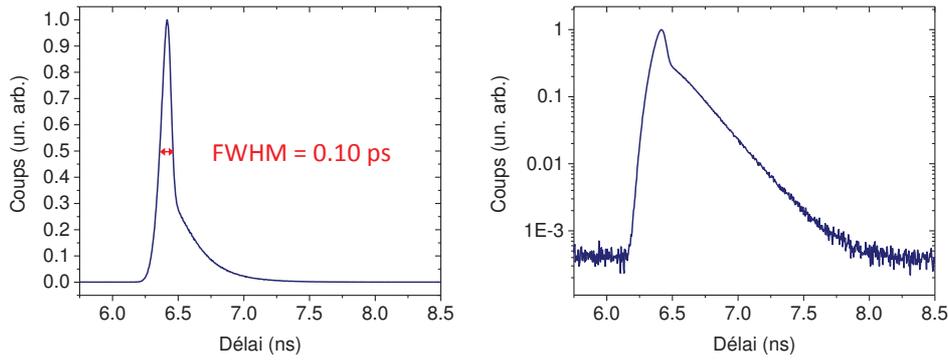


FIGURE 3.7 – Fonction de réponse instrumentale utilisée pour déconvoluer toutes les mesures de déclins de photoluminescence, en échelle linéaire (à gauche) et semi-logarithmique (à droite). On peut y distinguer une contribution ressemblant à une gaussienne provenant du laser super-continuum (largeur à mi-hauteur – FWHM – 0.10 ns) et une queue liée à la réponse photodiode (presque monoexponentielle décroissante, bien que celle-ci soit en fait bien plus complexe).

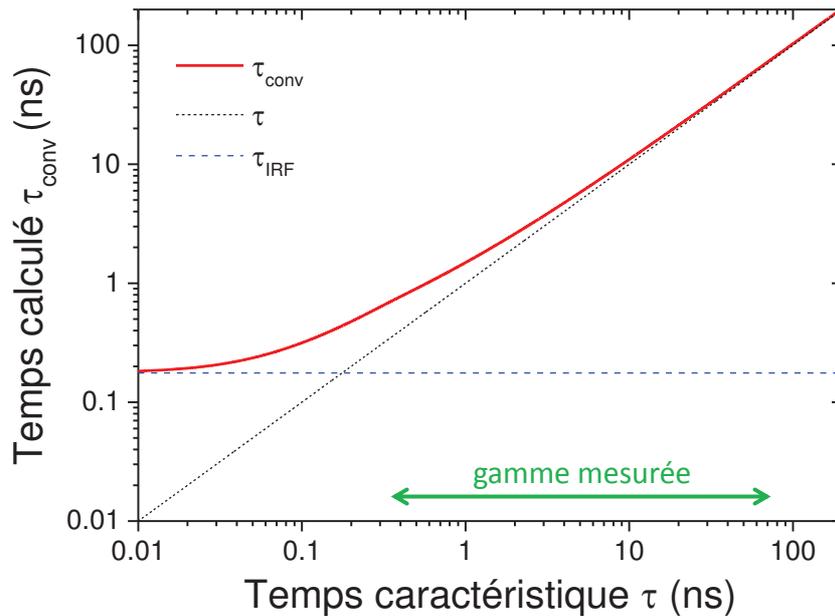


FIGURE 3.8 – Temps moyen calculé d'un déclin purement monoexponentiel – convolué avec la fonction de réponse instrumentale – en fonction du temps caractéristique de l'exponentielle (courbe en trait plein). En pointillés noirs (plus serrés) est représenté ce même temps caractéristique et en pointillés bleus (plus espacés) est représenté le temps moyen calculé de la fonction de réponse instrumentale, d'une valeur de $\tau_{\text{IRF}} = 0.176$ ns. La flèche verte représente l'étendue des temps que nous avons effectivement mesuré, et on peut voir que l'effet de la convolution ne se fait vraiment ressentir que pour les temps très courts.

3.2 Aspects expérimentaux liés au graphène

3.2.1 Méthodes d'obtention

Le but étant d'étudier le transfert d'énergie vers du graphène non dopé et intact, il nous a fallu obtenir des échantillons qui soient le plus proche possible du graphène « théorique ». Cela commence par la surface du feuillet, qui doit être grande, notamment pour avoir un plus grand confort lors des mesures. L'exfoliation permet d'obtenir des échantillons d'excellente qualité (en termes de cristallinité et de résidus de surface), mais plus petits ; au contraire, la méthode de croissance chimique procure de très grands échantillons, mais qui peuvent présenter des résidus de transfert ou encore des trous dans les feuillets.

Par exfoliation mécanique

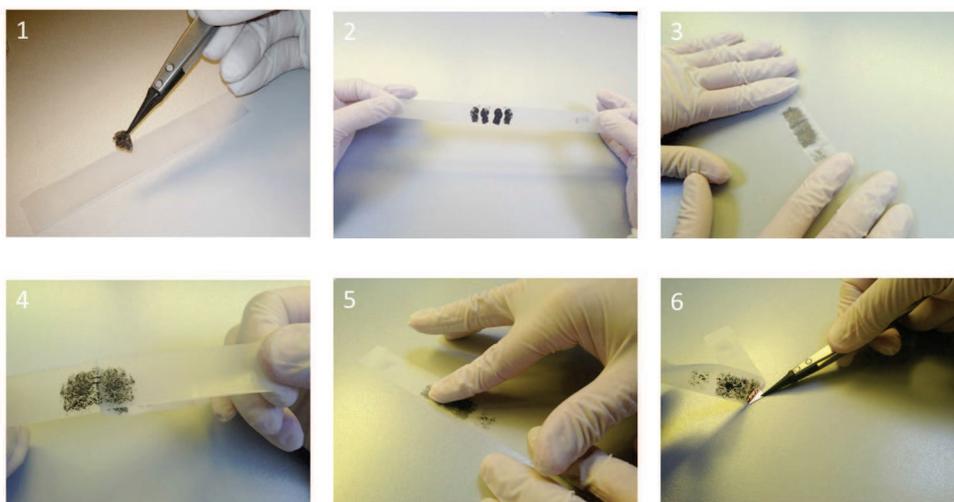


FIGURE 3.9 – Protocole typique d'exfoliation mécanique. À partir de graphite naturel (1) sommairement étalé à plat sur un morceau de scotch (2), on épluche plusieurs fois ces morceaux (3,4). Lorsque le résultat commence à être transparent à la lumière, on applique le scotch sur un substrat (5) en « massant » plusieurs dizaines de secondes, avant de retirer délicatement le scotch (6).

L'exfoliation mécanique du graphène comprend trois grandes étapes (voir figure 3.9). La première consiste à éplucher un morceau de graphite naturel en utilisant des bandes de scotch ; il est alors important d'étaler les morceaux obtenus afin de mieux recouvrir la surface, mais sans pour autant casser et/ou réduire la taille des domaines. Lorsque le scotch commence à devenir translucide, la seconde étape est celle du transfert sur l'échantillon : il faut masser la surface pendant quelques dizaines de secondes, sans trop appuyer, ni trop changer de direction. L'expérience montre que les résultats sont d'autant meilleurs que le scotch et le substrat restent longtemps en contact. La troisième étape, la plus longue, est celle de la recherche de zones d'intérêt au microscope optique, car il faut balayer toute l'aire à disposition pour espérer trouver, en ordre de grandeur, un monofeuillet par cm^2 ; cela est d'autant plus difficile que le contraste est très faible [152] (moins de quelques % au vu de l'absorption de $\pi\alpha = 2.3\%$).

Par dépôt chimique en phase vapeur

Dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de J.-O Lee du KRICT (Corée), l'autre type de graphène que nous avons utilisé a été crû par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) [71, 153, 154] sur un substrat de cuivre (morceaux de 6 cm de côté). Le processus de croissance se fait dans un four à 1000 °C avec un faible flux de dihydrogène, puis de méthane également. Vient ensuite l'étape de transfert, réalisée par Ather Mahmood à l'IPCMS, où l'on dépose une solution de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) par induction centrifuge ; après cuisson, le cuivre est rongé par un décapant adapté. On peut alors déposer l'ensemble sur un substrat de quartz (par morceaux d'environ 1 cm de côté) en dissolvant le polymère avec de l'acétone. Enfin, pour se débarrasser de tous les résidus et autres espèces chimiques de la surface de graphène, les échantillons ont été recuits dans un four sous argon.

Le but de la manoeuvre est d'obtenir des feuillets de grande taille, ce qui est effectivement le cas : nous avons utilisé des échantillons dont la surface dépassait le cm^2 ; en comparaison graphène exfolié où les distances caractéristiques sont plutôt de quelques dizaines de microns, cela apparaît presque comme infini pour nos mesures de nanoobjets uniques, alors espacés de quelques microns les uns des autres. De plus, la méthode de croissance sur le cuivre est particulièrement efficace car le graphène recouvre quasiment toute la surface, sans toutefois donner naissance à des portions multicouches. Nous avons néanmoins noté la présence de trous sur la surface de l'échantillons, mais ceux-ci sont quand même rares, et nous les avons évidemment évité lors des mesures.

3.2.2 Caractérisation par spectroscopie Raman

Quelques rappels

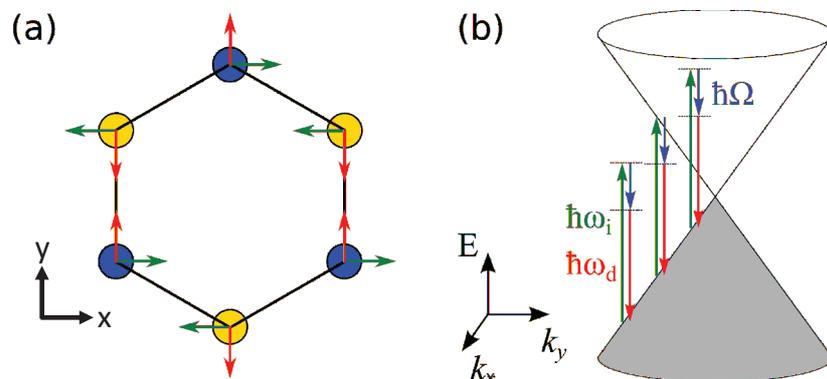


FIGURE 3.10 – Schéma du mode de vibration du phonon dans le plan du réseau réel (a) et du processus en énergie dans le plan du réseau réciproque (b) Raman menant à la raie G du graphène.

Les règles de sélection pour les transitions mises en jeu en spectroscopie Raman sont, d'une part, la conservation de l'énergie – le décalage par rapport au laser correspond effectivement à l'énergie des phonons mis en jeu – et, d'autre part, la conservation du moment cinétique ($\Delta q = 0$). Dans la spectroscopie Raman du graphène [155–157], on peut principalement considérer deux raies. La première, appelée G, est issue d'un processus non résonant schématisé en figure 3.10. Il s'agit d'un processus intravallée qui fait intervenir des états virtuels, séparés par l'énergie qui est celle d'un seul phonon correspondant (de moment cinétique $q = 0$), qui se situe par conséquent autour de $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ [158]. La seconde raie principale, appelée 2D, se situe environ à $\sim 2670 \text{ cm}^{-1}$ et provient d'un processus résonant, intervallée, schématisé en figure 3.11. Celui-ci fait intervenir deux phonons de vecteur d'onde opposés (de sorte que $\Delta q = (+q) + (-q) = 0$), dont la fréquence de chacun est effectivement la moitié de celle du pic mesuré.

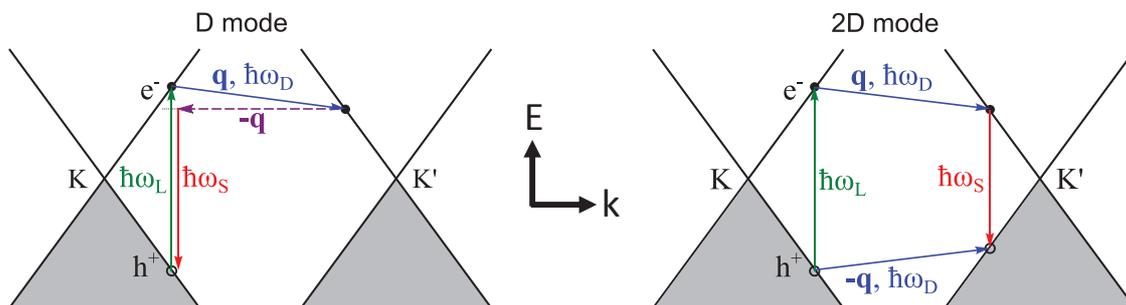


FIGURE 3.11 – Schéma du processus Raman intrabande menant à la raie D (à gauche, uniquement autorisé lors de la présence de défauts cristallins), et celui du processus menant à la raie 2D (à droite).

Il y a également le pic D, dont le processus est similaire à celui du pic 2D (voir figure 3.11) ; d'ailleurs, sa fréquence autour de 1340 cm^{-1} est précisément la moitié de celle du pic 2D vu précédemment. Il s'agit d'un processus qui met en jeu un seul phonon et une collision élastique, de moment cinétique $q \neq 0$ et d'énergie nulle, qui est autorisé avec la présence de défauts cristallins. De ce fait, son intensité est proportionnelle à la quantité de défauts sur le feuillet que l'on mesure. On peut utiliser la formule suivante [55,159,160] pour obtenir la concentration surfacique de défauts (exprimée en cm^{-2}) :

$$n_D = 1.8 \cdot 10^{10} E_L^4 (I_D/I_G) \quad (3.1)$$

avec E_L l'énergie du laser exprimée en eV et I_D , I_G les intensités *intégrées* des pics D et G. La figure 3.12 représente le spectre Raman mesuré sur une tricouche de graphène, à son bord pour mieux voir les défauts (dans ce cas l'absence d'atomes dans la continuité du réseau). Typiquement, pour les échantillons que j'ai utilisés, la valeur de (I_D/I_G) était inférieure à 5 %, ce qui correspond à une concentration de défauts d'environ $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

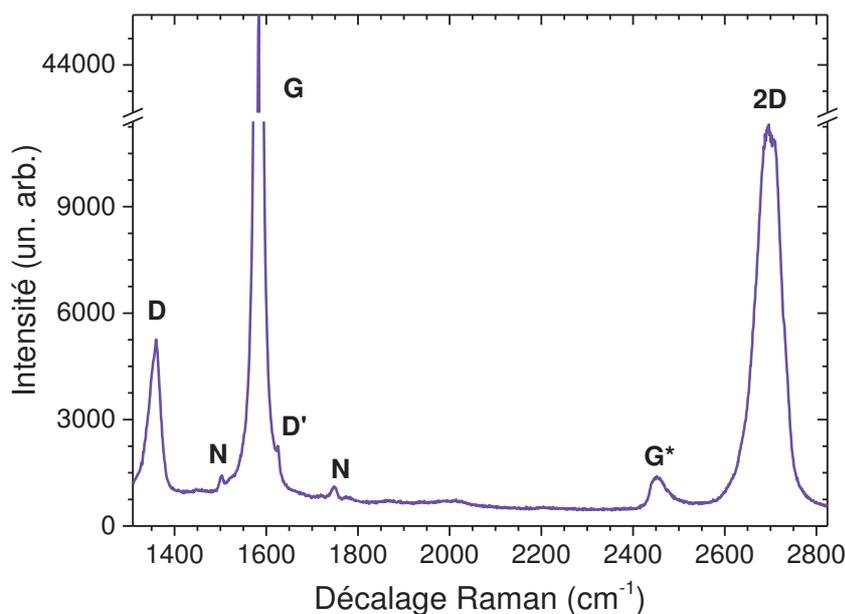


FIGURE 3.12 – Spectre Raman typique de graphène, mesuré sur un bord de tricouche sur un substrat de silice (Si/SiO_2). On peut y voir les raies principales (G, 2D et G^*), les raies autorisées par la présence de défauts (D et D'), ainsi que les modes de cisaillement propres aux morceaux multicouches (N).

Détermination du nombre de couches

La spectroscopie Raman du graphène permet également de déterminer le nombre de couches de l'échantillon que l'on mesure [161]. Le changement principal entre les différents nombres de

couches est la forme du pic 2D (voir figure 3.13), qui passe d'un pic fin et symétrique pour la monocouche (ajustable de façon phénoménologique par une lorentzienne modifiée, à la puissance $3/2$ [162,163]), à une double courbe en cloche asymétrique (pour le graphite), en passant par différentes formes intermédiaires. On peut aussi déterminer assez précisément le nombre de couches via la position de pics moins intenses appelés N [164], ou ceux appelés C (à plus basse énergie) [165], ou bien encore par l'aire relative du pic G (qui évolue linéairement avec l'épaisseur dans la limite très fine). D'autres processus à basse énergie existent [166] mais ils sont beaucoup moins intenses et ne seront pas étudiés dans le cadre de ce manuscrit.

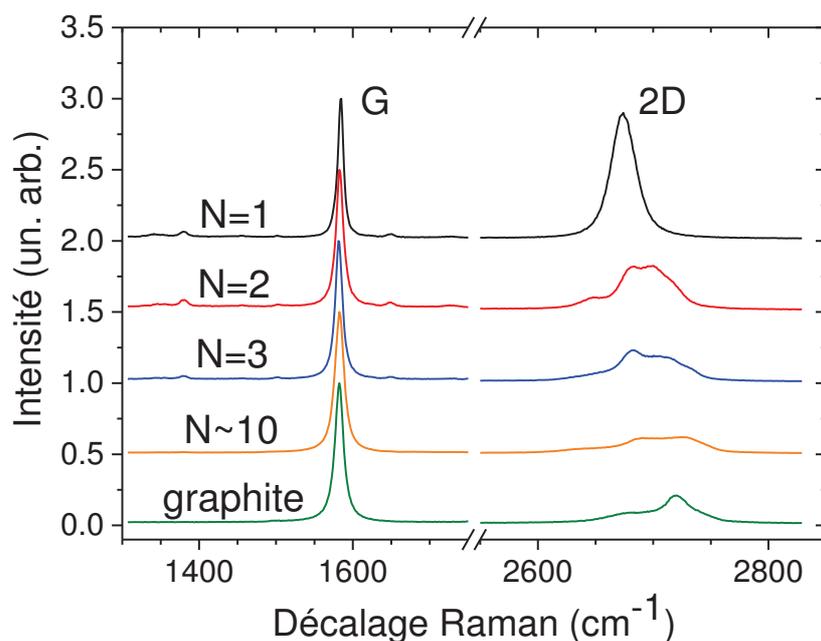


FIGURE 3.13 – Spectres Raman de plusieurs épaisseurs différentes de graphène décalés verticalement. On peut constater que la monocouche se distingue nettement des autres du fait de la raie 2D, qui a dans ce cas un profil formé d'une seule lorentzienne (modifiée). On voit également que l'on peut déterminer assez précisément le nombre de couches en analysant la forme de ce pic.

Estimation des contraintes et du dopage

Tous les échantillons présentent de façon naturelle une contrainte et un dopage non intentionnels, comme on peut le constater grâce aux écarts de fréquence de la figure 3.14, de surcroît si on le dépose sur un substrat polaire et (faiblement) rugueux qu'est le SiO_2 ; la connaissance simultanée des fréquences centrales du pic G et du pic 2D apporte une information supplémentaire sur ces paramètres à l'endroit que l'on mesure [167]. En ce qui concerne les contraintes, les travaux de Dominik Metten (doctorant à l'IPCMS) *et al.* [168] reposent sur la calibration des contraintes via la pression, celle-ci étant obtenue à partir de calculs d'interférences sur un échantillon suspendu au-dessus d'un trou fermé (le graphène étant imperméable à l'air). On peut voir

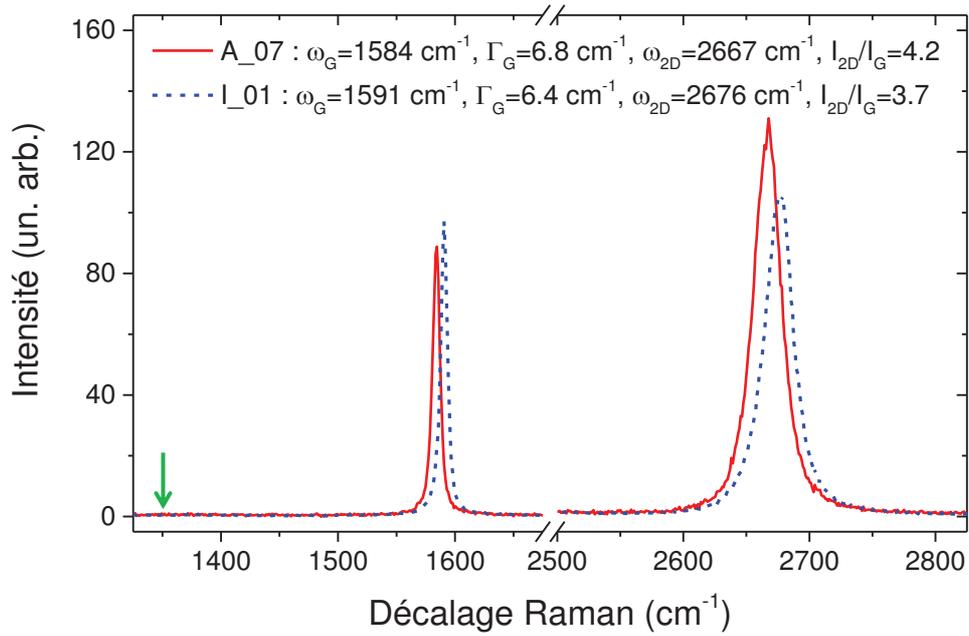


FIGURE 3.14 – Spectres typiques d’un échantillon de graphène proche du graphène idéal (A07, en train plein) ainsi que d’un échantillon plutôt dopé et présentant une contrainte naturelle (I01, en pointillés). L’échantillon A07 présente un dopage d’environ $0.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ soit 80 meV – respectivement $1.1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ soit 120 meV pour I01 – et une contrainte inférieure (en valeur absolue) à 0.08 % – resp. 0.18 %. La flèche représente l’endroit où devrait se trouver le pic de défauts, sachant qu’on a dans ces cas-ci $I_D/I_G \ll 0.1$.

un résumé des mesures en différents points et à différentes pressions sur la figure 3.15, la pente dans le plan (ω_G, ω_{2D}) est alors de 2.2 ce qui correspond bien à la valeur de la référence [167] lorsqu’on peut supposer le dopage résiduel comme constant. Dans ce cas, la fréquence à laquelle on est le plus sensible est celle du pic 2D et on a approximativement $\partial\omega_{2D}/\partial\epsilon = -60 \text{ cm}^{-1}/\%$ avec ϵ l’allongement relatif du graphène.

De plus, les travaux de Guillaume Froehlicher (également doctorant à l’IPCMS) et Stéphane Berciaud [55] ont visé à déterminer la dépendance des coordonnées dans le plan (ω_G, ω_{2D}) en fonction du dopage pour un même échantillon (contraintes inchangées), grâce à l’utilisation d’électrodes format un dispositif à grille par le haut, mettant en jeu un polymère électrolyte. On peut voir un résumé des résultats en figure 3.16 sur laquelle le dopage de trous (qui intervient naturellement) induit une pente de 0.55, valeur légèrement différente de celle évoquée dans la référence [167]. La calibration, quant à elle, peut se faire par rapport à la fréquence du pic G (ω_G) car on y est plus sensible dans ce cas : la dépendance de l’énergie de Fermi est environ $\partial E_F/\partial\omega_G = 20 \text{ meV}/\text{cm}^{-1}$.

Il existe donc un point origine pour lequel on peut considérer les contraintes et le dopage comme nuls ; celui-ci se situe autour de $(\omega_G^0 = 1581 \text{ cm}^{-1}; \omega_{2D}^0 = 2665 \text{ cm}^{-1})$. Ainsi, avec une mesure optique (donc non destructive), on a accès à beaucoup d’informations sur le feuillet que

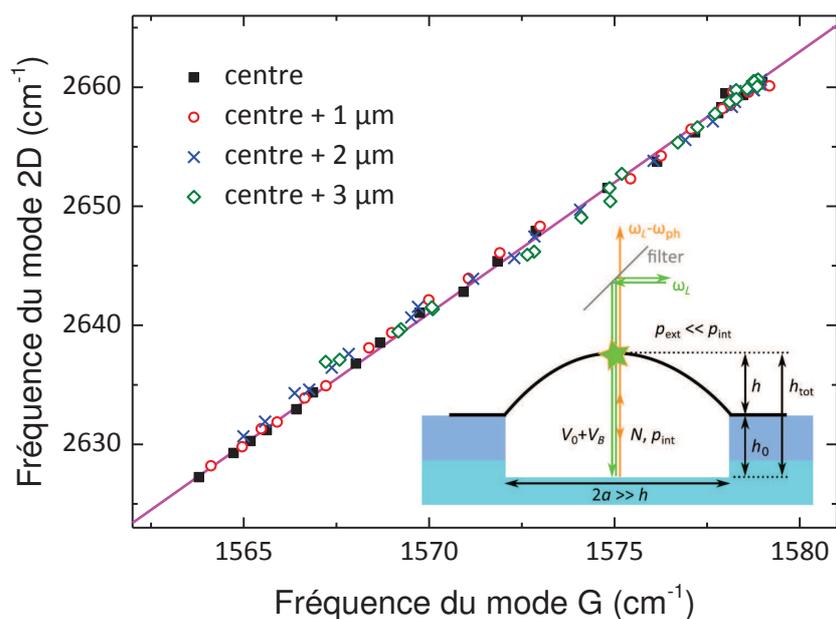


FIGURE 3.15 – Position du pic 2D en fonction de la position du pic G à plusieurs emplacements d’une monocouche de graphène suspendue au-dessus d’un trou (fermé) à différentes pressions (points), ce qui engendre différentes valeurs de contrainte (biaxiale). La droite représentée a une pente de 2.2 et l’on peut voir le schéma de principe de l’expérience en insert. Figure adaptée de la référence [168].

l’on considère et l’on peut déterminer avec une bonne précision les paramètres dont nous avons besoin. En particulier, le nombre de couches, la quantité de défauts, les contraintes et le dopage. Dans toute la suite, sauf mention spécifique, on considérera le graphène comme électriquement neutre et sans défauts et donc son absorption et sa relation de dispersion restent inchangés ; il est ainsi idéal comme accepteur pour le transfert d’énergie. En effet, le spectromètre nous permet d’être sensible à des variations de l’ordre de 1 cm^{-1} , ce qui mène à des contraintes de l’ordre de 0.1 % (en valeur absolue) ainsi qu’un dopage de trous intrinsèque de quelques 10^{12} cm^{-2} ; les variations de niveau de Fermi correspondantes (par rapport au point de Dirac) sont par conséquent d’un ordre de grandeur plus petites que l’énergie des photons émis.

Script d’analyse

À nouveau grâce à l’aide de Michelangelo Romeo, nous avons pu réaliser des cartes micro-Raman de nos échantillons avec un programme LABVIEW, en acquérant un spectre en chaque point. De mon côté, j’ai écrit un script MATLAB pour analyser les données résultant de telles expériences ; on peut d’ailleurs en voir des exemples de résultats principaux dans les figures 3.19 et 3.21. Les principales étapes en sont les suivantes :

- Choix interactif des fichiers
- de données

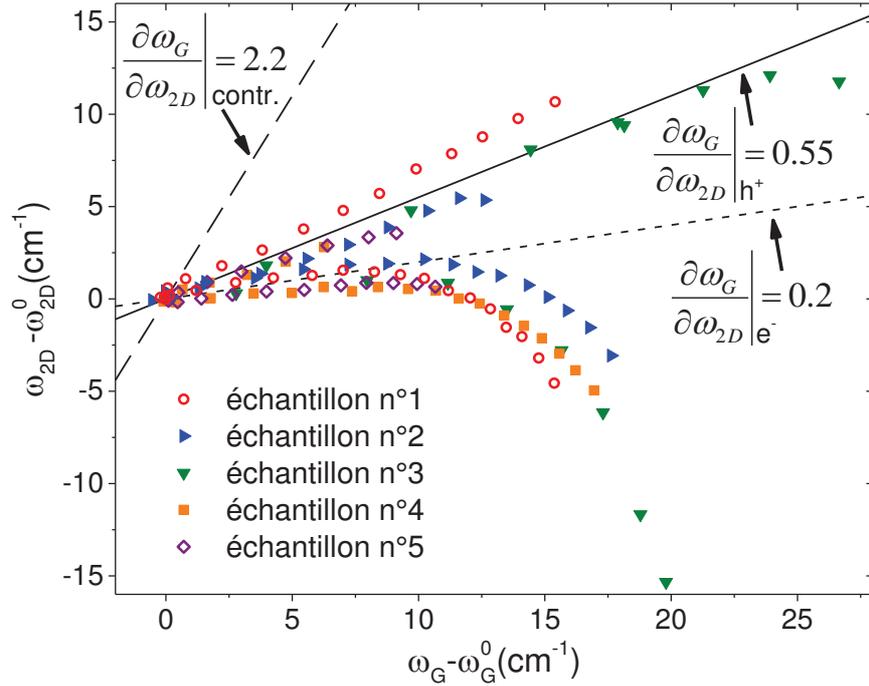


FIGURE 3.16 – Position du pic 2D en fonction de la position du pic G en un même point d’une monocouche de graphène, à différentes valeurs de dopage imposés par une grille par le haut. Plusieurs échantillons sont impliqués (voir les différents symboles) et les droites représentant les contraintes, le dopage par les trous (h^+) et les électrons (e^-), ainsi que leurs pentes respectives sont indiquées. La valeur de ω_G^0 et ω_{2D}^0 est adaptée pour chaque échantillon (à dopage nul, afin de tenir compte des contraintes natives). Figure adaptée de la référence [55].

- de calibration du spectromètre
- Mise en forme (matricielle) de toutes les variables
 - suppression des artefacts dus aux rayons cosmiques
 - soustraction d’un fond constant
- Ajustement des pics D, G et 2D pour chaque spectre
- Sélection interactive des données en fonction
 - du niveau de signal
 - du nombre de couches (rapport d’intensité G/2D)
- Sélection interactive de l’affichage
 - de spectres et ajustements individuels
 - de paramètres selon une coupe
 - de tous types de graphes 2D et 3D.

