Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux Télécommunications

# Élaboration par ablation laser de nanoparticules de sulfure de plomb et leur association avec des nanostructures unidimensionnelles pour des applications optoélectroniques

Par

#### Ibrahima KA

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D) en Sciences de l'énergie et des Matériaux

# Jury d'évaluation

Président du jury et Examinateur interne	Professeur François Vidal Institut national de recherche scientifique
Examinateur externe	Professeur Sylvain G. Cloutier École de technologie supérieure
Examinateur externe	Professeur Oumarou Savadogo École polytechnique de Montréal
Directeur de recherche	Professeur My Ali El khakani Institut national de recherche scientifique
Codirecteure de recherche	Professeure Dongling Ma Institut national de recherche scientifique

Droit réservés d'Ibrahima Ka, 2015

# REMERCIEMENTS

Je n'aurais pu accomplir cette thèse sans le soutien et l'aide de nombreuses personnes qui ont y participé de près ou de loin.

Je commence tout d'abord par remercier mon directeur de thèse, le professeur My Ali El Khakani, qui a encadré mes travaux de recherche depuis mon arrivée à l'INRS-EMT. Durant les années que j'ai pu passer dans le groupe « NanoMat » qu'il dirige, j'ai beaucoup appris sur la synthèse et les caractérisations des nanomatériaux ainsi que sur leur intégration en dispositifs optoélectroniques. J'ai beaucoup apprécié sa patience et sa rigueur scientifique qui m'ont permis de mener à bien mon projet de thèse avec des publications scientifiques de qualité.

Je remercie également la professeure Dongling Ma qui, en tant que codirecteure de thèse, a contribué activement à la réussite de mon projet de thèse. J'ai apprécié particulièrement sa disponibilité et sa générosité. Une grande partie des caractérisations optiques (photoluminescence et absorption UV-Vis) que j'ai faites, a été réalisée dans son laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement le personnel technique de notre groupe « NanoMat » qui m'a aidé à un moment ou un autre durant ma thèse. Je pense à Alex Boutin, Ryan Arsenault, David Aubut, et Etienne Charrette qui m'ont toujours aidé à surmonter toute sorte de problèmes techniques. Mes remerciements vont aussi à Christophe Chabanier (pour son aide sur les systèmes de caractérisations XRD et MEB), et à tout le personnel de l'INRS-EMT qui ont rendu, chacun à sa façon, mon séjour à l'INRS des plus agréables.

Je tiens également à remercier le professeur Sylvain G. Cloutier de l'ETS-Montréal et le professeur Oumarou Savadogo de l'école polytechnique de Montréal pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail de thèse et de participer au Jury. Mes remerciements vont aussi au professeur François Vidal de l'INRS-EMT, qui me fait l'honneur d'agir comme examinateur interne et président de jury de thèse. Merci pour votre temps précieux et vos commentaires.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues doctorants du groupe « NanoMat ». Je nomme ici Vincent Le borgne, Loïc-Alexandre Gautier, Nazar Delegan, Belete Atomsa Gonfa et Anouar Hajjaji, avec qui j'ai partagé le même directeur de thèse. Ils ont toujours été généreux dans les discussions scientifiques qui faisaient avancer mon projet de thèse. Je les remercie pour les nombreux conseils et leur collaboration.

Un grand merci à mon amour Seynabou Ka pour sa patience et ses encouragements. Elle a toujours été à mes côtés dans les moments difficiles. Sans elle, la thèse aurait été encore plus difficile à réaliser.

Enfin, je remercie tous les membres de ma famille, et particulièrement mon père et ma mère pour leur amour envers moi, pour m'avoir bien éduqué et pour leurs nombreuses prières. Ils n'ont jamais arrêté de me soutenir dans mes projets. « *Yalla na len yalla fay aldiana* » !

## RÉSUMÉ

Actuellement, les méthodes chimiques de synthèse sont celles qui sont les plus communément utilisées pour élaborer les nanoparticules (NPs) semiconductrices et les nanohybrides (NHs) à base de NPs. Malgré les propriétés optoélectroniques uniques et très intéressantes des NPs semiconductrices, les performances des dispositifs optoélectroniques fabriqués à base de ces NPs semiconductrices sont encore faibles. Ceci est généralement attribué à la faible mobilité électronique entre les NPs qui est causée par la présence de molécules isolantes (appelées ligands) autour des nanoparticules.

Mon projet de thèse s'inscrit dans la dynamique visant à synthétiser des NPs de sulfure de plomb (PbS) et des NHs, sans utilisation de ligands. Pour ce faire, nous avons développé une approche physique directe basée sur l'utilisation de l'ablation laser pulsé (248 nm, 14 ns, 20 Hz) pour le dépôt des NPs de sulfure de plomb (PbS) directement sur des structures unidimensionnelles formant ainsi de nouvelles structures NHs. Ces matériaux nanohybrides seront par la suite intégrés dans des dispositifs optoélectroniques. La fabrication de ces dispositifs sera optimisée afin d'augmenter leur performance.

Dans la première partie de la thèse, j'ai réalisé des études systématiques en fonction des paramètres du dépôt par ablation laser. Ces études m'ont permis de synthétiser, à température ambiante, des NPs de PbS d'excellente qualité cristalline et dont la taille peut être contrôlée de ~2 à ~10 nm. Les mesures de photoluminescence (PL) réalisées sur ces NPs de PbS ont montré un décalage significatif vers le bleu allant de 1350 nm à 850 nm, lorsque leur taille diminue, confirmant ainsi l'effet de confinement. Ce contrôle de la PL m'a également permis de fabriquer des multicouches de NPs de PbS dont la forme du spectre d'émission et son intensité peuvent être taillées sur mesure.

Ensuite, j'ai mis au point une nouvelle approche relativement simple et efficace pour la synthèse de NHs basée sur l'ablation laser et sur la décoration contrôlée des nanotubes de carbone monoparoi (NTCMPs) par des NPs de PbS ayant une taille moyenne variant de ~2 à ~10 nm pour fabriquer des dispositifs photoconducteurs. Ainsi, j'ai pu démontrer que la performance de photoconductivité de nos NHs dépasse les meilleures valeurs rapportées à ce jour dans la littérature. En effet, l'optimisation de la taille des NPs et de la conductivité des films de NTCMPs ont permis d'obtenir une photoréponse des nanohybrides NTCMPs/PbS-NPs allant de 120 % à plus de 1350 % (à 405 nm). De plus, le temps de réponse de nos dispositifs photoconducteurs est 1000 à 10000 fois plus rapide que les dispositifs faits à base de NHs similaires synthétisés par les voies chimiques. Nous avons également pu démontrer que la photoconductivité très élevée de nos NHs dans l'UV est vraisemblablement due à l'effet de la génération d'excitons multiples (MEG) qui se produit dans les NPs de PbS.

Finalement, en utilisant toujours le dépôt par ablation laser, j'ai été en mesure de faire croître des NPs de PbS sur des nanofiles (NFs) de TiO<sub>2</sub> crûes par voie hydrothermale pour fabriquer des dispositifs PVs. Les NHs formés à partir de l'association des NPs et des NFs de TiO<sub>2</sub> ont été utilisés pour fabriquer des cellules solaires. L'optimisation de la quantité de NPs sur les NFs de TiO<sub>2</sub> à travers la variation du nombre d'impulsions laser ainsi que la longueur des NFs de TiO<sub>2</sub> nous ont permis d'obtenir un rendement de conversion PV aussi élevé que 4.85 %. Ce rendement de conversion remarquable a été obtenu pour les cellules solaires dont la longueur des NFs de TiO<sub>2</sub> (~290 nm) correspondait à la profondeur de pénétration maximale des NPs de PbS dans la structure nanoporeuse des NFs. De plus, à l'opposé des cellules solaires à base de NPs élaborées par voies chimiques, qui se dégradent très rapidement (quelques jours), nos rendements de conversion sont restés stables pendant plusieurs mois. L'ajout de NTCMPs sur le film de NFs de TiO<sub>2</sub> avant leur décoration par les NPs de PbS s'est soldé par une augmentation du rendement de conversion à 5.3 %. Cette performance remarquable est attribuée à l'augmentation de l'absorption des photons et de la collection des charges plus efficace dues à la présence des NTCMPs.

L'ensemble de ces résultats font de l'ablation laser une méthode très prometteuse pour la synthèse de NHs pour les applications optoélectroniques.

**Mots clefs :** Nanoparticules de sulfure de plomb, nanotubes de carbone monoparoi, nanofiles de TiO<sub>2</sub>, nanohybride, dépôt par laser pulsé, photoconduction et photovoltaïque.

#### SUMMARY

Chemical processing approaches have been the most used methods to synthetize semiconducting quantum dots (QDs) and nanohybrids (NHs) in the last couple of years. Despite their interesting intrinsic optical properties, the optoelectronic performance of the devices made from such chemically grown QDs and NHs is still low. This is attributed to the low charges mobility between the QDs (or from QDs to the supporting substrate), due to the presence of insulating ligands around the QDs.

My PhD project aims at developing a physical process that permit the direct synthesis part of lead sulfide (PbS) QDs and associate them with one-dimmensional structures to form novel nanohybrid structures, without resorting to any post processing and/or ligands engineering. To this end, we have capitalized on the well-established expertise of our group in the pulsed laser deposition (PLD) of nanomaterials, to study the PLD growth of PbS-QDs onto various substrates by means of a KrF pulsed laser (248 nm, 14 ns, 20 Hz). The latitude of the PLD method permits the direct synthesis of NHs by decorating one-dimensional (nanotubes and nanowires) materials with PbS-QDs. These physically grown NHs latters were straightforwardly integrated into optoelectronic devices, of which optoelectronic performance was studied and optimized.

First, to synthetize the PbS-QDs, we have performed systematic studies as a function of the PLD parameters. We have thus succeeded to grow, at the room temperature, isolated PbS-QDs onto various substrates. The average size of PbS-QDs together with their substrate's surface coverage were monitored by varying the number of laser ablation pulses. The PLD synthesized PbS-QDs are found to be of high-crystalline quality and their photoluminescence (PL) shown to blue shift significantly from ~1350 to ~850 nm, as their average diameter is decreased from ~8 to ~2 nm, thereby confirming the occurrence of quantum confinement effect. The latitude of our PLD process is shown to permit the achievement of multilayered PbS-QDs structures of which the overall PL spectral emission can be tailored at will through the appropriate stacking of individual PbS-QDs layers.

Secondly, we have demonstrated that the PLD approach can be successfully used to decorate single wall carbon nanotubes (SWCNTs) by PbS-QDs (of which size can be tuned in the 2-10 nm range), forming thereby novel nanohybrid structures in a most straightforward way, where no chemical and/or post-processing treatment are required. The synthetized NHs have been used to fabricate photoconductive devices which have shown photoconductive performance higher than that best values reported so far in literature. Indeed, by optimizing both the PbS-QDs size and the initial electrical conductance of the underlying SWCNTs films, we were able to achieve SWCNT/PbS-QD NHs exhibiting, for the first time, photoresponse values as high as  $\approx$  1350 %, at 405 nm (at a power of 200 mW.cm<sup>-2</sup>). Moreover, we have found that the response times of our NHs based devices are 1000 to 10000 times faster than those quoted for chemically synthetized NHs. Further investigations of the photoconductivity of our NHs have revealed that their high UV response is highly likely due to the so called multiple exciton generation (MEG) phenomenon taking place in the PbS-QDs.

Finally, similarly to the SWCNTs (but in a rather vertical geometry), we also used the PLD technique to fabricate nanohybrid heterojunctions (NH-HJs) solar cells exhibiting high power conversion efficiency (PCE). The NH-HJs were achieved through the PLD-based decoration of hydrothermallygrown one-dimensional TiO<sub>2</sub>-nanorods (TiO<sub>2</sub>-NRs) by PbS-QDs. By optimizing both the amount of PbS-QDs (via the number of laser ablation pulses) and the length of the TiO<sub>2</sub>-NRs, we were able to achieve optimal NH heterojunctions exhibiting a PCE as high as 4.85 %. The PCE of these NH-HJs based PV devices was found to reach its maximum for an optimal length of the TiO<sub>2</sub>-NRs (-290 nm) which coincides with the average penetration depth of PbS-QDs into the porous TiO<sub>2</sub>-NRs matrix, leading thereby to the formation of the largest extent of nano-heterojunctions. Most importantly, the PCE of these novel devices is found to be fairly stable for several months under ambient air (unlike that of chemically processed NHs based PV devices which significantly vanishes after a couple of days). The addition of SWCNTs onto the TiO<sub>2</sub>-NRs prior to their decoration by PbS-QDs is shown to further enhance their PCE to a value as high as 5.3 %, because of additional light absorption and improved charge collection ensured by the high mobility SWCNTs.

These results demonstrate the potential of the PLD technique to synthesize various NHs (based on appropriate combinations of QDs and one dimensional nanostructures) for the development of highly photosensitive devices for various optoelectronic applications.

**Keywords:** lead sulfide PbS-quantum dots, single wall carbon nanotubes, TiO<sub>2</sub> nanorods, nanohybrid, pulsed laser ablation, photoconduction and photovoltaic.

VI

# TABLE DES MATIÈRES

TAE	BLE DES	FIGURESX
СН	APITRE	1. INTRODUCTION ET MISE EN CONTEXE1
11	Т	ntroduction 1
1.1	11	
1.2	N	lotivation du travail2
1.3	0	bjectifs de la thèse
1.4	Ν	léthodologie scientifique4
	1.4.1 1.4.2 1.4.3	Détermination des conditions optimales de dépôt pour la synthèse des NPs
1.5	0	rganisation de la thèse
CH POI	HAPITR UR LES	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES
CH POI	HAPITR UR LES Iı	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES
CH POI 2.1 2.2	HAPITR UR LES Iı P	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES
CH POI 2.1 2.2	HAPITR UR LES II P 2.2.1	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES
CH POI 2.1 2.2	HAPITR UR LES In P 2.2.1 2.2.2	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES
CH POU 2.1 2.2	HAPITR UR LES II 2.2.1 2.2.2 2.2.3	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES
CH POU 2.1 2.2	HAPITR UR LES In 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 2.2.5	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES         APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES       9         ntroduction       9         ropriétés des matériaux semiconducteurs       9         Propriétés du PbS à l'état massif       10         Excitons dans les semiconducteurs       11         Propriétés des NPs semiconductrices       12         Confinement quantique       13         Prédiction de la bande interdite de NPs semiconductrices       16
CH POI 2.1 2.2	HAPITR UR LES In 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 2.2.5	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES   APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES   9   ntroduction   9   ropriétés des matériaux semiconducteurs   9   Propriétés du PbS à l'état massif   10   Excitons dans les semiconducteurs   11   Propriétés des NPs semiconductrices   12   Confinement quantique   13   Prédiction de la bande interdite de NPs semiconductrices
CH POI 2.1 2.2 2.3	HAPITR UR LES In 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 2.2.5 N	E 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES         APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES       9         ntroduction       9         ropriétés des matériaux semiconducteurs       9         Propriétés du PbS à l'état massif       10         Excitons dans les semiconducteurs       11         Propriétés des NPs semiconductrices       12         Confinement quantique       13         Prédiction de la bande interdite de NPs semiconductrices       16         Iéthodes de synthèse des NPs semiconductrices, des NTCMPs et des NHs       18

2.4	А	Applications optoélectroniques des NPs et des NHs	27
	2.4.1	Dispositifs photovoltaïques	28
	2.4.2	Photodetecteurs	34
	СНАР	PITRE 3. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES DE PBS ET D	ES
MU	ILTICO	UCHES DE NANOPARTICULES PAR ABLATION LASER	41
3.1	É	Claboration des nanoparticules de PbS	41
	3.1.1	Présentation du système de dépôt par ablation laser	41
	3.1.2	Généralités sur le dépôt par ablation laser	41
	3.1.3	Différentes techniques de caractérisation expérimentales utilisées	42 43
	3.1.5	Résultats et discussions	47
37	À	Inducation et nhotoluminescence des multicouches de nanonarticules de PhS	55
J.2 2 2	L C	Naboration et photofulinnescence des muticouches de nanoparticules de 1 b5	
PH	י סדסכס	NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS, INTEGRATION DANS DES DISPOSITIFS INDUCTEURS ET ÉVALUATION DE LA GÉNÉRATION D'EXCITONS MULTIPLES	59
4.1	Iı	ntroduction	59
4.2	S	ynthèse des nanohybrides de NTCMPs/NPs-PbS par ablation laser	59
4.3	C	Caractérisations des nanohybrides	60
	4.3.1	Caractérisations morphologiques et structurales des nanohybrides	61
	4.5.2		
4.4	I	ntégration des nanohybrides dans des dispositifs photoconducteurs et optimisa	tion de
la p	hotoré	éponse	64
	4.4.1	Effet du nombre d'impulsions laser	64
	4.4.2	Effet de la conductance initiale du film de nanotubes de carbone	67
	т	a génération d'avaitang multiplag	70

	4.5.1	Étude des spectres d'efficacité quantique en fonction de la taille des NPs de PbS	73
	4.5.2	Evaluation du MEG dans les dispositifs NH	74
4.6	C	Conclusion	77
	CHAPI	TRE 5. ASSOCIATION DES NANOPARTICULES DE PBS AVEC LES NANOFILES DE TIO <sub>2</sub> F	PAR
AB		I LASER POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES	79
5.1	I	ntroduction	79
5.2	S	ynthèse hydrothermale des nanofiles de TiO2	81
5.3	F	abrication des dispositifs PVs et optimisation de leur performance	83
	5.3.1	Dépôt par ablation laser des NPs de PbS sur les NFs-TiO <sub>2</sub> et optimisation du $N_{10}$	83
	5.3.2	Effet de l'insertion d'une couche mince de MoO <sub>x</sub>	86
	5.3.3	Optimisation de la longueur des NFs de TiO <sub>2</sub> et stabilité des dispositifs PV NHs	88
	5.3.4	Effet de l'ajout des NTCMPs	91
5.4	C	Conclusion	92
СН	APITRE	6. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	93
BIB	LIOGR	APHIE	97
DEI	JXIÈM	E PARTIE DE LA THÈSE (ARTICLES PUBLIÉS)	109