3.3 Réalisation d'un espaceur diélectrique

Outre les cas limites du transfert d'énergie (un nanoobjet isolé ou alors directement déposé sur le graphène), on peut sonder des effets de dimensionnalité des excitons au moyen de la dépendance en distance de l'interaction (voir le chapitre 2). Pour ce faire, il nous faut utiliser un espaceur purement diélectrique (non conducteur) et transparent, manipulable et contrôlable précisément sur une échelle de quelques nanomètres. De plus, il faut que celui-ci s'adapte au graphène mais aussi aux nanoobjets, pour modifier le moins possible leur comportement de photoluminescence.

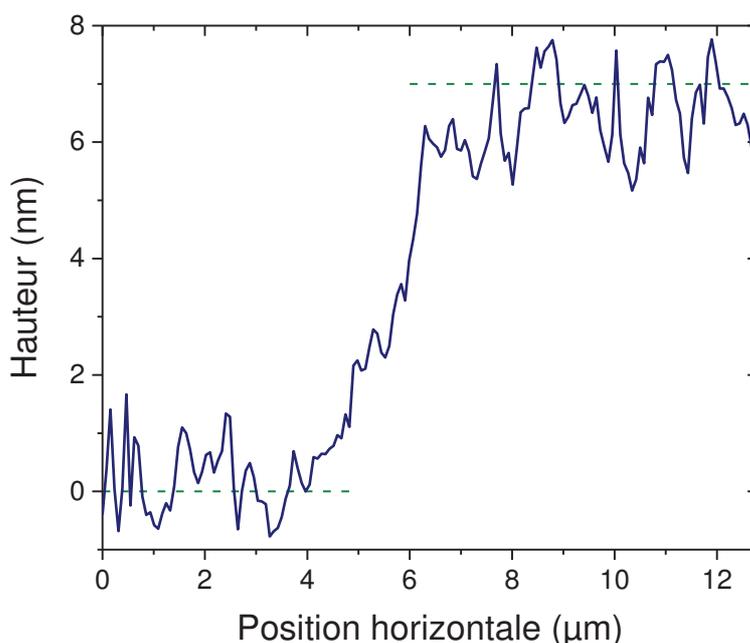


FIGURE 3.17 – Profil de hauteur mesuré par microscope à force atomique pour l'échantillon comportant une couche de 7.0 nm de MgO et dont une partie a été cachée par une grille TEM lors du dépôt. Les traits pointillés correspondent à une altitude de 0.0 nm (à gauche) et 7.0 nm (à droite). L'analyse de cette courbe donne un écart-type de 0.69 nm dans la partie de droite, ce qui confirme la valeur de utilisée pour la barre d'erreur dans tous les graphes (rugosité de 0.5 nm).

Nous avons travaillé en collaboration avec David Halley, maître de conférences à l'Université de Strasbourg, qui possède un montage d'épitaxie par jet moléculaire au sein de l'IPCMS. Ainsi, un film mince d'oxyde de magnésium (MgO) a été crû directement sur le graphène avec cette méthode [169, 170], comme des marches d'escalier et ce avant le dépôt des nanoparticules. Le principe est relativement simple : dans une enceinte placée sous ultravide (10^{-8} mbar), des électrons viennent frapper une cible de MgO massif. Ainsi, des molécules se décomposent en atomes de magnésium et d'oxygène pour venir naturellement se déposer et s'arranger de façon cristalline (dans le cas du graphène) sur le substrat placé à proximité. Il est cependant nécessaire de déposer, de la même façon, une couche d'accroche (< 0.1 nm) formée de dioxyde de titane

(TiO₂) grâce à l'utilisation de titane sous une faible pression de dioxygène [170]; cela réduit également la rugosité du MgO. Un cache manipulable depuis l'extérieur permet de n'exposer qu'une partie de l'échantillon si on le souhaite et l'épaisseur déposée est mesurée par une balance à quartz (dont la fréquence de résonance varie avec la masse).

Guillaume Froehlicher et Hicham Majjad (ingénieur de recherches en charge de la salle blanche StNano à l'IPCMS également), ont vérifié à l'aide d'une mesure de microscopie à force atomique que la rugosité de la couche de MgO est d'environ 0.5 nm (voir figure 3.17). Par contre, il est à noter que la présence du MgO modifie l'environnement diélectrique des nanoparticules et leur déclin est donc légèrement modifié; ainsi, on peut difficilement comparer les résultats obtenus avec le MgO et ceux où les nanostructures sont directement en contact avec le substrat de SiO₂.

Nous avons également fait de nombreuses mesures Raman afin d'étudier l'influence du dépôt de MgO sur le graphène. Les figures 3.18 montre des spectres Raman d'une monocouche de graphène exfolié avant et après dépôt de MgO. Après le dépôt, les fréquences des modes G et 2D sont très similaires et la différence principale est un élargissement très modéré des raies. Le rapport des intensités intégrées du mode D et du mode G augmente légèrement de $I_D/I_G \sim 1\%$ à $I_D/I_G \sim 3\%$, on en déduit un ordre de grandeur toujours inférieur à 10^{10} défauts/cm² [55], ce qui reste une valeur faible. La conclusion de cela est que le dépôt de MgO n'a que très peu d'impact sur le niveau de dopage et n'induit pas de contrainte significative, comme le montrent les changements presque insignifiants dans les fréquences. Tout cela est valable ponctuellement, mais également sur des surfaces plus étendues (voir figure 3.19).

Toutes ces conclusions sont également valables dans le cas du graphène CVD transféré sur le substrat de quartz (voir les figures 3.20 pour le spectre ponctuel et 3.21 pour les cartes de paramètres). On observe toutefois que le fond est un peu plus élevé que pour le graphène exfolié, *a priori* à cause des résidus de PMMA; ainsi, l'estimation des distances en jeu pour le calcul de l'interaction est légèrement faussé car l'on a que peu d'information sur ces résidus aléatoirement répartis. Le graphène CVD donne aussi des raies légèrement plus larges, dont les fréquences sont plus dispersées par rapport au graphène exfolié. Ceci provient vraisemblablement de défauts supplémentaires et d'inhomogénéité de charge dans le graphène CVD. Toutefois, au final, les caractéristiques Raman ne sont guère affectées par le dépôt de MgO et cela justifie pleinement l'utilisation de graphène CVD pour nos mesures.

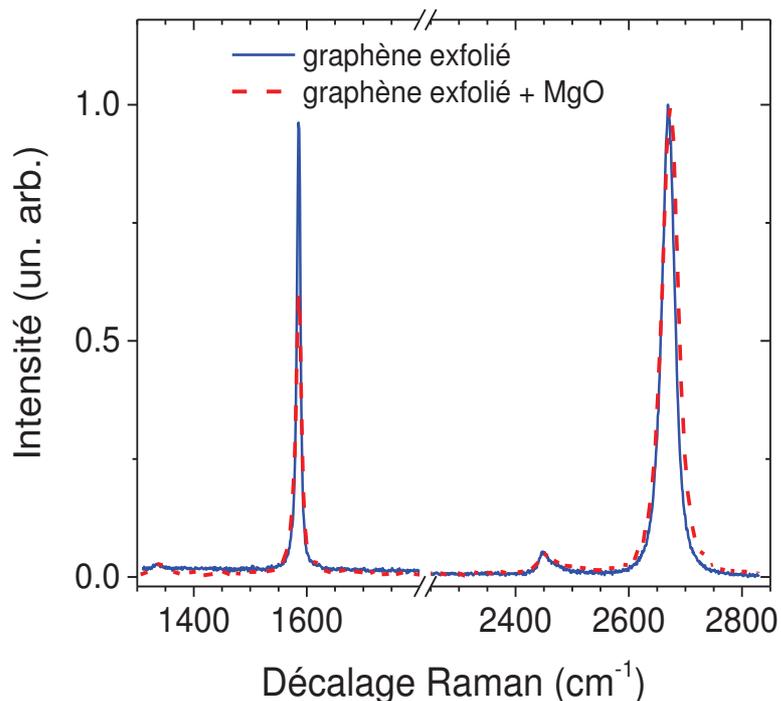


FIGURE 3.18 – Comparaison des spectres Raman d’une même monocouche de graphène exfolié, nue (ligne continue) et avec oxyde de magnésium (tirets). Le dépôt du diélectrique engendre l’apparition d’une très faible quantité de défauts (flèche) et un très petit élargissement des raies ; l’impact reste cependant vraiment minimale.

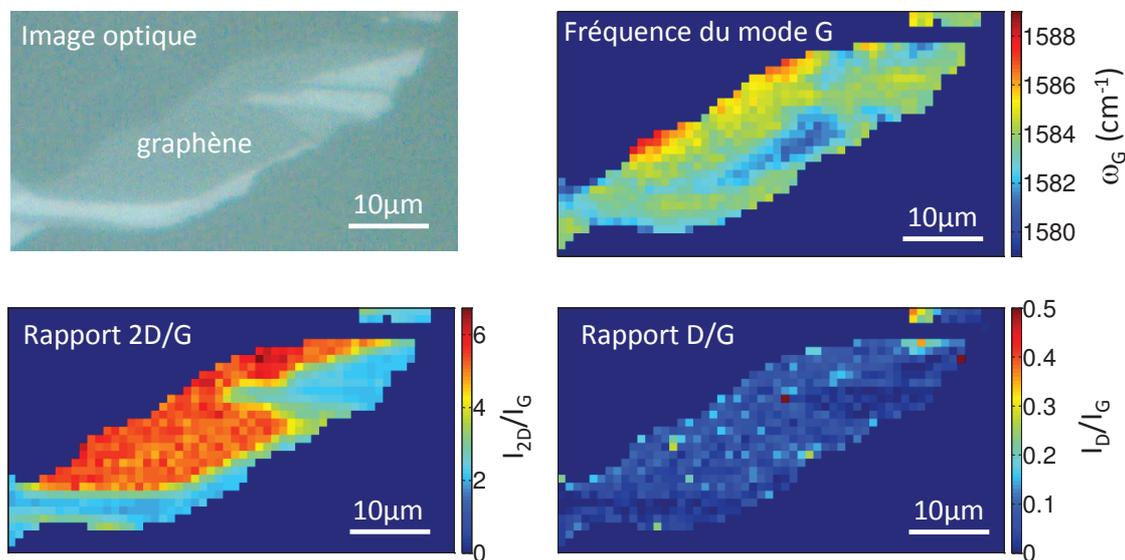


FIGURE 3.19 – Image optique et carte micrométrique de valeurs choisies correspondant au spectre Raman en chaque point : fréquence centrale du mode G, rapport des intensités intégrées 2D/G et D/G. Il s’agit ici d’un échantillon de graphène exfolié mécaniquement, sur lequel on peut constater l’homogénéité des valeurs ainsi que la faible quantité de défauts (quelques 10¹⁰ cm⁻²).

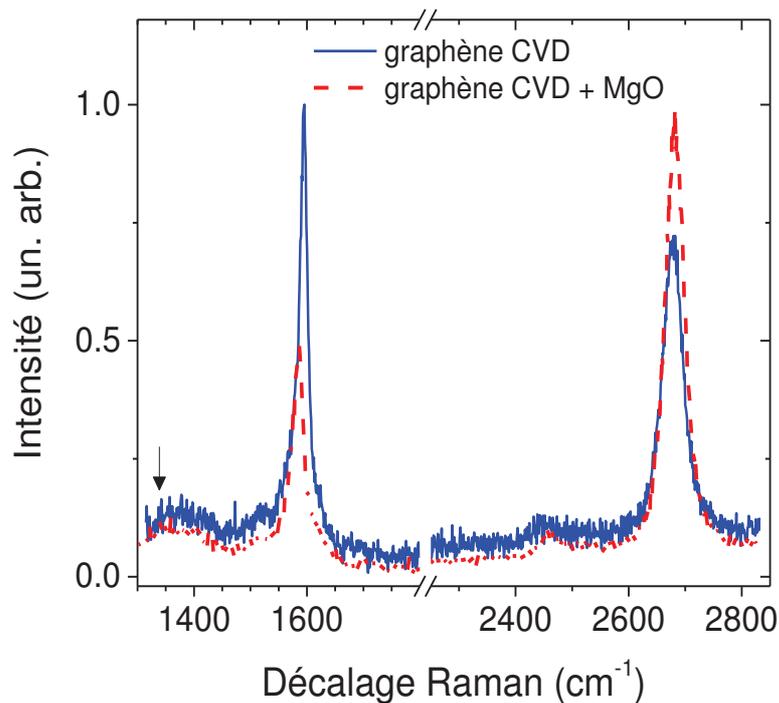


FIGURE 3.20 – Comparaison des spectres Raman d’une même monocouche de graphène CVD, nue (ligne continue) et avec oxyde de magnésium (tirets). Une nouvelle fois le dépôt de diélectrique n’a visiblement que très peu d’impact, notamment au niveau des défauts (flèche).

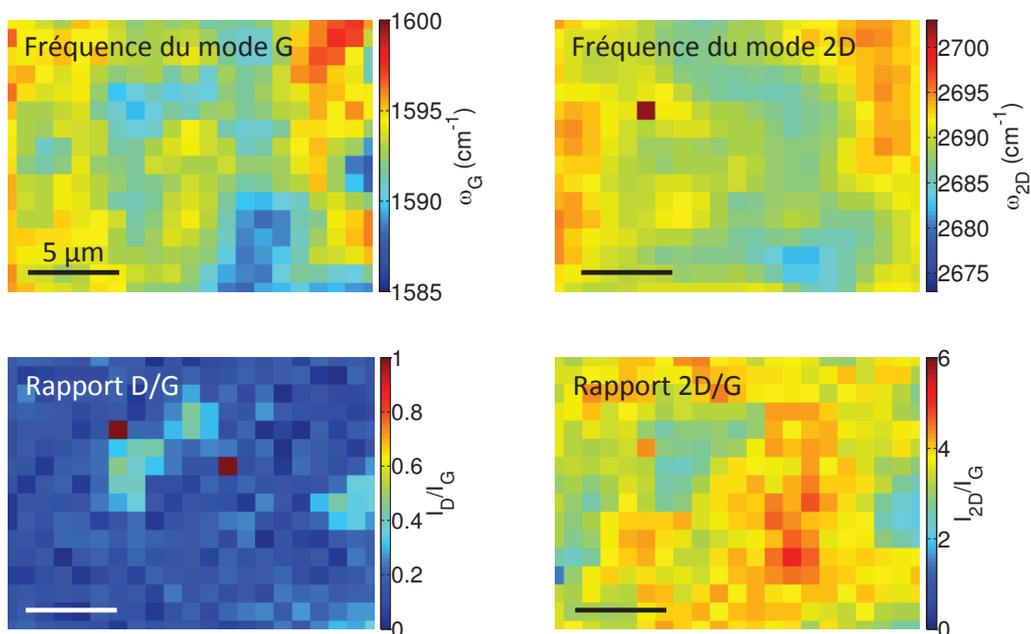


FIGURE 3.21 – Carte micrométrique de valeurs choisies du spectre Raman en chaque point : fréquence centrale des modes G et 2D, rapport des intensités intégrées 2D/G et D/G. Il s’agit de graphène CVD et on constate cette fois que les valeurs sont assez dispersées, mais les défauts sont somme toute assez rares.

3.4 Utilisation et caractérisation des nanoobjets semi-conducteurs

La fabrication des nanoobjets se fait en mélangeant les solutions de précurseurs ; les composés chimiques et la méthode de préparation sont détaillés en annexe A. Tous ont été fabriqués à l'ESPCI par l'équipe de Benoît Dubertret : Michel Nasilowski (doctorant) pour les nanocristaux et Silvia Pedetti (doctorante) pour les plaquettes. Selon le procédé, on peut obtenir des nanocristaux sphériques, dont la taille typique est de quelques nanomètres, ou bien des plaquettes, dont les dimensions latérales peuvent être de plusieurs dizaines de nanomètres. Tous ces objets sont de type cœur/coquille afin d'optimiser le rendement quantique et plus globalement les propriétés de photoluminescence ; cependant le coeur reste toujours composé de CdSe, et la coque de CdS (CdS/ZnS pour les plaquettes).

Calcul du nombre moyen d'excitons formés

Bien que le laser supercontinuum soit capable de délivrer plus de 500 μW à la longueur d'onde d'excitation choisie (480 nm), la puissance moyenne mesurée à la sortie de l'objectif est de $P_{exc} = 60 \mu\text{W}$. Afin de déterminer le profil du faisceau (focalisé) dans les mêmes conditions que les mesures habituelles – qui atténuent très fortement les photons à la longueur d'onde d'excitation –, nous avons mesuré le profil à 580 nm. Le résultat est une gaussienne d'écart-type $\sigma_j = 215 \text{ nm}$; cela conduit à un écart-type de $\sigma_b = 178 \text{ nm}$ à 480 nm, ce qui correspond à une largeur à mi-hauteur totale de 419 nm. La puissance surfacique (au centre) est alors $\Pi = P/2\pi\sigma_b^2$. Donc, en tenant compte du taux de répétition (78.05 MHz) et de l'énergie du photon $E_b = 4.14 \times 10^{-19} \text{ J}$, on obtient une fluence maximale de 9.4×10^{14} photons/impulsion/ cm^2 . Néanmoins, sauf spécification, nous avons utilisé une densité optique neutre de valeur 2.0 ce qui donne finalement une fluence de 9.4×10^{12} photons/impulsion/ cm^2 .

D'après la référence [171], le sélénure de cadmium et le sulfure de cadmium ont des absorptions très comparables à 480 nm soit 2.58 eV (en effet on a la partie imaginaire de la constante diélectrique $\varepsilon'' \simeq 2$ dans les deux cas). Ainsi, on considérera pour ce paragraphe des nanostructures entièrement composées de CdSe. L'article de Leatherdale *et al.* [172] donne pour la section efficace d'absorption la formule : $\sigma_{abs} = 5.5 \times 10^5 \times a^3$ à 350 nm, avec σ_{abs} exprimé en cm^2 et a en cm ; de plus, on peut lire sur la courbe un facteur 0.39 entre les absorptions à 480 nm et 350 nm. Donc on obtient une section efficace de $\sigma_{abs,QD} = 2.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ pour les boîtes quantiques de rayon $a = 4.75 \text{ nm}$.

En ce qui concerne les plaquettes de volume $10 \times 30 \times 4 = 1200 \text{ nm}^3$, on peut dans un premier temps considérer une boîte quantique de même volume soit $\frac{4}{3}\pi a^3$ avec $a = 6.6 \text{ nm}$, ce qui donne $\sigma_{abs,NP} = 6.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. Cette valeur est quasiment confirmée par l'article de She *et al.* [173] dans lequel on a $\sigma_{abs,NP} = 3.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ pour des plaquettes de CdSe/CdS de volume très proche et presque à la même longueur d'onde. Dans tous les cas, le rapport de la fluence et des sections efficaces donne quelques 10^{-2} excitons/impulsion ce qui confirme un régime de faible excitation. Ainsi on néglige les phénomènes qui peuvent apparaître à plus forte intensité, comme des trions par exemple (voir figure 1.5).

3.4.1 Nanocristaux sphériques

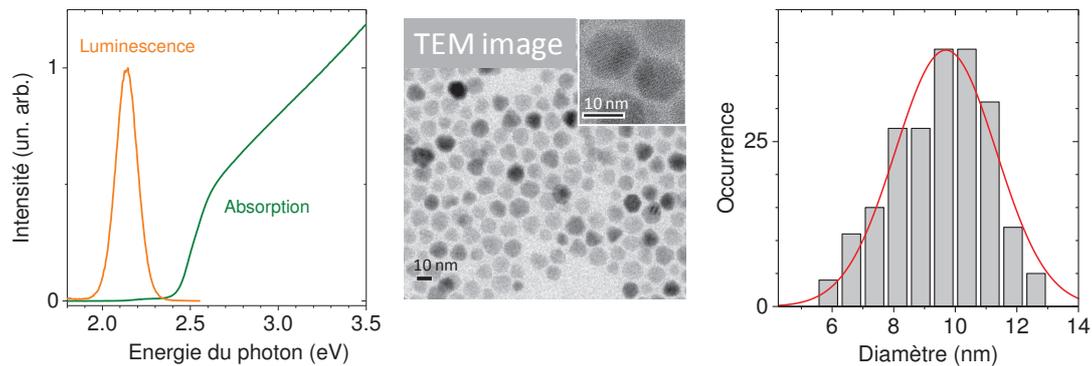


FIGURE 3.22 – Données concernant les nanocristaux de CdSe/CdS. De gauche à droite : spectre d’absorption, image de microscopie électronique en transmission et histogramme (avec ajustement gaussien) des diamètres mesurés sur 210 cristaux à l’aide de ces images. La fabrication et les mesures ont été réalisées par Michel Nasilowski à l’ESPCI.

Au cours de ma thèse, j’ai utilisé plusieurs types de nanocristaux, à commencer par des nanocristaux de type coeur seul, dont le diamètre est de 3 nm, formés uniquement de CdSe. Ils présentent une photoluminescence faible et des temps de vie très courts, mais l’absence de coque permet éventuellement de réduire les distances que l’on considère. De plus, cela amoindrit aussi l’écrantage diélectrique et pourrait ainsi mener à un transfert de charge. J’ai également manipulé des nanocristaux géants, dont le diamètre est d’environ 30 nm, avec un coeur similaire. Ceux-ci présentent un clignotement fortement réduit et une intensité de luminescence accrue ; de plus, au vu de leur taille, on s’attend à ce que le transfert d’énergie soit très peu efficace, même en contact direct avec le graphène.

Niveau	A_1	τ_1 (ns)	A_2	τ_2 (ns)	τ_m
Bas (b)	212	1.8	400	9.8	11.9
Moyen (c)	1775	12.7	7417	70.9	38.7
Haut (d)	-	-	15564	75.0	62.0
Total	2135	5.1	23065	68.0	35.7

TABLE 3.1 – Compilation des temps de vie ajustés sur le déclin en fonction des photons sélectionnés sur la trace temporelle de la figure 3.23. On peut remarquer que la répartition des temps de vie suit celle des intensités, et que le temps de vie le plus long (désexcitation radiative) reste toujours le même lorsqu’il apparaît.

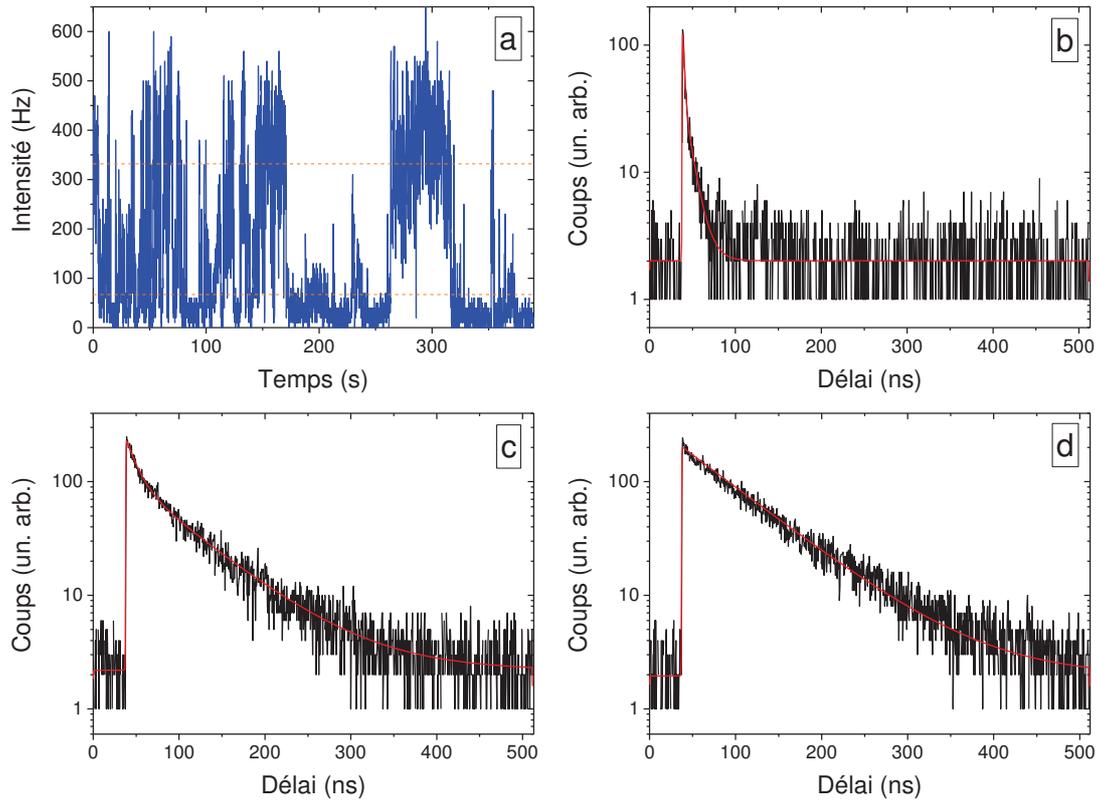


FIGURE 3.23 – En (a) : trace temporelle de photoluminescence d’un nanocristal de CdSe/CdS, avec en pointillés les limites d’intensité des différents photons choisis. En (b) (resp. (c) et (d)) : déclin de photoluminescence de ce même nanocristal, mais établi uniquement à partir des photons d’intensité faible (resp. intermédiaire et élevée). La fluence utilisée ici est la même que la plupart des mesures, soit $9 \cdot 10^{12}$ photons/impulsion/cm².

Néanmoins, j’ai principalement utilisé des nanocristaux de diamètre 4.75 nm. Les principales caractéristiques des ceux-ci sont présentés en figure 3.22. L’analyse des déclins de la figure 3.23 donne les résultats donnés dans le tableau 3.4.1. On peut constater que les différents niveaux d’intensité correspondent à des temps de vie assez bien définis et l’on peut expliquer cela par les processus schématisés en figure 1.5 : les temps plus longs correspondent aux états neutres du nanocristal (brillants) tandis que les temps plus courts sont associés à des états chargés (gris ou noirs). La figure 3.24 montre que la fluence utilisée n’induit pas de modification significative du déclin de luminescence. Notons toutefois que ce résultat ne représente pas la norme et que, de façon usuelle, on ne peut pas associer les différents temps présents dans le déclin à des états bien définis du nanocristal.

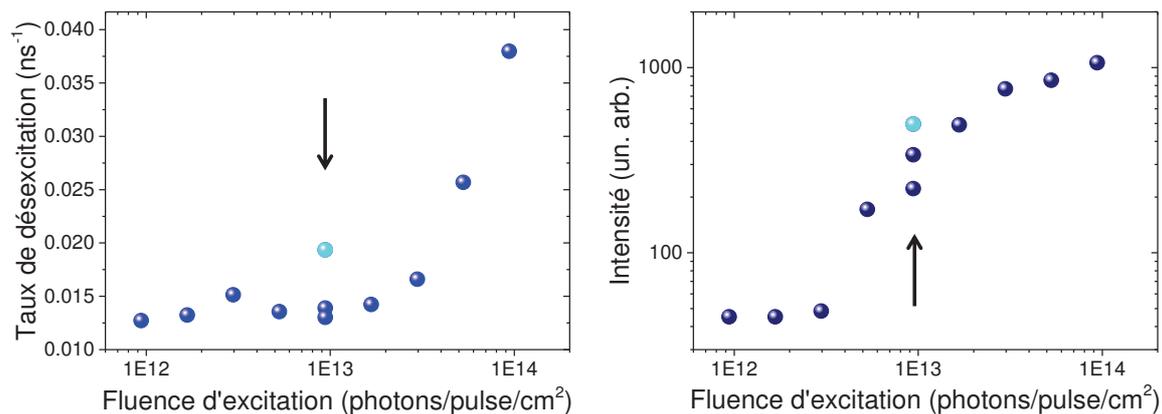


FIGURE 3.24 – Caractéristiques de l'émission d'un même nanocristal de CdSe/CdS en fonction de la puissance d'excitation (la flèche représentant notre fluence usuelle de $\sim 0.94 \times 10^{13}$ photons/impulsion/cm²). L'intensité émise (à droite) augmente progressivement, tandis que le taux de désexcitation est constant jusqu'à augmenter assez brutalement, mais la valeur que l'on mesure de façon habituelle est celle de l'asymptote. Le point supplémentaire correspond à la mesure effectuée après l'antépénultième valeur de puissance, tandis que le point plus clair représente la dernière mesure, effectuée après toutes les autres, indiquant un blanchiment partiel.

3.4.2 Nanoplaquettes bidimensionnelles

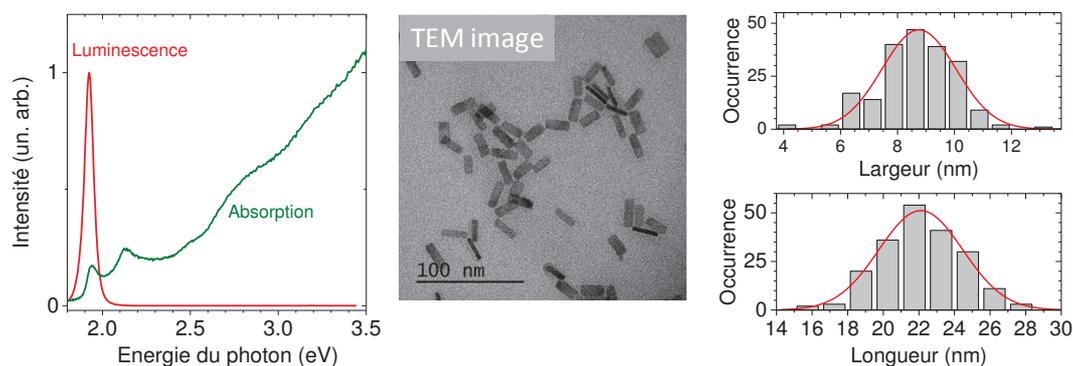


FIGURE 3.25 – Données concernant les plaquettes de CdSe/CdS/ZnS. De gauche à droite : spectre d’absorption, image de microscopie électronique en transmission et histogramme (avec ajustement gaussien) des diamètres mesurés sur 205 plaquettes à l’aide de ces images. La fabrication et les mesures ont été réalisées par Silvia Pedetti à l’ESPCI.

Contrairement aux nanocristaux sphériques vus précédemment, les nanoplaquettes présentent un cœur étendu (le confinement ne concerne qu’une seule direction) et plusieurs excitons peuvent ainsi coexister au sein d’une même particule. Cela veut dire que plusieurs photons peuvent être émis simultanément, sans corrélation les uns avec les autres, en particulier lorsqu’on augmente la puissance d’excitation, notamment pour faire des mesures de dégrouement. Ainsi la réplique centrale a une intensité qui n’est pas nécessairement inférieure à celle des autres dans la fonction d’autocorrélation (figure 3.30). Par contre, pour ce qui est des nanocristaux, le confinement est suffisamment important (même pour l’électron) pour qu’un seul et unique exciton ne puisse exister à la fois et émettre un photon par recombinaison radiative ; la même chose arriverait avec une plaquette dont les dimensions latérales seraient trop petites par rapport à la longueur de cohérence de l’exciton. Enfin, la dimensionnalité planaire des excitons présente un intérêt tout particulier pour l’étude du transfert d’énergie vers le graphène, car comme on l’a vu dans le chapitre 2, la dépendance en distance du transfert d’énergie est sensiblement différente lorsqu’on est en présence d’excitons non liés.

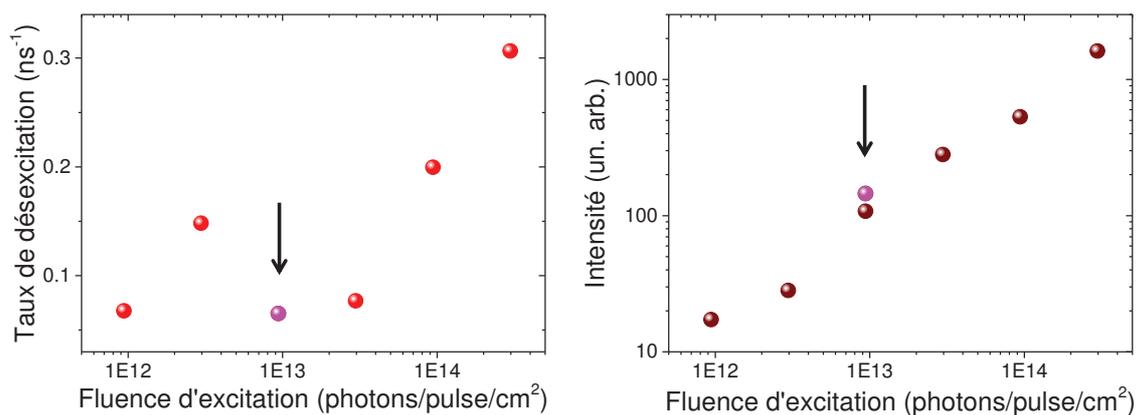


FIGURE 3.26 – Caractéristiques de l'émission d'une même plaquette de CdSe/CdS/ZnS en fonction de la puissance d'excitation (la flèche représentant notre fluence usuelle de $\sim 0.94 \times 10^{13}$ photons/impulsion/cm²). L'intensité émise (à droite) augmente progressivement, tandis que le taux de désexcitation est constant jusqu'à augmenter assez brutalement, mais la valeur que l'on mesure de façon habituelle est celle de l'asymptote. Le point plus clair représente la dernière mesure, effectuée après toutes les autres, indiquant un blanchiment partiel.

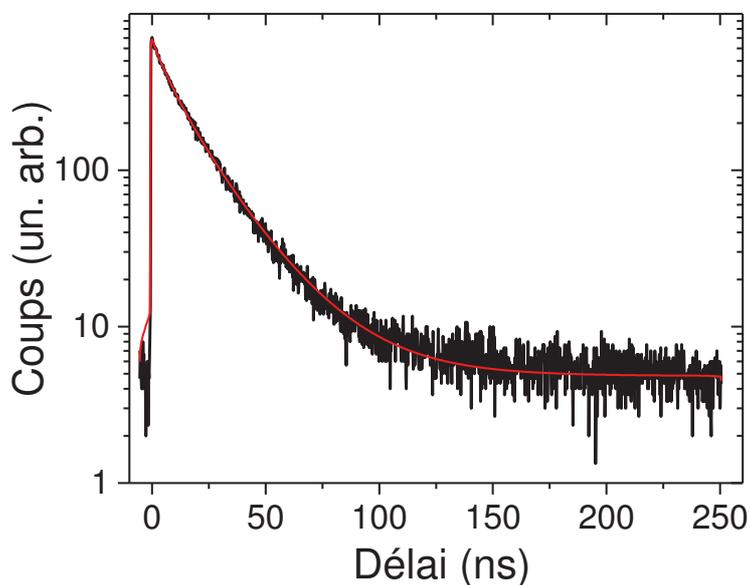


FIGURE 3.27 – Déclin de photoluminescence typique d'une plaquette isolée, avec l'ajustement correspondant en exponentielle étirée (dont les paramètres sont $\tau = 12$ ns et $\beta = 0.78$).

3.4.3 Incorporation à l'échantillon de graphène

Nous recevons les nanoobjets directement sous forme de solution pré-caractérisée (voir figures 3.22 et 3.25), à une concentration très faible ($\sim 10^{-11}$ mol/L) dans un mélange d'hexane/octane (dans les proportions 9/1); ils sont simplement déposés par goutte sur les échantillons de graphène. Ce solvant se dépose et s'évapore particulièrement bien sur les substrats; il n'y a finalement pas besoin de nettoyage au plasma par exemple, ce qui détruirait de toute façon les feuillets de graphène. Les faibles concentrations utilisées permettent de mesurer des particules uniques, comme le montrent les corrélations mesurées pour différents types de nanostructures (figures 3.28, 3.29 et 3.30). Nous voyons dans ces figures une répétition de pics car nous utilisons le laser impulsif et donc les photons ne peuvent arriver qu'à intervalle régulier, dont le décalage correspond au déclin de luminescence d'un côté et de l'autre.

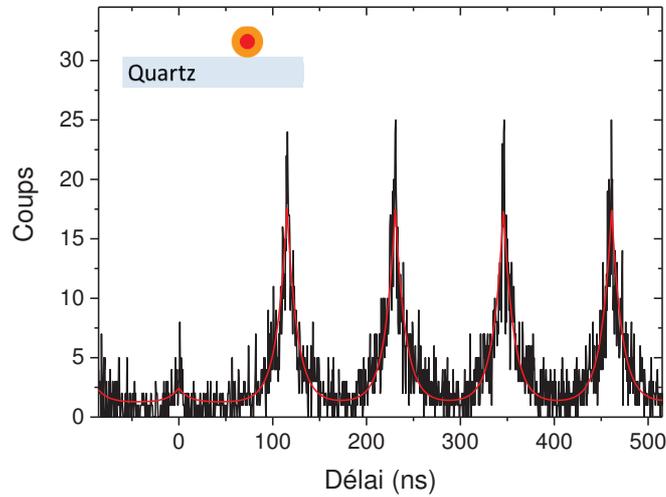


FIGURE 3.28 – Fonction d'autocorrélation (histogramme des différences de temps d'arrivée des photons) d'un nanocrystal unique sur un substrat de quartz. Les données expérimentales sont en noir et l'ajustement (somme de monoexponentielles décroissantes paires) est en rouge. La proportion relative de la réplique centrale est de 7% pour une fluence correspondant à environ 1 photon absorbé par impulsion.

J'ai également écrit un script Matlab capable d'ajuster les graphes de dégroupement de photons (comme ceux des figures 3.28 et 3.29). La fonction d'ajustement consiste en une somme de déclin monoexponentiels symétriques, répétés et espacés selon la cadence ν des impulsions du laser. L'intensité I en fonction du décalage temporel t s'écrit [174] :

$$I(t) = I_0 \sum_{m \neq 0} e^{-\frac{|t-t_0-m\nu^{-1}|}{\tau}} \left(1 - pe^{-\frac{|m\nu^{-1}|}{\tau}} \right) \quad (3.2)$$

avec I_0 l'intensité maximale et τ le temps caractéristique de l'exponentielle. Le déclin représentant la différence de temps nulle (autour de $t_0 = 85$ ns dans notre cas) est assorti d'un coefficient $1 - p$ par rapport à l'intensité asymptotique qui permet d'affirmer que l'on est en

présence d'émetteurs de photons uniques (et donc d'objets uniques), car il est inférieur d'au moins la moitié des autres répliques. En effet, la valeur en zéro de la fonction d'autocorrélation s'écrit [175] :

$$A = g^{(2)}(0) = 1 + \frac{\Delta n^2 - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2} \quad (3.3)$$

avec $\langle n \rangle$ le nombre moyen de photons de l'état considéré et Δn^2 sa variance. Par exemple, pour une source dont la statistique d'émission de photons est poissonnienne, on a $\Delta n^2 = \langle n \rangle$ quelle que soit l'intensité, d'où $A = 1$; par contre, pour un état dont le nombre de photons $\langle n \rangle$ est déterminé ($\Delta n = 0$), on a $A = 1 - 1/\langle n \rangle$. Donc, si l'émetteur de photons uniques ($\langle n \rangle = 1$) était parfait, on devrait avoir une fonction nulle à $t = t_0$ puis, de façon symétrique, une évolution exponentielle (décroissante à l'envers) vers une asymptote constante avec un (seul) temps caractéristique qui est celui du déclin de luminescence ; puisqu'on utilise un laser impulsionnel, il faut convoluer cela avec un peigne de Dirac espacé comme les impulsions. Il faut également savoir que la fonction écrite ci-dessus néglige la décroissance à très long terme, et que la fonction de réponse instrumentale n'a pas été prise en compte.

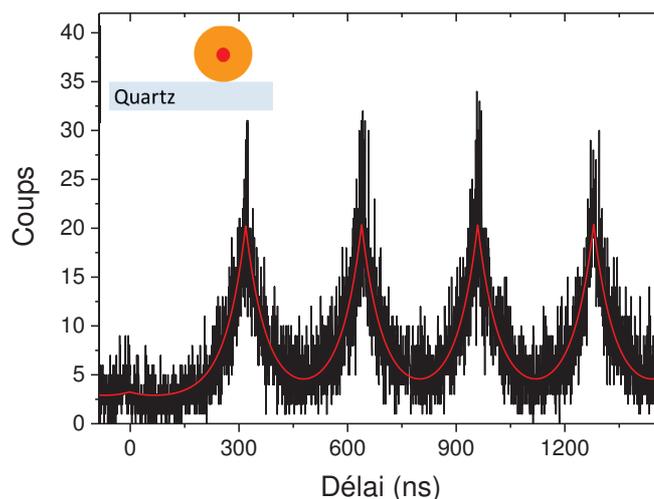


FIGURE 3.29 – Fonction d'autocorrélation (histogramme des différences de temps d'arrivée des photons) d'un nanocristal unique (à coque géante) sur un substrat de quartz. Les données expérimentales sont en noir et l'ajustement (somme de monoexponentielles décroissantes paires) est en rouge. La proportion relative de la réplique centrale est de 4 % pour une fluence correspondant à environ 1 photon absorbé par impulsion.

On peut estimer un ordre de grandeur de l'ordonnée maximale pour les fonctions de corrélation ; en effet, la sensibilité en intensité des deux photodiodes utilisées est similaire, en particulier dans le domaine basse énergie du visible. Si l'on suppose une répartition équitable des photons (*a priori* uniques) dans le temps et un taux de comptage d'environ $I_0 = 1000$ Hz (un millier de coups par seconde, soit un photon tous les $1/I_0 = 1$ ms), on peut espérer un taux de coïncidence de $I_0^2 \Delta\tau = 10^{-3}$ Hz dans un intervalle de temps de longueur $\Delta\tau = 1 \mu\text{s}$, soit 1 coup toutes les

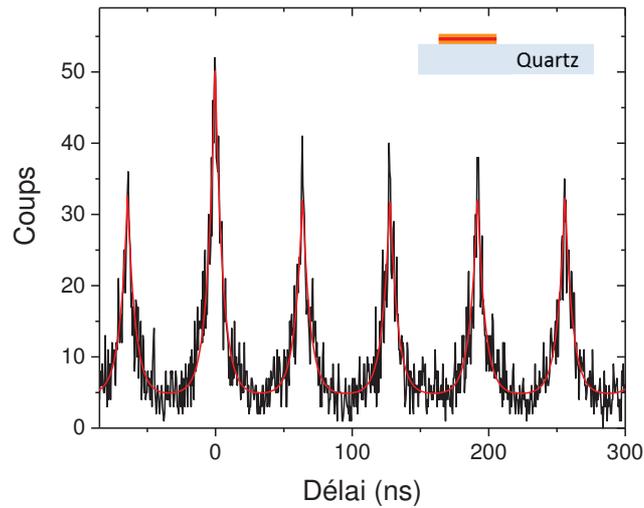


FIGURE 3.30 – Fonction d'autocorrélation (histogramme des différences de temps d'arrivée des photons) d'une nanoplaquette unique sur un substrat de quartz. Les données expérimentales sont en noir et l'ajustement (somme de monoexponentielles décroissantes paires) est en rouge. La proportion relative de la réplique centrale est de 64% en supplément des autres répliques (pour une fluence correspondant à environ 0.4 photon absorbé par impulsion). Bien que cette valeur de nombre moyen d'excitons formés ne soit qu'une estimation (vraisemblablement à la baisse) faite à partir de la fluence et de la section efficace, l'ordre de grandeur est tout à fait convenable. La corrélation de photons que l'on peut voir (contrairement à l'anticorrélation usuelle) qui démontre la possibilité de coexistence de plusieurs excitons au sein d'un même coeur de nanoplaquette.

1000 secondes dans ce cas. Il est également utile de savoir que ce nombre de coups évolue avec le carré de l'intensité émise ; ainsi, plusieurs milliers de coups par seconde permettent de faire une mesure satisfaisante en une heure, environ. Par contre, cet ordre de grandeur d'intensité est au-dessus du seuil où l'on est certain de n'avoir qu'un seul exciton dans le nanocristal, mais comme on peut le constater sur les figures ci-dessous, on peut arriver facilement à un compromis où l'intensité est élevée et les photons tout de même uniques (dans le cas des boîtes quantiques).

Conclusion du chapitre 3

Nous avons vu au cours de ce chapitre le montage optique que j'ai utilisé (et construit pour une grande part) ainsi que les diverses possibilités de mesure – y compris les programmes d'analyse que j'ai écrits – et la fabrication des échantillons, à savoir essentiellement le dépôt du graphène et des nanocristaux. Nous avons ainsi accès à de nombreuses grandeurs expérimentales, les principales étant les spectres (de type Raman ou bien de photoluminescence) et le comptage de photons résolu en temps, permettant de visualiser les déclins ou les fonctions d'autocorrélation. Bien que les différents types de nanocristaux aient un comportement assez différent les uns des autres, de même pour les plaquettes, véritables puits quantiques colloïdaux, nous pouvons les manipuler et les caractériser de la même façon, aussi bien en spectroscopie qu'en photoluminescence résolue en temps. Nous avons également vu la caractérisation par spectroscopie Raman des feuillets de graphène, qui sont au final exempts de dopage ou contrainte significatifs ; cela y compris lors du dépôt d'oxyde de magnésium en tant qu'espaceur diélectrique. Tous ces aspects seront utiles pour mettre en évidence et quantifier le transfert d'énergie vers le graphène, ce qui sera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 4

Transfert d'énergie entre des nanostructures semi-conductrices et du graphène

Ce chapitre expose les résultats majeurs sur le transfert d'énergie obtenus au cours de ma thèse. En premier lieu, nous verrons l'interaction directe de divers types de nanocristaux avec un feuillet de graphène (section 4.1), puis des nanocristaux à coque d'épaisseur variable (section 4.2), suivi de nanocristaux à coque intermédiaire en interaction avec plusieurs couches de graphène (section 4.3). Enfin, nous étudierons la dépendance en distance du transfert d'énergie (section 4.4), aussi bien avec les nanocristaux qu'avec les plaquettes. Ces résultats ont en partie été publiés dans la revue Nano Letters en janvier 2015 [176].

4.1 Cas limites

4.1.1 Nanocristaux de type cœur seul

Ces nanocristaux dépourvus de coque présentent une absorption moindre en comparaison de tous les autres du fait de leur diamètre réduit et la photoluminescence est de surcroît diminuée car l'absence de coque induit un rendement quantique inférieur. On peut voir un exemple de spectre sur la figure 4.1, qui est globalement plus bas en énergie que tous les objets possédant une coque. Nous avons également mesuré quelques déclins (voir les exemples de la figure 4.2) et les taux de désexcitation moyens sont les suivants : $1.11 \pm 0.61 \text{ ns}^{-1}$ sur le substrat et $4.23 \pm 0.22 \text{ ns}^{-1}$ sur le graphène (exfolié). Ainsi, nous pouvons conclure qu'il y a une inhibition importante de la photoluminescence, mais qui peut provenir d'un autre processus que le transfert d'énergie (de Förster), par exemple le transfert de charge.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mené à bien une expérience visant à engendrer un maximum de transfert de charge (s'il existe) vers le graphène. Pour ce faire, nous avons déposé plusieurs couches de nanocristaux sur un feuillet de graphène, que nous avons excité avec le laser supercontinuum à 480 nm. De plus, étant donné que le spectre Raman peut renseigner sur le

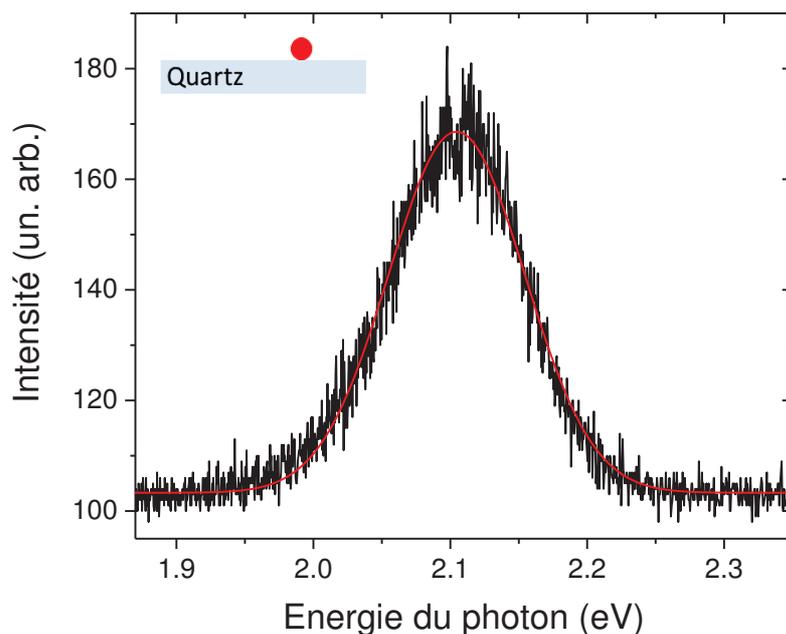


FIGURE 4.1 – Exemple de spectre d’un nanocristal de type cœur seul, ainsi que l’ajustement gaussien correspondant (longueur d’onde centrale 590 nm).

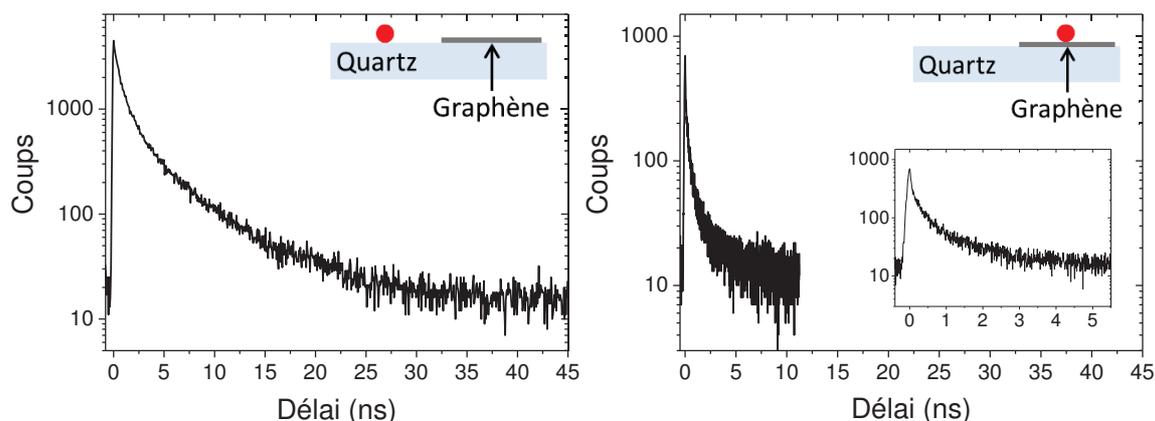


FIGURE 4.2 – Déclin de photoluminescence d’un nanocristal de CdSe (cœur seul) posé sur le substrat (à gauche) et sur une monocouche de graphène (à droite), à la même échelle de temps. En insert à droite : déclin du même nanocristal sur le graphène avec un zoom temporel.

dopage du graphène, comme nous l’avons vu au chapitre 3, nous l’avons mesuré simultanément (à 532 nm) au même point que l’excitation. Même à très forte puissance d’excitation, aucun changement n’a pu être visible.

En reprenant le calcul de la partie 3.4, on peut estimer la section efficace d’absorption de ces nanocristaux à $\sigma_{\text{abs}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ (car le diamètre du cœur – seul – est de $r_{\text{CS}} = 3.14 \text{ nm}$). Sachant que la fluence maximale (correspondant à 100%) est de $9.4 \cdot 10^{14} \text{ photons/impulsion/cm}^2$, on obtient alors statistiquement largement plus d’un exciton par impulsion dans un nanocristal.

Si l'on suppose une couche de nanocristaux équirépartie sur le graphène, la concentration surfacique est, en ordre de grandeur, $1/\pi r_{CS}^2 \sim 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. De surcroît, du fait de la présence de ligands, très peu de charges sont effectivement transmises au graphène, donc on peut supposer un dopage largement inférieur à 10^{12} cm^{-2} ce qui ne permet pas d'en voir les conséquences (en termes de changement de fréquence) sur le spectre Raman. Par contre, on peut sonder plus précisément l'état de charge grâce à des mesures de transport électrique, ce qu'ont réalisé par exemple Konstantatos *et al.* [86] avec des boîtes quantiques de PbS déposées sur du graphène.

4.1.2 Nanocristaux à coque géante

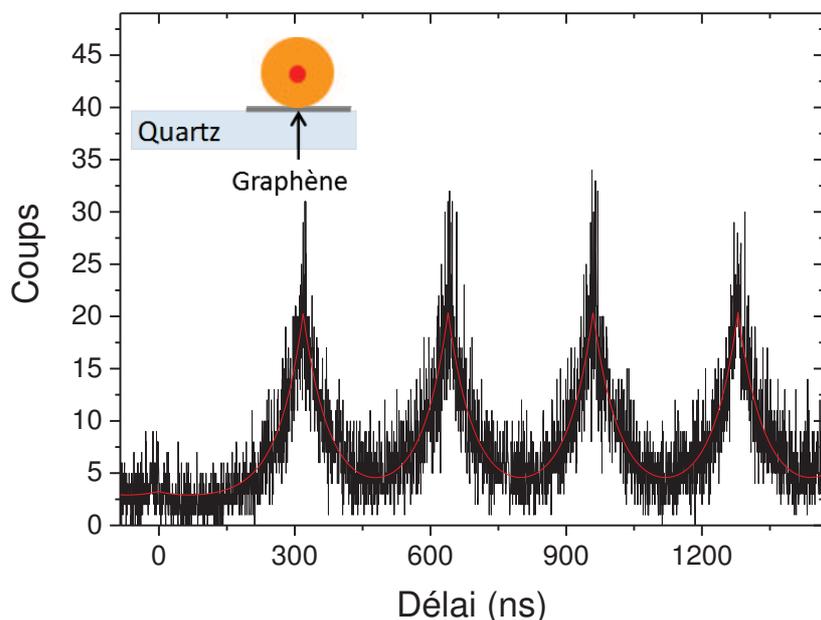


FIGURE 4.3 – Fonction d'autocorrélation (histogramme des différences de temps d'arrivée des photons) d'un nanocristal géant unique sur un mono-feuillet de graphène. Les données expérimentales sont en noir et l'ajustement (somme de monoexponentielles décroissantes paires) est en rouge. La proportion relative de la réplique centrale est de 3.6% pour une fluence correspondant à environ 1 photon absorbé par impulsion.

Les nanocristaux géants exhibent une photoluminescence très accrue en comparaison des autres types de nanocristaux [177], car leur section efficace d'absorption est bien plus grande (la contribution majeure étant celle de la coque). D'autre part, l'intensité émise est aussi plus importante et dans le même temps le phénomène de clignotement n'existe pratiquement pas. Le graphe de dégroupement de la figure 4.3 nous démontre que, même sur le graphène, nous avons mesuré la photoluminescence de nanoparticules uniques. On peut voir en figure 4.4 un exemple de spectre d'un tel nanocristal, et l'on peut constater qu'il est décalé vers les plus basses énergies par rapport aux autres types de nanocristaux. Nous n'avons quasiment pas observé d'inhibition de la photoluminescence (en particulier pas de transfert d'énergie) pour ces

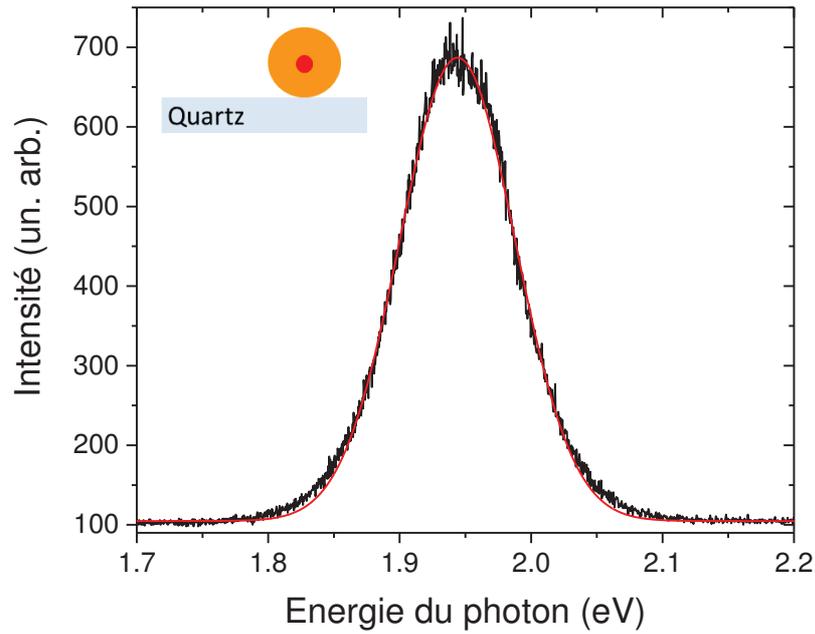


FIGURE 4.4 – Exemple de spectre d’un nanocristal géant, ainsi que l’ajustement gaussien correspondant (longueur d’onde centrale 639 nm).

objets lorsqu’ils sont posés sur du graphène (exfolié). En effet, le taux de désexcitation moyen est de $0.040 \pm 0.013 \text{ ns}^{-1}$ sur le substrat et $0.038 \pm 0.014 \text{ ns}^{-1}$ sur le feuillet de graphène, comme on peut le voir sur les exemples de mesures montrés en figure 4.5 qui représente des exemples dans les cas limites ; ils illustrent également l’absence de clignotement et le déclin plus long que pour les autres types de nanocristaux. Suite à cette série menant à un facteur d’inhibition moyen d’environ 1.05, nous avons mesuré une autre série et un facteur d’inhibition moyen plutôt autour de 1.4, ce qui montre que le transfert d’énergie est vraiment négligeable lorsqu’on utilise ce type de nanocristaux.

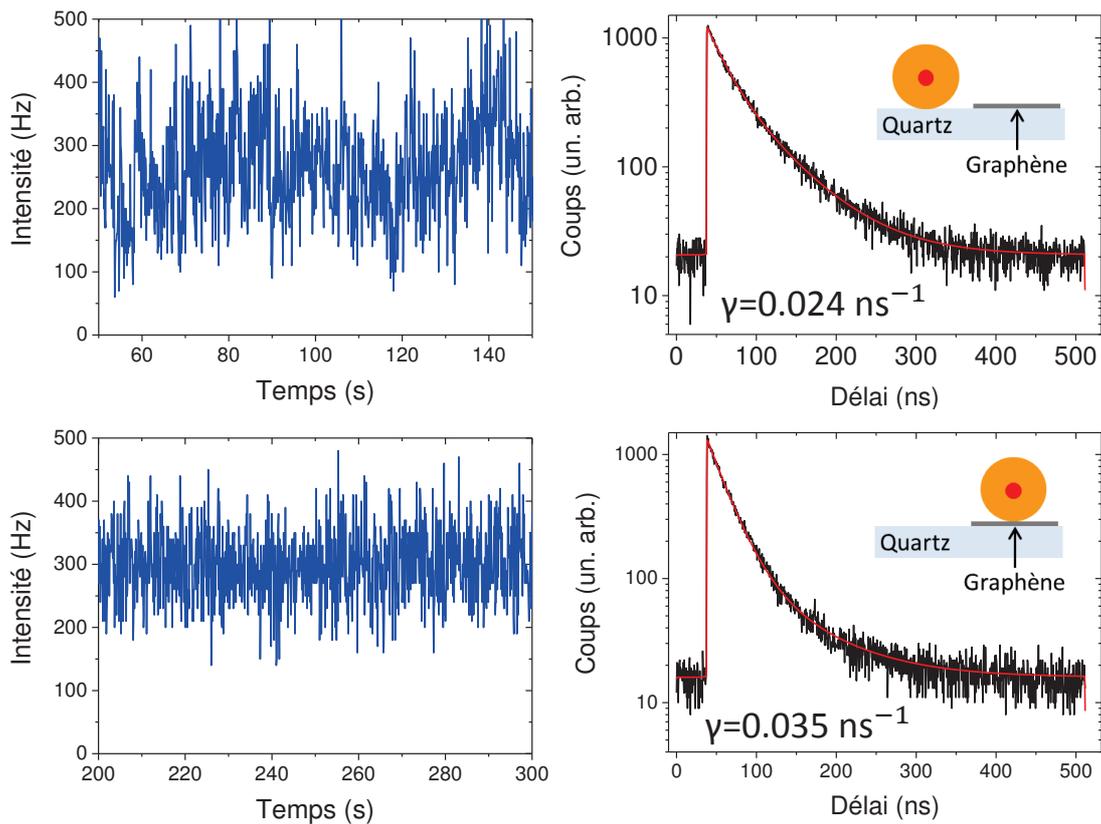


FIGURE 4.5 – Exemples de traces temporelles (à gauche) et de déclin de photoluminescence (à droite) de nanocristaux de CdSe/CdS à coque géante. On ne peut constater qu’une différence négligeable entre les nanocristaux posés directement sur le substrat de quartz (en haut) et ceux adsorbés sur un feuillet de graphène (en bas). En effet, la trace temporelle ne traduit pas de phénomène de clignotement et le taux de désexcitation reste très similaire.