# TABLE DES FIGURES

Figure 2.1 Structure de bande schématique d'un semiconducteur (a) à transition directe et (b) à
transition indirecte10
Figure 2.2 (a) Maille élémentaire d'un réseau cfc représentant la structure cristalline du PbS
(boules jaunes $S^{2-}$ et boules grises $Pb^{2+}$ ), (b) première zone de Brillouin d'un réseau cfc, (c)
structure de bandes du PbS [29]11
Figure 2.3 Les deux types d'excitons, (a) : Exciton de Wannier-Mott, (b) : Exciton de Frenkel 12
Figure 2.4 Schéma de discrétisation du continuum d'énergie due au confinement quantique13
Figure 2.5 Couleurs d'émission des NPs de CdSe excitées avec $\lambda$ = 365 nm [33]13
Figure 2.6 Représentation schématique des Fonctions de densité d'états dans les configurations
de confinement 3D, 2D, 1D et 0D [35]15
<b>Figure 2.7</b> Variation de la bande interdite des NPs de PbS en fonction de leur diamètre et comparaison entre valeurs expérimentales et modèles théoriques [45] 18
Figure 2.8 Représentation schématique de la synthèse par injection rapide à haute température
de précurseurs [56]19
Figure 2.9 Évolution du rapport nombre d'atomes en surface sur nombre d'atomes en volume. 20
Figure 2.10 (a) schéma de représentation d'une NP de structure cœur/coquille ; (b) image MET
des structures cœur/coquille de PbS/CdS; (c) PL des NPs de PbS et des NPs de PbSe/Cdse à
différents âges

Figure 2.11 Représentation schématique des NTCs (a) monoparois et (b) multiparois...... 23

**Figure 2.12** (a) Illustration schématique de l'approche utilisée par Yu et al [85] pour croître in situ des NPs de PbS sur des NTCs multiparois, (b) image TEM du NH formé.......25

Figure 2.14 Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un DEL..... 27

**Figure 2.19** Représentation schématique des principales architectures utilisées dans les dispositifs PVs à base de NPs semiconductrices : (a) *Schottky junction* [98], (b) *depleted heterojunction* [97], (c) *depleted bulkheterojunction* [99], (d) *bulk nanoheterojunction* [100]...... 34

Figure 3.1 Schéma du système de dépôt par ablation laser.......41

**Figure 3.10** PL de triple-couches de NPs: (a) PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =50)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =200) ; (b) PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =100)......57

**Figure 4.6** (a) Photocourant du dispositif NH comparé aux photocourants des dispositifs de NPs de PbS et de NTCMPs purs, (b) densité de photocourant à 5V en fonction de la puissance du laser

des différents dispositifs de NHs faits avec différents $N_{\text{Lp}}$ de PbS (100, 200, 500, 1000), (c)
variation du photocourant (axe de gauche) et de la photoréponse (axe de droite) en fonction du
$N_{Lp}$ à 207 mW.cm <sup>-2</sup>
Figure 4.7 Schéma du système de mesure de l'EQE 67
Eigure 49 Système de masure utilisé neur déterminer le temps de rénence de nes dispositifs
rigure 4.6 Systeme de mesure dunise pour determiner le temps de reponse de nos dispositios
NH
Figure 4.9 Ajustements exponentiels (a) de la montée et (b) de la descente du photovoltage70
Figure 4.10 Représentation schématique du phénomène MEG71
Figure 4.11 Comparaison du MEG entre NP et matériau massif (a) pour le Si et (b) pour le PbS et
le PbSe [156, 158]71
<b>Figure 4.12</b> (a) Spectres EOE et (b) spectres IOE de dispositifs PV fabriqués à base de NPs de PbSe
de différentes tailles et de hande interdites [15]
Figure 4.13 Spectres d'EQE des dispositifs photoconducteurs fabriqués à partir de ces NHs et
mesurés en appliquant une tension de 10 V74
Figure 4.14 (a) Spectres d'absorption et (b) spectres d'IQE des NHs déposées avec différents
N <sub>Lp</sub>
Figure 4.15 Comparaison des IQEs normalisés (NIQE) des dispositifs NH photoconducteurs faits à
différents $N_{Lp}$ (à $N_{Lp}$ = 500 (Eg = 0.70 eV), à $N_{Lp}$ = 800 (Eg = 0.64 eV), à $N_{Lp}$ = 1000 (Eg = 0.62 eV) et
à $N_{Lp}$ = 1500 (Eg = 0.60 eV)) avec les résultats obtenus par Sukhovatkin et al [22] et avec les

**Figure 5.1** (a) Illustration de l'efficacité de la collection de charges dans les hétérojonctions planaires de films minces de NPs semiconductrices et (b) illustration de la perte engendrée par la

résultats obtenus par Beard et al [158].....77

**Figure 5.3** (a1 et b1) Images MEB respectives du film de NPs de PbS (vue de dessus) déposé sur un substrat de Si et sur les NFs de TiO<sub>2</sub> avec  $N_{Lp}$ = 10000, (c1) Image MEB du film de NPs de PbS (vue de dessus) déposé sur les NFs de TiO<sub>2</sub> avec  $N_{Lp}$ = 20000, (a2, b2 et c2) montrent respectivement les vues en transverse des films de NPs de PbS présentés dans a1, b1 et c1.......85

Figure 5.4 Photo du dispositif PV......85

### **CHAPITRE 1. INTRODUCTION ET MISE EN CONTEXE**

#### 1.1 Introduction

En 1959, lors de la conférence du *American Physical Society* à Caltech, le célèbre physicien américain Richard Feynman introduisit pour la première fois l'idée de la manipulation des atomes, encourageant les chercheurs à explorer l'infiniment petit. Il devient ainsi le visionnaire de l'ère nanotechnologie. En 1974, le terme nanotechnologie fut pour la première fois prononcé par le professeur japonais Norio Tanigushi de l'université de Tokyo. Par la suite, le microscope à effet tunnel fut inventé en 1981 par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer (des chercheurs d'IBM), ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 1986. D'autres découvertes suivront et permettront aux chercheurs de pouvoir poursuivre l'aventure de la découverte du « nanomonde ».

La définition du terme nanomatériau est acceptée dans la communauté scientifique comme étant « tout objet ou matériau dont au moins une de ses dimensions est inférieure à 100 nm et qui montre des propriétés à l'échelle nano différentes de celles du matériau massif ». L'une des premières publications sur les nanomatériaux porta sur la synthèse des nanoparticules (NPs) d'or par Michael Faraday avant même l'avènement des nanotechnologies. Faraday montra que les petites particules de métal sont à l'origine de la modification des couleurs des vitraux. Malgré ces travaux précurseurs, ce n'est qu'en 1983 que Louis Brus, travaillant comme chercheur dans les laboratoires de Bell, mit en évidence expérimentalement l'existence d'effets quantiques dans les petites cristallites semiconductrices. Celles-ci sont appelées maintenant nanocristaux, nanoparticules ou points quantiques (en anglais : *quantum dots* ou QDs) [1, 2].

Grâce à leur potentiel dans divers domaines d'applications tels que l'optoélectronique, les télécommunications, la biologie, la médecine et l'énergie [3-9], au cours des deux dernières décennies les NPs semiconductrices sont devenues incontournables dans le développement de ces diverses applications. Cette attention particulière est principalement due à leurs propriétés physiques (particulièrement optiques) uniques, qui dépendent directement de leur taille et/ou de leur composition.

Actuellement, les méthodes chimiques de synthèse sont celles qui sont les plus communément utilisées pour élaborer les NPs semiconductrices. Bien qu'il soit possible de synthétiser des NPs avec un contrôle précis de la taille en utilisant ces méthodes chimiques [10-12], les performances des dispositifs optoélectroniques, notamment les photodétecteurs et les cellules photovoltaïques (PVs) à base de ces NPs semiconductrices, sont encore à ce jour plus basses que celles obtenues avec les dispositifs faits à partir de matériaux semiconducteurs massifs [13-16]. Ceci est généralement attribué à la faible mobilité électronique dans les films de NPs qui est causée par la présence de ligands organiques pour éviter leur auto-agglomération. En revanche, la présence de ces ligands limite grandement l'efficacité du transport de charges entre les NPs et/ou entre les NPs et le support sous-jacent.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous proposons d'utiliser la méthode physique originale basée sur l'ablation laser pour la croissance, pour la première fois, de NPs semiconductrices de sulfure de plomb (PbS) sans ligands et avec une haute qualité cristalline. Grâce à la flexibilité et la latitude offertes par la technique de l'ablation laser, nous avons pu associer les NPs de PbS à d'autres nanomatériaux sans avoir besoin de fonctionnaliser leurs surfaces respectives. En particulier, elles ont été combinées avec des nanotubes de carbone monoparois (NTCMPs) et des nanofiles de TiO<sub>2</sub> (NFs-TiO<sub>2</sub>), pour former des nanohybrides (NHs). Ces derniers ont été directement intégrés en dispositifs pour des applications optoélectroniques.

# 1.2 Motivation du travail

Le PbS fait partie du groupe IV-VI des semiconducteurs. Son rayon de Bohr est de 18 nm, permettant ainsi une apparition des effets de confinement quantique même avec des NPs de tailles relativement grandes. De plus, la bande interdite faible du PbS à l'état massif (0.41 eV) permet de contrôler la bande interdite des NPs de l'infrarouge au visible à travers le confinement quantique. Ces propriétés très intéressantes associées à sa large bande d'absorption font du PbS un matériau de choix pour des applications en optique (lasers à base de NPs semiconductrices), en PV (cellules solaires absorbant jusqu'à l'infrarouge lointain), en photodétection (photodétecteurs sensibles sur une large gamme de longueur d'onde) et en télécommunication.

Récemment, afin d'augmenter le rendement quantique des cellules solaires, d'importantes recherches ont été menées pour trouver une manière d'exploiter la partie infrarouge du spectre solaire [17-20]. Une des stratégies est d'intégrer des NPs semiconductrices absorbant dans l'infrarouge, telles que les NPs de PbS de PbSe etc., dans les cellules solaires [21, 22].

Par ailleurs, vu que les NPs sont synthétisées par voies chimiques, la fonctionnalisation de la surface des NPs par des ligands limite les performances des dispositifs [23, 24]. Des stratégies, telles que la réduction de la longueur de ces ligands ou leur élimination totale, en ajoutant d'autres étapes dans le processus de synthèse, donnent des résultats concluants mais s'avèrent complexes, fastidieuses et ne sont pas exemptes de l'introduction d'impuretés [23-27]. Il est donc d'une grande importance de trouver une autre méthode de synthèse où les NPs seraient produites sans avoir recours aux ligands et aux étapes subséquentes de leur fonctionnalisation. Dans ce contexte, nous avons décidé d'explorer la voie de synthèse physique par ablation laser. Cette approche permet de synthétiser des NPs directement sur substrat. De plus, elle simplifie leur association avec d'autres nanomatériaux. Cette association permet d'élaborer de nouveaux matériaux nanohybrides aux propriétés inégalées. Ainsi, dans ce travail de thèse, nous étudierons les différentes propriétés de ces nanohybrides afin de les exploiter dans des dispositifs optoélectroniques. Les récentes avancées obtenues dans ce domaine de recherche que nous présenterons dans le chapitre 2 montrent clairement que l'utilisation des NPs et les NHs dans les dispositifs optoélectroniques pourraient engendrer une amélioration des performances. Par exemple, des résultats obtenus récemment sur le MEG dans les NPs semiconductrices (défini dans le chapitre 2) ont montré que l'utilisation des NPs semiconductrices offre la possibilité d'augmenter, de manière très significative, le rendement de conversion en puissance des cellules photovoltaïques [28] et la responsivité des photodétecteurs [22].

# 1.3 Objectifs de la thèse

Dans ce travail de thèse, nous nous proposons de surmonter les obstacles qui rendent complexe et fastidieuse la synthèse des NPs et des NHs et leur intégration dans les dispositifs optoélectroniques. Par conséquent, le principal défi que nous devons relever est d'élaborer des NPs semiconductrices et

des NHs sans avoir besoin de les fonctionnaliser. Ainsi, nous résumons l'objectif de ce travail de thèse en ces trois différents points suivants :

1- Développer une approche basée sur le dépôt par ablation laser afin de faire croître des NPs de PbS de haute qualité directement sur substrat tout en étant en mesure de contrôler leur taille.

2- Développer une approche simple pour associer directement sur substrat les NPs de PbS avec les NTCMPs - formation de NHs (NTCMPs/NPs-PbS) - sans avoir besoin de les fonctionnaliser et fabriquer des dispositifs photoconducteurs de haute performance à base de ces NHs.

3- Associer les NFs-TiO<sub>2</sub> avec les NPs de PbS, en faisant croître les NPs par ablation laser directement sur les NFs-TiO<sub>2</sub> et fabriquer des dispositifs PVs à haut rendement à partir de ces structures NF-TiO<sub>2</sub>/NPs-PbS.

## 1.4 <u>Méthodologie scientifique</u>

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi la technique de dépôt par ablation laser. En effet, cette technique consiste en l'ablation d'une cible avec un laser à fluorure de krypton (Krf) et permet l'obtention de matériaux de haute qualité cristalline. La technique de dépôt par ablation laser possède une grande versatilité offrant ainsi une possibilité de varier plusieurs paramètres (température du substrat, nature et pression du gaz, nombre total d'impulsions laser, etc.). Afin d'atteindre les objectifs mentionnés plus-haut, notre méthodologie a été la suivante :

#### 1.4.1 Détermination des conditions optimales de dépôt pour la synthèse des NPs

Dans cette première partie du projet, nous avons tout d'abord commencé par l'étude de l'influence des paramètres de dépôt sur la structure et sur la taille des NPs de PbS. Il s'agit en l'occurrence de la température du substrat, de la pression du gaz ambiant et du nombre total d'impulsions laser. La structure morphologique et la qualité cristalline des NPs ont été caractérisées à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation à savoir : la diffraction des rayons X ou en anglais *X-ray diffraction (XRD)*, la microscopie électronique à transmission (ou en anglais transmission *electron microscopy*)

*(TEM)*), la microscopie électronique à balayage (ou en anglais scanning *electron miscroscopy (SEM)*). Pour étudier le confinement quantique des NPs de PbS et leurs propriétés optoélectroniques, nous les avons parallèlement caractérisées par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis) et par spectroscopie de photoluminescence (PL) sur des couches uniques et sur des multicouches séparées par une couche mince d'oxyde de silicium (SiO<sub>x</sub>).

# 1.4.2 Développement des dispositifs photoconducteurs à base de NHs de NTCMPs/PbS-NPs

La versatilité de la technique de dépôt par ablation laser permet de déposer sur une très grande variété de substrat. Dans cette deuxième partie du projet, les NTCMPs synthétisés dans notre groupe également par ablation laser ont servi de supports pour les NPs de PbS. Avant même le dépôt des NPs sur les NTCMPs, nous avons optimisé le dépôt des NTCMPs, en comparant la morphologie et l'uniformité des films déposés par deux méthodes : *drop-casting* et *spray-coating*. Ensuite, nous avons synthétisé des NHs de NTCMPs/PbS-NPs en déposant directement les NPs – dans les conditions optimales obtenues lors la première partie du projet – sur les NTCMPs. En plus des techniques d'analyse utilisées pour caractériser les NPs de PbS, nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour caractériser les NTCMPs et les NHs. Finalement, après l'intégration des NHs en dispositifs des mesures électriques ont été effectuées afin d'étudier les propriétés de photoconductivité et la réponse temporelle de ces NHs de NTCMPs/PbS-NPs.

#### 1.4.3 Développement de dispositifs PVs à base de NPs de PbS et de NFs de TiO<sub>2</sub>

Afin de fabriquer des dispositifs PVs, il nous fallait trouver un matériau capable de former des hétérojonctions avec les NPs de PbS. Une étude bibliographique, nous a permis de choisir les NFs-TiO<sub>2</sub>, car ils remplissaient les conditions pour les applications PVs visées. Les différentes étapes de la synthèse hydrothermale des NFs-TiO<sub>2</sub> sont présentées dans le chapitre 5. A l'aide des différentes techniques de caractérisation citées plus-haut, incluant les mesures électriques et grâce à l'étude de l'influence des paramètres suivants : le nombre d'impulsions laser, la longueur des nanofiles de TiO<sub>2</sub>

et l'ajout d'un film mince d'oxyde de molybdène, nous avons pu optimiser la performance de nos dispositifs PVs.

# 1.5 Organisation de la thèse

Cette thèse est écrite dans le format d'une thèse par articles. Par conséquent, elle comporte deux grandes parties. La première partie, résumée en cinq chapitres, présente essentiellement les NPs semiconductrices et met en contexte notre projet de thèse. Dans cette première partie, nous présentons également les résultats de ce travail ainsi que notre contribution qui s'inscrit dans le développement de nouveaux matériaux pour les applications optoélectroniques. La deuxième partie est entièrement consacrée aux articles publiés dans le cadre de cette thèse.

# Première partie

Dans le présent premier chapitre de ce travail de thèse, nous avons fait une introduction générale et une mise en contexte de notre sujet de thèse.

Le deuxième chapitre de la thèse introduira les notions de base sur les NPs semiconductrices et sur leur confinement quantique. Nous y présenterons également l'état de l'art sur les dispositifs optoélectroniques (photovoltaïques et photoconducteurs). Nous discuterons également des différentes méthodes de synthèse des NPs semiconductrices (particulièrement, les NPs de PbS), des nanotubes de carbone ainsi que les approches existantes pour les associer afin de pouvoir former des NHs.

Le troisième chapitre est essentiellement consacré à l'élaboration des NPs de PbS par la méthode de dépôt par ablation laser. Dans cette partie, nous décrirons en détail le système de dépôt par ablation laser et nous donnerons les principaux avantages et limitations de cette technique de dépôt. Nous présenterons les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les NPs et les NHs. Les résultats obtenus sur l'influence des paramètres de dépôt (pression du gaz d'hélium, température du substrat et nombre d'impulsions laser) sur les NPs seront également présentés dans ce chapitre. Enfin, nous discuterons des résultats obtenus sur les multicouches de NPs. Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a été publiée dans l'article A.

Le quatrième chapitre est composé de deux parties : (i) une première partie sur la synthèse par ablation laser et la caractérisation des NTCMPs ainsi que des NHs de NTCMPs/NPs-PbS, (ii) une deuxième partie où les NHs sont intégrés en dispositif photoconducteur. Dans cette partie, nous montrerons l'avantage d'utiliser le dépôt par ablation pour synthétiser les NHs de NTCMPs/NPs-PbS et nous comparerons nos performances avec celles des dispositifs NH faits par voie chimique. Finalement, nous évaluerons l'existence du MEG dans nos dispositifs NH. Une partie de ces résultats ont été publiée dans l'article B et dans l'article C.