4.1.3 Coques d'épaisseur intermédiaire

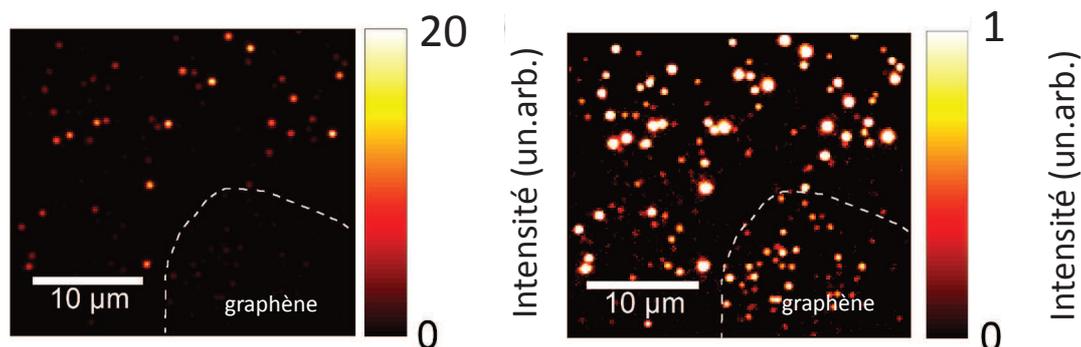


FIGURE 4.6 – Une image de photoluminescence en champ large de nanocristaux de CdSe/CdS, à cheval sur un feuillet de graphène. Les deux différentes échelles d'intensité permettent de mieux se rendre compte du grand rapport des intensités (soit environ une vingtaine dans ce cas).

On peut voir sur la figure 4.6 des images de photoluminescence en champ large de nanocristaux de CdSe/CdS à cheval sur un monofeuillet de graphène exfolié. À nouveau, on constate que l'intensité est fortement diminuée (d'un facteur égal à une vingtaine). Le dégroupement que l'on peut voir sur la figure 4.7 montre que nous mesurons effectivement des boîtes quantiques individuelles ; de plus, le déclin caractéristique γ est bien plus court que les références du chapitre précédent. En fait, dans tous les cas, aux incertitudes de mesure près, l'intensité et le temps de vie sont diminués du même facteur, ce qui confirme la vraisemblance des mesures de photoluminescence effectuées.

La figure 4.8 permet la comparaison des spectres, traces temporelles et déclins de deux nanocristaux uniques, l'un étant déposé sur le substrat nu, l'autre sur un monofeuillet de graphène exfolié. La première chose que l'on peut remarquer est le fait que le spectre d'émission (de façon générale, compte tenu des disparités d'une particule à l'autre) n'est pas modifié à proximité du graphène. L'explication réside dans l'environnement diélectrique du nanocristal qui, contrairement à l'addition de couches supplémentaires dans la coque par exemple, n'est pas vraiment modifié par le graphène car il ne s'agit que d'un plan d'atomes. L'intensité, exprimée en nombre de photons émis par unité de temps N_{em} , est par contre fortement diminuée : en effet, bien que les taux de comptage soient du même ordre de grandeur, les cadences du laser supercontinuum utilisés sont bien différentes. Ainsi, le facteur d'inhibition (défini comme le rapport des intensités) est ici aux alentours de 50. Enfin, la réduction du phénomène de clignotement est bien nette entre la nanoparticule « isolée » et celle en contact avec le graphène ; cela est relié à l'accélération du déclin, ce qui prévient l'apparition d'états gris ou noirs, caractéristiques des instants où l'intensité est plus faible. Les déclins des nanocristaux étudiés ne sont pas monoexponentiels, mais la majorité peut s'ajuster à l'aide d'une double exponentielle. Pour rappel, afin d'avoir une définition indépendante de la forme du déclin, le temps de vie est défini comme le rapport entre l'aire et l'amplitude du déclin. En comparant les déclins de ces mêmes nanocristaux, on peut voir que le temps est également réduit de façon significative, également d'un facteur 50 environ. Le transfert d'énergie modifie la proportion de désexcitation non radiative sans modifier le taux

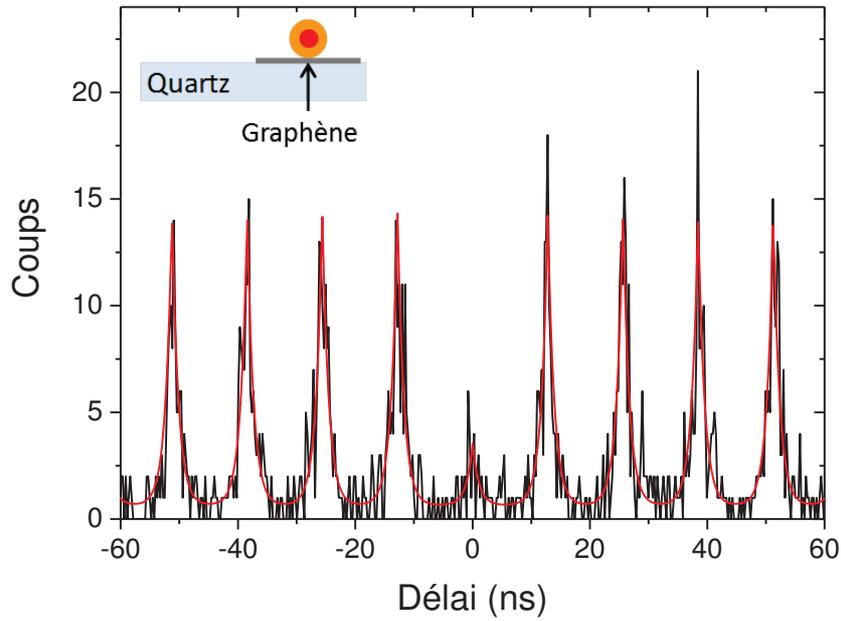


FIGURE 4.7 – Fonction d’autocorrélation (histogramme des différences de temps d’arrivée des photons) d’un nanocristal unique sur un monofeuillet de graphène. Les données expérimentales sont en noir et l’ajustement (somme de monoexponentielles décroissantes paires) est en rouge. La proportion relative de la réplique centrale est de 21% pour une fluence correspondant à environ 1 photon absorbé par impulsion. On peut d’ores et déjà constater que le déclin est nettement plus court que dans le cas du nanocristal isolé.

intrinsèque de désexcitation radiative des nanocristaux. Donc, on peut considérer que le taux de déclin total est défini comme $\gamma \approx \gamma_{ET} + \gamma_0$, avec γ_{ET} le taux de transfert d’énergie et γ_0 le taux de désexcitation de référence mesuré en l’absence de graphène. Après avoir répété ces mesures sur plus d’une centaine de nanocristaux, nous avons obtenu une efficacité de transfert d’énergie, définie comme $\eta = 1 - \gamma/\gamma_0$ de 95% pour plus de 95% des objets mesurés.

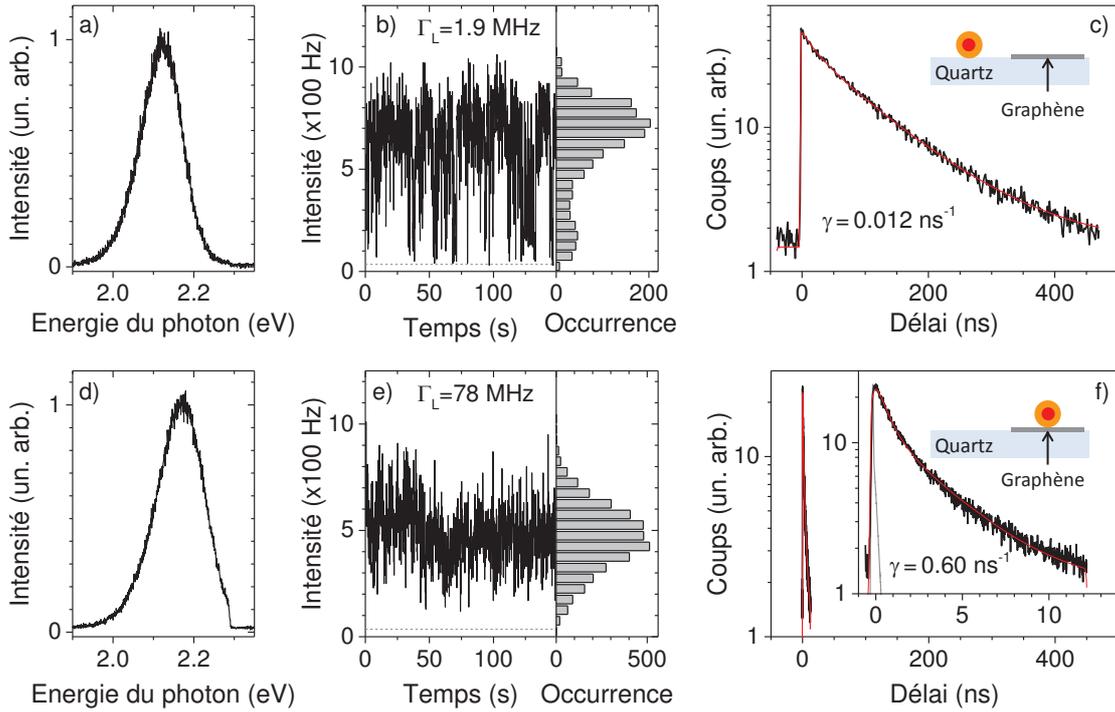


FIGURE 4.8 – Exemples de spectres (a/d), traces temporelles – avec histogrammes des coups – (b/e) et déclin de photoluminescence (c/f) de nanocristaux de CdSe/CdS, déposé sur le substrat (en haut) et adsorbé sur un feuillet de graphène (en bas). Tandis que le spectre d’émission reste identique, le comportement de clignotement (visible au travers des deux niveaux sur la trace temporelle) disparaît à proximité du graphène. Quant au taux de désexcitation, il est nettement plus élevé avec l’inhibition de la fluorescence, si bien que lorsqu’on change l’échelle de temps (insert en f) la fonction de réponse instrumentale joue un rôle important. Figure adaptée de la référence [176].

4.2 Nanocristaux à coque variable

Dans le but d'avoir une idée plus précise de l'influence du transfert d'énergie sur un plus grand panel de boîtes quantiques, nous avons mesuré les déclins de nanocristaux uniques dont le cœur reste de diamètre constant (1.5 nm), mais dont la coque est d'épaisseur variable et connue entre 1 et 12 couches de CdS suivant la durée du protocole utilisé pour faire croître la coque sur les cœurs. La figure 4.9 résume les spectres des différentes solutions, qui se décalent vers les basses énergies lorsque le diamètre augmente puisque le confinement est légèrement moindre. Les déclins mesurés sur des ensembles de nanocristaux déposés sur le substrat nu sont représentés en figure 4.10; d'autre part, le facteur d'inhibition (défini comme le rapport des temps de vie) est visible sur la figure 4.11. Il est à noter que le déclin des nanocristaux isolés a été mesuré par une moyenne en position mais sur des ensembles de nanocristaux, de même que les spectres, tandis que la valeur du temps de vie sur le graphène (de type CVD commercial pour ces mesures, de marque GRAPHINEA) est issue d'une moyenne sur 30 mesures individuelles. On peut constater que ces mesures confirment les résultats obtenus précédemment, à savoir un facteur d'inhibition d'une vingtaine pour des nanocristaux de taille intermédiaire (en l'occurrence 4.75 nm) et presque pas d'interaction pour des plus gros nanocristaux (bien que les nanocristaux géants ci-dessus dépassent les bornes de ce graphe). En ce qui concerne la variation entre ces différents types de coques, la transition entre les différents types de comportements n'est pas évidente et c'est ce que nous verrons dans la suite.

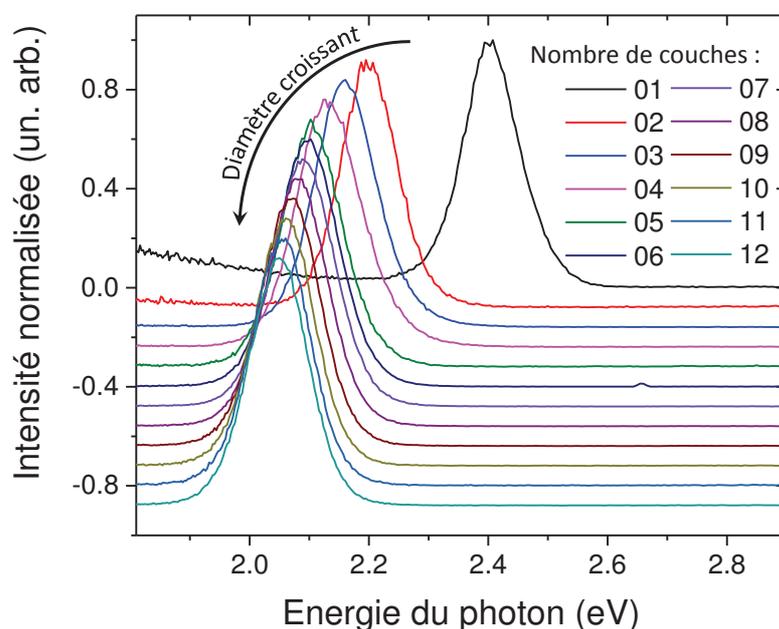


FIGURE 4.9 – Spectre d'émission de photoluminescence des solutions de nanocristaux de CdSe/CdS à coque variable. La légende indique le nombre de couches extérieures de CdS.

La modélisation exacte du taux de déclin est assez complexe et nécessiterait la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'électron et pour le trou mis en jeu dans les recombinaisons radiatives. En effet, le temps de vie radiatif est relié à l'intégrale de recouvrement entre ces deux entités [178, 179], et cela suppose d'omettre l'influence des recombinaisons non radiatives (tel l'effet Auger). Étant donnés les niveaux d'énergie dans les nanocristaux de CdSe/CdS, on peut considérer que le trou (lourd) reste uniquement confiné dans le cœur, et ce quelle que soit l'épaisseur de coque. Par contre, puisque l'écart des niveaux d'énergie supérieurs est faible, l'électron est beaucoup plus libre et l'extension spatiale de sa fonction d'onde augmente avec le volume du nanocristal [180], jusqu'à une valeur asymptotique. De ce fait la probabilité de présence de l'électron au centre diminue, par conséquent l'intégrale de recouvrement voit sa valeur diminuer et donc le taux de désexcitation radiative diminue. Cela est confirmé par les mesures expérimentales [181, 182] et notamment les nôtres (sur la figure 4.10).

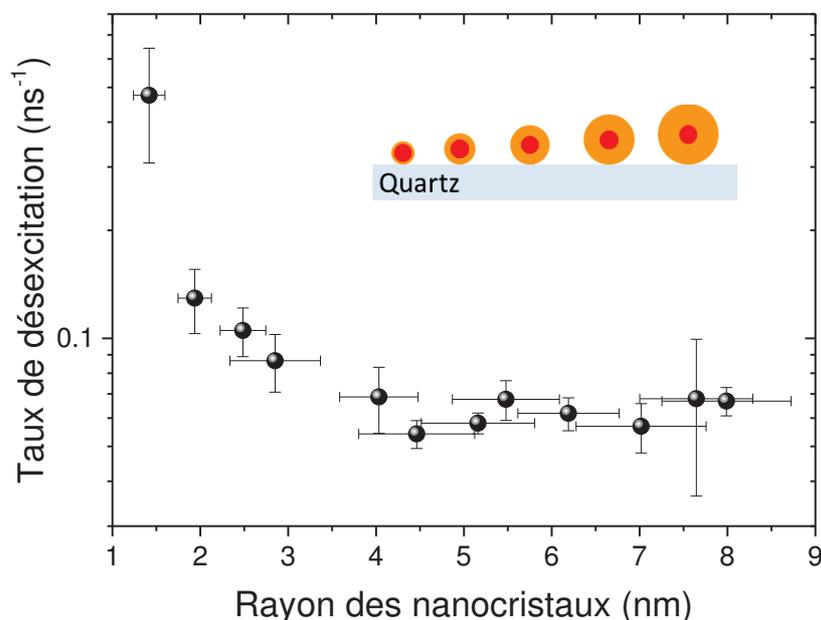


FIGURE 4.10 – Valeur moyenne du taux de désexcitation d'ensembles de nanocristaux de CdSe/CdS à coque d'épaisseur variable, en fonction du rayon.

Afin de compléter notre étude qui se résume aux temps de vie moyens, nous pouvons citer les travaux de Malko *et al.* [36] qui portent non seulement sur l'étude du déclin en fonction de l'épaisseur de coque, mais aussi sur l'influence de la puissance d'excitation, le tout pour des nanocristaux possédant des coques d'épaisseurs très différentes. Pour des petits nanocristaux (4 couches composant la coque), qui exhibent un comportement de clignotement manifeste (et donc des états d'intensité très dispersée), cette dispersion devient plus importante lorsque la puissance d'excitation augmente; en même temps le temps de vie devient évidemment plus court. Pour des nanocristaux géants (19 couches composant la coque), l'intensité n'est pas dispersée et ce quelle que soit la puissance d'excitation, bien que le déclin se raccourcisse. Cependant, si l'on ne

sélectionne que les photons d'intensité élevée (niveau brillant) pour établir le déclin, le temps de vie correspondant est d'une part indépendant de la puissance d'excitation et d'autre part il devient plus long lorsque l'épaisseur de coque augmente ; cela confirme les résultats obtenus avec nos nanocristaux à coque variable.

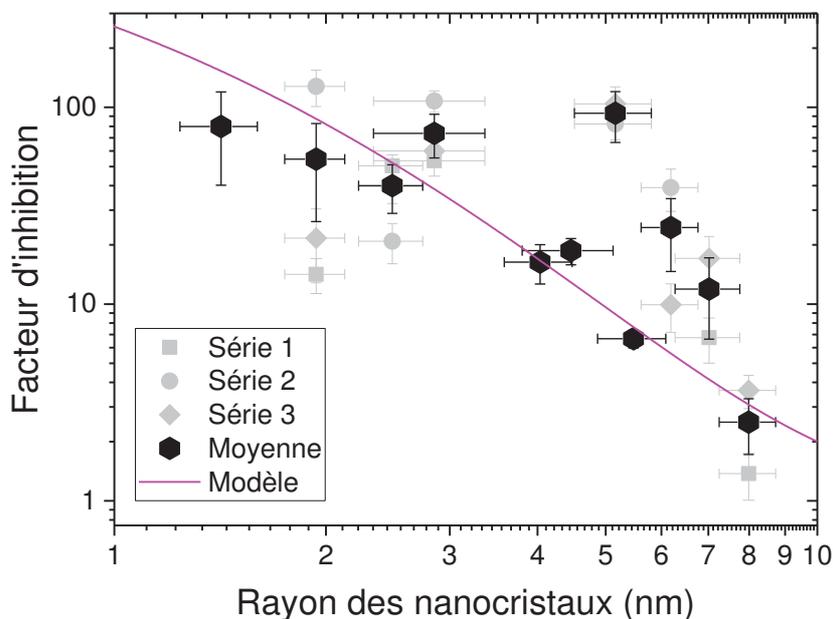


FIGURE 4.11 – Facteur d'inhibition calculé à partir des valeurs moyennes des taux de désexcitation, entre les nanocristaux individuels mesurés sur le graphène et les ensembles mesurés sur le substrat (points). Les différentes séries de mesures sont légendées, ainsi que la moyenne d'entre elles (étoiles noires). La courbe en trait plein est un modèle simple en $1/z^4$, mais prenant en compte un rayon supplémentaire de 2 nm pour les ligands.

La courbe de taux d'inhibition que l'on voit sur la figure 4.11 est un simple modèle, déjà vu au chapitre 2, s'écrivant :

$$Q = 1 + \left(\frac{z_0}{z}\right)^4 \quad (4.1)$$

où z est la distance au graphène ; cette dernière prend en compte la position moyenne de l'exciton au sein des nanocristaux (et donc leur rayon) mais aussi une contribution éventuelle des ligands, dont l'ordre de grandeur que l'on peut voir sur le graphe 4.11 est de 2 nm dans notre cas (mais il s'agit d'une valeur arbitraire pour la courbe). Par contre, on ne peut pas conclure de façon précise sur ce point car l'état de surface du système n'est pas parfaitement défini ; les nanocristaux ne sont pas forcément sphériques et l'on n'a pas accès à une information quelconque sur les ligands. D'autre part, le graphène CVD présente certainement des résidus de polymère après transfert, ce qui est aussi un inconvénient pour l'estimation des distances. Une piste d'amélioration de ces mesures est l'utilisation de graphène exfolié, dont l'état de surface ne peut être que meilleur, au détriment de l'aire de l'échantillon. De plus, comme il s'agissait pour

ces mesures de très grands échantillons (2 pouces de diamètre) dont nous avons dû découper des morceaux, nous avons donc une idée encore moindre des résidus (voire des trous) présents sur les feuillets. Malgré tout, si l'on exclut les nanocristaux ayant un rayon de 5 nm environ, l'ensemble des points suit relativement bien le modèle proposé, mais il ne s'agit que d'un résultat préliminaire pour le moment. Il est possible que l'utilisation de nanocristaux issus d'un autre protocole de fabrication puissent apporter de meilleurs résultats, car ils pourraient avoir une forme mieux déterminée et éventuellement des ligands différents qui seraient susceptibles de modifier l'adsorption sur le graphène.

4.3 Interaction avec plusieurs couches de graphène

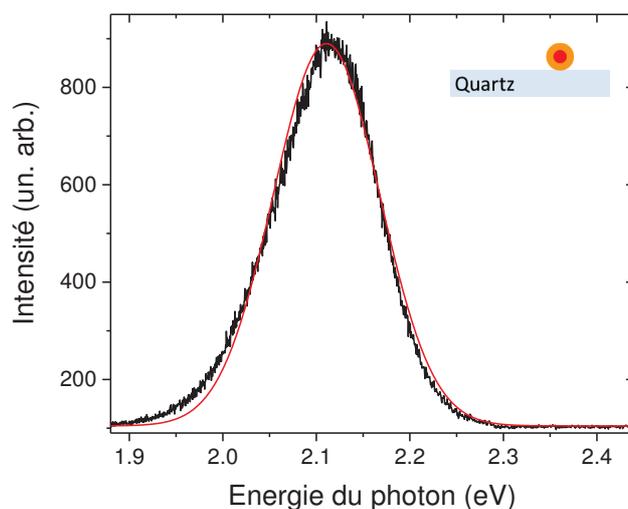


FIGURE 4.12 – Exemple de spectre d’émission d’un nanocrystal unique isolé (déposé sur un substrat de quartz, ce qui correspond à la référence), ainsi que l’ajustement gaussien correspondant (longueur d’onde centrale 586 nm).

Afin de vérifier que le spectre d’émission d’un nanocrystal n’est pas modifié lorsque l’on est en présence de transfert d’énergie, nous avons mesuré les spectres de nanocristaux individuels posés sur le graphène (comme sur l’exemple de la figure 4.12) et sur du graphite. La longueur d’onde centrale issue d’un ajustement gaussien de ces spectres est représentée en histogramme sur les figures 4.13 et 4.14, ainsi que des exemples correspondants. Lorsqu’on compare au spectre de la solution mère, on ne peut pas conclure sur un réel changement dans le spectre. En effet, les valeurs de longueur d’onde sont de 582 ± 20 nm pour la solution mère, 579 ± 11 nm sur le monofeuillet et 574 ± 10 nm dans le cas du graphite massif (chacune de ces deux valeurs étant le résultat d’une moyenne sur environ 30 spectres de nanocristaux individuels). En fait, l’énergie d’émission d’un même cœur dépend majoritairement de son environnement diélectrique immédiat, en l’occurrence la coque. Cependant, le graphène est d’épaisseur atomique (et les autres couches « trop » lointaines) et donc, malgré son caractère semi-métallique, il ne modifie pas vraiment cet environnement diélectrique. Ainsi, dans toute la suite, on admettra que le spectre est indépendant de la présence ou non de graphène.

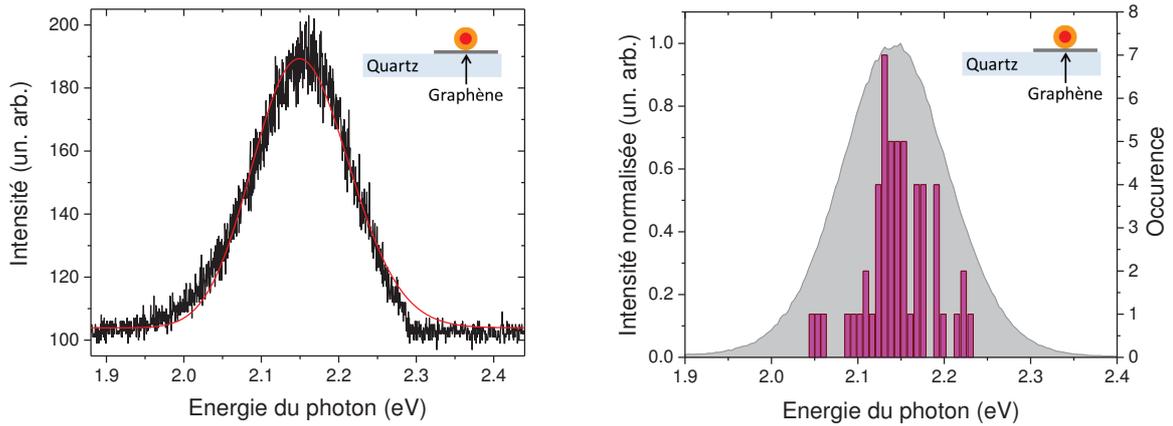


FIGURE 4.13 – À gauche : exemple de spectre d’émission d’un nanocristal unique déposé sur un monofeuillet de graphène, ainsi que l’ajustement gaussien correspondant (longueur d’onde centrale 578 nm). À droite : histogramme des longueurs d’ondes centrales des spectres de nanocristaux de CdSe/CdS mesurés sur un monofeuillet de graphène (axe de droite) et, en grisé, spectre de photoluminescence de la solution mère (axe de gauche). Étant donnée la valeur résultante de 579 ± 11 nm (par rapport à 582 ± 20 nm pour la référence), on ne peut pas vraiment conclure sur un décalage spectral systématique.

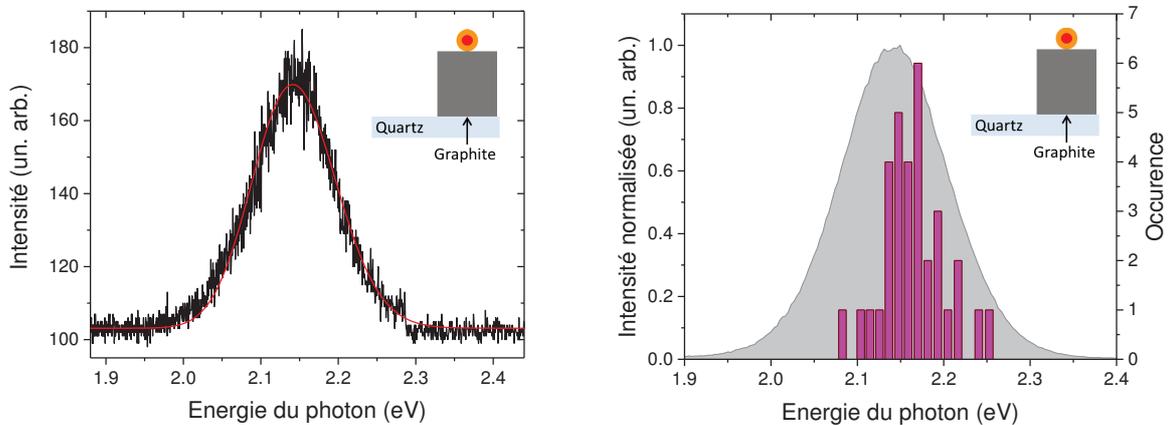


FIGURE 4.14 – À gauche : exemple de spectre d’émission d’un nanocristal unique sur du graphite massif, ainsi que l’ajustement gaussien correspondant (longueur d’onde centrale 580 nm). À droite : histogramme des longueurs d’ondes centrales des spectres de nanocristaux de CdSe/CdS mesurés sur du graphite massif (axe de droite) et, en grisé, spectre de photoluminescence de la solution mère (axe de gauche). Étant donnée la valeur résultante de 574 ± 10 nm (par rapport à 582 ± 20 nm pour la référence), on ne peut à nouveau pas vraiment conclure sur un décalage spectral systématique.

À l'aide de caractérisation Raman, nous avons pu repérer des échantillons de graphène multicouches d'épaisseur déterminée (comme celui que l'on peut voir sur la figure 4.15) et ainsi mesurer des déclin de nanocristaux individuels sur ces feuillets d'épaisseur connue. Les valeurs moyennes des taux sont regroupées en figure 4.16 pour les deux différentes séries. On peut constater que le facteur d'inhibition augmente en même temps que l'épaisseur, jusqu'à atteindre une asymptote dont la valeur dépend de la série ; cela confirme le modèle théorique développé au chapitre 2. Ces conclusions vont dans le même sens que celles de Chen *et al.* [106], bien que la valeur absolue du facteur d'inhibition (environ 600 avec le graphite dans ce cas) soit bien différente de celle que nous avons mesuré. Toutefois, il est plus difficile de mesurer des facteurs d'inhibition élevés, surtout en utilisant uniquement l'intensité dans ce cas (qui devient alors très faible à proximité du graphite). Lors de mes mesures, je me suis principalement intéressé à la valeur du déclin et cela est finalement beaucoup plus précis, car bien qu'il faille prendre en compte la fonction de réponse instrumentale, la valeur obtenue est indépendante de la sensibilité des appareils de mesure ou encore de la lumière ambiante s'il y en a.

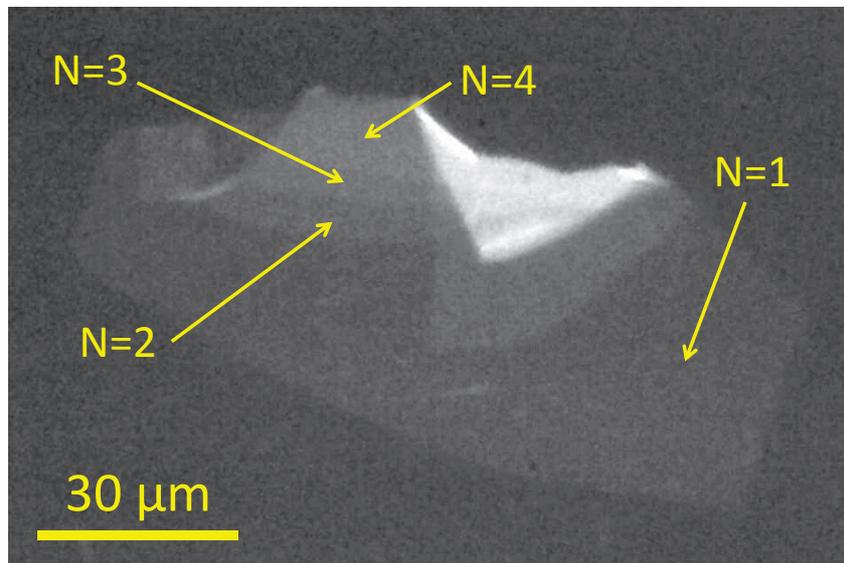


FIGURE 4.15 – Image optique d'un échantillon de graphène en escalier, faisant apparaître une grande monocouche, puis une bicouche et différentes épaisseurs intermédiaires jusqu'au graphite massif.

Ce type de mesure est intéressant car cela permet de sonder la nature d'un matériau au travers de sa fonction diélectrique et de son anisotropie [141]. Bien qu'on s'attende d'un côté à ce que le graphène soit assez anisotrope, on peut imaginer d'un autre côté que le transfert d'énergie devient plus important lorsque le nombre de couches augmente ; au contraire, les mesures de Prins *et al.* [183] revendiquent une diminution du transfert d'énergie avec l'épaisseur, mais pour le cas du MoS₂. En effet, le facteur d'inhibition en présence d'une monocouche de MoS₂ est assez élevé (environ 20, le même ordre de grandeur que pour le graphène) mais il diminue avec l'épaisseur car l'écrantage diélectrique se fait ressentir lorsque plusieurs couches sont présentes et réduit l'efficacité des dipôles accepteurs en question. En effet, contrairement au graphène, le

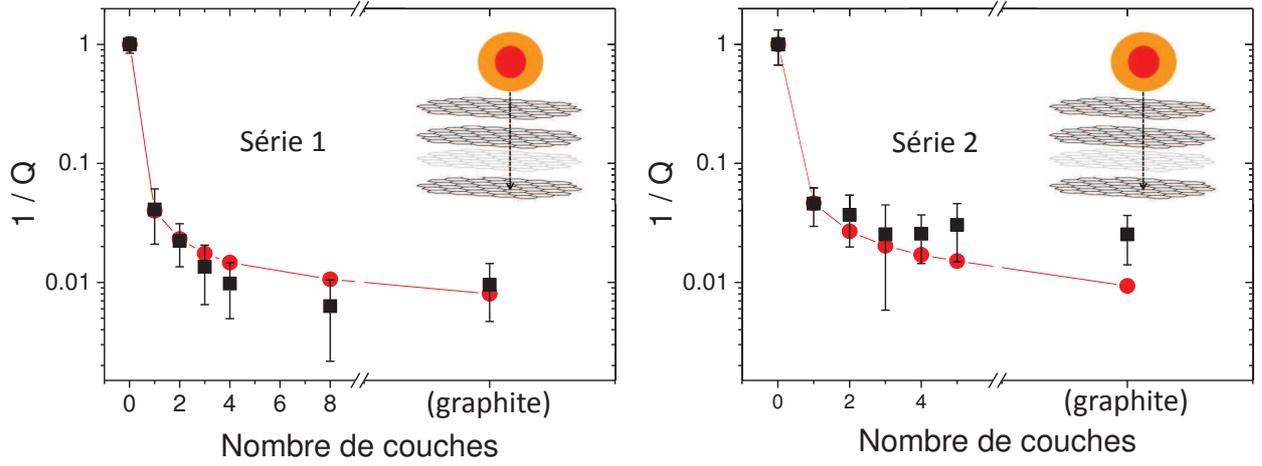


FIGURE 4.16 – Inverse du facteur d’inhibition moyen en fonction du nombre de couches pour deux échantillons différents ; les points expérimentaux sont en carrés noirs et les résultats théoriques (issus de l’équation 2.22 en ronds rouges reliés. À gauche, la constante diélectrique relative effective est $\varepsilon = 1.60$ (et le taux sans graphène $\gamma_{\text{ref}} = 0.030 \text{ ns}^{-1}$) tandis qu’à droite elle vaut $\varepsilon = 1.70$ (et le taux sans graphène $\gamma_{\text{ref}} = 0.020 \text{ ns}^{-1}$). Pour rappel, l’expression utilisée pour le facteur d’inhibition est $Q(N) = 1 + \frac{\pi\alpha}{16\varepsilon^{5/2}} \left(\frac{c}{v_F}\right)^4 \sum_{i=1}^N I(z_i)$ (voir l’équation 2.22).

MoS₂ possède une grande permittivité et sa fonction diélectrique est très anisotrope pour les dipôles (orientés dans le plan des monocouches).

4.4 Dépendance en distance

4.4.1 Nanocristaux sphériques

Exemples de déclin intermédiaires

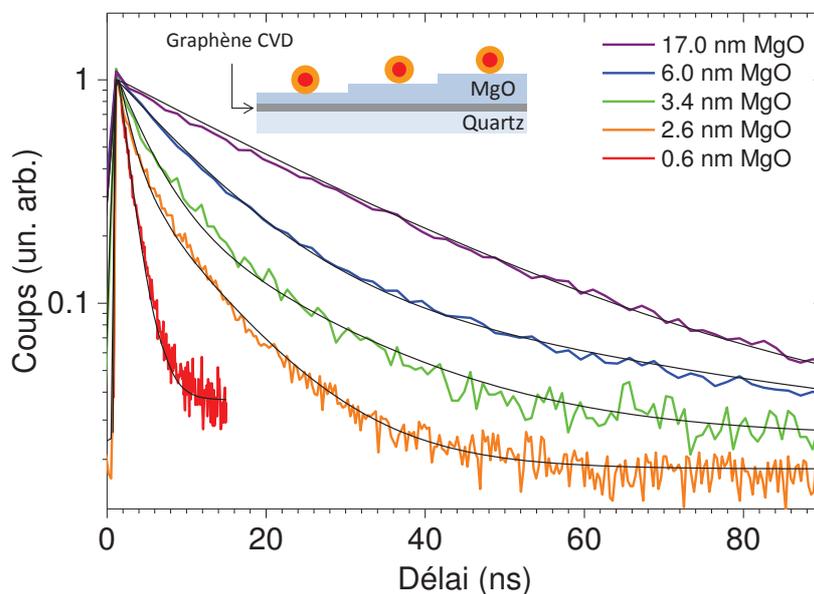


FIGURE 4.17 – Exemples de déclin de nanocristaux de CdSe/CdS pour plusieurs épaisseurs de MgO, avec des ajustements biexponentiels en noir. On observe que le déclin devient de plus en plus long lorsque le MgO devient plus épais. Figure adaptée de la référence [176].

Comme exposé au chapitre précédent, afin d'étudier la dépendance du transfert d'énergie avec la distance qui sépare les nanocristaux du graphène (exfolié), nous avons déposé une fine couche de MgO. Celle-ci varie de quelques angströms jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. On peut voir des exemples de déclin sur la figure 4.17 et le résumé de toutes les mesures en figure 4.18. Chaque point est la moyenne issue de 10 à 30 mesures sur des boîtes quantiques individuelles et la barre d'erreur représente l'écart-type. L'erreur horizontale est déterminée par la rugosité du MgO (0.5 nm). À mesure que la distance augmente, le taux de déclin diminue significativement, jusqu'à atteindre une asymptote ; c'est cette valeur mesurée pour une centaine de nanomètres de MgO que l'on prend comme référence pour calculer le facteur d'inhibition. On peut également constater sur la figure 4.18 que le produit $N_{em}\gamma$ reste constant en fonction de la distance (à moins d'un facteur 2 près), ce qui confirme encore une fois la vraisemblance des mesures de photoluminescence effectuées.

Résumé et interprétation théorique

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, en extrapolant l'évolution du transfert d'énergie de Förster (en $1/r^6$ entre deux dipôles ponctuels) à une assemblée de dipôles accepteurs indépendants – autrement dit le graphène dans notre cas –, on devrait trouver la dépendance suivante

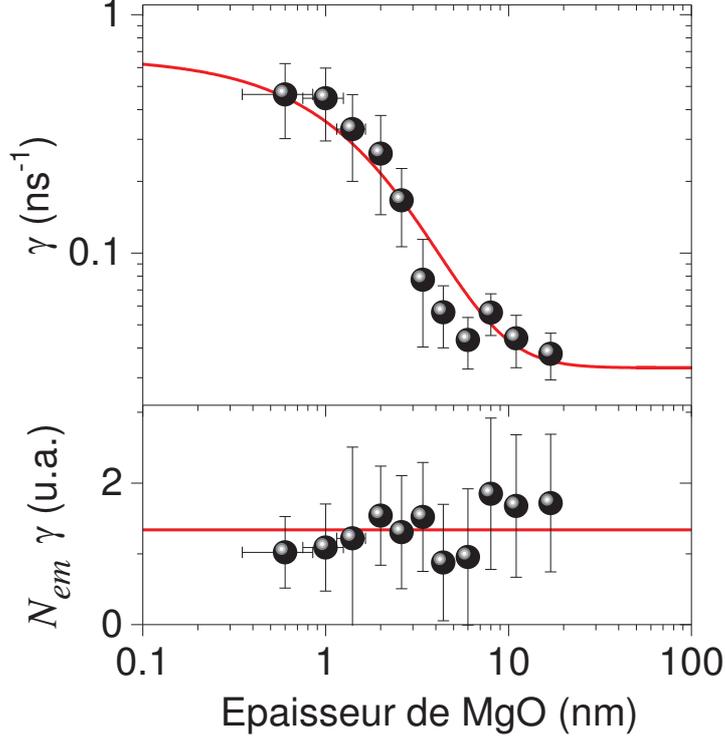


FIGURE 4.18 – En haut : graphe des valeurs moyennes des taux de désexcitation en fonction de l'épaisseur (points) et ajustement en $1/z^4$ (courbe). Le graphe du bas représente la valeur moyenne du produit intensité \times taux en fonction de l'épaisseur, avec une ligne horizontale comme guide visuel. Figure adaptée de la référence [176].

pour le cas des boîtes quantiques :

$$\gamma = \gamma_0 \left[1 + \left(\frac{z_0}{z} \right)^4 \right], \quad (4.2)$$

avec z la distance séparant le nanocristal du graphène, qui vaut en fait $z = r_0 + z_{\text{MgO}}$, où z_{MgO} est l'épaisseur du film de MgO, r_0 est la distance minimale entre le centre du nanoémetteur et la surface de graphène en l'absence d'espaceur diélectrique et z_0 une distance caractéristique de l'efficacité du transfert d'énergie. On obtient en effet un très bon accord avec les données (en figure 4.18) avec les valeurs suivantes : $z_0 = 11.5 \pm 1.5$ nm et $r_0 = 5.5 \pm 1$ nm (obtenues par ajustement). Cela est légèrement plus élevé que le rayon des nanocristaux (4.75 nm), ce qui est aisément compréhensible en tenant compte d'une contribution due aux ligands d'une part et aux résidus présents sur la surface du graphène (CVD) d'autre part.

Cependant, afin d'étendre ce modèle pour prendre en compte la véritable nature du graphène, qui comprend des fonctions d'onde d'électrons étendues ainsi que la dispersion linéaire (figure 1.8), nous devons utiliser la formule suivante vue au chapitre 2 (dans le cas des boîtes quantiques) :

$$\gamma_{\text{ET}}^{\text{OD}} \propto \int_0^{k_{\text{max}}} \frac{dk k^3 e^{-2kz}}{\sqrt{k_{\text{max}}^2 - k^2}} \quad (4.3)$$

où k est le moment transféré, $k_{max} = \frac{2\pi c}{\lambda_0 v_F}$ le moment transféré maximal, λ_0 la longueur d'onde d'émission, c la vitesse de la lumière et $v_F \approx 1.1 \times 10^6$ m/s la vitesse de Fermi dans le graphène [55]. Malgré tout, il est possible de simplifier cette expression car, étant données les distances que l'on considère ($z \gg 1/k_{max} \approx 0.3$ nm), les contributions significatives ne proviennent que des transitions verticales dans la dispersion (pour le graphène neutre) c'est-à-dire à $k = 0$. De ce fait, le graphène peut à nouveau être considéré comme un ensemble bidimensionnel incohérent de dipôles ponctuels et l'expression 4.3 se simplifie en $\gamma_{ET}^{0D} \approx \gamma_0 \left(\frac{z_0}{z}\right)^4$, ce qui correspond à la formule simplifiée 4.2. Remarquons toutefois que tout ceci s'applique dans le cas d'un dipôle ponctuel dont on connaît la position, or dans le cas des nanocristaux les porteurs sont certes confinés, mais leur extension spatiale (même si l'on ne considère que le cœur) est non nulle à l'échelle de la plus petite épaisseur de MgO, soit en l'occurrence 0.6 nm ; toutefois le modèle reste plus que suffisant pour décrire nos observations. De plus, en supplément de l'épaisseur de coque, les ligands et autres adsorbats résiduels assurent le fait que l'approximation longue distance est vérifiée (tout en considérant des processus en champ proche, bien en-dessous de la longueur d'onde). Ainsi, en considérant une distribution aléatoire des orientations, on obtient une distance caractéristique définie par :

$$z_0^4 = \frac{3\alpha}{2048 \pi^3 F^2 \varepsilon^{5/2}} \lambda_0^4 \quad (4.4)$$

où $\alpha \approx 1/137$ est la constante de structure fine, ε la constante diélectrique effective (à la longueur d'onde λ_0) du milieu environnant et $F = \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_{CdS} + 2\varepsilon}$ un facteur d'écrantage (voir le chapitre 2). En considérant à présent que la constante diélectrique effective s'écrit $\varepsilon \approx (\varepsilon_{MgO} + 1)/2 \approx 2$, l'application numérique donne $z_0 \approx 11$ nm, soit une valeur qui est très proche de celle obtenue par l'ajustement des données ci-dessus.

Influence de la distance au graphène sur les différents processus de désexcitation.

Nous définissons dans tous les graphes le taux de désexcitation moyen γ comme l'inverse des temps de déclin τ_{real} . J'ai également analysé tous les déclin à l'aide d'ajustements bi-exponentiels des déclin de luminescence (convolués avec la fonction de réponse instrumentale) pour les nanocristaux sphériques. Ce type de courbe s'ajuste à la plupart des déclin (voir l'exemple exceptionnel de la figure 3.23) et on en tire ainsi quatre paramètres : deux aires et les deux temps caractéristiques des exponentielles associées. Ainsi, le taux de désexcitation peut être défini comme par exemple l'inverse de la moyenne pondérée des temps, ou encore par la moyenne pondérée des taux (c'est-à-dire les inverses des temps). Nous avons vérifié que nos conclusions sont indépendantes de la méthode de détermination du taux de désexcitation moyen. De plus, la définition utilisée telle que précédemment a été introduite car on ne peut pas associer les différents taux à des processus précis ; cependant l'étude de l'effet de l'interaction sur les différents états de charge des nanocristaux serait intéressante à mener.

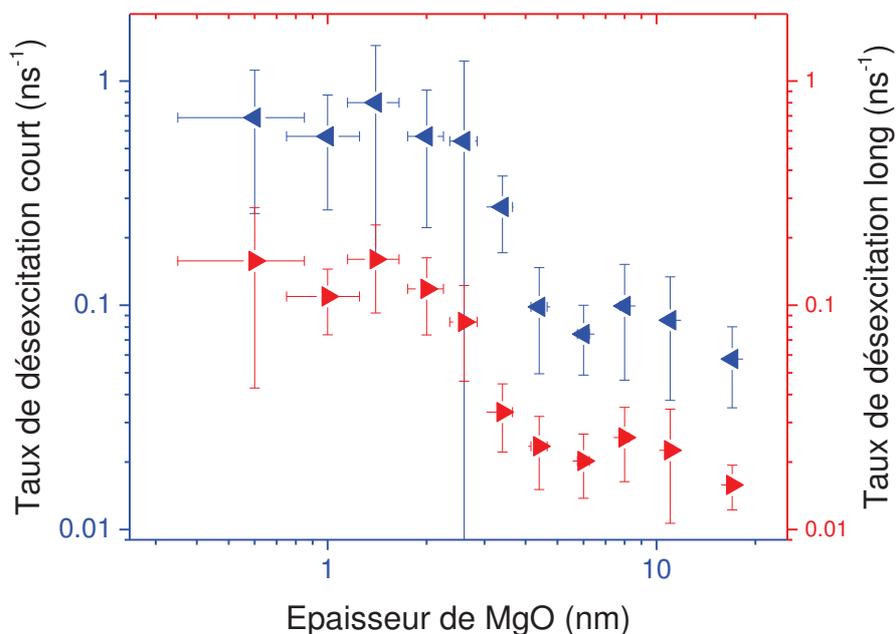


FIGURE 4.19 – Moyenne des taux de désexcitation issus d'ajustements biexponentiels en fonction de l'épaisseur de MgO. Les taux associés aux processus courts (resp. longs) sont les triangles pointant à gauche (resp. à droite). La barre d'erreur verticale correspond à l'écart-type correspondant et l'axe vertical est le même pour les deux séries de points.

Justement, la figure 4.19) permet d'aller au-delà du déclin moyen et représente les taux de désexcitation longs et courts, lorsqu'on peut les distinguer, en fonction de la distance. On peut constater effectivement que, si on tente de les discriminer, les différents processus évoluent indépendamment presque de la même façon avec la présence de FRET, mais pas exactement avec la même variation entre les cas extrêmes. C'est donc la répartition des différents processus qui est modifiée, en faveur de ceux qui sont plus rapides lorsqu'on se rapproche du graphène. Cela

est tout à fait compréhensible car, lorsqu'il y a transfert d'énergie, les processus qui prennent un temps plus long n'ont pas le temps de se produire; en particulier la recombinaison radiative des excitons, mais aussi le changement d'état associé au phénomène de clignotement des nanoobjets semiconducteurs. Toutefois, du fait du manque de définition précise et au vu des dispersions statistiques, un modèle précis serait difficile à établir et surtout à comparer aux données expérimentales que nous avons à ce propos.

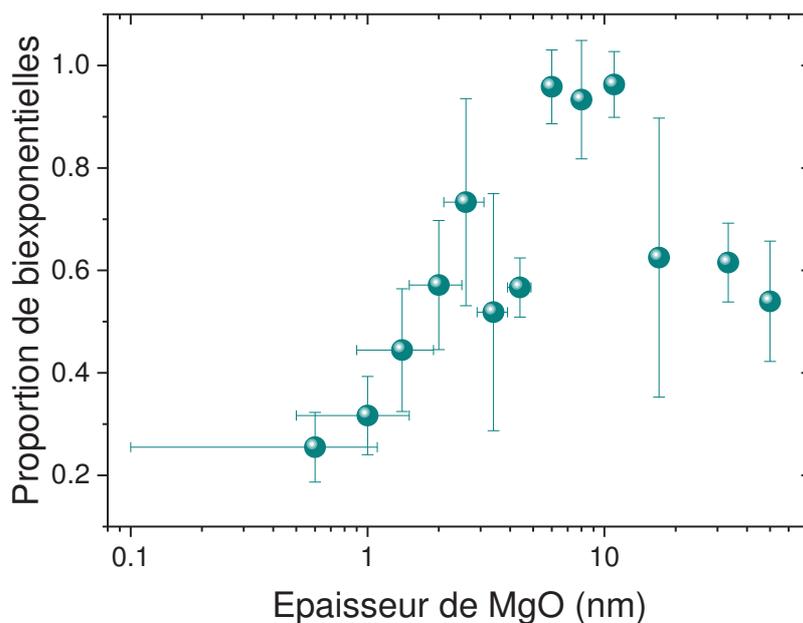


FIGURE 4.20 – Proportion d’ajustements en biexponentielle en fonction de l’épaisseur de MgO déposée. Les points sont issus de la moyenne entre les proportions d’aire relative supérieure à 2, 3 et 4 (la barre d’erreur représente l’écart-type).

Bien que cela ne permette pas une définition universelle, ce type d’analyse a permis de mettre en évidence un comportement particulier en fonction de la distance, au travers de la proportion de monoexponentielles dans les déclin (représentée sur la figure 4.20). En fait, les déclin ne sont jamais strictement monoexponentiels; on peut dire que l’on est effectivement dans ce cas lorsque le rapport des aires des deux exponentielles est supérieur (ou inférieur) à un nombre arbitraire, de l’ordre de l’unité. La figure 4.20 représente la moyenne (et l’écart-type) des différentes proportions définies avec un facteur 2, 3 et 4 pour chaque épaisseur de MgO. Ainsi, on peut constater que, tant très loin que très près du graphène, les nanocristaux présentent des déclin dont l’une des contributions domine. Au contraire, pour des distances intermédiaires, les deux exponentielles sont plus équiréparties; cela suggère que le transfert d’énergie possède un effet non seulement sur le déclin dans sa globalité, mais aussi indépendamment sur chacun des processus de désexcitation des nanocristaux.

4.4.2 Nanoplaquettes

Cas extrêmes

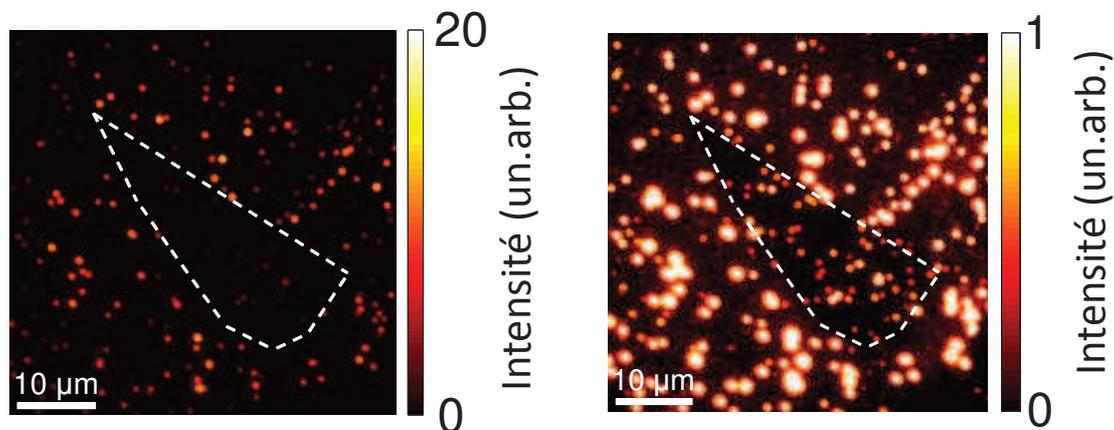


FIGURE 4.21 – Image de photoluminescence en champ large de plaquettes de CdSe/CdS/ZnS à cheval sur un feuillet de graphène. Les différentes échelles d'intensité permettent de se rendre compte plus précisément de l'inhibition, en l'occurrence d'un facteur aux alentours d'une vingtaine.

Tout comme pour les nanocristaux sphériques, la proximité du graphène a un effet drastique sur la photoluminescence des plaquettes, à commencer par l'intensité et le taux de désexcitation, qui sont tous deux fortement inhibés d'un facteur similaire (voir les figures 4.21 pour des images en champ large et 4.22 pour la comparaison de la dynamique de photoluminescence). De même, le clignotement est significativement réduit lorsque les plaquettes sont proches du graphène. Cela montre que la nature du transfert d'énergie est la même quel que soit le type d'exciton considéré (en termes de modification de la photoluminescence) ; en effet, pour des nanoparticules dont la taille est similaire, on observe presque la même valeur de diminution de l'intensité émise, qui correspond également au facteur de réduction du temps de vie moyen. De même, on peut également remarquer que, encore une fois, le spectre d'émission n'est pas modifié et le phénomène de clignotement disparaît presque complètement lorsqu'on place une plaquette à proximité du graphène.

Exemples de déclin intermédiaires

Nous avons également mesuré les déclin de plaquettes uniques à proximité du graphène, à nouveau en fonction de la distance qui les sépare, en utilisant le MgO comme espaceur. On peut en voir quelques exemples sur la figure 4.23 et les résultats sont résumés en figure 4.24. Après la mesure de déclin, nous avons fait la moyenne (et l'écart-type) des inverses des temps de vie, il s'agit des valeurs qui apparaissent sur le graphe. Tout comme précédemment, le fait que le produit $N_{em}\gamma$ soit constant confirme la vraisemblance des mesures de photoluminescence effectuées.

Étant donné qu'il s'agit cette fois de donneurs bidimensionnels, dont les excitons sont *a priori*

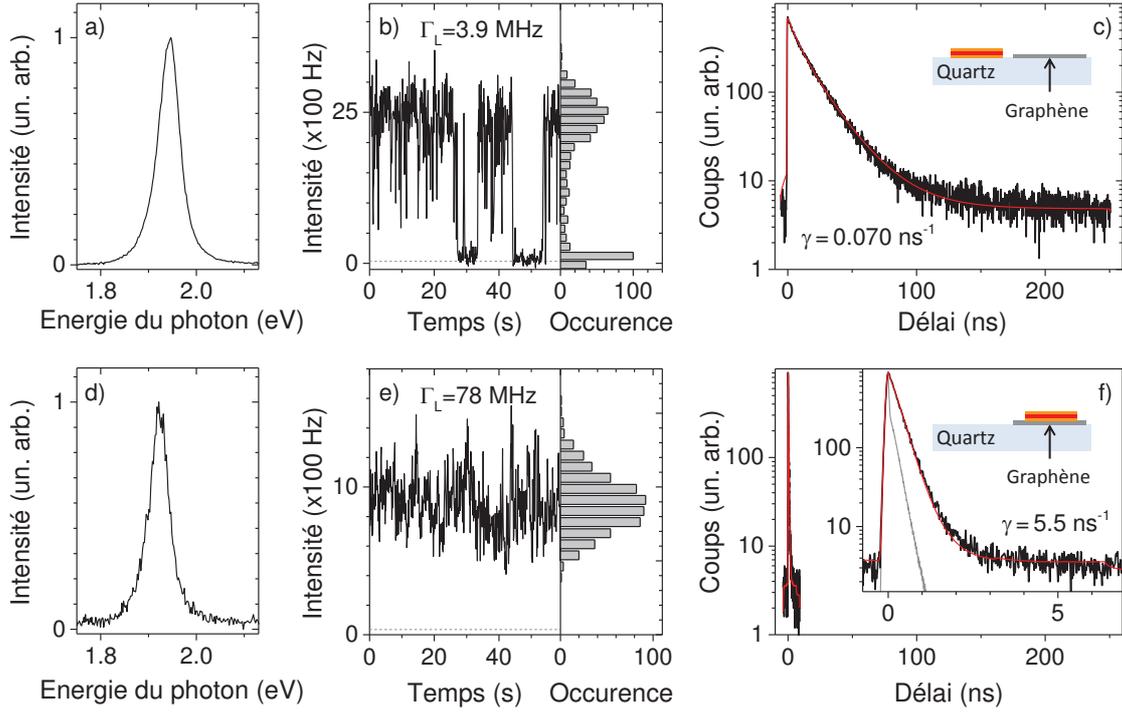


FIGURE 4.22 – Exemples de spectres (a/d), traces temporelles – avec histogrammes des coups – (b/e) et déclin de photoluminescence (c/f) de plaquettes de CdSe/CdS/ZnS, déposée sur le substrat (en haut) et déposée sur un feuillet de graphène (en bas). Tandis que le spectre d’émission reste identique, le comportement de clignotement (les deux niveaux sur la trace temporelle sont largement visibles) disparaît à proximité du graphène. Quant au taux de désexcitation, il est nettement plus élevé avec l’inhibition de la fluorescence, si bien que lorsqu’on change l’échelle de temps (insert en f) la fonction de réponse instrumentale intervient de façon assez significative. Figure adaptée de la référence [176].

libres, on s’attend à un autre type de dépendance dont nous avons vu la théorie correspondante au chapitre 2, et qui prend en compte la délocalisation des porteurs ainsi que la distribution thermique en fonction du moment cinétique dans le plan. À nouveau, étant donnée l’épaisseur des plaquettes d’environ 2 nm en plus de la présence de ligands et de l’état de surface du graphène (CVD pour ces mesures également), on peut considérer l’approximation $z \gg 1/k_{max} \simeq 0.3$ nm comme vérifiée ; ainsi le graphène est vu comme une assemblée plane de dipôles indépendants. Comme nous avons vu au chapitre 2, le taux de transfert d’énergie s’écrit dans ce cas de la façon suivante :

$$\gamma_{ET}^{2D}(z) \propto \int_0^\infty dk k^3 e^{-2kz} e^{-\left(\frac{\Lambda k}{2\pi}\right)^2}, \quad (4.5)$$

où $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2m^*k_B T}}$ est la longueur d’onde de de Broglie thermique, avec h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann et m^* la masse de l’exciton de trous lourds de plus basse énergie du CdSe ($m^* = 1.03m_e$, m_e étant la masse de l’électron libre). Le taux représenté sur la figure 4.24 peut ainsi être ajusté comme $\gamma(z) = \gamma_0 + \gamma_{ET}^{2D}(z)$, ce qui donne un excellent accord

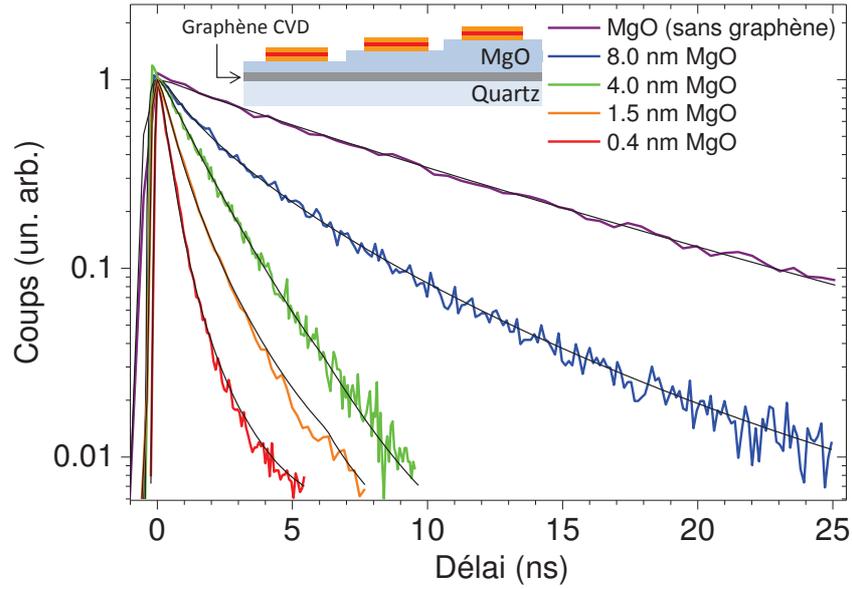


FIGURE 4.23 – Exemples de déclin de plaquettes de CdSe/CdS/ZnS pour plusieurs épaisseurs de MgO, les lignes noires étant des ajustements en exponentielle étirée. On peut constater que le déclin devient de plus en plus long à mesure que l’on s’éloigne du graphène. Figure adaptée de la référence [176].

avec les données expérimentales en utilisant une distance minimale de $z_{min} = (3.5 \pm 1)$ nm. Cette valeur est cohérente avec la demi-épaisseur des plaquettes, d’autant plus qu’il faut prendre en compte les ligands et les résidus éventuels.