Le cinquième chapitre sera entièrement consacré à l'application PV des NPs de PbS. L'objet de ce chapitre sera de montrer le potentiel du dépôt par ablation laser dans la fabrication des dispositifs PVs de troisième génération. Nous commencerons ce chapitre par décrire la synthèse hydrothermale des NFs de TiO<sub>2</sub>. Par la suite, nous présenterons la simplicité de l'approche utilisée pour fabriquer les cellules PVs en comparaison avec les méthodes conventionnelles utilisées pour fabriquer les cellules PVs à base de NPs faites par voie chimique. Nous discuterons des différentes étapes d'optimisation du dispositif incluant, entre autres, le choix des électrodes, la longueur des NFs-TiO<sub>2</sub>, la taille et la quantité des NPs de PbS. Enfin, nous étudierons l'effet de l'ajout des NTCMPs sur la performance de nos dispositifs PVs. Une partie des résultats de ces travaux a été publiée dans l'article D.

Finalement, dans le sixième chapitre, nous concluons cette thèse en montrant l'apport de notre travail dans l'élaboration de nouveaux nanomatériaux et leur intégration dans les dispositifs photoactifs. Nous dégagerons les perspectives et les pistes d'étude qui découlent de ce travail, en l'occurrence pour le développement de photodétecteurs avec des temps de réponse très rapides et des cellules PVs à haut rendement quantique.

#### Deuxième partie

La deuxième partie est constituée des quatre articles publiés au cours de cette thèse. L'article B a eu trois distinctions honorifiques : (1) choisi comme *page frontispiece* pour la revue *Advanced Materials* de décembre 2012, (2) lauréat en mai 2013 étudiant-chercheur étoile fonds *Nature et Technologies* et enfin (3) illustration dans le cadre des dix découvertes de l'année 2013 publiées par le magasine *Québec Science*. L'article D a fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique *Advanced Functional Materials* où il a été choisi comme article de couverture de la revue de juillet 2014 (*inside*)

*front cover*). L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail de thèse ont aussi fait l'objet de plusieurs présentations et affiches à des conférences nationales et internationales.

Liste des articles publiés au cours de cette thèse :

Article A: **I. Ka**, D. Ma, M. A. El Khakani, "Tailoring the photoluminescence of PbS-nanoparticles layers deposited by means of the pulsed laser ablation technique", *J Nanopart Res*, vol. 13, p. 2269, 2011.

Article B: **I. Ka**, V. Le Borgne, D. Ma, M. A. El Khakani, "pulsed Laser Ablation based Direct Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotube/PbS Quantum Dot Nanohybrids Exhibiting Strong, Spectrally Wide and Fast Photoresponse", *Adv. Mater*, vol. 24, p. 6289, 2012.

Article C: I. Ka, V. Le Borgne, K. Fujisawa, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, D. Ma, M. A. El Khakani, "Multiple Exciton Generation Induced Enhancement of UV-visible Photoconductive Response From pulsed Laser Deposition Synthesized Single-Wall Carbon Nanotube/PbS Quantum Dots Nanohybrids", <u>UNDER REVIEW SCIENTIFIC REPORTS JOURNAL</u>

Article D: **I. Ka**, B. A. Gonfa, V. Le Borgne, D. Ma, M. A. El Khakani, "pulsed Laser Ablation Based Synthesis of PbS-QDs Decorated One-Dimensional Nanostructures and Their Direct Integration into Highly Efficient Nanohybrid Heterojunctions Based Solar Cells", *Adv. Func. Mater*, vol. 24, p. 4018, 2014.

# CHAPITRE 2. ÉTAT DE L'ART SUR LES NANOPARTICULES SEMICONDUCTRICES ET NANOHYBRIDES POUR LES APPLICATIONS OPTOÉLECTRONIQUES

# 2.1 Introduction

Dans ce chapitre de la thèse nous présentons, en premier lieu, quelques notions théoriques sur les différentes méthodes de synthèse des NPs semiconductrices (particulièrement, des NPs de PbS) ainsi que sur leurs propriétés d'intérêt. Nous présentons ensuite les approches rapportées dans la littérature pour associer les NPs aux NTCMPs. Par la même occasion, les limitations de ces approches sont discutées. Finalement, après une brève description des techniques d'analyse utilisées pour caractériser nos NPs et nos NHs, nous examinons le potentiel des NPs de PbS et des NHs pour les deux applications optoélectroniques visées dans le cadre de ce travail de thèse, notamment la photodétection et la production d'énergie PV.

# 2.2 Propriétés des matériaux semiconducteurs

Constitués généralement d'alliage d'éléments II-VI, III-V ou IV-VI du tableau périodique, les semiconducteurs sont caractérisés à l'état massif par une bande interdite fixe. La valeur de cette dernière, définie comme étant la différence d'énergie entre le minimum de sa bande de conduction et le maximum de sa bande de valence sur la courbe de dispersion (E(k)), dépend des natures atomiques et cristallines du matériau. Tel que représenté dans la figure 2.1, il existe deux types de semiconducteurs : les semiconducteurs à transition directe et les semiconducteurs à transition indirecte. Pour un semiconducteur à transition directe, l'absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite se traduit par une génération d'une paire électrontrou appelée exciton. En revanche, dans le cas du semiconducteur à transition indirecte, l'intervention d'un phonon au cours de l'absorption et de l'émission d'un photon est nécessaire, ce qui rend la recombinaison moins probable dans un semiconducteur à transition indirecte tels que le le silicium, le germanium, etc. Cette propriété privilégie l'utilisation des semiconducteurs à transition indirecte se pour des applications microélectroniques. D'ailleurs, les matériaux semiconducteurs à

transition indirecte sont dominants dans les dispositifs micro et optoélectroniques tels que les diodes, les transistors, circuits intégrés, les photodétecteurs, etc.



**Figure 2.1** Structure de bande schématique d'un semiconducteur (a) à transition directe et (b) à transition indirecte.

#### 2.2.1 Propriétés du PbS à l'état massif

Le PbS fait partie des chalcogénures de plomb PbX (X = S, Te, Se). Ceux-ci sont des semiconducteurs qui ont une bande interdite faible : à température ambiante, elle est égale à 0.278 eV, 0.311 eV et 0.42 eV respectivement pour le PbSe, le PbTe et le PbS [29]. Pour le PbS qui nous intéresse dans le cadre de ce travail, sa structure cristalline schématisée dans la figure 2.2a est cubique face centrée (cfc). Elle est représentée par des liaisons successives entre des ions Pb<sup>2+</sup>et des ions S<sup>2-</sup> positionnés alternativement aux sites de la maille dont le paramètre est égal à 5.936 Å. La figure 2.2b représente la première zone de Brillouin de la maille cfc montrant les points de haute symétrie. La structure de bandes, représentant les énergies que peuvent prendre les électrons dans un semiconducteur est similaire pour tous les chalcogénures de plomb, elle est représentée dans la figure 2.2c.

Tel que montré dans la figure 2.2c, la position du minimum de la bande de conduction et celle du maximum de la bande de valence se trouvent au point L de l'espace réciproque, faisant du PbS un semiconducteur à transition directe. Pour les semiconducteurs de chalcogénure de plomb la valeur de la bande interdite dépend de la température. Par exemple, pour le PbS à 4.2 K, cette valeur diminue à 0.28 eV. Les masses de l'électron et du trou au voisinage du minimum de la bande de

conduction et du maximum de la bande de valence sont très faibles et sont égales respectivement à 0.080m<sub>e</sub> et 0.075m<sub>e</sub>, avec m<sub>e</sub> la masse de l'électron dans le vide.



**Figure 2.2** (a) Maille élémentaire d'un réseau cfc représentant la structure cristalline du PbS (boules jaunes S<sup>2-</sup> et boules grises Pb<sup>2+</sup>), (b) première zone de Brillouin d'un réseau cfc, (c) structure de bandes du PbS [29].

# 2.2.2 Excitons dans les semiconducteurs

Tel que mentionné dans la section 2.1, l'excitation d'un semiconducteur par un photon d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite entraine la création d'une paire électron-trou. Après l'excitation, l'électron chargé négativement, qui était à l'origine dans la bande de valence migre vers la bande de conduction en laissant derrière un trou chargé positivement qui reste dans la bande de valence. Une liaison de nature électrostatique s'établit entre l'électron et le trou, créant ce qui est appelé «exciton». L'exciton (i.e., la paire électron-trou) peut être traité comme étant une particule avec ses propres propriétés. L'analogie avec l'atome d'hydrogène possédant un électron dans sa seule couche et un proton dans le noyau permet d'écrire l'énergie de liaison de l'exciton  $E_{ex}$  sous la forme suivante :

Eq 2-1 
$$E_{ex} = -\frac{\mu e^4}{8(\varepsilon_0 \varepsilon_r)^2 h^2}$$
 [30]

où *h* est la constante de Planck, *e* est la charge de l'électron,  $\varepsilon_r$  et  $\varepsilon_0$  sont respectivement la constante diélectrique relative et du vide et  $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$  est la masse réduite de l'exciton,  $m_e^*$  *et*  $m_h^*$  représentant les masses effectives respectives de l'électron et du trou. De la même manière que pour l'énergie de liaison, l'analogie avec le modèle de l'atome d'hydrogène permet de définir un rayon appelé rayon de Bohr de l'exciton  $R_{ex}$  qui correspond à la distance entre l'électron et le trou. Ce rayon s'écrit :

Eq 2-2 
$$R_{ex} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r h^2}{4\pi^2 \mu e^2}$$
[30]

Selon l'intensité de la liaison entre les deux porteurs (l'électron et le trou), on distingue deux sortes d'excitons qui sont nommées l'exciton de Wannier-Mott et l'exciton de Frenkel (voir Figure 2.3) [30].



Figure 2.3 Les deux types d'excitons, (a) : Exciton de Wannier-Mott, (b) : Exciton de Frenkel.

Dans le cas de l'exciton de Wannier-Mott, les porteurs sont faiblement liés. Le rayon de Bohr est nettement plus grand que le paramètre de maille du réseau cristallin. Par contre, pour l'exciton de Frenkel le rayon de Bohr est très faible, par conséquent les porteurs deviennent fortement liés. Cet exciton est capable de se propager librement d'atome en atome dans tout le cristal.

# 2.2.3 Propriétés des NPs semiconductrices

Les NPs semiconductrices sont des cristaux de quelques nanomètres ayant des propriétés physiques qui dépendent de leur taille et de leur composition. Quand leur taille atteint un rayon inferieur au rayon de Bohr - propre à chaque matériau semiconducteur -, il apparait des effets de confinement quantique qui se traduisent par une discrétisation des niveaux d'énergie au sein des bandes de valence et de conduction (voir figure 2.4).



Figure 2.4 Schéma de discrétisation du continuum d'énergie due au confinement quantique.

Une des manifestations de l'effet de confinement quantique est le changement de couleur produit par l'émission radiative des NPs de tailles différentes. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Ekimov et Éfros [31, 32] sur des NPs intégrées dans une matrice de verre. La figure 2.5 montre les couleurs d'émission des NPs de CdSe en suspension dont les tailles augmentent de la gauche vers la droite, suite à leur excitation avec une longueur d'onde de 365 nm [33].



Figure 2.5 Couleurs d'émission des NPs de CdSe excitées avec  $\lambda$  = 365 nm [33].

# 2.2.4 Confinement quantique

Une diminution de la taille des particules dans les matériaux semiconducteurs entraîne une limitation du déplacement des excitons. En d'autres termes, l'exciton est confiné dans le volume de la particule. On parle ainsi de confinement quantique de l'exciton quand ce dernier se trouve confiné dans une ou plusieurs dimensions de l'espace dans un rayon inferieur au rayon de l'exciton de Bohr. Ce confinement quantique a pour conséquence de modifier la densité des états d'énergie disponibles par unité d'énergie, N(E), comparativement au cas où l'exciton est libre de se déplacer dans les 3 dimensions (3D) de l'espace [30]. Si le confinement s'opère selon une dimension de l'espace, l'électron est libre de se déplacer dans les 2 dimensions (2D), on parle de puits quantique (« *quantum well* »). Dans le cas d'un confinement dans les deux dimensions, l'électron ne peut se déplacer que dans une direction (1D), on parle ainsi de fil quantique (« *quantum wire* »). Les NPs semiconductrices font partie du dernier type de confinement où l'électron est confiné dans les 3 dimensions, l'électron n'est libre de se déplacer dans aucune des dimensions (0D) et la fonction N(E) est représentée par des fonctions de Dirac [30, 34]. L'expression de la densité d'états dans chacun des cas de confinement présentés ci-haut est mise dans le tableau 2.1. La figure 2.6 montre une représentation schématique des densités d'états ainsi que le schéma des différents types de confinement.

Confinement	3D	2D	1D	0D
N(E)	$\frac{1}{2\pi^2} (\frac{2m^*}{h/2\pi})^{3/2} \sqrt{E}$	$\frac{\pi m^*}{4\mathrm{h}^2}$	$\frac{2}{\mathrm{h}}\sqrt{\frac{m^*}{2E}}$	δ

Tableau 2-1 Expressions des densités d'états dans les différents types de confinement [30, 34].

Les NPs de PbS qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse sont dans la configuration de confinement dans les 3 dimensions de l'espace, pour cette raison nous nous limiterons à l'étude du type confinement OD.



**Figure 2.6** Représentation schématique des Fonctions de densité d'états dans les configurations de confinement 3D, 2D, 1D et 0D [35].

Dans le calcul de l'énergie correspondante aux transitions optiques dans les NPs semiconductrices, il faut prendre en considération deux énergies : la contribution de l'énergie du confinement quantique de l'exciton (en  $1/r^2$ ) et celle de l'énergie coulombienne (en 1/r) qui est responsable de la liaison entre l'électron et le trou. La valeur du rapport ( $r/R_{ex}$ ) du rayon r de la NP sur le rayon de Bohr  $R_{ex}$  definie l'intensité du régime de confinement. Le régime de confinement est fort et devient prépondérant sur la force coulombienne seulement lorsque  $r/R_{ex} \leq 1$ .

Le confinement quantique se manifestera plus facilement dans les matériaux qui possèdent un grand rayon de Bohr. D'ailleurs, c'est le cas des NPs de chalcogénures de plomb PbS, PbSe et PbTe qui ont des rayons de Bohr respectifs de 18, 47 et 150 nm [36], permettant d'atteindre plus facilement un fort régime de confinement quantique. Ceci les rend intéressant pour les études sur le confinement quantique contrairement au NPs de CuCl et de ZnO qui ont un rayon de Bohr inférieur à 3 nm (voir tableau 2.2) [37].

Matériau	CuCl	ZnO	ZnS	Si	CdSe	CdS	CdTe	PbS	PbSe	PbTe
Rayon de Bohr (nm)	0.7	2.3	2.5	4.9	5.3	5.8	7.3	18	47	150

Tableau 2-2 Rayon de Bohr de quelques matériaux semiconducteurs [38-43].

Suite aux premières observations expérimentales de l'effet de confinement dû à la diminution de taille des particules, plusieurs modèles théoriques ont été développés afin de corréler la valeur de la bande interdite des NPs semiconductrices et leur diamètre.

#### 2.2.5 Prédiction de la bande interdite de NPs semiconductrices

Les modèles les plus connus élaborés pour prédire la variation de la bande interdite en fonction de la taille des NPs sont : le modèle de l'approximation de masse effective (MAME) et le modèle hyperbolique (MH).

#### 2.2.5.1 Modèle de la masse effective

Le MAME a été pour la première fois proposé par Efros [32] et plus tard amélioré par Brus *et al.* en 1984 [2]. Ce fut également la première tentative pour établir une relation entre la bande interdite des NPs semiconductrices avec leur taille. Le modèle MAME fait référence à la masse effective parce qu'il consiste à déterminer la masse effective m\* des porteurs à partir de la courbure au voisinage des extremums (dans la structure de bandes du semiconducteur), considérée comme parabolique et isotrope. La masse effective des porteurs est déduite de la relation :

Eq 2-3 
$$m^* = \frac{1}{\frac{1}{\hbar^2 \partial k^2}} \qquad [2]$$

où  $\hbar = h/2\pi$  est la constante réduite de Planck

Le MAME appliqué à l'exciton dans une boite quantique considérée comme sphérique de rayon r, est basé sur une simple analogie qui consiste à remplacer l'électron par l'exciton. Dans ce modèle l'hamiltonien (H), qui est la fonction enveloppe des électrons et des trous, est simplifié comme suit :

Eq 2-4 
$$H = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla^2 \right] - \left[ \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|} \right] + \left[ V(r_e) + V(r_h) \right]$$
[44]

où  $r_e$  et  $r_h$  représentent les vecteurs position respectifs de l'électron et trou, V( $r_e$ ) et V( $r_h$ ) sont les potentiels auxquels sont soumis respectivement l'électron et le trou avec V( $r_i$ ) = 0 pour  $r_i$  < r et V( $r_i$ ) =  $\infty$  pour ( $r_i$ ) > r, i = (e, h) et r étant le rayon de la NP.

Dans l'équation 2.4, seuls sont pris en considération l'énergie de confinement, l'énergie de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou et les potentiels, d'où l'expression suivante de l'énergie E(r) :

Eq 2-5 
$$E(r) \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.8 e^2}{\epsilon r}$$

Par ailleurs, en tenant en compte la bande interdite à l'état massif  $E_{gmassif}$ , le MAME a permis d'obtenir une approximation de l'énergie de la première transition des NPs semiconductrices en fonction de leur rayon r qui s'écrit finalement comme suit :

Eq 2-6 
$$E(r) \approx E_{gmassif} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu r^2} - \frac{1.8 e^2}{\epsilon r}$$

Dans cette expression, le premier terme  $E_{gmassif}$  représente la valeur de la bande interdite à l'état massif, le deuxième terme est le terme de confinement quantique et le troisième terme vient de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

Le MAME a permis de démontrer que le décalage de la bande interdite des NPs semicondutrices vers le bleu est lié à la diminution de leur taille. Cependant, elle n'a pas suffi pour trouver un accord entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique du modèle. Comme on peut le voir sur la figure 2.7, ce modèle surestime la valeur de la bande interdite pour les NPs de très petite taille. L'invalidité de l'approximation parabolique des bandes aux voisinages des extrema et l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou dans le régime de confinement fort qui pourrait avoir une influence sur le potentiel, sont les principales raisons énoncées pour expliquer le désaccord [2, 44].

#### 2.2.5.2 Modèle hyperbolique

Considérant que les fonctions ne sont pas paraboliques au voisinage des extrema mais hyperboliques, Wang et al [46] ont développé le modèle hyperbolique qui fut capable de surmonter les limites du modèle de la masse effective. Comme le montre la figure 2.7, pour les NPs de PbS, ce modèle est en accord avec les valeurs expérimentales jusqu'aux NPs de diamètre 2.5 nm et la relation entre la bande interdite  $E_g$  et le rayon r de la NP s'écrit comme suit :

Eq 2-7 
$$E(r) = \sqrt{(E_g)^2 + \frac{2\hbar^2 \pi^2 E_g^2}{\mu r^2}}$$
 [45]

Dans le cadre de cette thèse, vu que les NPs qu'on a synthétisées ont une taille supérieure à 2.5 nm, le modèle hyperbolique pourra parfaitement prédire la valeur de la bande interdite de nos NPs de PbS.