Voyons à présent une analyse des cas limites de la figure 4.24. À très courte distance ($z \ll \Lambda$), le taux de transfert d’énergie est indépendant de la distance, ce qui se comprend à l’aide de la fonction 2.28 (on a $f(x)/x$ qui tend vers la constante $1/2$ lorsque $x = 0$) ; la valeur est par ailleurs déterminée par la température (et la masse effective de l’exciton). Dans la limite des grandes distances, on retrouve la dépendance asymptotique du taux de transfert d’énergie en $1/z^4$ que l’on avait dans le cas des boîtes quantiques, typique du fait que le graphène puisse être considéré comme un ensemble de dipôles indépendants dans cette gamme de distance. Au final, c’est bien ce que l’on observe expérimentalement : si l’on extrapole la loi asymptotique, on trouve un facteur d’inhibition trop important lorsque la distance devient plus courte (voir figure 4.24). Malgré tout, on se retrouve ici dans un régime intermédiaire entre ces extrêmes ; c’est d’ailleurs pour cette raison qu’on pourrait penser de prime abord qu’une loi phénoménologique en $1/z^2$ suffirait à décrire les observations effectuées, bien que le modèle le plus simple suggère une loi en $1/z^4$.

Résumé et interprétation théorique

L’ajustement – qu’on peut qualifier de convenable – de la figure 4.24 nous montre que la dimensionnalité du donneur influe de façon relativement notable sur la dépendance en distance de γ , et donc une mesure de photoluminescence peut renseigner sur le caractère intrinsèque

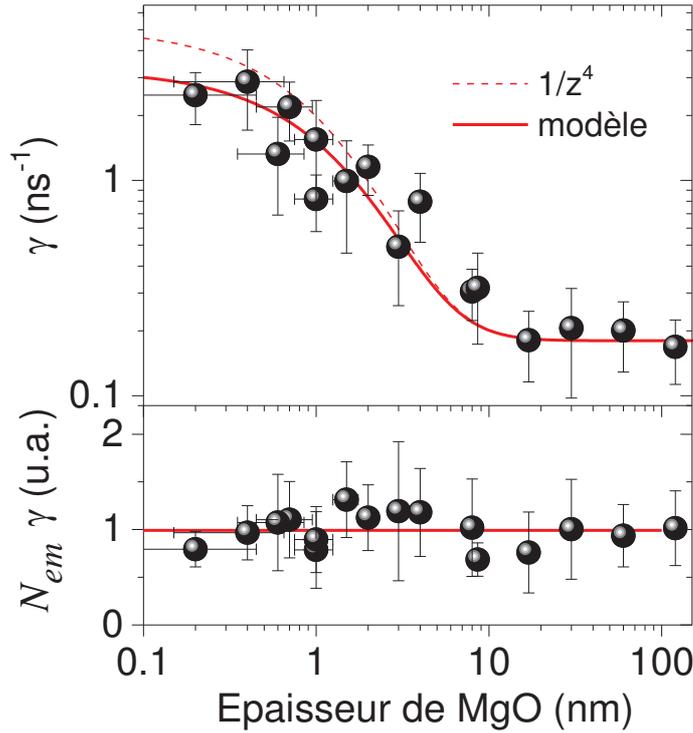


FIGURE 4.24 – En haut : graphe des valeurs moyennes des taux de désexcitation en fonction de l’épaisseur (points), ainsi que les ajustements correspondants : en $1/z^4$ (courbe en pointillés) et avec la fonction plus complexe indiquée dans le texte (courbe en trait plein). Le graphe du bas représente la valeur moyenne du produit intensité-taux en fonction de l’épaisseur, avec une ligne horizontale comme guide visuel. Figure adaptée de la référence [176].

des excitons de l’objet que l’on étudie. Bien qu’une loi de puissance ne devrait être déterminée qu’avec une dynamique d’au moins un ordre de grandeur, il apparaît assez nettement que la loi qui décrit cette dépendance s’éloigne d’une simple loi de puissance dans le cas des plaquettes, donneurs étendus à deux dimensions. Des mesures complémentaires en fonction de la distance *et* de la température du taux de transfert d’énergie pour plusieurs types de nanoparticules pourraient donc donner une idée de la dimensionnalité des excitons dans les systèmes actuels.

De plus, l’utilisation de graphène en combinaison avec des nanoobjets est d’un intérêt tout particulier puisque l’absorption de photons transmet de l’énergie au graphène. La plus grande difficulté reste de dissocier les paires électron-trou générées avant leur relaxation en chaleur (~ 100 fs), mais Brenneis *et al.* ont récemment fait une percée dans ce domaine [184]. En effet, ils sont parvenus à sonder la dynamique des porteurs de charge dans le graphène, à la suite de transfert d’énergie dont les donneurs sont des centres NV dans le diamant ; il apparaît alors un temps caractéristique dont l’ordre de grandeur est la picoseconde. Cela ouvre la voie à la possibilité de récupérer le produit du transfert d’énergie sous la forme de courant électrique, ce qui est d’un intérêt évident dans le domaine photovoltaïque.

Comparaison des résultats avec les deux types de nanoobjets

La figure 4.25 compare les taux de désexcitation normalisés (γ/γ_0) mesurés pour les nanocristaux et les plaquettes en fonction de la distance *totale* $z = r_0 + z_{\text{MgO}}$ entre les émetteurs et le graphène. Puisque la distance minimale r_0 est plus petite dans le cas des plaquettes que pour les nanocristaux, ces résultats suggèrent qu'à distance *totale* équivalente, le taux de transfert d'énergie est plus élevé pour un cristal zéro-dimensionnel que pour une plaquette bidimensionnelle. Une étude plus approfondie serait bien plus ardue car, en plus de la dispersion entre objets individuels, l'état de surface du graphène ou plus globalement de tous les éléments du système est mal connu et il est donc difficile de faire précisément la différence entre plusieurs lois de puissance, ou même avec différents types de fonctions plus complexes.

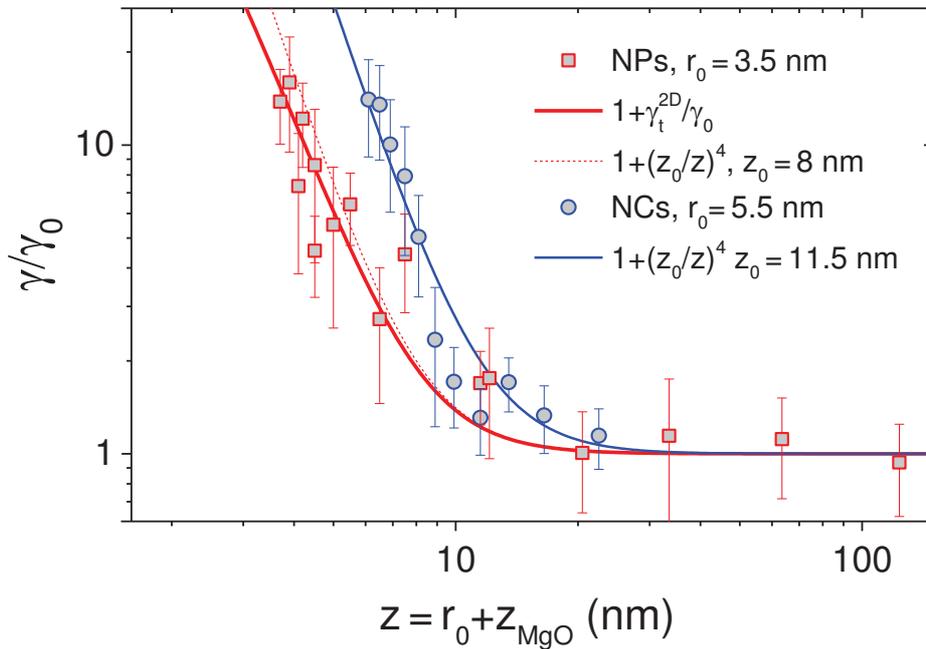


FIGURE 4.25 – Taux de désexcitation relatif moyen (par rapport aux particules isolées) en fonction de la distance absolue au graphène (incluant la demi-épaisseur des particules); en rouge (carrés) pour les plaquettes et en bleu (ronds) pour les nanocristaux. En plus des points expérimentaux se trouvent les ajustements correspondants : $1/z^4$ en trait plein pour les nanocristaux, fonction spécifique en trait plein pour les plaquettes et $1/z^4$ en pointillés également pour les plaquettes.

Conclusion du chapitre 4

Les observations expérimentales effectuées au cours de ce chapitre montrent que le transfert d'énergie résonant possède des effets qui s'appliquent à tous les émetteurs ayant une taille de l'ordre de grandeur du rayon de Förster : réduction du clignotement, inhibition simultanée de l'intensité et du déclin. Par contre, à mesure que le centre du nanocristal (position moyenne de l'exciton) s'éloigne du graphène, que ce soit par l'épaisseur de la coque ou par l'ajout d'un espaceur diélectrique, l'effet est de moins en moins visible et cette décroissance suit d'assez près une loi de puissance en $1/z^4$, comme on s'y attend d'après les études du chapitre 2. De même, ces effets s'appliquent également en présence de plusieurs couches de graphène, confirmant également les aspects théoriques vus précédemment. Enfin, nous avons constaté expérimentalement que la dépendance du transfert d'énergie avec la distance n'est pas uniquement une simple loi d'échelle, surtout lorsque le donneur possède des excitons délocalisés ; dans ce cas, la distribution thermique de la quantité de mouvement de l'exciton joue un rôle fondamental, ce qui sera l'objet d'une partie des perspectives évoquées au prochain chapitre.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

Après l'épilogue des travaux réalisés au cours de ma thèse, ce chapitre expose les expériences qui sont restées à l'état de test, mais aussi les expériences qui restent à réaliser, à commencer par des mesures à basse température à l'aide d'un cryostat, comme évoqué au chapitre 2. Ensuite, nous verrons le principe du contrôle du niveau de Fermi du graphène et ses effets, d'une part sur le transfert d'énergie, d'autre part sur la photoluminescence en l'absence (présumée) d'interaction.

5.1 Conclusion générale

Nous avons vu que le transfert d'énergie peut servir à supprimer ou réduire l'émission de photoluminescence de certains objets au profit d'autres, proches à l'échelle nanométrique et lorsque les spectres d'émission et d'absorption correspondants coïncident. Ainsi, si l'on peut contrôler l'interaction via une grandeur extérieure, on pourrait de ce fait choisir la répartition de longueur d'onde d'émission entre le donneur et l'accepteur. D'un autre côté, le transfert d'énergie peut également se révéler néfaste lors de la construction de dispositifs impliquant, par exemple, des nanocristaux (pour leurs propriétés optiques de photoluminescence) et du graphène (excellent d'un point de vue électrique mais uniquement un faible absorbeur du point de vue optique). En effet, il s'agit d'une interaction à très courte portée, qui a par conséquent des effets non négligeables quand on s'intéresse aux nanotechnologies et c'est pourquoi je me suis intéressé à son étude approfondie en fonction des différents paramètres mis en jeu, essentiellement la distance séparant les protagonistes.

Les premiers mois de ma thèse ont été l'occasion de construire un montage optique confocal modulable, capable de fonctionner avec différentes sources mais aussi plusieurs techniques de mesure. J'ai commencé par mesurer des spectres Raman du graphène (exfolié sur place), et j'ai également écrit les scripts afin d'analyser ces spectres et les cartes de spectres. En effet, on peut non seulement extraire des informations microscopiques sur l'échantillon que l'on considère (défauts, contraintes, dopage), mais nous avons accès à une résolution spatiale (limitée par diffraction) pour ces informations. Par la suite, j'ai installé et utilisé le matériel de comptage de photons (TCSPC) et je me suis familiarisé avec la manipulation de nanoparticules uniques en

combinaison avec les échantillons de graphène. Encore une fois, j'ai également écrit les scripts d'analyse (quasi-automatisée) prenant en compte la convolution avec l'IRF.

Toutes ces techniques ont d'abord abouti aux mesures de transfert d'énergie dans les cas limites avec différents types de nanocristaux. Ceux qui sont dépourvus de coque pourraient être utiles à l'étude du transfert de charge mais nous n'avons pas été en mesure de voir cet effet. Par contre, à mesure que l'épaisseur de coque augmente, en plus des modifications intrinsèques des propriétés de photoluminescence (stabilité et intensité notamment), le transfert d'énergie diminue. Cela met en avant le confinement des porteurs (donneur dans le cadre du FRET) autour du coeur des nanocristaux, ainsi que la portée très courte de l'interaction en champ proche que l'on considère. De plus, lorsque cette interaction existe, son effet est assez universel : inhibition de l'intensité et du temps de vie de photoluminescence – dans les mêmes proportions – ainsi que la réduction (voire suppression) du phénomène de clignotement et pas de changement spectral visible.

La dépendance en distance du transfert d'énergie présente un intérêt fondamental bien différent. En effet, à partir de l'interaction de Van der Waals intégrée sur le plan de graphène, on obtient une dépendance en $1/z^4$; cela revient à considérer le graphène non pas comme un tout cohérent, mais comme la concaténation de dipôles accepteurs indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas évident de prime abord. Bien entendu, cela vaut pour les boîtes quantiques (ponctuelles), mais dans le cas des plaquettes (bidimensionnelles) le comportement n'est pas exactement le même du fait que les excitons soient libres au sein du coeur de la nanostructure. L'asymptote à haute température (ou grande distance) reste la même, mais à plus courte distance ou plus basse température, la déviation par rapport à la loi de puissance est clairement visible ; il faudrait cependant effectuer d'autres mesures, plus précises et moins dispersées, afin d'être plus quantitatif sur ce point. Les travaux que nous avons exposé ici permettent donc finalement d'obtenir une information précise sur le caractère libre ou non des excitons du donneur que l'on considère. Cela ouvre également la voie à d'autres types d'applications comme des règles moléculaires, en plus des implications pour les dispositifs hybrides qui mettent en jeu des objets proches à l'échelle nanométrique.

En somme, malgré son épaisseur fine à l'atome près, une seule couche de graphène peut affecter grandement les propriétés de photoluminescence de nanostructures à proximité. En effet, le transfert d'énergie que nous avons mesuré a été efficace à plus de 95% dans la grande majorité des cas, ce qui est très prometteur pour le développement de règles moléculaires impliquant tous types de nanoobjets, y compris en combinaison avec des molécules d'intérêt biologique. Nous allons aussi voir dans la suite qu'il est possible, grâce au contrôle électrique du niveau de Fermi du graphène, de modifier l'absorption optique du graphène (et donc l'interaction de transfert d'énergie) et/ou la photoluminescence des nanocristaux, en particulier la dynamique de leur déclin. À nouveau, cela permet des études plus fondamentales, aussi bien pour les nanocristaux et leurs états plus ou moins chargés que pour le graphène et sa relation de dispersion linéaire, voire les plasmons de surface que l'on peut également sonder.

5.2 Perspectives

5.2.1 Étude de puits quantiques à basse température

Il apparaît dans la référence [146] (de laquelle découlent les résultats de la figure 2.5 mais aussi de la figure 5.1) que des mesures à température cryogénique engendreraient une dépendance presque inexistante du transfert d'énergie avec la distance (voir figure 2.5), en tout cas pour les valeurs typiques de quelques nanomètres que nous avons utilisé. En effet, en ce qui concerne le cas des excitons libres, la théorie est confirmée par les résultats que nous avons avec les plaquettes, qui s'éloignent assez nettement de la décroissance en $1/z^4$. Ainsi, si l'on suit le modèle théorique de la première partie, à très basse température, on aurait $f(x) \simeq \frac{x}{2}$ et donc γ_{ET} indépendant de la distance (car $x = MTz^2$). Étant donnée cette variable, la distance typique d'interaction évoluerait en $T^{-1/2}$; par exemple (en ordre de grandeur fondé sur $z_0 = 10$ nm à température ambiante), pour $T_{\text{N}_2} = 77$ K on aurait $z_0 \sim 20$ nm et pour $T_{\text{He}} = 4$ K on aurait $z_0 \sim 87$ nm. En fait, la grandeur importante à considérer est le rapport entre la distance et la longueur d'onde thermique, comme le suggère la variable réduite évoquée dans la fonction théorique ($x = MTz^2$).

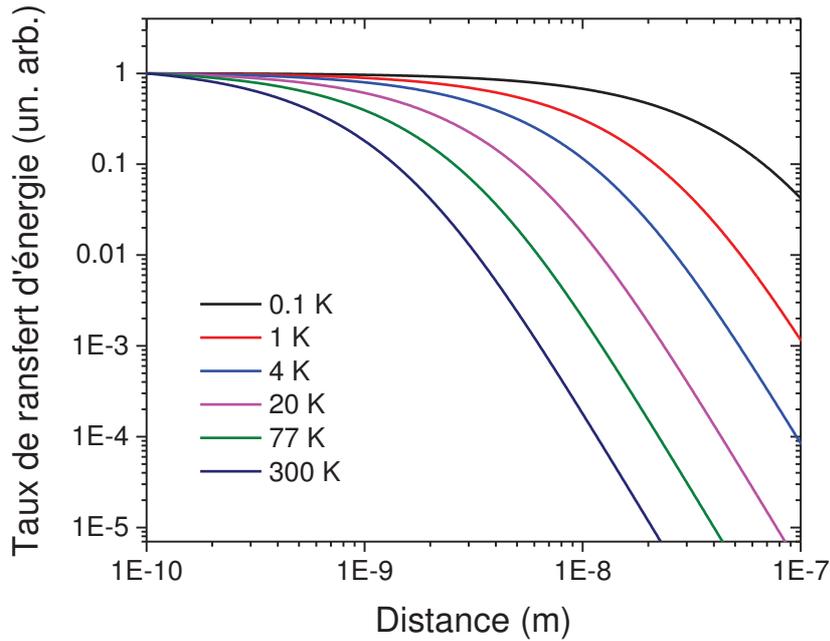


FIGURE 5.1 – Taux de transfert d'énergie en fonction de la distance entre le donneur et le graphène, pour différentes valeurs de température, dans le cas d'excitons libres. On peut constater que l'interaction est de plus en plus efficace à mesure que la température diminue.

En résumé, dans ce cas, le transfert d'énergie aurait la même dépendance à (très) basse température, mais il serait en fait très efficace et l'on s'éloigne nettement de l'asymptote en $1/z^4$; c'est exactement ce que l'on peut voir sur les courbes de la figure 5.1. Un autre point de vue est celui de l'interaction à distance fixée (de quelques nanomètres) : le transfert d'énergie est,

de prime abord, de plus en plus efficace – le taux est plus élevé – à mesure que la température diminue (jusqu’à un certain point, voir figure 5.2), ce qui confirme les conclusions précédentes. Malgré tout, cela reste théorique, car à basse température, la mobilité des porteurs est sujette à la présence de défauts (cela a été confirmé expérimentalement par Rindermann *et al.* [95]) et ce encore bien plus qu’à température ambiante. En effet, le modèle de la nanoplaquette dont les excitons sont complètement libres n’est qu’une vision de l’esprit, car les porteurs ne voient pas qu’un réseau idéal mais aussi les défauts qu’il contient, ce qui limite leur extension spatiale. L’étude de l’évolution du transfert d’énergie avec la température a récemment été faite également par Yu *et al.* [185] et les résultats que l’on peut y voir confirment que, à distance fixée (quelques nanomètres par exemple), le transfert d’énergie augmente lorsque la température diminue; par contre, à très basse température, l’interaction devient moins intense (la figure 5.2 résume ce comportement) et cela se comprend bien en considérant la dépendance en x de la fonction 2.28. En fait, si l’on se place à $T = 0$ K, seule la transition à $k = 0$ est possible si l’on considère des excitons libres, et donc le taux de transfert d’énergie est extrêmement faible; cependant, les nanoplaquettes ne sont pas parfaites et présentent toujours des défauts, ce qui fait que on n’est jamais vraiment complètement dans ce cas et on mesurera un taux vraisemblablement supérieur à celui prédit par la théorie.

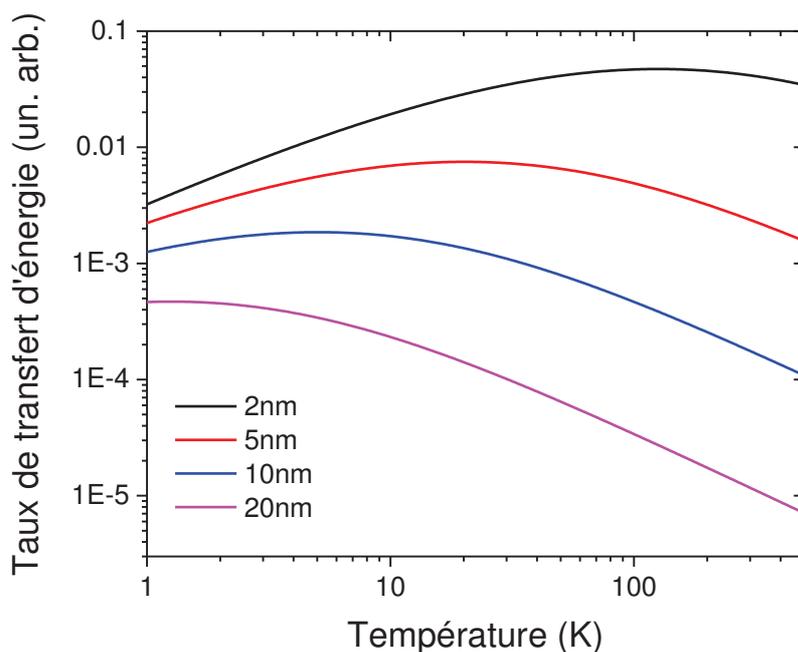


FIGURE 5.2 – Taux de transfert d’énergie en fonction de la température, pour différentes distances donneur-accepteur, dans le cas d’excitons libres. On peut y voir pour chacune le maximum, qui correspond au régime intermédiaire entre les cas limites évoqués au chapitre 2.

Évidemment, cela nécessite quelques ajustements expérimentaux, notamment l’utilisation d’un cryostat avec accès optique. La salle de l’IPCMS où j’ai travaillé en possède déjà un (avec un doigt froid « cold finger ») qui permet de surcroît un accès électrique à l’échantillon par

l'extérieur. De plus, si l'on veut des résultats pour plusieurs températures différentes, il faut que tout le système soit stable durant toute la durée des mesures. Ainsi il est raisonnable de commencer par des mesures d'ensemble de plaquettes, puis regarder l'effet à l'échelle de la particule unique par la suite. Les plaquettes (avec le graphène comme accepteur) forment un système idéal pour ce genre de mesure du fait de leur architecture permettant l'existence d'excitons libres. De surcroît, il sera possible d'étudier également les dichalcogénures de métaux de transition (comme par exemple MoS_2) en tant que donneurs car il s'agit également d'émetteurs confinés dans un plan, comme le seraient d'autres puits quantiques.

5.2.2 Effet de la tension de grille sur l'interaction

Une autres piste pour les futures recherches est le contrôle du transfert d'énergie via l'utilisation d'un transistor, c'est-à-dire l'extension d'un interrupteur commandé en tension : un dispositif capable de moduler le courant qu'il laisse passer via une grandeur contrôlable indépendante. On peut modifier le niveau de Fermi du graphène par l'application d'une tension de grille, et cela a pour conséquence de modifier ses propriétés de conductivité (électrique et optique) ; on parle alors de transistor à effet de champ. Ce dispositif a été réalisé à l'IPCMS (voir figure 5.3) dans le cadre de la thèse de Guillaume Froehlicher, qui porte sur les propriétés électroniques du graphène et, par extension, des dichalcogénures de métaux de transition.

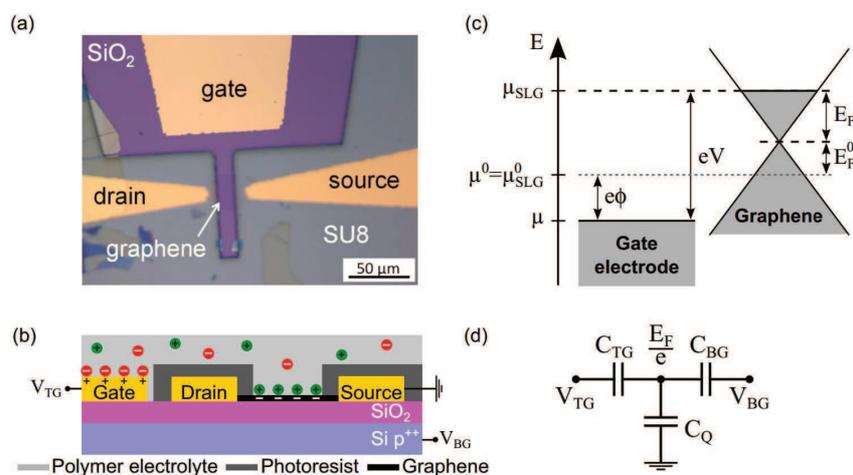


FIGURE 5.3 – (a) Image optique d'un dispositif électrique à base de graphène, avec une résine (SU8) pour isoler les électrodes source et drain du polymère électrolyte. Par contre, l'électrode de grille (gate) est directement en contact avec celui-ci. (b) Schéma en coupe d'un transistor à effet de champ (FET) avec grille par le bas (BG) et grille par le haut (TG). Le substrat de silicium est fortement dopé de manière à être utilisé comme électrode de grille par le bas. Les doubles couches électriques aux abords des deux électrodes sont également représentées. (c) Représentation des potentiels chimiques des différents protagonistes : à gauche, l'électrode de grille, à un potentiel de référence ϕ , à droite, le graphène, dont la position du niveau de Fermi détermine la possibilité ou non de transition électronique. (d) Circuit électrique équivalent au dispositif complet, y compris le polymère électrolyte. Figure tirée de la référence [55].

Ce phénomène peut se vérifier par des mesures de spectroscopie Raman (comme sur la figure 5.4) ; on peut donc effectuer une calibration de la relation entre le dopage et les fréquences et/ou largeurs des raies. Par extension, on peut lier la tension appliquée au niveau de Fermi mais cela peut dépendre de l'échantillon que l'on considère. En effet, il existe d'une part des dispositifs avec une grille dite par le bas, où l'on forme un condensateur entre le substrat de silice dopé (qui est donc bon conducteur) et la feuille de graphène, le milieu isolant étant une fine couche d'oxyde de silicium (autrement dit du verre). D'autre part, il existe également des dispositifs à grille dite par le haut, où le milieu intermédiaire est formé par un polymère électrolyte et l'électrode peut être placée sur le dessus, ou en pratique sur le côté de la feuille de graphène (voir figure 5.3).