**Figure 2.7** Variation de la bande interdite des NPs de PbS en fonction de leur diamètre et comparaison entre valeurs expérimentales et modèles théoriques [45].

### 2.3 <u>Méthodes de synthèse des NPs semiconductrices, des NTCMPs et des NHs</u>

Les NPs semiconductrices et les NTCMPs peuvent être produits en solution par des méthodes chimiques ou physiques. Nous allons, dans cette section, introduire et décrire ces différentes méthodes de synthèse.

#### 2.3.1 Méthodes de synthèse des NPs semiconductrices

#### 2.3.1.1 Méthodes chimiques de synthèse des NPs semiconductrices

La synthèse chimique des NPs semiconductrices se fait à l'aide d'une solution constituée de solvants et de solutés qui contiennent les éléments constitutifs de la NP. Après interaction entre ces derniers dans des conditions expérimentales particulières, il y a une formation de sites de nucléation ou des monomères qui par la suite coalescent pour former les NPs. Un contrôle de la concentration, de la température de synthèse, de la durée des réactions etc. permet de contrôler la taille, la distribution de tailles et la forme des NPs [46-49]. Parmi les méthodes chimiques de synthèse, on peut citer l'injection rapide à haute température de précurseurs organométalliques (voir figure 2.8) (le plus souvent utilisé pour la synthèse des NPs de chalcogénure de plomb) [50, 12], la méthode hydrothermale [51-53], la synthèse par bain chimique [54, 55], etc. Ces méthodes sont intéressantes pour une production à grand volume à des coûts relativement bas. En effet, elles permettent généralement de synthétiser des NPs avec une bonne reproductibilité [56].Toutefois, elles nécessitent de hautes températures de synthèse, souvent l'utilisation de produits toxiques et plusieurs étapes de purification complexes afin d'éliminer les contaminants provenant des précurseurs [50, 57, 52].

Il faut noter aussi qu'au cours de la synthèse les NPs thermodynamiquement instables vont évoluer vers leur état massif en s'agglomérant. Pour cette raison, l'utilisation de ligands ou de molécules protectrices de la surface est indispensable afin d'arrêter la croissance des NPs et ainsi contrôler leur taille. Il est important également de noter que dans certains cas, en plus du rôle de stabilisateur des NPs en solution, la présence des ligands permet de passiver la surface des NPs qui contient inévitablement des liaisons pendantes très réactives [58]. Selon l'application visée pour les NPs, ces ligands doivent être soit remplacés par d'autres ligands plus courts ou complètement éliminés [27, 59-60]. Toutefois, les stratégies développées pour remplacer ces ligands sont jusqu'à date, très complexes et ont besoin d'être améliorées.



**Figure 2.8** Représentation schématique de la synthèse par injection rapide à haute température de précurseurs [56].

Bien que les approches chimiques permettent de synthétiser des NPs semiconductrices tout en étant en mesure de contrôler leur taille, l'instabilité des NPs en solution et sous forme de films (pour des applications optoélectroniques) reste encore un défi à relever. Cette instabilité est due à la sensibilité très forte des NPs à leur environnement même enveloppées par des ligands organiques. Ceci résulte du rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atomes du volume qui augmente à mesure que la taille des particules diminue, tel que montré sur la figure 2.9. Ce rapport évolue de la même manière pour presque tous les types de NPs.

Par ailleurs, une des stratégies développées pour surmonter le problème de la stabilité des NPs synthétisées chimiquement, c'est la croissance d'une coquille mince (épaisseur < 2 nm) protectrice de la surface de la NP. Ces structures, dont la représentation schématique est présentée sur la figure 2.10a, sont appelées des structures cœur/coquille (en anglais : *core/shell*). Des études récentes sur des structures de PbS/CdS [61] (avec une épaisseur de coquille égale à 1.1 nm) ont montré que la photoluminescence des NPs semiconductrices peut être maintenue grâce à la présence de la coquille [62] (voir figures 2.10b et c). Cependant, pour les applications optoélectroniques, le problème reste entier, car les NPs sont toujours entourées par des ligands. De plus, la présence de la coquille a une influence directe sur le transfert de charges lorsque les NPs sont associées avec d'autres nanomatériaux pour former des NHs.



Figure 2.9 Évolution du rapport nombre d'atomes en surface sur nombre d'atomes en volume.


**Figure 2.10** (a) schéma de représentation d'une NP de structure cœur/coquille ; (b) image MET des structures cœur/coquille de PbS/CdS; (c) PL des NPs de PbS et des NPs de PbSe/Cdse à différents âges.

## 2.3.1.2 Méthodes physiques de synthèse des NPs semiconductrices

Des méthodes physiques sont aussi utilisées pour fabriquer des NPs semiconductrices. Parmi cellesci, on peut citer le dépôt par ablation laser [63-66], par épitaxie par jet moléculaire [67, 68], par pulvérisation cathodique [69], par déposition atomique (ALD) [70] et par implantation ionique [71, 72]. Ces méthodes de synthèse ont l'avantage d'être directes (en une seule étape) beaucoup moins longues et moins compliquées à mettre en œuvre que les méthodes chimiques. Cependant, ces méthodes physiques nécessitent un appareillage sophistiqué et souvent couteux. L'élaboration des NPs par certaines méthodes physiques, à température ambiante, offre l'avantage de permettre la déposition des NPs sur une grande variété de substrats, incluant les substrats flexibles. De plus, la déposition facilite l'intégration des NPs en dispositifs et leur combinaison avec d'autres nanomatériaux. Les NPs synthétisées à température ambiante par des méthodes physiques ont généralement une très bonne qualité cristalline et sont exemptes d'impuretés comparativement à celles produites par synthèse chimique, où plusieurs étapes de purification sont souvent nécessaires.

L'intégration des NPs semiconductrices dans des composants optoélectroniques nécessite l'utilisation d'un matériau capable de transporter efficacement les charges qui vont être générées. Pour cette raison, dans le cadre de cette thèse, pour les applications de photodétection et photovoltaïques visées, nous avons choisi de combiner les NPs avec des nanotubes de carbone monoparois (NTCMPs) dont les méthodes de synthèse sont présentées dans la section suivante.

# 2.3.2 Méthodes de synthèse des NTCMPs

Identifiés par Radushkevish et Lukyanovich depuis les années cinquante, les NTCs ont finalement été clairement visualisés qu'après l'invention de la microscopie électronique à transmission (MET). Ils constituent l'une des formes allotropiques du carbone, appartenant ainsi à la famille des fullerènes et ayant une structure unidimensionnelle (1D). Conceptuellement, un NTC est une feuille de graphène enroulée sur elle-même formant ainsi une structure cylindrique. Les NTCs existent sous deux formes : les nanotubes de carbone monoparois (NTCMPs) et les nanotubes de carbone multiparois. Les deux formes sont respectivement représentées schématiquement dans les figures 2.11a et b.

Une bonne partie de cette thèse porte sur les NTCMPs et leur association avec les NPs de PbS. Les nanotubes de carbone multiparois, étant métalliques, sont moins intéressants pour les applications prévues dans le cadre de ce travail. Nous allons nous contenter d'introduire quelques notions sur les méthodes de synthèse des NTCMPs et leurs différentes propriétés.

On distingue trois principales techniques utilisées pour produire les NTCs :

- Technique de l'arc électrique

C'est la technique la plus ancienne, par laquelle les NTCMPs ont été découverts [73]. Elle consiste à produire dans une enceinte un arc électrique entre deux électrodes de graphite sous atmosphère inerte (He, Ar), à une pression de ~500 Torr et à très haute température. Les électrodes polarisées, étant loin l'une de l'autre sont rapprochées à une distance de ~1 mm afin de produire l'arc électrique. Suite à la formation de ce dernier, il y a apparition d'un plasma qui peut atteindre une température supérieure à 5000 °C. Le graphite, dans ces conditions particulières, subit une sublimation et avec la présence des métaux de transition, les NTCs mono et multiparois sont produits généralement avec beaucoup de défauts structuraux. Néanmoins, plusieurs étapes de purification sont nécessaires pour séparer les NTCs des autres résidus de la réaction. Avec cette technique, il est possible de produire l'une ou l'autre des formes de NTCs en sélectionnant la nature du catalyseur [74-76].



Figure 2.11 Représentation schématique des NTCs (a) monoparois et (b) multiparois.

## - Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur est la technique la plus utilisée pour produire les NTCs à grande échelle. L'avantage principal de cette technique réside dans l'utilisation de température relativement faible (700 - 1200 °C) pour synthétiser les NTCs [77, 78]. Le mécanisme de croissance peut être résumé en 4 étapes : (1) décomposition d'un ou de plusieurs précurseurs de carbone en phase gazeuse (par exemple : monoxyde de carbone, méthane, acétylène) et (2) libération de carbone dans la phase vapeur (3) précipitation du carbone sur la surface des NPs métalliques catalyseurs (Ni, Co, Fe) préalablement déposées sur un substrat et (4) croissance du carbone en forme tubulaire. La température du four, la nature et le débit des gaz, la nature du métal sont les paramètres à étudier pour optimiser le dépôt. Dans des conditions de dépôt optimisées, le dépôt chimique en phase vapeur peut permettre de produire une seule forme de NTCs avec une très grande pureté [77, 78]. Par exemple le procédé HiPCO basé sur cette technique de dépôt permet de produire des NTCMPs de très haute qualité [79].

## Dépôt par ablation laser

Le dépôt par ablation laser a été pour la première fois utilisé par le groupe R. E. Smalley pour synthétiser des NTCs monoparois [80]. Il est basé sur la vaporisation par un laser d'une cible de graphite remplie de NPs métalliques catalyseurs, sous atmosphère inerte. Le procédé d'ablation s'effectue dans un four dont la température est entre 1000 et 2000 °C. Grâce à la présence des NPs métalliques et à la haute température atteinte, une grande partie du carbone décomposée en phase vapeur se réorganise en forme tubulaire sur les NPs métalliques pour créer les NTCs. Ces derniers sont récupérés à l'aide d'un flux de gaz qui les emmène dans une zone froide.

Les NTCs monoparois utilisés dans le cadre de ce travail ont été synthétisés par ablation laser. Le faisceau laser utilisé est un laser KrF (248 nm, 20 ns, 250 mJ/impulsion, 40 Hz). D'ailleurs, ce laser a été employé, en premier par notre groupe en 2002 pour la synthèse de NTCs monoparois [81]. La cible de graphite a été préparée pour contenir une quantité de catalyseurs CoNi de 1.2 %. La température du four a été fixée à 1150 °C. La pression et le débit du gaz d'argon utilisés ont été respectivement 500 mTorr et 400 sccm. Ensuite, les NTCs monoparois ont été purifiés en faisant un recuit sous air à 550 °C. Ces conditions optimales de synthèse ont été obtenues préalablement en faisant des études systématiques en fonction des paramètres du système de dépôt par ablation laser.

# 2.3.3 Méthodes existantes d'association des NTCs avec les NPs semiconductrices

L'intérêt grandissant qu'engendrent les NPs semiconductrices pour les applications optoélectroniques pousse les chercheurs à les combiner avec d'autres matériaux afin de découvrir de nouvelles propriétés. Des travaux récents de plusieurs groupes à travers le monde ont montré que l'attachement des NPs semiconductrices sur d'autres surfaces de nanomatériaux permet d'élaborer une nouvelle classe de matériaux ayant des propriétés optoélectroniques qui n'existe guère dans aucun des composants individuels [82-84].

Dans le cadre de cette thèse, les NPs de PbS sont associées avec les NTCMPs pour former des NHs. Dans cette section, nous allons discuter des méthodes existantes d'association des NTCs avec les NPs semiconductrices.

L'élaboration des NHs à base de NPs et de NTCs peut se faire de manière in-situ (croissance directe des NPs sur les NTCs) ou ex-situ (croissance séparée des NPs et puis association avec les CNTs) par des méthodes chimiques ou physiques.

## 2.3.3.1 Méthodes chimiques de synthèse des NHs

Dans le cas de l'hybridation par méthode chimique, la surface des NTCs doit contenir au préalable des molécules capables d'accueillir les NPs. Pour ce faire, la surface des NTCs doit être fonctionnalisée ; il existe différentes manières de fonctionnaliser les NTCs dont la plus commune est

leur traitement à hautes températures avec des agents oxydants tels que le HNO<sub>3</sub>, le HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc. Lors de la synthèse *in-situ* des NPs, les molécules contenant les ions métalliques précurseurs de NPs réagissent avec les parties fonctionnalisées de la surface des NTCs afin de former des sites de nucléation pour la croissance des NPs. Par la suite, l'ajout d'une autre solution contenant l'autre précurseur permet de former les NPs sur les NTCs. Le schéma d'illustration de l'approche utilisée par Yu et al [85] pour fixer les NPs de PbS sur les NTCs multiparois est présenté sur la figure 2.12a. Une image MET du NH formé est aussi présentée dans la figure 2.12b. Cette approche de synthèse des NHs a été aussi utilisée par différents groupes pour fixer des NPs de CdS [86], de CdSe [87], de PbS [85] sur les NTCs mono et multiparois. Cependant, à cause de la liaison covalente, indispensable lors de la fonctionnalisation des NTCs, une grande partie des liaisons sp<sup>2</sup> (C=C) de la structure des NTCs se transforme en liaison sp<sup>3</sup>, affectant ainsi les propriétés électroniques des NTCs. Ceci peut être évité en fonctionnalisant les NTCs via des liaisons non covalentes (interactions  $\pi$ - $\pi$ ) entre les liaisons  $\pi$  des NTCs et les liaisons  $\pi$  des ligands, sites de nucléation des NPs. Cette approche a été utilisée par Wu at al [88] pour synthétiser des NPs de ZnS sur des CNTs multiparois. Des NHs à base de NTCs et de NPs de CdS, nanofiles de SnO<sub>2</sub>, nanofiles de TiO<sub>2</sub> ont aussi été réalisés par des méthodes similaires [89-91].

Plusieurs autres approches de synthèse *ex-situ* en solution, nécessitant l'utilisation de ligands et basées sur des liaisons covalentes, non covalentes, électrostatiques, Van der Walls, etc. entre NTCs et NPs, ont été développées pour élaborer une grande variété de NHs [92].



**Figure 2.12** (a) Illustration schématique de l'approche utilisée par Yu et al [85] pour croître in situ des NPs de PbS sur des NTCs multiparois, (b) image TEM du NH formé.

#### 2.3.3.2 Méthodes physiques de synthèse des NHs

La synthèse physique des NHs se fait particulièrement par des méthodes *in-situ*, car les NPs sont directement formées sur les NTCs sans l'utilisation de ligands, offrant ainsi la possibilité d'avoir un contact direct entre les NPs et les NTCs. Cette caractéristique rend ces méthodes très prometteuses pour les applications optoélectroniques. En effet, la synthèse physique des NHs contrairement aux méthodes chimiques, permet un transfert de charges plus facile et plus rapide entre les NPs et les NTCs tout en s'affranchissant des ligands qui sont généralement de mauvais conducteur. D'ailleurs, Si et al [93] qui ont élaboré des NHs en associant des NPs de CdSe avec des CNTs multiparois en utilisant 3 types de ligands de différentes longueurs (5.2, 10.6, 15.2 Å). Ils ont ainsi montré que plus les ligands sont longs moins le transfert de charge de la NP vers les CNTs est efficace [93].

Malgré le fort potentiel des méthodes physiques pour la synthèse des NHs pour des applications optoélectroniques, jusque-là, il n'y a que quelques travaux qui leur ont été consacrés. La déposition de couches atomiques ou ALD (en anglais : *atomic layer déposition*) a été utilisée par Dasgupta et al [70] non pas pour déposer des NPs de PbS sur les NTCs mais sur des NFs de silicium. Leur étude a révélé que la taille ainsi que la densité des NPs de Pbs sur les NFs de Si peuvent être contrôlées avec le nombre de cycles ALD. Sur la figure 2.13 sont représentées les images MET des NHs synthétisés par ALD. La déposition par laser pulsé ou PLD (en anglais : *pulsed laser déposition*) de NPs de CdSe sur des NFs de Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> pour des applications PV a aussi été rapportée tout récemment [66]. Les auteurs ont montré que la variation de la taille des NPs a un impact direct sur les mesures d'efficacité quantique externe.



**Figure 2.13** Image MET de NHs (NPs de PbS sur les NFs de SiO<sub>2</sub>) synthétisés par ALD à différents cycles : (a) 20 cycles et (b) 40 cycles [70].

# 2.4 Applications optoélectroniques des NPs et des NHs

L'objectif ultime de cette thèse étant de développer des dispositifs optoélectroniques à base de NPs de PbS et de NHs, nous allons donc dans cette section discuter des principes de base de fonctionnement de ces dispositifs et des avancements constatés dans la recherche durant la dernière décennie.

Principalement, on distingue deux catégories de dispositifs optoélectroniques en fonction du fait que les photons soient émis ou absorbés par le dispositif :

## (i) Diodes émettrices de lumière (DEL) ou light emitting diodes

Les DELs sont des dispositifs qui, lorsque traversés par un courant électrique, émettent de la lumière. Les matériaux utilisés dans les DELs sont des matériaux dits électroluminescents. Le principe de fonctionnement des DELs peut être brièvement décrit par 4 processus (voir figure 2.14) : (1) injection du trou à l'anode, (2) injection d'un électron à la cathode, (3) recombinaison de l'électron et du trou et (4) émission de lumière.



Figure 2.14 Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'un DEL.

L'optimisation d'une DEL passe par l'insertion de plusieurs autres couches, de part et d'autre du matériau électroluminescent, qui favorisent dans certains cas le transport des charges et dans d'autres cas leur blocage. Le rendement quantique (rapport du nombre de photons émis sur le nombre d'électrons injectés) est le paramètre le plus important pour évaluer l'efficacité d'une DEL. Dans le cadre de cette thèse, seuls des photodétecteurs et des cellules PVs, appartenant à la

deuxième catégorie de dispositif optoélectronique ont été réalisés. Par conséquent, nous nous limiterons à ces quelques détails sur les DELs.

# (ii) Dispositifs PVs et photodétecteurs

Les dispositifs PVs et les photodétecteurs sont des dispositifs qui absorbent la lumière (photons) et génèrent du photocourant. Lorsqu'ils sont constitués de jonctions p-n (termes définis dans la section 2.3.1.1) entre deux semiconducteurs ou de jonctions entre un semi-conducteur et un métal (diode Schottky), ils sont appelés photodiodes. Une photodiode qui fonctionne en mode photodétecteur est une génératrice de photocourant alors que celle qui fonctionne en mode PV est une génératrice d'énergie électrique.