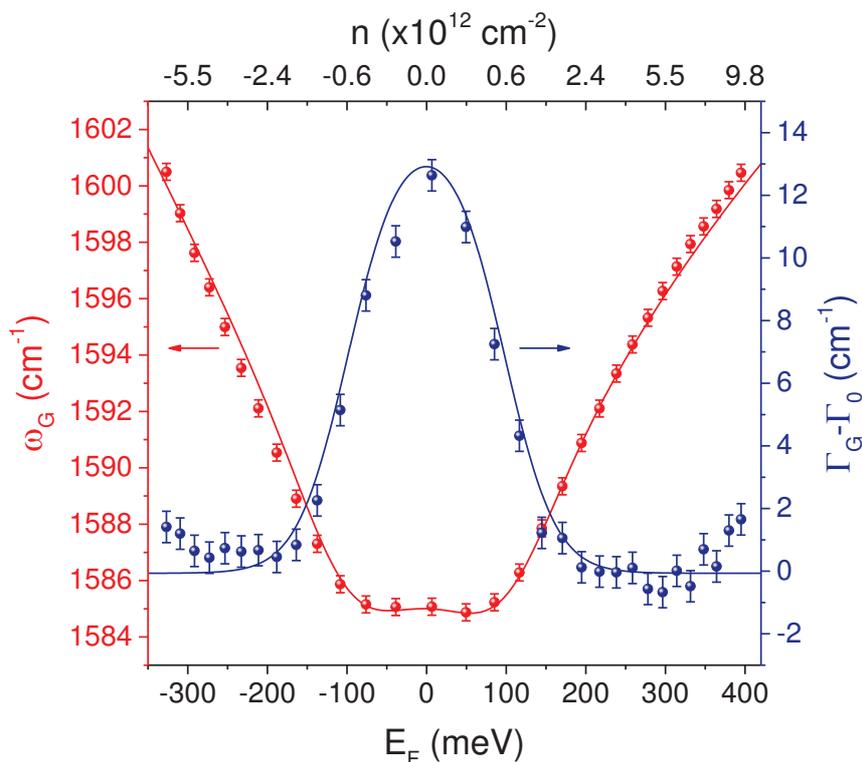


FIGURE 5.4 – Fréquence centrale et largeur à mi-hauteur du pic G et en fonction du dopage n et/ou du niveau de Fermi E_F . Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes à la théorie dans le cas d'une distribution gaussienne d'inhomogénéité de charge de largeur $\Delta n = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Étant donné que la tension de grille modifie le niveau de Fermi, celui-ci peut se décaler au point de dépasser la moitié de l'énergie des photons émis par les nanostructures. Dans ce cas, l'absorption n'est en théorie plus permise [76, 186–189] et donc le transfert d'énergie n'est plus observable. En réalité la transition n'est pas totalement abrupte ; par exemple, on peut le constater dans les travaux de Lee *et al.* [190], qui démontrent le contrôle du transfert d'énergie via la mesure de l'intensité de luminescence ; on peut aussi voir dans la référence [76] un ajustement à la demande de la longueur d'onde d'émission (entre le donneur et l'accepteur)

via la tension de grille. De plus, l'interaction redevient plus importante en augmentant encore le potentiel [191] ; il s'agit en fait de couplage avec les plasmons de surface du graphène ; dans ce régime l'interaction varie en $e^{-k_{\text{plasmon}}d}$. En résumé, il s'agit d'un sujet très en vogue actuellement et nous avons fort à faire au sein de l'IPCMS à ce propos.

5.2.3 Modification des propriétés d'émission des boîtes quantiques

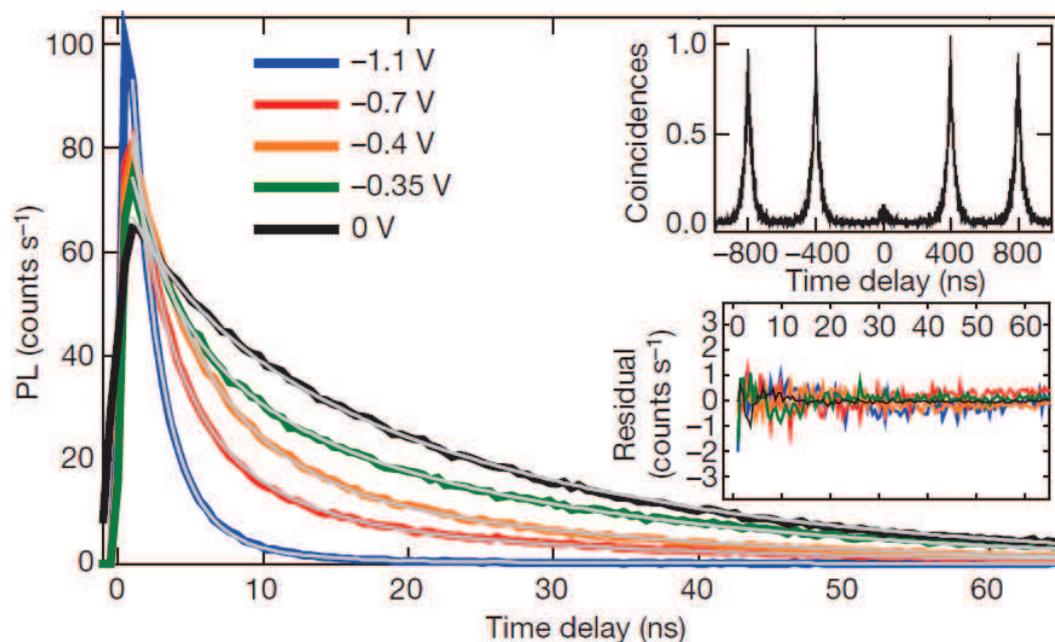


FIGURE 5.5 – Évolution du déclin de luminescence en fonction du potentiel appliqué. En insert à droite : graphe du dégroupement de photons (en haut) et résidus des ajustements (en bas). Figure tirée de la référence [28].

Un dispositif avec une grille (par le haut notamment) peut être utilisé de diverses façons, et peut notamment permettre la modulation de la photoluminescence d'un émetteur en contact. Ainsi, une étude menée par Galland *et al.* [28] met également en jeu des nanocristaux de type CdSe/CdS à coque d'épaisseur intermédiaire, plongés dans un gel ionique en contact avec une électrode, permettant ainsi de modifier le potentiel. Il apparaît que les nanocristaux peuvent être de deux différents types, le premier présentant un clignotement sans variation notable de temps de vie. Le second type, plus habituel, présente un clignotement et l'intensité est liée au temps de vie (mais de façon non linéaire). Au fur et à mesure que le potentiel descend dans les valeurs négatives, le comportement de fluorescence peut être attribué à différents états chargés (négativement) du nanocristal. De plus, la transition apparaît comme continue entre ces différents états et bien entendu précisément contrôlable à l'aide du potentiel appliqué [192] : on peut le voir sur la figure 5.5 qui représente différents exemples de déclin et sur la figure 5.6 qui montre une trajectoire continue dans le plan (intensité, temps de vie).

Puisque que les nanocristaux de CdSe/CdS à coque géante [177] ne présentent pas (ou très peu) d'effet de transfert d'énergie, nous les avons posés sur du graphène et nous avons reproduit cette expérience en imposant une tension de grille par le haut (à l'aide du dispositif schématisé en figure 5.3). La plupart n'ont pas montré d'effet particulier en fonction de la tension de grille, mais on peut voir un exemple de déclin modifié par un dopage d'électrons sur la figure 5.7. Le changement de taux de désexcitation n'est pas vraiment prononcé mais cela reste plutôt une preuve de principe, par ailleurs très prometteuse. En effet, la tension de grille

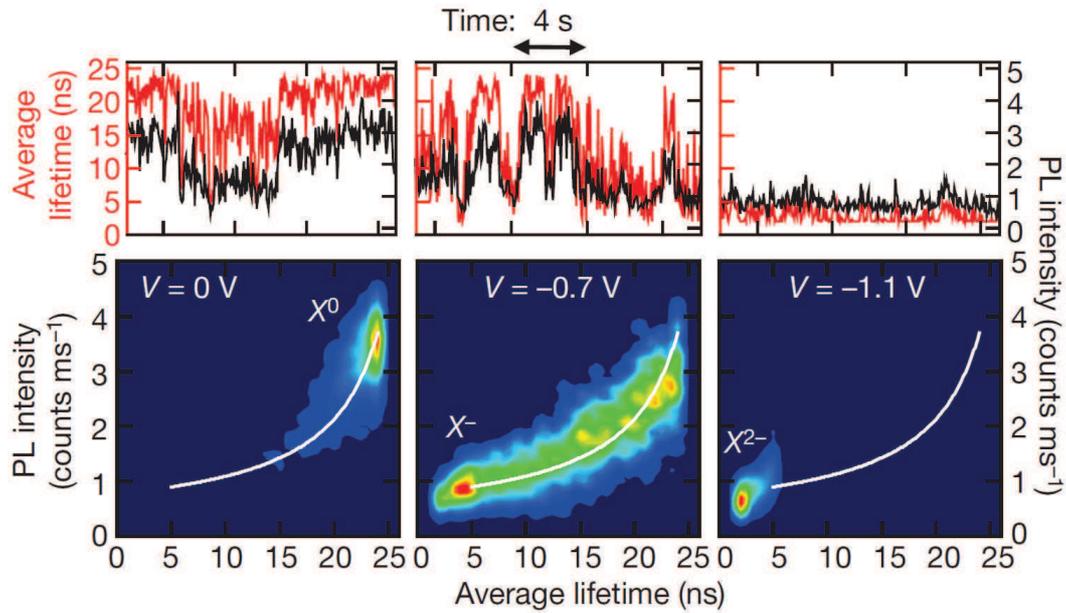


FIGURE 5.6 – En haut : trace temporelle de l'intensité (en noir, axe de droite) et de temps de vie (en rouge, axe de gauche) d'un même nanocristal pour différentes tensions appliquées. En bas est représentée la trajectoire de l'intensité en fonction du temps de vie dans les mêmes conditions qu'au-dessus. On peut constater, d'une part, la forte corrélation entre les deux grandeurs, et d'autre part, l'apparition assez nette des états chargés (négativement) du nanocristal. Figure également tirée de la référence [28].

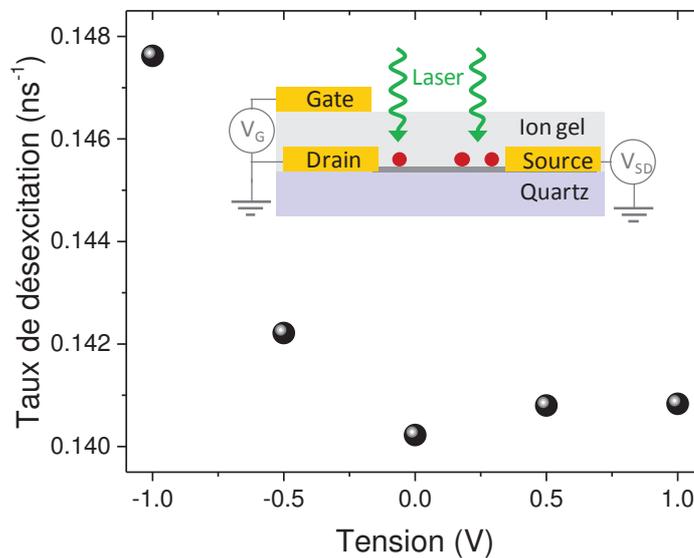


FIGURE 5.7 – Taux de désexcitation d'un même nanocristal pour plusieurs tensions de grille appliquées au graphène. Bien qu'il s'agisse d'un résultat préliminaire, on peut constater que ce taux de désexcitation augmente de façon non négligeable à mesure que la tension devient négative.

atteint son niveau asymptotique au niveau du graphène après plusieurs dizaines de secondes, soit l'ordre de grandeur du temps d'acquisition ; il faudrait donc attendre bien plus longtemps lors d'expériences ultérieures. D'autre part, l'incorporation de résine pour recouvrir et cacher toute la partie inutile des électrodes permettrait d'améliorer grandement l'efficacité de la tension appliquée.

Conclusion du chapitre 5

Les études sur le transfert d'énergie réalisées au cours de ma thèse sont les premières impliquant ce type particulier de donneur que sont les plaquettes, donnant lieu à un régime nouveau. De plus, le graphène (en tant qu'accepteur) permet un transfert d'énergie très efficace malgré sa faible absorption, et tout cela concorde avec le modèle théorique développé au chapitre 2. Nous avons également vu qu'il est possible de contrôler électriquement l'émission d'un nanocristal en utilisant un transistor avec une tension de grille par le haut, mais aussi de modifier l'interaction au travers du niveau de Fermi du graphène avec la même méthode. Enfin, il serait intéressant de confirmer les résultats principaux, mais cette fois à basse température, afin d'observer *a priori* la dépendance bien particulière du phénomène de transfert d'énergie, lorsqu'on manipule les plaquettes dont les excitons sont délocalisés.

Bibliographie

- [1] L. Esaki and R. Tsu, “Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors,” vol. 14, no. 1, p. 61, 1970.
- [2] R. Rossetti, S. Nakahara, and L. E. Brus, “Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, pp. 1086–1088, July 1983.
- [3] V. S. Dneprovskii, A. L. Efros, A. I. Ekimov, V. I. Klimov, I. A. Kudriavtsev, and M. G. Novikov, “Time-resolved luminescence of CdSe microcrystals,” *Solid State Communications*, vol. 74, pp. 555–557, May 1990.
- [4] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, “Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 8706–8715, Sept. 1993.
- [5] Y. A. Yang, H. Wu, K. R. Williams, and Y. C. Cao, “Synthesis of CdSe and CdTe Nanocrystals without Precursor Injection,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, pp. 6712–6715, Oct. 2005.
- [6] F. Dubois, B. Mahler, B. Dubertret, E. Doris, and C. Mioskowski, “A versatile strategy for quantum dot ligand exchange,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 3, pp. 482–483, 2007.
- [7] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, “Shape control of CdSe nanocrystals,” *Nature*, vol. 404, pp. 59–61, Mar. 2000.
- [8] M. B. Mohamed, D. Tonti, A. Al-Salman, A. Chemseddine, and M. Chergui, “Synthesis of High Quality Zinc Blende CdSe Nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 10533–10537, June 2005.
- [9] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, “Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications,” *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 389–458, Jan. 2010.
- [10] V. I. Klimov, *Nanocrystal Quantum Dots, Second Edition*. 2010.
- [11] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, “Towards non-blinking colloidal quantum dots,” *Nature Materials*, vol. 7, pp. 659–664, Aug. 2008.
- [12] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler, and M. G. Bawendi, “Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots,” *Science*, vol. 290, pp. 314–317, Oct. 2000.

- [13] R. Debnath, O. Bakr, and E. H. Sargent, “Solution-processed colloidal quantum dot photovoltaics : A perspective,” *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 12, p. 4870, 2011.
- [14] J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury, and E. H. Sargent, “Colloidal-quantum-dot photovoltaics using atomic-ligand passivation,” *Nature Materials*, vol. 10, pp. 765–771, Sept. 2011.
- [15] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H.-Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, and M. C. Beard, “Peak External Photocurrent Quantum Efficiency Exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell,” *Science*, vol. 334, pp. 1530–1533, Dec. 2011.
- [16] G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, and E. H. Sargent, “Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors,” *Nature*, vol. 442, pp. 180–183, July 2006.
- [17] O. Labeau, *Détection et Etude de Nano-Objets : Nanocristaux de CdSe/ZnS et Molécules Uniques*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2005.
- [18] L. Biadala, *Propriétés optiques de nanocristaux de CdSe/ZnS individuels à basse température*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2010.
- [19] C. T. Yuan, P. Yu, H. C. Ko, J. Huang, and J. Tang, “Antibunching Single-Photon Emission and Blinking Suppression of CdSe/ZnS Quantum Dots,” *ACS Nano*, vol. 3, pp. 3051–3056, Oct. 2009.
- [20] B. Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, and W. E. Moerner, “Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence,” *Chemical Physics Letters*, vol. 329, pp. 399–404, Oct. 2000.
- [21] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, “Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature,” *Nature*, vol. 406, pp. 968–970, Aug. 2000.
- [22] M. Heine, L. Groc, R. Frischknecht, J.-C. Béique, B. Lounis, G. Rumbaugh, R. L. Huganir, L. Cогnet, and D. Choquet, “Surface mobility of postsynaptic AMPARs tunes synaptic transmission,” *Science (New York, N.Y.)*, vol. 320, pp. 201–205, Apr. 2008.
- [23] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, and A. Libchaber, “In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles,” *Science*, vol. 298, pp. 1759–1762, Nov. 2002.
- [24] M. Dahan, S. Lévi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau, and A. Triller, “Diffusion Dynamics of Glycine Receptors Revealed by Single-Quantum Dot Tracking,” *Science*, vol. 302, pp. 442–445, Oct. 2003.
- [25] T. L. Doane and C. Burda, “The unique role of nanoparticles in nanomedicine : imaging, drug delivery and therapy,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, pp. 2885–2911, Mar. 2012.
- [26] Y.-S. Park, A. V. Malko, J. Vela, Y. Chen, Y. Ghosh, F. García-Santamaría, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon, “Near-Unity Quantum Yields of Biexciton Emission

- from CdSe/CdS Nanocrystals Measured Using Single-Particle Spectroscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 106, p. 187401, May 2011.
- [27] P. Spinicelli, S. Buil, X. Qu  lin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, “Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking,” *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 136801, Mar. 2009.
- [28] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbr  ck, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon, “Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots,” *Nature*, vol. 479, pp. 203–207, Nov. 2011.
- [29] D. E. Gomez, J. van Embden, P. Mulvaney, M. J. Fernee, and H. Rubinsztein-Dunlop, “Exciton-Trion Transitions in Single CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals,” *ACS Nano*, vol. 3, pp. 2281–2287, Aug. 2009.
- [30] P. Bharadwaj and L. Novotny, “Robustness of Quantum Dot Power-Law Blinking,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 2137–2141, May 2011.
- [31] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, “Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 3117–3120, Feb. 2000.
- [32] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, “Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 468–471, Jan. 1996.
- [33] O. Madelung, *Semiconductors : Data Handbook*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [34] S. Crooker, J. Hollingsworth, S. Tretiak, and V. Klimov, “Spectrally Resolved Dynamics of Energy Transfer in Quantum-Dot Assemblies : Towards Engineered Energy Flows in Artificial Materials,” *Physical Review Letters*, vol. 89, Oct. 2002.
- [35] F. Cichos, C. Vonborczyskowski, and M. Orrit, “Power-law intermittency of single emitters,” *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 12, pp. 272–284, Dec. 2007.
- [36] A. V. Malko, Y.-S. Park, S. Sampat, C. Galland, J. Vela, Y. Chen, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon, “Pump-Intensity- and Shell-Thickness-Dependent Evolution of Photoluminescence Blinking in Individual Core/Shell CdSe/CdS Nanocrystals,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 5213–5218, Dec. 2011.
- [37] J. van Embden, J. Jasieniak, and P. Mulvaney, “Mapping the Optical Properties of CdSe/CdS Heterostructure Nanocrystals : The Effects of Core Size and Shell Thickness,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 14299–14309, Oct. 2009.
- [38] H. Zhang, Y. Ye, J. Zhang, Y. Cui, B. Yang, and L. Shen, “Effects of Core Size and Shell Thickness on Luminescence Dynamics of Wurtzite CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 15660–15666, July 2012.
- [39] K. Shimizu, R. Neuhauser, C. Leatherdale, S. Empedocles, W. Woo, and M. Bawendi, “Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots,” *Physical Review B*, vol. 63, May 2001.

- [40] X. Xu, “Surface recombination and charged exciton in nanocrystal quantum dots on photonic crystals under two-photon excitation,” *Scientific Reports*, vol. 4, June 2014.
- [41] S. Ithurria, M. D. Tessier, B. Mahler, R. P. S. M. Lobo, B. Dubertret, and A. L. Efros, “Colloidal nanoplatelets with two-dimensional electronic structure,” *Nature Materials*, vol. 10, pp. 936–941, Oct. 2011.
- [42] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, “Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes,” *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 1025–1102, Apr. 2005.
- [43] S. Ithurria, G. Bousquet, and B. Dubertret, “Continuous Transition from 3d to 1d Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 3070–3077, Mar. 2011.
- [44] S. Ithurria and B. Dubertret, “Quasi 2d Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 16504–16505, Dec. 2008.
- [45] S. Pedetti, B. Nadal, E. Lhuillier, B. Mahler, C. Bouet, B. Abécassis, X. Xu, and B. Dubertret, “Optimized Synthesis of CdTe Nanoplatelets and Photoresponse of CdTe Nanoplatelets Films,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 2455–2462, June 2013.
- [46] B. Mahler, B. Nadal, C. Bouet, G. Patriarche, and B. Dubertret, “Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 18591–18598, Nov. 2012.
- [47] M. D. Tessier, C. Javaux, I. Maksimovic, V. Lorient, and B. Dubertret, “Spectroscopy of Single CdSe Nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. 6, pp. 6751–6758, Aug. 2012.
- [48] M. D. Tessier, B. Mahler, B. Nadal, H. Heuclin, S. Pedetti, and B. Dubertret, “Spectroscopy of Colloidal Semiconductor Core/Shell Nanoplatelets with High Quantum Yield,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 3321–3328, July 2013.
- [49] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, *Statistical physics*, vol. 1. Oxford ; New York : Pergamon Press, 1980., 3rd rev. and enl. ed. ed., 1980.
- [50] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀ : Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, Nov. 1985.
- [51] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [52] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, pp. 109–162, Jan. 2009.
- [53] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,” *Science*, vol. 321, pp. 385–388, July 2008.
- [54] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science*, vol. 306, pp. 666–669, Oct. 2004.

- [55] G. Froehlicher and S. Berciaud, “Raman spectroscopy of electrochemically gated graphene transistors : Geometrical capacitance, electron-phonon, electron-electron, and electron-defect scattering,” *Physical Review B*, vol. 91, p. 205413, May 2015.
- [56] K. R. Knox, S. Wang, A. Morgante, D. Cvetko, A. Locatelli, T. O. Montes, M. A. Niño, P. Kim, and R. M. Osgood, “Spectromicroscopy of single and multilayer graphene supported by a weakly interacting substrate,” *Physical Review B*, vol. 78, p. 201408, Nov. 2008.
- [57] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, “Ultrathin Epitaxial Graphite : 2d Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 19912–19916, Dec. 2004.
- [58] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, pp. 10451–10453, July 2005.
- [59] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [60] A. K. Geim and P. Kim, “Carbon wonderland,” *Scientific American*, vol. 298, no. 4, pp. 90–97, 2008.
- [61] A. K. Geim, “Graphene : status and prospects,” *science*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–1534, 2009.
- [62] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, “Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene,” *Science*, vol. 320, pp. 1308–1308, June 2008.
- [63] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz, “Measurement of the Optical Conductivity of Graphene,” *Physical Review Letters*, vol. 101, Nov. 2008.
- [64] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang, and E. Rossi, “Electronic transport in two-dimensional graphene,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, pp. 407–470, May 2011.
- [65] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, “Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells,” *Nano Letters*, vol. 8, pp. 323–327, Jan. 2008.
- [66] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, vol. 457, pp. 706–710, Jan. 2009.
- [67] K. S. Novoselov, V. I. Fal’ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, pp. 192–200, Oct. 2012.
- [68] K. F. Mak, L. Ju, F. Wang, and T. F. Heinz, “Optical spectroscopy of graphene : From the far infrared to the ultraviolet,” *Solid State Communications*, vol. 152, pp. 1341–1349, Aug. 2012.
- [69] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Physical Review*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.

- [70] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” *Nature Photonics*, vol. 4, pp. 611–622, Aug. 2010.
- [71] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils,” *Science*, vol. 324, pp. 1312–1314, May 2009.
- [72] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 574–578, Aug. 2010.
- [73] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, J. A. Misewich, and T. F. Heinz, “The electronic structure of few-layer graphene : probing the evolution from a 2-dimensional to a 3-dimensional material,” *arXiv preprint arXiv :0908.0154*, 2009.
- [74] M. Xu, T. Liang, M. Shi, and H. Chen, “Graphene-Like Two-Dimensional Materials,” *Chemical Reviews*, vol. 113, pp. 3766–3798, May 2013.
- [75] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nature Nanotechnology*, vol. 7, pp. 699–712, Nov. 2012.
- [76] D. Prasai, A. Klots, A. Newaz, J. S. Niezgodna, N. Orfield, C. Escobar, A. Wynn, A. Efimov, G. K. Jennings, S. J. Rosenthal, and K. Bolotin, “Electrical control of near-field energy transfer between quantum dots and 2d semiconductors,” *Nano Letters*, June 2015.
- [77] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, and V. Pellegrini, “Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage,” *Science*, vol. 347, p. 1246501, Jan. 2015.
- [78] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor,” *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 136805, Sept. 2010.
- [79] F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini, “Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, pp. 780–793, Oct. 2014.
- [80] M. Koperski, K. Nogajewski, A. Arora, V. Cherkez, P. Mallet, J.-Y. Veullen, J. Marcus, P. Kossacki, and M. Potemski, “Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, pp. 503–506, June 2015.
- [81] J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, J. Huang, D. S. Chung, and D. V. Talapin, “Band-like transport, high electron mobility and high photoconductivity in all-inorganic nanocrystal arrays,” *Nature Nanotechnology*, vol. 6, pp. 348–352, June 2011.
- [82] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle,

- J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, and X. Zhu, "Charge Transfer on the Nanoscale : Current Status," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, pp. 6668–6697, July 2003.
- [83] N. Jung, N. Kim, S. Jockusch, N. J. Turro, P. Kim, and L. Brus, "Charge Transfer Chemical Doping of Few Layer Graphenes : Charge Distribution and Band Gap Formation," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 4133–4137, Dec. 2009.
- [84] H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, and L. E. Brus, "Photochemical Reactivity of Graphene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 17099–17101, Dec. 2009.
- [85] T. Förster, "Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz," *Annalen der physik*, vol. 437, no. 1-2, pp. 55–75, 1948.
- [86] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. G. de Arquer, F. Gatti, and F. H. L. Koppens, "Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain," *Nature Nanotechnology*, vol. 7, pp. 363–368, May 2012.
- [87] M. Achermann, M. A. Petruska, S. Kos, D. L. Smith, D. D. Koleske, and V. I. Klimov, "Energy-transfer pumping of semiconductor nanocrystals using an epitaxial quantum well," *Nature*, vol. 429, pp. 642–646, June 2004.
- [88] Z. Sun, Z. Liu, J. Li, G.-a. Tai, S.-P. Lau, and F. Yan, "Infrared Photodetectors Based on CVD-Grown Graphene and PbS Quantum Dots with Ultrahigh Responsivity," *Advanced Materials*, vol. 24, pp. 5878–5883, Nov. 2012.
- [89] G. Mazzamuto, A. Tabani, S. Pazzagli, S. Rizvi, A. Reserbat-Plantey, K. Schädler, G. Navickaitė, L. Gaudreau, F. S. Cataliotti, F. Koppens, and others, "Single-molecule study for a graphene-based nano-position sensor," *arXiv preprint arXiv :1407.6951*, 2014.
- [90] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, and Y. Lin, "Graphene and graphene oxide : biofunctionalization and applications in biotechnology," *Trends in Biotechnology*, vol. 29, pp. 205–212, May 2011.
- [91] A. Reserbat-Plantey, K. G. Schädler, L. Gaudreau, G. Navickaite, J. Güttinger, D. Chang, C. Toninelli, A. Bachtold, and F. H. Koppens, "Electro-mechanical control of an optical emitter using graphene," *arXiv preprint arXiv :1504.08275*, 2015.
- [92] A. V. Klekachev, S. N. Kuznetsov, I. Asselberghs, M. Cantoro, J. H. Mun, B. J. Cho, A. L. Stesmans, M. M. Heyns, and S. D. Gendt, "Graphene as anode electrode for colloidal quantum dots based light emitting diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 043124, July 2013.
- [93] A. V. Klekachev, M. Cantoro, M. H. van der Veen, A. L. Stesmans, M. M. Heyns, and S. De Gendt, "Electron accumulation in graphene by interaction with optically excited quantum dots," *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 43, pp. 1046–1049, Mar. 2011.

- [94] M. Achermann, M. A. Petruska, D. D. Koleske, M. H. Crawford, and V. I. Klimov, “Nanocrystal-Based Light-Emitting Diodes Utilizing High-Efficiency Nonradiative Energy Transfer for Color Conversion,” *Nano Letters*, vol. 6, pp. 1396–1400, July 2006.
- [95] J. J. Rindermann, G. Pozina, B. Monemar, L. Hultman, H. Amano, and P. G. Lagoudakis, “Dependence of Resonance Energy Transfer on Exciton Dimensionality,” *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 236805, Nov. 2011.
- [96] C. Lu, A. Akey, W. Wang, and I. P. Herman, “Versatile Formation of CdSe Nanoparticle-Single Walled Carbon Nanotube Hybrid Structures,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 3446–3447, Mar. 2009.
- [97] X. Peng, J. A. Misewich, S. S. Wong, and M. Y. Sfeir, “Efficient charge separation in multidimensional nanohybrids,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 4562–4568, Nov. 2011.
- [98] E. Shafran, B. D. Mangum, and J. M. Gerton, “Energy Transfer from an Individual Quantum Dot to a Carbon Nanotube,” *Nano Letters*, vol. 10, pp. 4049–4054, Oct. 2010.
- [99] C. Roquelet, B. Langlois, F. Vialla, D. Garrot, J. S. Lauret, and C. Voisin, “Light harvesting with non covalent carbon nanotube/porphyrin compounds,” *Chemical Physics*, vol. 413, pp. 45–54, Feb. 2013.
- [100] D. Garrot, B. Langlois, C. Roquelet, T. Michel, P. Roussignol, C. Delalande, E. Deleporte, J.-S. Lauret, and C. Voisin, “Time-Resolved Investigation of Excitation Energy Transfer in Carbon Nanotube–Porphyrin Compounds,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 23283–23292, Dec. 2011.
- [101] S. Jander, A. Kornowski, and H. Weller, “Energy Transfer from CdSe/CdS Nanorods to Amorphous Carbon,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 5179–5183, Dec. 2011.
- [102] B. Rogez, H. Yang, E. Le Moal, S. Lévêque-Fort, E. Boer-Duchemin, F. Yao, Y.-H. Lee, Y. Zhang, K. D. Wegner, N. Hildebrandt, A. Mayne, and G. Dujardin, “Fluorescence Lifetime and Blinking of Individual Semiconductor Nanocrystals on Graphene,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 18445–18452, Aug. 2014.
- [103] O. A. Ajayi, N. C. Anderson, M. Cotlet, N. Petrone, T. Gu, A. Wolcott, F. Gesuele, J. Hone, J. S. Owen, and C. W. Wong, “Time-resolved energy transfer from single chloride-terminated nanocrystals to graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 171101, Apr. 2014.
- [104] X. T. Guo, Z. H. Ni, C. Y. Liao, H. Y. Nan, Y. Zhang, W. W. Zhao, and W. H. Wang, “Fluorescence quenching of CdSe quantum dots on graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, p. 201909, Nov. 2013.
- [105] C. Liao and X. Zhu, “Energy transfer from CdSe quantum dots to graphene,” vol. 9068, pp. 90680Q–90680Q–4, 2013.
- [106] Z. Chen, S. Berciaud, C. Nuckolls, T. F. Heinz, and L. E. Brus, “Energy Transfer from Individual Semiconductor Nanocrystals to Graphene,” *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2964–2968, May 2010.

- [107] S. Halivni, A. Sitt, I. Hadar, and U. Banin, “Effect of Nanoparticle Dimensionality on Fluorescence Resonance Energy Transfer in Nanoparticle–Dye Conjugated Systems,” *ACS Nano*, vol. 6, pp. 2758–2765, Mar. 2012.
- [108] T. N. Lin, L. T. Huang, G. W. Shu, C. T. Yuan, J. L. Shen, C. A. J. Lin, W. H. Chang, C. H. Chiu, D. W. Lin, C. C. Lin, and H. C. Kuo, “Distance dependence of energy transfer from InGaN quantum wells to graphene oxide,” *Optics Letters*, vol. 38, p. 2897, July 2013.
- [109] L. Gaudreau, K. J. Tielrooij, G. E. D. K. Prawiroatmodjo, J. Osmond, F. J. G. de Abajo, and F. H. L. Koppens, “Universal Distance-Scaling of Nonradiative Energy Transfer to Graphene,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 2030–2035, May 2013.
- [110] R. J. Stöhr, R. Kolesov, K. Xia, R. Reuter, J. Meijer, G. Logvenov, and J. Wrachtrup, “Super-resolution Fluorescence Quenching Microscopy of Graphene,” *ACS Nano*, vol. 6, pp. 9175–9181, Oct. 2012.
- [111] E. Treossi, M. Melucci, A. Liscio, M. Gazzano, P. Samori, and V. Palermo, “High-Contrast Visualization of Graphene Oxide on Dye-Sensitized Glass, Quartz, and Silicon by Fluorescence Quenching,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 15576–15577, Nov. 2009.
- [112] J. Kim, L. J. Cote, F. Kim, and J. Huang, “Visualizing graphene based sheets by fluorescence quenching microscopy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 1, pp. 260–267, 2009.
- [113] J. Tisler, T. Oeckinghaus, R. J. Stöhr, R. Kolesov, R. Reuter, F. Reinhard, and J. Wrachtrup, “Single Defect Center Scanning Near-Field Optical Microscopy on Graphene,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 3152–3156, July 2013.
- [114] E. Malic, H. Appel, O. T. Hofmann, and A. Rubio, “Förster-Induced Energy Transfer in Functionalized Graphene,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 9283–9289, May 2014.
- [115] B. N. G. Giepmans, S. R. Adams, M. H. Ellisman, and R. Y. Tsien, “The Fluorescent Toolbox for Assessing Protein Location and Function,” *Science*, vol. 312, pp. 217–224, Apr. 2006.
- [116] R. B. Sekar and A. Periasamy, “Fluorescence resonance energy transfer (FRET) microscopy imaging of live cell protein localizations,” *The Journal of Cell Biology*, vol. 160, pp. 629–633, Mar. 2003.
- [117] J. Zhang, R. E. Campbell, A. Y. Ting, and R. Y. Tsien, “Creating new fluorescent probes for cell biology,” *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, vol. 3, pp. 906–918, Dec. 2002.
- [118] E. A. Jares-Erijman and T. M. Jovin, “FRET imaging,” *Nature Biotechnology*, vol. 21, pp. 1387–1395, Nov. 2003.
- [119] H. Wallrabe and A. Periasamy, “Imaging protein molecules using FRET and FLIM microscopy,” *Current opinion in biotechnology*, vol. 16, pp. 19–27, Feb. 2005.
- [120] R. Weissleder and M. J. Pittet, “Imaging in the era of molecular oncology,” *Nature*, vol. 452, pp. 580–589, Apr. 2008.

- [121] P. R. Selvin, “The renaissance of fluorescence resonance energy transfer,” *Nature Structural & Molecular Biology*, vol. 7, pp. 730–734, Sept. 2000.
- [122] V. Ntziachristos, “Going deeper than microscopy : the optical imaging frontier in biology,” *Nature Methods*, vol. 7, pp. 603–614, Aug. 2010.
- [123] O. Tcherkasskaya, A. M. Gronenborn, and L. Klushin, “Excluded Volume Effect within the Continuous Model for the Fluorescence Energy Transfer,” *Biophysical Journal*, vol. 83, pp. 2826–2834, Nov. 2002.
- [124] C. R. Mateo, J. Gómez, J. Villalaín, and J. M. G. Ros, *Protein-Lipid Interactions : New Approaches and Emerging Concepts*. Springer, Jan. 2006.
- [125] E. V. Mielczarek, R. S. Knox, and E. Greenbaum, eds., *Biological Physics*. New York : American Institute of Physics, 1 edition ed., Mar. 1993.
- [126] R. M. Clegg, “Fluorescence resonance energy transfer,” *Current opinion in biotechnology*, vol. 6, no. 1, pp. 103–110, 1995.
- [127] R. S. Knox, “Förster’s resonance excitation transfer theory : not just a formula,” *Journal of Biomedical Optics*, vol. 17, no. 1, pp. 0110031–0110036, 2012.
- [128] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York, N.Y. : Springer, 2006.
- [129] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2012.
- [130] H. Kuhn, “Classical Aspects of Energy Transfer in Molecular Systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 1, p. 101, 1970.
- [131] V. Agranovich, R. Atanasov, and F. Bassani, “Hybrid interface excitons in organic-inorganic quantum wells,” *Solid State Communications*, vol. 92, pp. 295–301, Oct. 1994.
- [132] R. S. Swathi and K. L. Sebastian, “Resonance energy transfer from a dye molecule to graphene,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, no. 5, p. 054703, 2008.
- [133] R. S. Swathi and K. L. Sebastian, “Long range resonance energy transfer from a dye molecule to graphene has (distance)⁻⁴ dependence,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 8, p. 086101, 2009.
- [134] R. S. Swathi and K. L. Sebastian, “Distance dependence of fluorescence resonance energy transfer,” *Journal of Chemical Sciences*, vol. 121, no. 5, pp. 777–787, 2009.
- [135] K. A. Velizhanin and A. Efimov, “Probing plasmons in graphene by resonance energy transfer,” *Physical Review B*, vol. 84, Aug. 2011.
- [136] G. Gomez-Santos and T. Stauber, “Fluorescence quenching in graphene : A fundamental ruler and evidence for transverse plasmons,” *Physical Review B*, vol. 84, Oct. 2011.
- [137] B. N. J. Persson and N. D. Lang, “Electron-hole-pair quenching of excited states near a metal,” *Physical Review B*, vol. 26, pp. 5409–5415, Nov. 1982.
- [138] M. Califano, A. Franceschetti, and A. Zunger, “Temperature Dependence of Excitonic Radiative Decay in CdSe Quantum Dots : The Role of Surface Hole Traps,” *Nano Letters*, vol. 5, pp. 2360–2364, Dec. 2005.

- [139] R. E. Stephens and I. H. Malitson, "Index of refraction of magnesium oxide," vol. 49, Oct. 1952.
- [140] R. R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, "Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces," *Adv. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 1, p. 65, 1978.
- [141] J. M. Gordon and Y. N. Gartstein, "Dielectric polarization, anisotropy and nonradiative energy transfer into nanometre-scale thin semiconducting films," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 25, p. 425302, Oct. 2013.
- [142] H. M. Watrob, C.-P. Pan, and M. D. Barkley, "Two-Step FRET as a Structural Tool," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, pp. 7336–7343, June 2003.
- [143] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, J. A. Misewich, and T. F. Heinz, "The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 107, no. 34, pp. 14999–15004, 2010.
- [144] S. Berciaud, M. Potemski, and C. Faugeras, "Probing Electronic Excitations in Mono- to Pentalayer Graphene by Micro Magneto-Raman Spectroscopy," *Nano Letters*, vol. 14, pp. 4548–4553, Aug. 2014.
- [145] D. Basko, G. C. L. Rocca, F. Bassani, and V. M. Agranovich, "Förster energy transfer from a semiconductor quantum well to an organic material overlayer," *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 8, pp. 353–362, Apr. 1999.
- [146] S. Kos, M. Achermann, V. Klimov, and D. Smith, "Different regimes of Förster-type energy transfer between an epitaxial quantum well and a proximal monolayer of semiconductor nanocrystals," *Physical Review B*, vol. 71, May 2005.
- [147] H. Haug and S. W. Koch, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. WORLD SCIENTIFIC, 5 ed., Jan. 2009.
- [148] R. W. Meulenbergh, J. R. Lee, A. Wolcott, J. Z. Zhang, L. J. Terminello, and T. van Buuren, "Determination of the Exciton Binding Energy in CdSe Quantum Dots," *ACS Nano*, vol. 3, pp. 325–330, Feb. 2009.
- [149] L. Blanco and F. García de Abajo, "Spontaneous light emission in complex nanostructures," *Physical Review B*, vol. 69, May 2004.
- [150] R. C. Hilborn, "Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that," *arXiv preprint physics/0202029*, 2002.
- [151] J. E. Sturm, "Grid of expressions related to the Einstein coefficients," *Journal of Chemical Education*, vol. 67, p. 32, Jan. 1990.
- [152] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, and F. Beltram, "The Optical Visibility of Graphene : Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO₂," *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2707–2710, Sept. 2007.
- [153] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.-E. Zhu, S. H. Sim, Y. I. Song, B. H. Hong, and J.-H. Ahn, "Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 490–493, Feb. 2010.

- [154] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition,” *Nano Letters*, vol. 9, pp. 30–35, Jan. 2009.
- [155] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 235–246, Apr. 2013.
- [156] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51–87, Apr. 2009.
- [157] J. Yan, *Raman Spectroscopy of Graphene*. PhD thesis, COLUMBIA UNIVERSITY, 2009.
- [158] D. M. Basko, “Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene : role of Ward identities,” *New Journal of Physics*, vol. 11, p. 095011, Sept. 2009.
- [159] E. H. Martins Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, R. B. Capaz, C. A. Achete, and A. Jorio, “Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder,” *Physical Review B*, vol. 82, p. 125429, Sept. 2010.
- [160] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, and A. C. Ferrari, “Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 3190–3196, Aug. 2011.
- [161] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Physical Review Letters*, vol. 97, Oct. 2006.
- [162] D. M. Basko, “Theory of resonant multiphonon Raman scattering in graphene,” *Physical Review B*, vol. 78, Sept. 2008.
- [163] S. Berciaud, X. Li, H. Htoon, L. E. Brus, S. K. Doorn, and T. F. Heinz, “Intrinsic Line Shape of the Raman 2d-Mode in Freestanding Graphene Monolayers,” *Nano Letters*, vol. 13, pp. 3517–3523, Aug. 2013.
- [164] F. Herziger, P. May, and J. Maultzsch, “Layer-number determination in graphene by out-of-plane phonons,” *Physical Review B*, vol. 85, June 2012.
- [165] P. H. Tan, W. P. Han, W. J. Zhao, Z. H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo, and A. C. Ferrari, “The shear mode of multilayer graphene,” *Nature Materials*, vol. 11, pp. 294–300, Feb. 2012.
- [166] C. H. Lui and T. F. Heinz, “Measurement of layer breathing mode vibrations in few-layer graphene,” *Physical Review B*, vol. 87, Mar. 2013.
- [167] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu, “Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene,” *Nature Communications*, vol. 3, p. 1024, Aug. 2012.
- [168] D. Metten, F. Federspiel, M. Romeo, and S. Berciaud, “Probing built-in strain in freestanding graphene monolayers by Raman spectroscopy : Probing built-in strain in freestanding graphene monolayers,” *physica status solidi (b)*, vol. 250, pp. 2681–2686, Dec. 2013.

- [169] F. Godel, E. Pichonat, D. Vignaud, H. Majjad, D. Metten, Y. Henry, S. Berciaud, J.-F. Dayen, and D. Halley, “Epitaxy of MgO magnetic tunnel barriers on epitaxial graphene,” *Nanotechnology*, vol. 24, p. 475708, Nov. 2013.
- [170] W. H. Wang, W. Han, K. Pi, K. M. McCreary, F. Miao, W. Bao, C. N. Lau, and R. K. Kawakami, “Growth of atomically smooth MgO films on graphene by molecular beam epitaxy,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 183107, Nov. 2008.
- [171] M. Alves-Santos, R. D. Felice, and G. Goldoni, “Dielectric Functions of Semiconductor Nanoparticles from the Optical Absorption Spectrum : The Case of CdSe and CdS,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 3776–3780, Mar. 2010.
- [172] C. A. Leatherdale, W.-K. Woo, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi, “On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 7619–7622, Aug. 2002.
- [173] C. She, I. Fedin, D. S. Dolzhenkov, A. Demortière, R. D. Schaller, M. Pelton, and D. V. Talapin, “Low-Threshold Stimulated Emission Using Colloidal Quantum Wells,” *Nano Letters*, vol. 14, pp. 2772–2777, May 2014.
- [174] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, “Stable Solid-State Source of Single Photons,” *Physical Review Letters*, vol. 85, pp. 290–293, July 2000.
- [175] V. Jacques, *Source de photons uniques et interférences à un seul photon : de l’expérience des fentes d’Young au choix retardé*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2007.
- [176] F. Federspiel, G. Froehlicher, M. Nasilowski, S. Pedetti, A. Mahmood, B. Doudin, S. Park, J.-O. Lee, D. Halley, B. Dubertret, P. Gilliot, and S. BERCIAUD, “Distance dependence of the energy transfer rate from a single semiconductor nanostructure to graphene,” *Nano Letters*, 2015.
- [177] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth, ““Giant” Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 5026–5027, Apr. 2008.
- [178] S. Brovelli, R. D. Schaller, S. A. Crooker, F. García-Santamaría, Y. Chen, R. Viswanatha, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, and V. I. Klimov, “Nano-engineered electron–hole exchange interaction controls exciton dynamics in core–shell semiconductor nanocrystals,” *Nature Communications*, vol. 2, p. 280, Apr. 2011.
- [179] I. Hemdana, M. Mahdouani, and R. Bourguiga, “Investigation of the radiative lifetime in core–shell CdSe/ZnS and CdSe/ZnSe quantum dots,” *Physica B : Condensed Matter*, vol. 407, pp. 3313–3319, Sept. 2012.
- [180] L. Dong, A. Sugunan, J. Hu, S. Zhou, S. Li, S. Popov, M. S. Toprak, A. T. Friberg, and M. Muhammed, “Photoluminescence from quasi-type-II spherical CdSe–CdS core-shell quantum dots,” *Applied Optics*, vol. 52, p. 105, Jan. 2013.

- [181] H. Qin, Y. Niu, R. Meng, X. Lin, R. Lai, W. Fang, and X. Peng, “Single-Dot Spectroscopy of Zinc-Blende CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals : Nonblinking and Correlation with Ensemble Measurements,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 179–187, Jan. 2014.
- [182] K. Gong, J. E. Martin, L. E. Shea-Rohwer, P. Lu, and D. F. Kelley, “Radiative Lifetimes of Zincblende CdSe/CdS Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, pp. 2231–2238, Jan. 2015.
- [183] F. Prins, A. J. Goodman, and W. A. Tisdale, “Correction to Reduced Dielectric Screening and Enhanced Energy Transfer in Single- and Few-Layer MoS₂,” *Nano Letters*, Apr. 2015.
- [184] A. Brenneis, L. Gaudreau, M. Seifert, H. Karl, M. S. Brandt, H. Huebl, J. A. Garrido, F. H. L. Koppens, and A. W. Holleitner, “Ultrafast electronic readout of diamond nitrogen-vacancy centres coupled to graphene,” *Nature Nanotechnology*, vol. 10, pp. 135–139, Feb. 2015.
- [185] Y.-J. Yu, K. S. Kim, J. Nam, S. R. Kwon, H. Byun, K. Lee, J.-H. Ryou, R. D. Dupuis, J. Kim, G. Ahn, S. Ryu, M.-Y. Ryu, and J. S. Kim, “Temperature-Dependent Resonance Energy Transfer from Semiconductor Quantum Wells to Graphene,” *Nano Letters*, 2015.
- [186] M. Freitag, T. Low, F. Xia, and P. Avouris, “Photoconductivity of biased graphene,” *Nature Photonics*, vol. 7, pp. 53–59, Jan. 2013.
- [187] R. S. Swathi and K. L. Sebastian, “Excitation energy transfer from dye molecules to doped graphene,” *Journal of Chemical Sciences*, vol. 124, no. 1, pp. 233–240, 2012.
- [188] M. C. Lemme, F. H. L. Koppens, A. L. Falk, M. S. Rudner, H. Park, L. S. Levitov, and C. M. Marcus, “Gate-Activated Photoresponse in a Graphene p–n Junction,” *Nano Letters*, vol. 11, pp. 4134–4137, Oct. 2011.
- [189] N. M. Gabor, J. C. W. Song, Q. Ma, N. L. Nair, T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. S. Levitov, and P. Jarillo-Herrero, “Hot Carrier-Assisted Intrinsic Photoresponse in Graphene,” *Science*, vol. 334, pp. 648–652, Oct. 2011.
- [190] J. Lee, W. Bao, L. Ju, P. J. Schuck, F. Wang, and A. Weber-Bargioni, “Switching individual quantum dot emission through electrically controlling resonant energy transfer to graphene,” *Nano Letters*, Nov. 2014.
- [191] K. J. Tielrooij, L. Orona, A. Ferrier, M. Badioli, G. Navickaite, S. Coop, S. Nanot, B. Kalinic, T. Cesca, L. Gaudreau, Q. Ma, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, H. de Riedmatten, P. Goldner, F. J. García de Abajo, P. Jarillo-Herrero, and F. H. L. Koppens, “Electrical control of optical emitter relaxation pathways enabled by graphene,” *Nature Physics*, vol. 11, pp. 281–287, Mar. 2015.
- [192] P. P. Jha and P. Guyot-Sionnest, “Electrochemical Switching of the Photoluminescence of Single Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 21138–21141, Dec. 2010.

Annexe A

Synthèse des nanoobjets semiconducteurs

Nous avons reçu tous les échantillons de l'équipe de Benoît Dubertret, à l'ESPCI. Michel Nasilowki a fabriqué et caractérisé les nanocristaux sphériques, tandis que Silvia Pedetti s'est occupé des nanoplaquettes ; tous deux sont étudiants en thèse. Cette partie résume le protocole utilisé pour l'élaboration de ces objets en solution.

A.1 Nanocristaux de CdSe/ CdS

Produits chimiques : 1-Octadécène (ODE, 90%, Aldrich), oleylamine (OLA, 70%, Fluka), acide oléique (OA, 90%, Aldrich), myristate de sodium (99%, Fluka), oxyde de cadmium (99.99%, Aldrich), sélénium en poudre (99.99%, Aldrich), soufre (99.998%, Aldrich), trioctylphosphine (TOP, 90%, Cytec) et acide tétradecylphosphonique (TDPA, 97%, synthèse PCI) sont utilisés sans traitement particulier.

Préparation des précurseurs : Le myristate de cadmium a été préparé selon le protocole de la référence [5]. La solution d'oléate de cadmium à 0.5 M dans l'acide oléique est élaborée en chauffant 6.42 g de CdO dans 100 mL d'acide oléique à 160 °C sous atmosphère d'argon, jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Celle-ci est dégazée sous vide à 100 °C pendant 1 heure. La solution de soufre dans l'ODE (S-ODE 0.1 M) est préparée en chauffant 480 mg de soufre dans 150 mL d'ODE dégazé à 120 °C jusqu'à dissolution complète. La solution de TOP-Se (1 M) dans le TOP est obtenue en dissolvant 15.8 g de poudre de sélénium dans 200 mL de TOP sous agitation magnétique pendant toute une nuit, en boîte à gants.

Synthèse des cœurs de CdSe : Les nanocristaux de CdSe ont été préparés selon un protocole adapté par Mahler *et al.* [11] à partir de celui de Mohamed *et al.* [8]. Un mélange de 2 mL de Cd(oléate)₂ (0.5 M) et de 3 mL d'ODE est dégazé sous vide à 70 °C pendant 30 minutes et chauffé sous un flux d'argon jusqu'à 240 °C. Un mélange de 1.5 mL de TOP-Se 1 M, 1.5 mL d'oleylamine et 1 g de TDPA est chauffé jusqu'à dissolution complète, injecté dans

l'autre mélange et le résultat est recuit pendant 30 secondes à 190 °C et immédiatement refroidi à température ambiante. Il est ensuite lavé avec 40 mL d'éthanol et centrifugé à 5500 RPM pour faire précipiter le TDPA. Les nanocristaux sont mis en suspension dans 20 mL de toluène, à nouveau lavés avec 20 mL d'éthanol et dispersés dans 10 mL d'hexane. Ceux-ci ont alors 2 nm de diamètre et leur concentration est approximativement de 80 μM .

Synthèse des coques de CdS sur les cœurs de CdSe : Pour la croissance de la coque de CdS sur les cœurs de CdSe, un mélange de 3.1 mL de solution des cœurs dispersés dans l'hexane, 5 mL d'ODE et 50 mg de Cd(myristate)₂ est dégazée sous vide, à 70 °C pendant 30 minutes, puis placée sous flux d'argon. La consigne de température est ensuite augmentée à 300 °C et lorsqu'elle atteint 100 °C, 1 mL d'OLA est injecté, suivi d'un mélange de 8 mL de SODE (0.1 M), 1.6 mL de Cd(OA)₂ (0.5 M) et 1 mL d'OLA d'abord à un taux d'injection de 2 mL/h pour 2 mL, puis 16 mL/h pour le reste de la seringue. Une fois l'injection terminée, un mélange de 0.5 mL d'OLA et 0.5 mL de Cd(OA)₂ 0.1 M dilués dans l'OA est incorporé et le tout est recuit pendant 10 minutes à 300 °C. La solution est ensuite refroidie jusqu'à température ambiante et les nanocristaux lavés à l'éthanol, centrifugés et à nouveau dispersés dans 10 mL d'hexane.

Caractérisation des nanocristaux : Les spectres d'absorption d'ensembles sont mesurés à l'aide d'un spectromètre UV-visible Cary 5E; tandis que les spectres de photoluminescence d'ensemble sont mesurés avec un spectromètre Edinburgh Instruments FCS900. Les images de microscopie électronique en transmission (TEM) sont obtenues avec un microscope JEOL 2010 dont le canon à électrons fonctionne par effet de champ. On peut voir les résultats pour les nanocristaux de CdSe/CdS en figure 3.22. Les nanocristaux exhibent une photoluminescence élevée à 2.14eV, avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 140meV. Après analyse des images TEM, on trouve un diamètre statistique moyen d'une valeur de $(9.5 \pm 1.5)\text{nm}$.

A.2 Préparation des plaquettes de CdSe/CdS/ZnS

Les plaquettes de CdSe [32,41,43–48], dont on contrôle l'épaisseur (4 couches) à l'atome près, ont été préparées comme le décrit la référence [44]. Dans un ballon tricol de 100 mL, 170 mg (0.3 mmol) de myristate de cadmium sont incorporés en même temps que (0.15 mmol) de poudre de sélénium et 15 mL d'octadécène. La solution est dégazée sous vide pendant 30 minutes à température ambiante; puis, sous un flux d'argon, la température est portée à 240 °C. Lorsque la température atteint 200 °C (la solution est alors jaunâtre), 40 mg (0.15 mmol) d'acétate de cadmium sont rapidement ajoutés à la solution. Enfin la réaction se prolonge pendant 12 minutes à 240 °C. De l'acide oléique (2 mL) est ensuite injecté pour geler le processus et le ballon est refroidi à température ambiante. Les plaquettes sont précipitées en ajoutant 15 mL d'hexane et 15 mL d'éthanol. Après centrifugation à 6000 rpm pendant 10 minutes, le surnageant translucide est éliminé et le précipité solide est à nouveau dissous dans de l'hexane (8 mL). Et la procédure de lavage est réitérée.

Préparation des plaquettes cœur/coque CdSe/(CdS)₃/(ZnS)₂ 500 μL de la solution de plaquettes de CdSe obtenues au préalable sont placés dans une ampoule de 3 mL ainsi que 0.5 mL de N-méthylformamide (NMF) ce qui mène à un mélange à deux phases. Puis on ajoute 20 μL de solution de Na₂S à 0.3 M dans le NMF tout en agitant à température ambiante pendant quelques minutes. Les plaquettes migrent donc vers la phase polaire de NMF qui se colore progressivement en orange. La phase contenant l'hexane est éliminée et les plaquettes dans le NMF sont lavées deux fois à l'hexane afin de retirer les ligands organiques résiduels. Par la suite, un mélange de toluène et d'acétonitrile (dans les proportions 3 :1) est ajouté et les plaquettes précipitées par centrifugation. Elles sont dissoutes à nouveau dans 0.5 mL de NMF et 30 μL de Cd(OAc)₂ à 0.1 M dans le NMF sont ajoutés pour compléter le dépôt de la première couche de la coque de CdS. Après agitation pendant quelques minutes à température ambiante, les plaquettes sont précipitées comme indiqué précédemment puis à nouveau dissoutes dans 0.5 mL de NMF. La procédure est répétée encore deux fois afin d'obtenir au total un dépôt de 3 couches de CdS. Pour déposer les deux dernières couches de la coque de ZnS, 20 μL de Na₂S à 0.3 M dans le NMF sont ajoutés aux plaquettes dans le NMF et elles sont précipitées avec un mélange toluène/acétonitrile dans les proportions 3 :1. Après redispersion dans 0.5 mL de NMF, 30 μL de Zn(OAc)₂ à 0.1 M dans le NMF sont ajoutés et le mélange est mis sous agitation pendant quelques minutes à température ambiante. Puis celle-ci est précipitée comme indiqué ci-dessus et le protocole est reproduit une fois pour achever la coque. Les plaquettes sont enfin précipitées avec du toluène et redispersées dans 1 mL d'hexane ainsi que 100 μL d'acide oléique et 50 μL d'oleylamine. L'excès de ligands organiques est lavé par précipitation avec de l'éthanol et les plaquettes sont finalement dissoutes dans l'hexane (ou le toluène pour l'analyse TEM).

Caractérisation des plaquettes : La caractérisation optique et par TEM des plaquettes de NPs utilisées est la même que pour les nanocristaux de CdSe/CdS. La figure 3.25 montre les spectres d'absorption et de photoluminescence (d'ensemble), ainsi qu'une image TEM typique. Ces plaquettes exhibent une photoluminescence intense à 1.925 eV, de largeur à mi-hauteur 60 meV. L'analyse des images de TEM mène à des dimensions latérales moyennes de $(9 \pm 1.5) \text{ nm} \times (22 \pm 2) \text{ nm}$. L'épaisseur moyenne des plaquettes peut être estimée à environ $(3.5 \pm 0.5) \text{ nm}$.

Étude optique du transfert d'énergie entre une nanostructure semiconductrice unique et un feuillet de graphène.

Résumé

Mes travaux de thèse portent sur l'interaction de type FRET (transfert d'énergie résonant de Förster) entre une nanostructure semiconductrice colloïdale individuelle et le graphène. La première partie concerne l'établissement de la théorie du FRET et ce pour plusieurs types de nanostructures. Vient ensuite la partie expérimentale, à commencer par le montage optique ainsi que les méthodes d'analyse, tant pour la spectroscopie que pour la photoluminescence. Par la suite, nous décrivons les résultats obtenus pour divers types de nanocristaux sphériques en interaction directe avec le graphène (incluant des multicouches) : le transfert d'énergie a des effets drastiques sur la photoluminescence mais aussi sur le clignotement des nanocristaux. Puis nous étudions la dépendance du FRET avec la distance ; dans le cas des boîtes quantiques, nous observons une loi en $1/z^4$. Par contre, dans le cas de nanoplaquettes, la fonction est plus complexe et dépend de la température.

Mots-clés : FRET, boîtes quantiques, nanoplaquettes, graphène, spectroscopie, photoluminescence

Abstract

My PhD subject is the FRET interaction (Förster-like resonant energy transfer) between single colloidal semiconductor nanostructures and graphene. The first part is about the development of the interaction theory with the graphene for several types of nanostructures. Then comes the experimental part, and firstly the optical setup together with the analysis methods, for both spectroscopy and photoluminescence. After that, we describe our results about different types of spherical nanocrystals directly interacting with graphene (which can be multilayer) : the energy transfer has a huge effect on the photoluminescence, as well as the blinking behaviour of the nanocrystals. Then we measure the dependency of the energy transfer as a function the distance ; in the case of quantum dots, we observe a $1/z^4$ law. On another hand, in the case of nanoplatelets, the function is more complex and depends on the temperature.

Keywords : FRET, quantum dots, nanoplatelets, graphene, spectroscopy, photoluminescence