Par ailleurs, il existe un autre type de photodétecteur composé d'un seul matériau semiconducteur aussi connu sous le nom de dispositif photoconducteur. Dans le cadre de cette thèse, l'application optoélectronique des NPs de PbS et des NHs est orientée essentiellement à la réalisation des dispositifs PVs et photoconducteurs. Leurs principes de fonctionnement sont rappelés respectivement dans les sections 2.4.1 et 2.4.2.

# 2.4.1 Dispositifs photovoltaïques

Actuellement, les sources d'énergie non renouvelables fournissent plus de 80 % de la demande mondiale en énergie. Par énergie non renouvelable on entend une source d'énergie qui ne se renouvelle pas et qui finit par s'épuiser à un moment donné, en voici quelques exemples : les combustibles fossiles (charbon, le gaz naturel et le pétrole) et l'énergie nucléaire. Au rythme actuel de la consommation mondiale, particulièrement pour les combustibles fossiles, les réserves seront épuisées dans une centaine d'année [94]. De plus, le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, principal gaz à effet de serre, émis lors de l'utilisation de ces énergies non renouvelables, contribue au réchauffement climatique et peut potentiellement affecter notre écosystème de façon irréversible.

A l'opposé, les énergies renouvelables basées sur l'exploitation des sources inépuisables d'énergie telles que le soleil, le vent, l'eau constituent de plus en plus une voie très prometteuse pour faire face aux nombreux problèmes de réchauffement climatique et de pollution dus à l'émission des gaz à effet de serre. L'exploitation du soleil pour produire de l'électricité, communément appelée effet photovoltaïque (PV), a été découverte par Edmond Becquerel en 1839. Elle se produit quand un matériau semiconducteur absorbe un photon et génère une tension ou un courant électrique. Les photons composant le rayonnement solaire proviennent de la fusion des atomes d'hydrogène en atomes d'hélium. Cette réaction de fusion produit une énergie phénoménale. Sur la figure 2.15, il est représenté le spectre du rayonnement solaire correspondant au AM1.5 (AM : *air mass*) utilisé comme référence pour tester les dispositifs PVs. Par définition, AM1.5 correspond au spectre solaire après avoir traversée l'atmosphère, lorsque le soleil fait un angle de 48.19° par rapport au zénith.

Tel que montré sur la figure 2.15, le spectre solaire est constitué de photons UV, visible et infrarouge. Ces derniers constituent respectivement 9, 43, et 48 % du nombre total de photons. Les dispositifs PV au silicium, plus répandus, laissent inexploitable une grande partie du spectre solaire (photons de longueur d'onde  $\lambda > 1100$  nm) représentant la moitié des photons émis par le soleil et arrivant sur terre. En effet, l'utilisation des NPs semiconductrices de bande interdite contrôlable permet d'exploiter à tout le moins une plus large partie du spectre solaire (surtout la partie infrarouge) et constitue une manière d'augmenter la performance des dispositifs PV.



**Figure 2.15** Spectre solaire AM1.5 et représentation de la partie du spectre absorbée par un dispositif PV au silicium cristallin (la flèche indique la bande interdite du silicium).

#### 2.4.1.1 Diode p-n : base de fonctionnement d'un dispositif PV

Les dispositifs PVs fonctionnent tous de manière similaire. Pour expliquer les bases de leur fonctionnement, nous nous limiterons à la description du principe de fonctionnement des diodes pn qui sont similaires aux cellules solaires.

Une diode p-n est un matériau semiconducteur comportant deux parties : une partie dopée n où les électrons sont en excès (trous minoritaires) et une partie dopée p où les électrons sont en déficit (trous majoritaires). Les semiconducteurs n et p dans le cas du silicium sont obtenus en ajoutant respectivement des atomes de phosphore (P) et de bore (B) dans la structure du silicium par exemple. Le dopage peut être réalisé par implantation ionique ou par diffusion thermique. Par ailleurs, lors de la mise en contact des deux parties n et p, les électrons et les trous se déplacent spontanément de part et d'autre du semiconducteur pour créer à l'équilibre une zone neutre appelée zone de charge d'espace (ZCE) où règne un champ électrique E qui empêche désormais les charges de circuler (voir figure 2.16).



**Figure 2.16** Illustration schématique d'une jonction p-n avec l'aide des diagrammes de bande. BC, BV et NF représentent respectivement la bande de valence, de conduction et le niveau de fermi.

Sous obscurité, le courant généré par unité de surface (ou densité de courant, J<sub>obscurité</sub>) du dispositif soumise à une rampe de tension V peut être modélisée comme suit :

Eq 2-8 
$$J(V)_{obscurit\acute{e}} = J_0(e^{\frac{eV}{\alpha KT}} - 1)$$

Avec e la charge élémentaire de l'électron ; V la tension aux bornes de la jonction ; K la constante de Boltzmann ; T la température ;  $J_o$  le courant de saturation de la diode et  $\alpha$  le facteur d'idéalité de la diode.

Eq 2-9 
$$J_0 = \frac{eD_n N_p}{L_n}$$



**Figure 2.17** Caractéristique d'un dispositif PV sous obscurité (courbe noire) et sous illumination (courbe rouge) avec le spectre solaire AM1.5.

 $J_o$  dépend des recombinaisons (en d'autres termes, des pertes de charges). Il est relié à  $D_n$ ,  $L_n$  et  $N_p$  représentant respectivement la diffusivité des électrons, leur longueur de diffusion et leur densité dans la zone p.

Sous illumination avec le rayonnement solaire, une diode qui génère du photocourant est appelée dispositif PV ou cellule solaire. Le photocourant provient de la création de paires électron-trou (e-p) qui, sous l'effet du champ électrique se séparent spontanément. Les électrons se déplacent vers la zone n tandis que les trous se déplacent vers la zone p. Ce déplacement de charges crée un courant photogénéré (J<sub>photogénéré</sub>) qui affecte le courant total (J<sub>éclairement</sub>) qui passe à travers la diode.

Eq 2-10 
$$J_{\text{éclairement}} = J_{\text{obscurité}} - J_{\text{photogénèré}}$$

La courbe J-V de la diode (figure 2.17), sous éclairement avec le spectre AM1.5, permet de déduire les 4 principaux paramètres d'un dispositif PV :

• J<sub>sc</sub> : densité de courant maximale générée sous illumination avec le spectre solaire à tension nulle.

•  $V_{oc}$ : la tension de circuit ouvert, c'est-à-dire quand aucun courant ne circule à travers le dispositif. Elle peut aussi être théoriquement déterminée à partir de l'équation :

Eq 2-11 
$$V_{oc} = \frac{E_{fn} - E_{fp}}{c}$$

Avec  $E_{fn}$  et  $E_{fp}$  les positions respectives des niveaux de Fermi dans l'échelle des énergies des différents types de semiconducteurs n et p.

•  $\eta$ : le rendement de conversion du dispositif correspondant au rapport de la puissance électrique maximale générée ( $V_m J_m$ ) sur la puissance du spectre solaire ( $P_{AM1.5} = 100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ).

• FF : le facteur de forme qui représente le ratio entre la puissance débitée par le dispositif sur la puissance idéale, c'est-à-dire dans les conditions où les pertes provenant des résistances shunt et série sont nulles. La résistance série ( $R_s$ ) représente la résistance interne du dispositif qui dépend principalement de la résistivité des matériaux constituants celui-ci et des grilles collectrices, alors que la résistance shunt ( $R_{sh}$ ) correspond à la présence de courant de fuite. Dans le cas idéal,  $R_s$  est nulle et  $R_{sh}$  infinie. Géométriquement,  $R_s$  et  $R_{sh}$  sont respectivement l'inverse de la pente de la courbe I(V) à la tension à circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) et l'inverse de la pente de la courbe I(V) au point de court-circuit ( $I_{sc}$ ).

## 2.4.1.2 État de l'art des dispositifs PVs à base de NPs et de NHs

Les cellules solaires à base de silicium sont les plus abondamment fabriquées et commercialisées. Leur rendement de conversion maximal actuel est encore relativement modeste (13 – 24 %) malgré les nombreuses années de recherche qui leur ont été consacrées [95]. Les approches nouvelles adoptées par les chercheurs pour améliorer le rendement des dispositifs PVs reposent souvent sur l'utilisation de nouveaux matériaux ou la combinaison de différents matériaux. Dans ce contexte, de nombreux groupes à travers le monde travaillent sur l'intégration des NPs et les NHs dans les dispositifs PVs. Jusqu'à très récemment, les NPs et les NHs utilisés dans les cellules solaires étaient en majorité synthétisées en solution. Les NPs préparées en solution comportent certains avantages parmi lesquels on peut citer la compatibilité avec une très grande variété de substrats (flexibles et à faible coût) et le coût de synthèse faible comparé aux technologies du silicium. Cependant, elles souffrent de problèmes de stabilité et de conductivité électrique. Bien que le rendement de conversion des dispositifs fabriqués à base de NPs et de NHs soit encore faible, il a néanmoins connu une croissance très remarquable au cours des dernières années. Tel que montré sur la figure 2.18, le rendement de conversion est passé de 1.8 % en 2008 à 8.5 % en 2013 [96, 97]. Les causes principales de cette augmentation fulgurante du rendement de conversion sont principalement l'adoption de nouvelles architectures pour ces types de dispositifs et l'amélioration des techniques de synthèse chimique, notamment le traitement de surface des NPs et le remplacement des ligands entourant les NPs par des ligands très courts (0.7 nm par 0.1 nm) [58].



Figure 2.18 Évolution du rendement des cellules solaires à base de NPs synthétisées en solution [96, 97].



**Figure 2.19** Représentation schématique des principales architectures utilisées dans les dispositifs PVs à base de NPs semiconductrices : (a) *Schottky junction* [98], (b) *depleted heterojunction* [97], (c) *depleted bulkheterojunction* [99], (d) *bulk nanoheterojunction* [100].

Parmi tous les NPs semiconductrices, les NPs de la famille des chalcogénures de plomb telles que les NPs de PbS, sont considérées comme les meilleures NPs pour les applications PV à cause de la possibilité de contrôler leur bande interdite de l'infrarouge au visible. Les plus récentes avancées sur l'amélioration du rendement de conversion ont été obtenues avec les NPs de PbS déposées sur des semiconducteurs de large bande interdite tels que le TiO<sub>2</sub> et ZnO [97, 99]. Les différentes architectures des dispositifs PV qui sont étudiées dans la littérature et les rendements de conversion record obtenus sont représentées sur la figure 2.19 (nous avons gardé les appellations anglaises des différentes architectures).

## 2.4.2 Photodétecteurs

Il y a plusieurs sortes de photodétecteurs, parmi lesquels on peut citer les dispositifs photoconducteurs et les photodiodes. Techniquement, un dispositif photoconducteur est plus simple à fabriquer qu'une photodiode car étant juste composé d'un matériau semiconducteur placé entre 2 électrodes (voir figure 2.20).

Un dispositif photoconducteur exploite la variation de la résistance due à la création de porteurs sous éclairement. La réponse d'un dispositif photoconducteur est représentée par une courbe I(V) qui n'est rien d'autre que la variation du courant I en fonction de la tension V. La comparaison de la courbe I(V) avant et après illumination permet de caractériser le dispositif. Le photocourant généré à une tension donnée correspond à la variation  $\Delta I$  qui s'écrit comme suit :

Eq 2-12 
$$\Delta I = I_{illumination} - I_{obscurit\acute{e}}$$

 $\Delta I$  est un paramètre qui varie avec la tension.

Il existe plusieurs paramètres qui permettent de caractériser les dispositifs photoconducteurs, en voici quelques-uns qu'on a utilisés pour caractériser nos dispositifs photoconducteurs :

Eq 2-13 
$$I_{ph} = \frac{\Delta I}{I_{obscurit\acute{e}}}$$

- La responsivité R : elle s'exprime en Ampère/Watt (A/W) et représente le rapport du photocourant généré sur la puissance optique de l'illumination.

Eq 2-14 
$$R = \frac{I_{ph}}{P}$$

- L'efficacité quantique externe et interne (EQE et IQE) : EQE représente le rapport entre le nombre d'électrons générés sur le nombre de photons incidents alors qu'IQE représente le rapport entre le nombre d'électrons générés sur le nombre de photons absorbés. Elles s'expriment respectivement comme suit :

Eq 2-15 
$$EQE(\lambda) = \frac{I_{ph}hc}{eP\lambda}$$
 et  $IQE(\lambda) = \frac{EQE}{A}$ 

Avec A l'absorbance absolue en pourcentage.

- La constante de temps au : Elle est déterminée à partir de l'ajustement exponentiel de la réponse temporelle du photodétecteur :

Eq 2-6 
$$I(t) = I_o e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Elle permet d'évaluer le temps de réponse du photodétecteur.

- La détectivité D\*:

Eq 2-77 
$$D^* = R \frac{\sqrt{S\Delta f}}{I_{obscurite}}$$

Elle s'exprime en Jones (cm $\sqrt{\text{Hz}}$ /W), avec S la surface active,  $\Delta$ f la bande passante. En d'autres termes, D\* correspond au rapport signal sur bruit (RSB) produit par un photodétecteur de surface S = 1 cm<sup>2</sup> sous illumination avec une puissance optique de 1 Watt. Elle dépend de la tension appliquée, de la température, de la longueur d'onde et de la fréquence de modulation.

#### 2.4.2.1 État de l'art des dispositifs photoconducteurs à base de NPs et de NHs

L'idée d'intégrer les NPs dans les dispositifs photoconducteurs fut motivée par le besoin de contrôler, d'élargir la gamme spectrale de détection des photodétecteurs et d'améliorer leurs performances. Les premiers résultats intéressants sur ces types de dispositifs comportant des NPs ont été obtenus en 2006 par l'équipe d'E. H. Sargent de l'université de Toronto. Les dispositifs qu'elle avait fabriqués étaient faits à base de NPs de PbS synthétisées en solution. Les films de NPs entourées de ligands de 2.5 nm étaient isolants. Grâce au processus de changement de ligands et à l'oxydation des NPs par le traitement sous oxygène les films étaient devenus conducteurs (voir figure 2.20). En plus de la possibilité de contrôler la responsivité en fonction de la longueur d'onde, en mettant plusieurs couches de NPs de tailles différentes [101] (voir figure 2.21), leurs dispositifs ont produit une détectivité maximale de 10<sup>13</sup> J.



**Figure 2.20** (a) Schéma du processus de traitement des NPs de PbS avant la fabrication des dispositifs photoconducteurs, (b) Représentation schématique d'un dispositif photoconducteur fait de NPs, (c) courbe l-V sous obscurité des dispositifs faits de NPs traitées dans plusieurs conditions [102].

Bien que ces dispositifs produisent des détectivités (de l'ordre de  $10^{13}$  J) et des responsivités (de l'ordre de  $10^3$  A.W<sup>-1</sup>) qui peuvent concurrencer les dispositifs à base de matériaux semiconducteurs cristallins faits par des méthodes plus couteuses comme l'épitaxie, ils souffrent de temps de réponse trop longs (constante de temps moyenne de l'ordre > 400 ms) [101] due à la présence de ligands en surface des NPs. Les travaux de Konstantatos et al ont montré que la présence des ligands tels que le butylamine, acide formique et ethanedithiol, peut avoir une influence directe sur les valeurs des temps de réponse et que la réduction de la longueur de ces derniers peut diminuer les temps de réponse des dispositifs de plusieurs ordres de grandeur. Le plus faible temps de réponse qu'ils ont pu obtenir avec leurs dispositifs photoconducteurs était de 27 ms [101] (voir figure 2.22).

Afin d'améliorer encore les performances des dispositifs photoconducteurs à base de NPs semiconductrices, ces dernières sont aussi associées avec d'autres nanomatériaux. Les nanomatériaux unidimensionnels (1D) tels que les nanotubes de carbones ont été le premier choix à cause de leurs propriétés optoélectroniques uniques et fort attrayantes [103, 104].



**Figure 2.21** Spectres de responsivité de dispositifs photoconducteurs de couches individuelles de NPs de PbS de même taille comparés au spectre du dispositif composé de plusieurs couches de NPs de tailles différentes [101].

Jusqu'à maintenant, les NHs à base de NPs et de CNTs sont majoritairement élaborés en solution. Cependant, il n'y a que quelques travaux qui ont été réalisés sur leur intégration en dispositifs photoconducteurs. En solution, les NPs peuvent être attachées aux NTCs par différents types de liaisons [92, 105-109]. Dans tous ces types de liaisons, la présence de molécules (ligands) et le traitement de la surface des NPs sont indispensables. De tels traitements peuvent affecter les performances des dispositifs optoélectroniques fabriqués à partir de ces NHs.



**Figure 2.22** Réponses temporelles de dispositifs photoconducteurs faits à partir des NPs de PbS entourées de différents ligands (butylamine, acide formique et ethanedithiol).

Parmi les premiers travaux qui ont été réalisés sur les NHs faits en solution et qui ont mené à la réalisation de dispositif photoconducteur, on peut citer les travaux de Juarez et al [108]. Brièvement, leur dispositif est composé d'une couche de NHs (NTCs/NPs-CdSe) déposée entre 2 électrodes d'or sur du SiO<sub>2</sub>. Les résultats qu'ils ont obtenus (voir figure 2.23) montrent bien que leur NH est un matériau photoconducteur. Cependant, les mesures répétitives (illumination/obscurité) montrent que le temps de réponse est de l'ordre de 200 s. Ceci a été attribué à la présence des molécules en surface, ralentissant ainsi le transfert des charges entre les NPs et les NTCs.



**Figure 2.23** (a) Image MET de NHs (NTCs/NPs-CdSe) préparés en solution, (b) courbe I-V sous obscurité et sous illumination des NHs déposés entre 2 électrodes d'or sur du SiO<sub>2</sub>, encart représente les mesures I-V répétitives sous illumination/obscurité [108].

Des résultats similaires à ceux de Juarez et al [108] ont été obtenus par Li et al [110] sur des NHs synthétisés toujours en solution et composés de NTCMPs et de NPs de CdS. La liaison entre NTCMPs et NPs bien qu'étant considérée comme non covalente nécessitait l'utilisation d'une molécule-ligand (oleylamine) pour pouvoir fixer les NPs sur les NTCMPs (figure 2.24a). Comme dans le cas de Juarez et al, la présence des NPs sur les NTCMPs s'est traduite par une photoconductivité des dispositifs à base NHs (figure 2.24b). Cependant, les mesures répétitives (illumination/obscurité) présentées dans la figure 2.24c révèlent clairement que le temps de réponse des dispositifs beaucoup trop long (> 100 s). Ceci est attribué à la présence des molécules d'oleylamine sur les NTCMPs.



**Figure 2.24** (a) Schéma de synthèse des NHs de NTCMPs/NPs-CdS en solution, (b) courbe I-V sous obscurité et sous illumination du dispositif fait à partir des NHs de NTCMPs/NPs-CdS, Encart du bas : Schéma du dispositif, Encart du haut : Image MEB du film de NHs ; (c) mesures I-V répétitives sous illumination/obscurité [110].

# CHAPITRE 3. ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES DE PBS ET DES MULTICOUCHES DE NANOPARTICULES PAR ABLATION LASER

# 3.1 Élaboration des nanoparticules de PbS

# 3.1.1 Présentation du système de dépôt par ablation laser

L'ablation laser, communément connue sous le terme anglais *pulsed laser deposition* (PLD), est une technique de déposition physique qui est basée sur l'ablation par un laser d'une cible placée dans une chambre à atmosphère contrôlée. L'interaction entre le laser et la cible entraine une éjection de matière formée d'atomes, d'ions, de molécules, d'agrégats, d'amas moléculaires et même de microparticules. Toute cette matière ablatée vient se condenser sur un substrat placé en face de la cible. Le schéma du système de dépôt par ablation laser utilisé dans le cadre de cette thèse est présenté sur la figure 3.1.



Figure 3.1 Schéma du système de dépôt par ablation laser.

# 3.1.2 Généralités sur le dépôt par ablation laser

Le dépôt par ablation laser est une technique qui permet de déposer une multitude de matériaux, allant des métaux aux isolants en passant par les semiconducteurs [111-113], sur différent types de

substrats. Son taux de dépôt instantané est le plus élevé de toute les techniques de dépôt physique tels que l'évaporation thermique, l'ALD, la pulvérisation cathodique etc. L'ablation laser a été pour la première fois utilisée en 1987 par Dijkkamp et al [114] pour préparer de couches minces supraconductrices de Y-Ba-Cu-O. Depuis lors, il n'arrête pas de prouver son efficacité dans l'élaboration des couches minces complexes pour diverses applications [115, 116]. Il s'agit d'une technique conceptuellement simple, polyvalente et qui produit des matériaux d'une grande pureté. Son avantage principal réside dans sa capacité de produire des films avec une stœchiométrie contrôlée à travers l'environnement de la chambre à vide et la composition de la cible [117, 118]. Bien que son développement industriel reste limité, le dépôt par ablation laser est devenu une technique incontournable pour l'élaboration de nouveaux matériaux et nano-architectures pour les applications médicales [119], senseurs chimiques [120, 121], optoélectroniques [122, 123]. Il est aussi utilisé pour synthétiser des NPs de hautes qualités cristallines de divers matériaux dans des milieux liquides [124, 125]. Récemment, grâce à la possibilité de synthétiser des NPs semiconductrices sans l'utilisation de ligands, le dépôt par ablation laser est de plus en plus utilisé pour fabriquer des dispositifs PVs [66].

Le facteur majeur qui limite l'usage de la technique de dépôt par ablation laser pour des applications industrielles est l'éjection des microparticules qui proviennent de la cible lorsque le laser est absorbé sous la couche superficielle. Par ailleurs, il a été démontré que la présence de ces microparticules peut être minimisée par l'utilisation des lasers femtoseconde [126, 127] et également par l'optimisation des conditions d'expérience tels que la fluence du laser, l'état de surface de la cible, le maintien de la cible en mouvement, etc.

Le système de dépôt par ablation laser se distingue par ses nombreux paramètres qui sont : l'énergie du faisceau laser, la nature de la cible, la distance substrat-cible, la nature et la pression du gaz dans la chambre à vide.

#### 3.1.3 Conditions expérimentales

Dans le cadre de ce travail, la source laser utilisée est un laser à gaz excimer (fluorure de krypton: KrF) pulsé, générant des impulsions de durée  $\tau$  égale à 14 ns. Ce laser, caractérisé également par la longueur d'onde très courte des photons émis (248 nm), en interaction avec une cible produit des

espèces éjectées qui ont une énergie cinétique très élevée. Il est focalisé par une lentille (longueur focale : 75 cm) sur la cible à une fréquence f égale à 20 Hz.

Les cibles de PbS utilisées (diamètre = 2.5 cm pouce et épaisseur = 5 mm) dans le cadre de cette thèse ont été fabriquées au laboratoire, à partir d'une poudre de PbS (Alfa Aesar, pureté 99.9 %) pressée (17 T, pendant 5 minutes) puis frittée (à 700 °C sous Argon pendant 1 heure). Pour être en mesure de vaporiser la cible, la fluence du laser (ratio de l'énergie sur la surface de la tache laser) doit être supérieure à l'énergie seuil d'ablation du matériau de la cible ; typiquement, elle est dans l'intervalle 1 – 10 J.cm<sup>-2</sup>. Dans le cas d'un laser d'impulsion nanoseconde, la densité de puissance du laser est de l'ordre de ~10<sup>8</sup> W.cm<sup>-2</sup>. Dans le cas présent, deux facteurs ont été pris en considération pour déterminer précisément la fluence du laser : la surface (S) du spot laser au niveau de la cible et les pertes engendrées par les éléments optiques (~30 %). La surface du spot laser au niveau de la cible et les pertes au niveau de la cible à la mesure par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'impact laser sur du silicium. L'énergie du laser par impulsion E/impulsion rapportée à la surface S du laser au niveau de la cible, nous a permis de calculer la fluence Ø du laser au niveau de la cible à partir de l'équation :

Eq 3-1 
$$\emptyset (W. cm^{-2}) = \frac{E/pulse}{S\tau}$$

La valeur de la fluence utilisée dans cette étude a été estimée à 2.5 10<sup>8</sup> W/cm<sup>2</sup>. Ceci correspond à une énergie de ~70 mJ/impulsion au niveau de la cible (100 mJ/impulsion à la sortie du laser). Afin d'assurer une usure uniforme de la cible, cette dernière est mise en mouvement (translation et rotation) au cours du dépôt. Les dépôts ont été effectués sous différentes pressions résiduelles d'hélium et sur différents types de substrats pour faciliter les caractérisations futures. Enfin, le porte-substrat, également mis en mouvement de rotation pour uniformiser le dépôt, a été placé à 5 cm de la cible.

#### 3.1.4 Différentes techniques de caractérisation expérimentales utilisées

Les NPs de PbS synthétisées dans le cadre de ce travail ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisation structurales, morphologiques et optiques.

#### 3.1.4.1 Caractérisations structurales et morphologiques

#### • Diffraction des rayons X (DRX)

Le DRX est une technique qui permet de déterminer la structure des films, d'identifier leur phase cristalline, de déterminer leur degré de cristallinité et leur orientation cristalline. Typiquement, un spectre de diffraction est composé de pics, positionnés aux angles où la loi de Bragg est satisfaite. Chaque spectre de diffraction est caractéristique du matériau. En utilisant la largeur à mi-hauteur ( $\Delta\theta$ ) des pics, on peut estimer la taille (D) des cristallites à partir de la formule de Debye-Scherrer [45] :

Eq 3-2 
$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta\theta\cos\theta}$$

avec  $\lambda$  = 0.154 nm la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  le demi-angle de la position du pic de diffraction. Le diffractomètre utilisé dans cette étude est le Panalytical X-Pert PRO MRD.

#### Microscopie électronique à transmission (MET)

La MET ou en anglais *transmission electron microspopy* (TEM) est une technique d'imagerie dont les principes sont similaires à ceux d'un microscope optique sauf que le faisceau incident est un faisceau d'électrons accéléré et les lentilles sont des lentilles électromagnétiques. Dans notre cas, le faisceau d'électrons, accéléré par une tension pouvant atteindre 200 kV, est focalisé et transmis à travers une grille ultrafine de cuivre recouverte d'une couche ultrafine de carbone sur lesquelles sont déposées des NPs de PbS ou les NHs. La figure 3.2 illustre l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.





Généralement, la résolution limite (R) d'un microscope fonctionnant avec un rayonnement électromagnétique peut être exprimée par  $R = 0.61\lambda/n\sin\theta$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement,  $\theta$  l'angle d'ouverture de la lentille objectif et n l'indice du milieu entre objet et objectif. Le produit  $nsin\theta$  est appelé ouverture numérique de l'objectif. L'hypothèse relativiste de De Broglie permet d'associer une longueur d'onde  $\lambda$  à tout objet de quantité de mouvement p et la relation qui lie  $\lambda$  et p s'écrit :  $\lambda = h/2\pi p$ , avec h la constante de Planck.

Pour un faisceau d'électrons accélérés par une tension électrique V,  $\lambda$  s'écrit :

Eq 3-3 
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mVe(1 + \frac{eV}{2E_0})}}$$

Avec e et m respectivement la charge et la masse de l'électron,  $E_0 = mc^2$ . Comme on peut le remarquer plus la tension d'accélération est élevée plus la longueur d'onde associée aux électrons est courte. En conséquence, les microscopes électroniques à transmission peuvent atteindre des résolutions aussi petites que 0.8 Å, permettant ainsi de visualiser même les atomes sous certaines conditions. Le MET offre aussi la possibilité d'accéder à d'autres informations sur les échantillons tels que la structure cristalline avec la diffraction des électrons, la composition quantitative atomique avec l'analyse des rayons X émis. Dans cette étude, nous avons utilisé ces différentes fonctionnalités de la MET pour déterminer la taille des NPs, leur état cristallin, leur composition. Nos images MET sont obtenues principalement à l'aide du microscope JEOL JEM 2100F du laboratoire (CM)<sup>2</sup> de l'école polytechnique de Montréal.

## • Microscopie électronique à Balayage (MEB)

Un MEB ou en anglais *scanning electron microscopy (SEM)* est composé des mêmes éléments électromagnétiques qu'un MET mais avec un faisceau d'électrons accéléré par une tension moins élevée que pour le MET (généralement jusqu'à 50 KV). Sa résolution ultime varie entre quelques nm et 10 nm. Les images obtenues par MEB permettent d'accéder assez rapidement à la surface des échantillons à partir de la détection des électrons secondaires (voir figure 3.2). Les images MEB des échantillons étudiés dans cette étude ont été obtenues principalement avec l'aide du microscope Jeol JSM-6300F de l'INRS-EMT.

#### 3.1.4.2 Caractérisations optiques

#### • Absorption UV-visible-near-infrared (UV-vis-NIR)

Cette technique est basée sur la mesure de l'intensité (I) de la lumière transmise à travers une couche mince à différentes longueurs d'ondes ( $\lambda$ ). Une lampe spectrale émettant dans l'UV, le Visible, et l'IR est placée devant un monochromateur. La mesure de l'intensité en fonction de la longueur d'onde (I( $\lambda$ )) avant et après l'échantillon permet d'obtenir le spectre d'absorption sur une plage donnée de longueurs d'onde. A partir des spectres d'absorption des échantillons, on peut déduire notamment la valeur de la bande interdite des matériaux semiconducteurs. Les spectres d'absorption obtenus dans cette étude ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre (Varian) Cary 5000 ultraviolet (UV)-visible (vis)-*near infrared* (NIR) balayant à la vitesse de 600 nm/min. Les mesures d'absorption UV-vis ont été faites sur des NPs de PbS et sur des NHs déposés sur des substrats de quartz.

#### • Photoluminescence (PL)

Le confinement quantique dans les NPs semiconductrices se manifeste souvent par une émission de lumière à la suite d'une excitation lumineuse. La longueur d'onde de la lumière émise dépend directement de la taille des NPs. Le principe de la PL peut se résumer en l'excitation d'un électron par un photon d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite, de manière à ce que l'électron se retrouve dans la bande de conduction. Lors de la désexcitation - recombinaison électron-trou -, un photon est émis. L'acquisition du spectre des photons émis permet d'avoir le spectre de photoluminescence. Pour les NPs semiconductrices, un décalage du pic de PL indique par conséquent une variation de la taille des NPs.

L'appareillage de mesure de la PL utilisé dans le cadre de cette thèse est un Fluorolog-3 system (Horiba Jobin Yvon) constitué principalement d'une lampe au xénon pour l'excitation, d'un monochromateur et de plusieurs détecteurs. Dans notre cas, nous avons utilisé le détecteur infrarouge pour détecter l'émission des NPs de PbS. Le monochromateur permet de sélectionner la

longueur d'onde d'excitation. Dans cette étude notre longueur d'onde d'excitation est de 375 ± 5 nm. Cette valeur a été choisie après une étude préalable du spectre d'excitation.

# 3.1.5 Résultats et discussions

# 3.1.5.1 Étude de l'effet des paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt tels que la température du substrat, la pression du gaz environnant et le nombre d'impulsions laser ( $N_{Lp}$ ) peuvent avoir un effet déterminant sur la cristallinité des NPs mais également sur leur taille [63, 128, 129]. Notre méthodologie, basée sur une approche systématique, nous a permis d'identifier les conditions optimales de croissance qui offrent la possibilité de contrôler la taille des NPs de PbS. Dans ce contexte, le paramètre étudié en premier lieu a été la température du substrat.

# • Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur la structure cristalline et sur la taille de NPs de PbS, nous avons synthétisé des films de NPs sur des substrats de Si <100> à 300 mTorr d'He avec N<sub>Lp</sub> = 1000 et à différentes températures (température ambiante (RT), 100 °C, 200 °C et 300 °C). Par la suite, les films ont été caractérisés par DRX.

La figure 3.3a montre les spectres DRX des films de PbS déposés à différentes températures. Tous les pics <111>, <200>, <220>, <311> correspondent à la structure cubique du PbS [130, 131] et sont en accord avec la fiche No. 05-592 du centre international des données de diffraction plus connus sous le nom anglais *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Nous n'avons observé aucun pic lié à l'oxygène ou à d'autres éléments venant d'une contamination extérieure. La présence des pics <111> et <200> pour l'échantillon fait à RT, même étant de faibles intensités comparées aux autres spectres, démontre que le film de PbS n'est pas amorphe. A partir de la formule de Debye-Scherrer (Eq 3.2) et du pic le plus intense présent dans tous les spectres <200>, nous avons estimé la taille des cristallites.



**Figure 3.3** (a) Spectres DRX des films de PbS déposés à différentes températures. (b) variation de la taille des cristallites en fonction de la température du substrat.

La figure 3.3b montre la variation de la taille des cristallites en fonction de la température. La taille moyenne des cristallites augmente de 4 à 10 nm quand la température passe de la RT à 100 °C, alors que pour les températures supérieures à 100 °C elle a tendance à se stabiliser variant seulement de 10 à 11 nm quand la température du substrat passe de 100 °C à 300 °C. Ceci montre que la température a une influence importante sur la taille des cristallites de PbS.

Deux conclusions importantes ont pu être tirées de cette étude : (i) des films de PbS de bonne qualité cristalline peuvent être synthétisés même à RT et (ii) la température du substrat accélère la croissance des cristallites de PbS.

En se basant sur ces premiers résultats, pour les applications visées nous choisissons dorénavant, de synthétiser les films de NPs à RT. Cela facilitera aussi leur intégration en dispositif.

## • Effet de la pression

Pour l'étude de l'effet de la pression du gaz, nous avons effectué des dépôts à différentes pressions (50, 200, 400, 600 et 800 mTorr) et à  $N_{Lp}$  = 500 sur des substrats de Si (100) et de quartz. Les autres conditions de dépôt sont restées inchangées. Les mesures de PL ont été réalisées sur les films déposés sur les substrats de quartz, alors que les dépôts faits sur les substrats de silicium ont été utilisés pour la DRX.

Pour les caractérisations de MET et de PL, nous avons directement déposé à faible nombre d'impulsions ( $N_{Lp} = 100$ ) les NPs sur des grilles ultraminces de cuivre et sur des substrats de quartz à

différentes pressions (100, 300, 600 mTorr). Les images obtenues nous ont permis non seulement d'évaluer la taille des NPs en fonction de la pression du gaz d'He mais aussi de les comparer avec les tailles déduites des spectres DRX en utilisant la formule Debye-Scherrer.

Les figures 3.4a1-a3 et b1-b3 montrent respectivement les images MET et les distributions statistiques de tailles des NPs déposées à 100 mTorr, à 300 mTorr et à 600 mTorr. Les images MET révèlent clairement la présence de NPs de PbS isolées sur les grilles de MET. Les tailles moyennes tirées des statistiques sont 2.6 nm, 3.5 nm et 4.5 nm respectivement pour 100 mTorr, 300 mTorr et 600 mTorr. Ceci montre que la taille des NPs dépend fortement de la pression du gaz environnant. Pour expliquer cette dépendance, nous proposons le mécanisme de croissance suivant : à faible pression, les espèces ablatées de la cible (atomes, ions, etc.) arrivent au niveau du substrat en n'ayant rencontré qu'un nombre très faible de molécules de gaz; ils n'auront pas eu le temps de croître et par conséquent des NPs de petites tailles sont formées. En revanche, à haute pression la probabilité de collisions dans la phase gazeuse devient plus élevée, les particules prennent plus de temps avant d'arriver sur le substrat ayant ainsi le temps de croître et de former des NPs de plus grande taille. Nos résultats sont en accord avec les résultats obtenus sur des NPs de PbTe où les auteurs ont montré que l'augmentation de la pression du gaz entraine une augmentation de la taille des NPs de PbTe [132]. L'effet de la pression étudié par Pan et al [133] sur l'expansion du plasma dans la synthèse de NPs de CoPt par ablation a aussi montré que plus la pression du gaz est élevée plus le plasma est ralenti et par conséquent plus grande est la taille des NPs.

La figure 3.5a montre les spectres DRX des films de NPs de PbS déposés sous différentes pressions d'He à  $N_{Lp}$ =500. L'augmentation du rapport des intensités des pics de diffraction I<111>/I<200> (de 0.44 à 2.7) et I<220>/I<200> (de 0.16 à 1.07) lorsque la pression He augmente indique clairement que la pression d'He a un effet sur la cristallinité des films de NPs. De la même manière que pour l'étude de l'effet de la température, nous avons déduit la taille des cristallites à partir des spectres DRX en utilisant la formule de Debye-Scherrer. Les valeurs sont obtenues pour le <200>. La variation de la taille des cristallites en fonction de la pression présentée dans la figure 3.5b montre globalement que la taille des cristallites varie de manière aléatoire, résultant probablement de l'influence de la pression sur la croissance des cristallites et de l'épaisseur des films qui diminuent

avec la pression. Par contre, pour les NPs déposées avec  $N_{Lp}$  = 100 sur les grilles de MET lorsque la pression passe de 100 à 600 mTorr, la taille augmente linéairement de 2.61 à 4.5 nm.



**Figure 3.4** (a1, a2, a3) images MET et (b1, b2, b3) distributions de tailles respectives des NPs déposées à 100 mTorr, 300 mTorr et 600 mTorr.

Les mesures de PL effectuées sur les films déposés sous différentes pressions d'He et à  $N_{Lp} = 500$  sont présentées dans la figure 3.5c. Les mesures démontrent une émission de PL dans tous les films. Cependant, il n'existe aucune corrélation entre la pression et la position des pics de PL. Par ailleurs, l'intensité de l'émission diminue fortement lorsque la pression diminue. Par exemple, le spectre de l'échantillon déposé à 800 mTorr montre un pic avec une intensité de PL 5 fois plus intense que celle de l'échantillon déposé à 50 mTorr. Ce résultat nous laisse croire que l'épaisseur des couches est un paramètre important qu'il faut prendre en compte dans les mesures de PL. En effet, d'après les valeurs obtenues à partir des mesures de réflectivité (*X-ray reflectivity* : XRR) l'épaisseur des films diminue de 22.5 nm à 14.5 nm à mesure que la pression augmente de 50 à 800 mTorr. Par conséquent, la diminution de la PL des films plus épais est fort probablement due au couplage entre les NPs, entrainant une relaxation non radiative des électrons excités vers l'état fondamental. Ce phénomène d'extinction (« *quenching* ») de la PL a été associé à l'amélioration des propriétés de photoconductivité des films de différentes NPs semiconductrices et des propriétés de transport de charges lorsque l'épaisseur des ligands qui les entourent diminue [26, 134, 135]. En effet, tel que montré dans la figure 3.5d, la PL des NPs isolées (voir figure 3.4 a1-a3) synthétisées à de faible nombre d'impulsions laser (N<sub>Lp</sub> = 100) et à différentes pressions montre un décalage des pics de PL vers le rouge (« *red shift* ») de 900 nm à 1200 nm lorsque la pression passe de 100 à 600 mTorr. Ceci montre que la taille et la PL des NPs ne peuvent être contrôlées avec la pression d'He qu'à des nombres d'impulsion faibles (NPs isolées sur substrat).



**Figure 3.5** (a) Spectres DRX des films de NPs de PbS déposés sous différentes pressions (50, 200, 400, 600, 800 mTorr) d'He et à  $N_{Lp}$ =500, (b) variation de la taille des cristallites ( $N_{Lp}$ =500) et de la taille des NPs de PbS ( $N_{Lp}$ =100) en fonction de la pression d'He, (c) PL des films de NPs déposées sur quartz à différentes pressions (50, 200, 400, 600, 800 mTorr) et à  $N_{Lp}$  = 500, (d) PL des NPs isolées déposées sur quartz à 100, 300 et 600 mTorr et à  $N_{Lp}$ =100.

• Effet du nombre d'impulsions laser



Figure 3.6 Images MET des NPs déposées à (a)  $N_{Lp} = 20$ , (b)  $N_{Lp} = 100$ , (c)  $N_{Lp} = 200$  et (d)  $N_{Lp} = 500$ .

En se basant sur les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la pression sur la taille et la PL des NPs, nous avons décidé d'étudier l'effet du nombre d'impulsions laser sur la taille des NPs de PbS et leur densité surfacique. Ainsi, en augmentant le N<sub>Lp</sub>, nous avons pu déposer aussi bien des NPs isolées que des films continus résultants de la condensation des NPs de PbS. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de Si <100>, sur des substrats de quartz et sur des grilles de MET, sous une pression résiduelle de 500 mTorr d'He et à différentes N<sub>Lp</sub> (variant de 10 à 1000). Tous les autres paramètres de dépôt, à savoir l'énergie, la fréquence du laser et la distance substrat-cible sont restés inchangés. Les NPs ont ensuite été caractérisées par DRX, par MET, par spectroscopie de PL et par absorption UV-Vis-NIR.

Sur la figure 3.6 sont présentées les images MET typiques de NPs de PbS déposées directement sur les grilles de MET avec différents  $N_{Lp}$  (20, 100, 200, 500). La taille moyenne des NPs a été déterminée à partir des distributions statistiques représentées dans chacune des figures 3.6a-d. Jusqu'à  $N_{Lp}$  =

100, les images montrent que les NPs sont complètement isolées sur le substrat. Leurs tailles moyennes sont estimées à 2.6 nm et 4.5 nm respectivement pour  $N_{Lp}$  égale à 20 et 100. L'observation des quatre images MET et des tailles moyennes révèlent une augmentation de la taille de 2.6 nm à 6.7 nm lorsque le  $N_{Lp}$  passe de 20 à 500. Il faut aussi noter la distribution très étroite de la taille de NPs connue comme étant l'un des principaux avantages de la synthèse par ablation laser [136, 137].



**Figure 3.7** Spectres DRX des NPs de PbS déposées avec différents N<sub>Lp</sub> (50, 100, 200, 500) (l'étoile identifie le pic provenant du substrat de Si).

Les mesures de DRX réalisées sur ces NPs sont présentées sur la figure 3.7. Les pics de diffraction ont une largeur à mi-hauteur relativement large et qui diminue lorsque le N<sub>LP</sub> augmente. Cette largeur des pics de DRX indique la présence des NPs de PbS. La taille de ces NPs a été déterminée en utilisant la formule de Debye-Scherrer et la largeur à mi-hauteur du pic (200). Sur la figure 1c de l'article A, les tailles obtenues en fonction du N<sub>LP</sub> sont comparées aux tailles mesurées par observation MET. Les résultats montrent un bon accord entre les tailles déduites des différentes techniques. L'augmentation de la taille des NPs avec N<sub>LP</sub> suit une tendance linéaire avec une pente qui décroît à partir de N<sub>LP</sub> = 200. La comparaison des images MET des NPs déposées à N<sub>LP</sub> < 200 et celles déposées à N<sub>LP</sub> > 200 montre une différence tant sur la densité des NPs sur la surface des grilles que sur leurs tailles. En effet, plus les NPs sont petites plus leur mobilité est élevée, par conséquent la probabilité de rencontrer d'autres NPs pour ainsi former des NPs de grandes tailles augmente. Ceci explique la croissance très rapide de leur taille à faible nombre total d'impulsions laser. En revanche, pour N<sub>LP</sub> > 200 les NPs étant plus stables à cause de leur énergie de surface qui devient plus faible (le rapport du nombre d'atomes en surface sur le nombre d'atome en volume est plus faible [138, 139]), vont croître beaucoup plus lentement. De plus, à cause de la taille plus grande des NPs, leur mobilité est réduite sur la surface du substrat. En effet, l'augmentation relative de la taille est de 143 % dans l'intervalle de N<sub>Lp</sub> 20-200, alors qu'elle est seulement de 34 % entre N<sub>Lp</sub> = 200 et N<sub>Lp</sub> = 1000 (40 secondes de dépôt). L'image MET à haute résolution (HR) d'une NP (encart figure 1c de l'article A) démontre clairement la haute qualité cristalline des NPs déposées à température ambiante. En effet, les plans cristallins (200) sont clairement identifiables, sans aucune apparence de défauts cristallins. De plus, la distance inter-planaire mesurée sur l'image MET-HR est en accord avec celle de l'orientation (200) de la structure cubique du PbS.

Afin d'étudier l'effet de la variation de la taille sur les propriétés optiques des NPs, nous avons effectué des mesures d'absorption UV-vis-NIR et de PL.



Figure 3.8 Spectres UV-Vis-NIR des NPs de PbS déposées avec différents N<sub>Lp</sub>.

Sur la figure 3.8 sont représentés les spectres UV-vis-NIR typiques des échantillons de NPs déposées avec différentes valeurs de  $N_{Lp}$ . On peut y voir clairement un déplacement du seuil d'absorption vers l'infrarouge au fur et à mesure que  $N_{Lp}$  augmente. Les mêmes échantillons utilisés pour les mesures de PL, (figure 2a de l'article A) révèlent également un décalage des spectres de PL vers l'infrarouge lorsque  $N_{Lp}$  augmente, confirmant ainsi la possibilité d'ajuster les spectres d'émission en contrôlant la taille des NPs. Par ailleurs, nous notons également une diminution très significative de l'intensité de la PL pour les échantillons faits avec  $N_{Lp} = 500$  et  $N_{Lp} = 1000$ . Ce phénomène a aussi été observé sur certains des films de NPs déposées sous différentes pressions avec  $N_{Lp} = 500$  (voir figure 3.5c).

Nous avions attribué la diminution de l'intensité de la PL à l'extinction de cette dernière lorsque l'épaisseur des films de NPs augmente.

Les valeurs des bandes interdites ( $E_g$ ) des NPs de PbS de différentes tailles ont été déduites à partir de la position des pics de PL présentés dans la figure 2a de l'article A en utilisant la formule  $E_g = hc/\lambda$ avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la position du pic de PL. Sur la figure 2b de l'article A, les valeurs d'Eg (obtenues à partir de la PL) ont été comparées à celles prévues par le modèle hyperbolique [45], qui est considéré comme étant celui qui décrit le mieux la variation de la bande interdite des NPs de PbS (voir figure 2.7). La comparaison montre une variation qui présente certaines similitudes, les plus grands écarts survenant pour les NPs de plus petites tailles. Pour ces dernières, cet écart entre nos valeurs expérimentales et le modèle hyperbolique est attribué à la limite de validité du modèle hyperbolique qui tend à surestimer la valeur des bandes interdites des NPs de taille inférieure à 2.5 nm [45, 140, 141].

# 3.2 <u>Élaboration et photoluminescence des multicouches de nanoparticules de PbS</u>

Notre contrôle de la PL des NPs à travers les paramètres de dépôts par ablation étant démontré dans la section 3.1, nous allons maintenant utiliser les NPs pour fabriquer des multicouches de NPs avec une PL taillée sur mesure du point de vue de l'étendue et de l'intensité. En se servant d'un système de deux cibles comme porte cible, nous avons utilisé de façon alternative une cible de PbS et une cible de SiO<sub>x</sub> pour déposer ces multicouches. L'insertion d'une couche de SiO<sub>x</sub> nous a permis d'isoler les NPs déposées dans chaque couche. L'épaisseur de la couche de SiO<sub>x</sub> est estimée à ~50 nm. Des multicouches composées de deux ou de trois couches de NPs ont été fabriquées avec différentes valeurs de N<sub>Lp</sub>.

Les figures 3.9a et b montrent les spectres de PL des doubles couches de NPs réalisées avec des  $N_{Lp}$  différentes. Sur les spectres obtenus, on remarque que les PLs globales des doubles couches sont très larges : elles s'étalent sur l'intervalle de longueurs d'onde entre 1000 nm et 1500 nm. L'ajustement des spectres de PL des doubles couches par des gaussiennes a permis de déconvoluer les spectres en deux principaux pics, démontrant que la PL globale des doubles couches n'est rien d'autre que la somme des spectres de PL des couches individuelles. Pour des fins de vérification,

nous avons aussi mesuré dans les mêmes conditions la PL de la couche de SiO<sub>x</sub>, mais aucune émission n'a été observée confirmant ainsi que la PL mesurée provient exclusivement des NPs de PbS.



Figure 3.9 PL de double-couches de NPs : (a) PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =50)/SiOx/PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =500) ; (b) PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =50)/SiOx/PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =100).

Nous avons aussi réalisé des triples couches de NPs séparées chacune par une couche de SiO<sub>x</sub>. Sur les figures 3.10a et b sont présentées les spectres de PL de ces triples couches correspondant respectivement aux structures PbS-NPs( $N_{Lp}$ =50)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =200) et PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =100). La figure 3.10a montre l'ajustement de la PL de la structure constituée de trois différents  $N_{Lp}$ . Tel que montré, le pic de la triple couche peut être déconvolué en trois gaussiennes correspondant chacune à la PL des couches individuelles.

La PL de la triple couche constituée de NPs de N<sub>Lp</sub> identiques est présentée dans la figure 3.10b. Dans ce cas, nous n'avons eu aucun élargissement ou déplacement du pic. Par contre, l'intensité de la PL de la triple couche est ~3 fois plus intense que celle d'une monocouche. Ceci montre que, non seulement on peut contrôler la position de la PL (étendue spectrale), mais également son intensité en choisissant l'assemblage multicouche approprié. La réalisation de ces multicouches avec des spectres de PL à la commande de formes uniques permet d'envisager leur utilisation dans le développement de sources infrarouges qui émettraient dans la plage de longueur d'onde partant de 800 nm à 1600 nm.


**Figure 3.10** PL de triple-couches de NPs: (a) PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =50)/SiOx/PbS-NPs( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =100)/SiOx/PbS-NPs ( $N_{Lp}$ =100).

#### 3.3 Conclusion

Le travail accompli dans la première partie de cette thèse nous a permis de montrer que le dépôt par ablation laser peut être utilisé pour synthétiser des NPs de PbS. La polyvalence et les nombreux avantages du dépôt par ablation laser rendent cette technique très prometteuse pour la synthèse des NPs de presque tous les matériaux solides. Ce travail nous a mené à l'étude systématique de l'effet de différents paramètres de dépôt (température du substrat, pression du gaz et nombre d'impulsions laser) sur les NPs de PbS. Les résultats obtenus montrent que ces paramètres ont tous un rôle à jouer dans le mécanisme de croissance des NPs. La compréhension de l'effet de ces paramètres sur les NPs, nous a permis de déterminer les conditions optimales de croissance qui permettent de contrôler la taille et la PL des NPs.

L'étude de l'effet de la température du substrat a démontré que l'augmentation de la température du substrat entraine une augmentation très rapide de la taille des NPs de PbS.

L'étude de l'effet de la pression de gaz environnant a montré que la taille des NPs de PbS augmente avec la pression. Cependant, aucune corrélation n'a pu être établie entre la taille des NPs et la position des pics de photoluminescence lorsque le nombre d'impulsions laser est égal à 500. En revanche, à très faible nombre d'impulsions laser ( $N_{Lp} = 100$ ) nous avons observé un décalage de la PL des NPs de PbS lorsque la pression augmente, en accord avec l'augmentation de la taille des NPs confirmée par les images MET. Finalement, l'étude de l'effet du nombre d'impulsions laser a donné des résultats plus concluants. Nous avons clairement montré que la taille ainsi que la PL des NPs peuvent être contrôlées par le nombre d'impulsions laser. L'augmentation de la taille avec le nombre d'impulsions laser a été mise en évidence en utilisant la formule de Debye-Scherrer et par les images MET. Nous avons montré qu'en contrôlant la taille des NPs entre 2.5 et 8.5 nm, la position des pics de PL peut être à volonté entre 800 et 1600 nm. Ce contrôle de la PL nous a aussi permis de fabriquer des multicouches d'émission, de largeur spectrale et d'intensité contrôlable. Cette étude préalable de l'effet des paramètres de dépôt sur la structure cristalline, la taille et la PL des NPs constitue une étape déterminante avant leur intégration en dispositifs pour des applications optoélectroniques.

# CHAPITRE 4. ASSOCIATION PAR ABLATION LASER DES NANOPARTICULES DE PBS AVEC LES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS, INTÉGRATION DANS DES DISPOSITIFS PHOTOCONDUCTEURS ET ÉVALUATION DE LA GÉNÉRATION D'EXCITONS MULTIPLES

# 4.1 Introduction

Tel que mentionné dans la section 2.3.3, les méthodes les plus couramment utilisées pour attacher les NPs sur la surface des NTCMPs sont basées sur des synthèses chimiques en solution. Ces méthodes de synthèse consistent à fonctionnaliser préalablement la surface des différentes composantes (i.e., les nanotubes et les NPs). L'inconvénient majeur de ces méthodes réside dans le fait que la fonctionnalisation basée sur l'utilisation de réactifs chimiques forts tels les acides peut détériorer les propriétés électroniques des différents matériaux. Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour une approche purement physique, basée sur l'ablation laser, pour la synthèse des NHs.

Dans ce chapitre, nous détaillerons en premier lieu les différentes étapes de synthèse des NHs de NTCMPs/NPS-PbS. Ensuite, nous discuterons les résultats obtenus sur les caractérisations optiques, morphologiques et structurales des NHs avant leur intégration dans des dispositifs photoconducteurs. Finalement, nous présenterons les différentes étapes d'optimisation qui ont mené à l'amélioration des performances de nos dispositifs photoconducteurs à base de ces NHs.

# 4.2 <u>Synthèse des nanohybrides de NTCMPs/NPs-PbS par ablation laser</u>

Les NTCMPs que nous avons utilisés dans ce travail ont tous été produits par la technique d'évaporation par laser. Cette méthode de synthèse, développée au sein de notre groupe « NanoMat », est présentée en détail dans les références [142-144]. Ils ont été purifiés par oxydation thermique sous air à 350 °C. Cette méthode de purification permet d'éliminer par oxydation sélective tous les composés carbonés défectueux, excepté les NTCMPs qui résistent jusqu'à des températures de 550 °C. Après l'étape de purification, les NTCMPs sont mis en solution à

une concentration de 0.1 mg.ml<sup>-1</sup> dans du di-méthyle-formamide (DMF). La solution est ensuite ultrasoniquée durant une demi-heure afin de disperser les NTCMPs. Par la suite, pour le dépôt des NTCMPs sur les différents substrats, notre choix s'est porté sur la méthode de dépôt par « *spray coating* ». Elle consiste à déposer la solution de NTCMPs sur une surface d'un substrat à l'aide d'une buse à pression. C'est une méthode de dépôt qui permet de produire des films de NTCMPs uniformes, conducteurs et transparents. Des travaux récents réalisés dans notre groupe sur l'optimisation du dépôt par « spray coating » des NTCMPs ont permis de trouver une corrélation entre la densité surfacique, la transparence et la résistance carrée (R $\Box$ ) des films de NTCMPs [145]. Pour synthétiser les nanohybrides (NHs), la solution de NTCMPs est déposée par «spray-coating» sur différents substrats sur lesquels sont directement déposées les NPs de PbS. La figure 4.1 montre une représentation schématique de la synthèse des NHs par la technique par ablation laser. Nous avons fabriqué des NHs avec différents N<sub>Lp</sub> de PbS en ayant gardé toutes les autres conditions de dépôt inchangées.



Figure 4.1 Représentation schématique de la synthèse des NHs de NTCMPs/PbS-NPs.

# 4.3 <u>Caractérisations des nanohybrides</u>

Afin de faciliter les caractérisations, différents types de substrats (substrat de quartz, silicium et grille de MET) ont été simultanément utilisés lors du dépôt des NPs de PbS. Les propriétés morphologiques, structurales et optiques des NHs ont été obtenues à l'aide des caractérisations par

spectroscopie Raman, par DRX, par MEB, par MET, par absorption UV-visible-NIR et enfin par spectroscopie de PL.

#### 4.3.1 Caractérisations morphologiques et structurales des nanohybrides

Nous avons aussi effectué des mesures DRX sur les NPs de PbS et sur les NHs (PbS-NPs/NTCMPs) déposés sur des substrats de silicium. Tel que montré sur la figure 4.2, les spectres révèlent ensemble la haute qualité cristalline des NPs de PbS et leur grande pureté (absence de pics venant d'impuretés) tant sur le silicium que sur les NTCMPs. Par ailleurs, il est important de noter que l'augmentation de l'intensité du pic (111) dans le spectre des NHs provient de la contribution du pic de graphite situé à 26.5° dans le spectre des NTCMPs.



**Figure 4.2** Spectres DRX des NTCMPs, des NPs de PbS déposées avec  $N_{Lp}$  =1000 des des NHs de NTCMPs/PbS-NPs ( $N_{Lp}$  =1000).

Les figures 4.3(a-f) montrent les images MET des structures nanohybrides obtenues avec différentes valeurs de N<sub>Lp</sub> (allant de 20 à 1000). La variation du N<sub>Lp</sub> nous a permis de contrôler non seulement la taille des NPs mais également le taux de couverture des surfaces de NTCMPs. Ces images MET montrent une croissance évidente du nombre de NPs sur les NTCMPs à mesure que le N<sub>Lp</sub> augmente (voir Figure 4.3h). En effet, à N<sub>Lp</sub> = 20, on remarque que les NTCMPs sont partiellement (25 %) couverts alors qu'à N<sub>Lp</sub> = 500, la surface des NTCMPs est complètement couverte de NPs (à 100 %). A l'aide d'autres images similaires à celles présentées dans la figure 4.3, nous avons déterminé les distributions statistiques des tailles de NPs (voir figure 4.3g). La variation de la taille des NPs en

fonction du  $N_{Lp}$  est présentée sur la figure 4.3h. On y voit clairement que la taille des NPs déposées sur les NTCMPs augmente avec le  $N_{Lp}$ , de façon similaire à la tendance observée sur les grilles MET ou sur les substrats de silicium.



**Figure 4.3** (a-f) Images MET des NHs obtenus avec  $N_{Lp} = 20 - 1000$ , (g) histogrammes des distributions de tailles des NPs déposées sur les NTCMPs lorsque le  $N_{Lp}$  augmente de 20 à 1000 (chaque couleur représente une  $N_{Lp}$ ), (h) variation de la taille des NPs et de la couverture moyenne des NTCMPs en fonction du nombre total de tirs laser ( $N_{Lp}$ ) (les valeurs des tailles moyennes sont extraites des histogrammes dans la figure 4.3g).

L'encart de la figure 2b de l'article B montre l'image MET à haute résolution des NPs déposées à N<sub>Lp</sub> = 500 qui révèle la haute qualité cristalline des NPs de PbS (plans atomiques parfaitement parallèles)

sur les NTCMPs. Sur cette image, on note également l'orientation perpendiculaire préférentielle des plans atomiques des NPs à l'axe du nanotube. La comparaison des tailles des NPs sur les NTCMPs et celles directement déposées sur le Si (figure 1c de l'article A) montre que les NPs croissent plus rapidement sur les NTCMPs que sur les substrats plats (silicium et grilles de MET). En effet, dans l'encart de la figure 2b de l'article B on estime la taille des NPs de PbS sur les NTCMPs à N<sub>Lp</sub>= 500 à ~9 nm alors qu'elle est égale à ~6.5 nm sur la grille de MET.

#### 4.3.2 Caractérisations optiques des nanohybrides

Sur la figure 4.4, nous comparons les spectres Raman typiques des NTCMPs seuls et ceux des NHs de NTCMPs/NPs-PbS obtenus avec  $N_{Lp} = 500$ . Les spectres montrent la bande RBM à 173.52 cm<sup>-1</sup>, la bande D et G respectivement à 1349 et à 1592 cm<sup>-1</sup>. La ressemblance des deux spectres montre que la présence des NPs de PbS n'a pas eu d'effet notable sur la structure électronique des NTCMPs. L'augmentation de la largeur de la bande RB des NHs indique une présence de matière sur la surface des NTCMPs. Dans les deux spectres le rapport  $\frac{I \ bande-G}{I \ bande-D}$  égal à ~10 témoigne de la qualité structurale des NTCMPs et du fait que la présence des NPs de PbS sur la surface des NTCMPs n'endommage en aucun cas ces derniers.



**Figure 4.4** Comparaison des spectres Raman des NTCMPs et NHs de NTCMPs/NPs-PbS (N<sub>Lp</sub>=500) mesurées avec un laser de 514.5 nm.

Les spectres d'absorption UV-vis typiques des NPs de PbS, des NTCMPs et des NHs sont présentés dans l'encart de la figure 4b de l'article B. Ces mesures révèlent le rôle dominant des NPs de PbS

dans l'absorption du NH comparée à l'absorption des NTCMPs. De plus, on remarque aussi que l'association des NPs de PbS et des NTCMPs s'est soldée par une augmentation de l'absorption du NHs sur toute la plage de longueurs d'onde allant de 200 nm à 1100 nm.

# 4.4 <u>Intégration des nanohybrides dans des dispositifs photoconducteurs et</u> optimisation de la photoréponse

Les NHs synthétisés par ablation laser et caractérisés par différentes techniques ont été utilisés pour fabriquer des dispositifs photoconducteurs. La photogénération de charges et la photoréponse des dispositifs ont été optimisées avec l'étude de l'effet du N<sub>Lp</sub> et de de la conductance initiale des films de NTCMPs. Des mesures d'EQE et de PL nous ont permis de déterminer l'origine de la photoconduction des NHs tandis que les mesures répétitives illumination/obscurité réalisées sur les dispositifs nous ont permis de mettre en évidence la rapidité de la photoréponse de nos NHs.

# 4.4.1 Effet du nombre d'impulsions laser

Le schéma de nos dispositifs à base de NHs est présenté dans la figure 4.5. Le dispositif consiste en un film de NTCMPs déposé par « *spray coating* » sur un substrat de verre contenant préalablement des électrodes d'argent espacées de 1 cm. Les électrodes déposées avant le dépôt des NTCMPs nous ont permis de contrôler la conductance des films de NTCMPs. Plusieurs dispositifs ayant des conductances similaires (~100  $\mu$ S) ont été fabriqués. Ils sont ensuite placés successivement dans la chambre de dépôt par ablation laser afin de les décorer par les NPs de PbS dans les mêmes conditions que précédemment. Nous avons fait également des échantillons de référence de NTCMPs seuls et de NPs de PbS seules. Les mesures I-V ont été effectuées sous obscurité et sous illumination avec un laser HeNe à 633 nm et avec un laser à 405 nm de densité de puissance ajustable de 0 à 207 mW.cm<sup>-2</sup>.

La figure 4.6a montre les courbes typiques de photocourant ( $I_{ph} = I_{illumination} - I_{obscurité}$ ) des dispositifs de NHs, de NPs de PbS seules et de NTCMPs seuls sous illumination avec le laser à une densité de puissance de 207 mW.cm<sup>-2</sup>. Le photocourant généré par le dispositif à base de NH est 88 fois celui

64

du dispositif à base de NTCMPs seuls alors que le dispositif à base de NPs de PbS seules ne produit aucun photocourant.



Figure 4.5 Dispositif photoconducteur à base des NHs de NTCMPs/PbS-NPs.

Dans la section 4.3, nous avons montré qu'en faisant varier  $N_{Lp}$  on est en mesure de contrôler non seulement la taille des NPs, mais également le taux de couverture des NTCMPs. Dans cette étude, nous avons choisi de faire varier encore  $N_{Lp}$  afin de déterminer l'effet du taux de couverture des NTCMPs par les NPs de PbS sur la génération de photocourant. La figure 4.6b montre la densité de photocourant, en appliquant une tension de 5 V, des dispositifs NH réalisés avec différent  $N_{Lp}$  (100, 200, 500, 1000) en fonction de la densité de puissance du laser. Nous avons pu ainsi montrer que le photocourant augmente de façon générale avec la puissance, excepté pour  $N_{Lp} = 100$  où nous observons une tendance à la saturation du photocourant à partir de 50 mW.cm<sup>-2</sup>. Ceci indique que le photocourant dépend aussi du taux de couverture des NTCMPs par les NPs de PbS. En effet, la figure 4.6c vient confirmer cette dépendance en démontrant clairement que le photocourant, à une puissance d'excitation de 207 mW.cm<sup>-2</sup>, varie linéairement avec  $N_{Lp}$ .



**Figure 4.6** (a) Photocourant du dispositif NH comparé aux photocourants des dispositifs de NPs de PbS et de NTCMPs purs, (b) densité de photocourant à 5V en fonction de la puissance du laser des différents dispositifs

de NHs faits avec différents  $N_{Lp}$  de PbS (100, 200, 500, 1000), (c) variation du photocourant (axe de gauche) et de la photoréponse (axe de droite) en fonction du  $N_{Lp}$  à 207 mW.cm<sup>-2</sup>.

La photoréponse ( $I_{illumination} - I_{obscurité}$ )/ $I_{obscurité}$  (représentée dans la figure 4.6c par  $I_{ph}/I$ ) a été calculée pour les échantillons réalisés avec différents  $N_{Lp}$ . La figure 4.6c montre une augmentation quasilinéaire de la photoréponse pour  $N_{Lp} \leq 500$  suivi d'une diminution pour les valeurs de  $N_{Lp} > 500$ . Ces résultats démontrent que  $N_{Lp} = 500$  est une valeur optimale qui produit le maximum de photoréponse.

#### 4.4.1.1 Mesures de l'efficacité quantique externe des dispositifs photoconducteurs

L'efficacité quantique externe (EQE) des dispositifs photoconducteurs à base NHs a été mesurée en appliquant une tension constante de 10 V. Le schéma du système de mesure est représenté dans la figure 4.7. Il est constitué d'une lampe au xénon d'une puissance de 150 W, produisant de la lumière blanche incidente qui passe à travers un monochromateur comportant deux réseaux qui peuvent être utilisés pour les longueurs d'onde visible et ultraviolette. Ce dernier permet de sélectionner une seule longueur d'onde. La lumière sortant du monochromateur est hachée à une fréquence de 6 Hz puis focalisée sur le dispositif qui est placé à une position où la surface du spot lumineux est de 0.04 cm<sup>2</sup>. La lampe, le hachoir (en anglais : *chopper*), le lock-in amplifier et le monochromateur sont tous pilotés par un ordinateur. Avant chaque série de mesures, la puissance  $P(\lambda)$  de la lumière incidente est mesurée, pour chaque longueur d'onde ( $\lambda$ ) avec un pas de 5 nm, entre 200 nm et 1100 nm à l'aide d'un détecteur à base de Si placé sur le même porte-échantillon où le dispositif sera placé. L'utilisation du lock-in amplifier permet de mesurer le photocourant généré  $I_{ph}(\lambda)$ . Finalement, l' $EQE(\lambda)$  est obtenue en substituant les valeurs de  $P(\lambda)$  et de  $I_{ph}(\lambda)$  dans l'équation 2.14.

Les spectres d'EQE typiques des dispositifs de NTCMPs seuls, des NPs de PbS seules et des NHs de NTCPMs/PbS-NPs sont présentés sur la figure 4b de l'article B. Les résultats montrent une absence totale de réponse, à toutes les longueurs d'onde, des films de NTCPMs seuls et des films de NPs de PbS seules. En revanche, la combinaison des NPs de PbS avec les NTCMPs formant ainsi les NHs, montre une photoréponse importante des dispositifs sur toute la plage de 200 nm à 900 nm avec une photoréponse qui croit pour les courtes longueurs d'onde. Une comparaison entre les spectres

66

EQE et les spectres UV-vis-NIR (encart de la figure 4b de l'article B) révèle une similarité entre les spectres d'EQE des NHs et ceux d'absorption UV-Vis-NIR des NPs de PbS, indiquant ainsi que l'absorption des photons par les NPs de PbS est déterminante pour la génération de photocourant. Néanmoins, la présence des NTCMPs dans le dispositif est indispensable car les photocharges créées dans les NPs de PbS sont transférées aux NTCMPs et transportées par ces derniers. D'ailleurs, cette interprétation est validée par les mesures de PL (figure 3d de l'article B) effectuées sur les films de NPs de PbS et de NHs où on constate une extinction de l'intensité de la PL des NPs dès qu'elles se retrouvent associées avec les NTCMPs [20, 85, 146, 147]. Cette dynamique de transfert de charges des NPs de PbS vers les NTCMPs est favorisée non seulement par le contact atomique direct entre les NPs et les NTCMPs, mais également par l'emplacement favorable des bandes d'énergie respectives des différentes composantes de nos dispositifs [148, 149]. (Voir encart de la figure 3d de l'article B).



Figure 4.7 Schéma du système de mesure de l'EQE.

#### 4.4.2 Effet de la conductance initiale du film de nanotubes de carbone

Afin d'augmenter la photoréponse des NHs, nous avons fait varier la conductance initiale des films de NTCMPs de 0.13  $\mu$ S à 85  $\mu$ S en variant de la quantité de NTCMPs déposée par spray-coating. Pour les différentes épaisseurs des films de NTCMPs, les NHs ont été fabriqués en déposant des NPs avec N<sub>Lp</sub> = 500. Cette valeur de N<sub>Lp</sub> = 500 a été choisie parce qu'elle correspond à l'optimum qui produit le maximum de photoréponse dans la série sur l'étude de la photoréponse en fonction du N<sub>Lp</sub>. La figure 3a de l'article B représente les mesures I-V typiques sous obscurité et sous illumination

avec les lasers 405 nm et 633 nm à une densité de puissance optique de 200 mW.cm<sup>-2</sup>. On remarque que même avec une très faible quantité de NTCMPs (faible conductance de 0.13  $\mu$ S) les dispositifs NH répondent sous illumination. De plus, la figure 3c de l'article B montre que c'est avec les dispositifs ayant la plus faible conductance que nous avons obtenu la photoréponse la plus élevée (atteignant ainsi 670 et 1350 % respectivement avec le laser 633 nm et 405 nm à une puissance lumineuse de 200 mW.cm<sup>-2</sup>). Cette différence de photoréponse selon que le dispositif est illuminé par le laser 633 nm ou par le laser 405 nm est due à la variation de l'absorption du NH en fonction de la longueur d'onde (voir encart figure 4b de l'article B). En effet, à 405 nm l'absorption de la lumière incidente est de ~70 % alors qu'à 633 nm elle n'est que de ~40 %.

Une photoréponse de 1350 % aussi élevée n'a jamais été rapportée dans la littérature sur des dispositifs semblables [147-151]. Nous attribuons cette propriété remarquable de photoconduction de nos NHs, entre autres, à notre méthode innovante de synthétiser les NHs, permettant d'avoir un contact direct entre les NPs et les NTCMPs, contrairement aux NHs synthétisés chimiquement où la présence indispensable de ligands ralentit le phénomène de transfert de charges [108, 110, 152].

#### 4.4.2.1 Détermination du temps de réponse des dispositifs photoconducteurs

Afin de pouvoir mieux comparer nos dispositifs avec ceux fabriqués à base de NHs synthétisés en solution, nous avons aussi déterminé leurs temps de réponse. Cette étude nous a permis de démontrer l'amélioration que peut apporter l'absence de ligands entre les NTCs et les NPs sur ce type de dispositifs. Le schéma du système de mesure qui nous a permis de déterminer les temps de réponse est présenté dans la figure 4.8. Brièvement, ce système est constitué d'un générateur de fonctions (Agilent 33210A) branché sur le laser pour envoyer des impulsions de tension à une fréquence de 10 Hz. Le laser soumis à cette variation de tension génère des cycles répétitifs illumination/obscurité au même rythme que le générateur de fonctions. Un oscilloscope (Lecroy 334A) branché aux bornes d'une résistance ( $1G\Omega$ ) permet de mesurer les variations de tension induites par l'illumination du dispositif NH par le laser. En d'autres termes, l'oscilloscope mesure les variations de tension engendrées par la variation de la photorésistance ( $R_d$ ) du dispositif à base de NHs.

68

La tension de sortie  $V_0$  mesurée par l'oscilloscope aux bornes de la résistance est définie comme suit :

Eq 4-1 
$$V_0 = \frac{R}{R+R_d} V$$

Une variation de résistance  $\Delta R_d$  du dispositif, lors de son illumination par le laser, se traduit par une variation  $\Delta V_0$  de  $V_0$  qui s'écrit comme suit :

Eq 4-2 
$$\Delta V_0 = -\frac{RV}{\left(R+R_d\right)^2} \Delta R_d$$



Figure 4.8 Système de mesure utilisé pour déterminer le temps de réponse de nos dispositifs NH.

La figure 4a de l'article B montre la variation très reproductible du photovoltage en fonction du temps lorsque le dispositif NH subit plusieurs cycles répétitifs illumination/obscurité du laser 633 nm à 207 mW.cm<sup>-2</sup>. Nous avons observé que la descente du photovoltage est beaucoup plus abrupte que sa montée. Les temps de montée et de descente obtenus, correspondant aux temps de réponse du dispositif NH, ont été estimés respectivement à 0.8 ms et 0.2 ms à partir des ajustements exponentiels (voir figure 4.9) en utilisant des cycles répétitifs illumination/obscurité de temps beaucoup plus courts comparés aux cycles représentés sur la figure 4a de l'article B.

Des valeurs aussi rapides de temps de réponse n'ont jamais été rapportées sur des dispositifs NH similaires [110, 148, 152, 153]. Nous pensons que la raison principale expliquant la rapidité de la réponse de nos dispositifs NH, comparée à leurs similaires réalisés par des méthodes chimiques, est le transfert de charges des NPs vers les NTCMPs. Un tel transfert est certainement favorisé par le contact atomique direct entre les NPs et les NTCMPS.



Figure 4.9 Ajustements exponentiels (a) de la montée et (b) de la descente du photovoltage.

# 4.5 <u>La génération d'excitons multiples</u>

La limite théorique du rendement de conversion quantique calculée par Schokley-Queisser pour les dispositifs photovoltaïques de première génération (constitués d'une seule jonction p-n à base de semiconducteur massif) est de 31 % [154]. Cette limite ne peut être dépassée dans ces types de dispositifs principalement à cause de l'excès d'énergie thermalisé et de l'énergie perdue lors de la relaxation de l'électron vers la bande de conduction lorsque l'énergie du photon incident est supérieure à Eg. Dans ce contexte, le phénomène de génération d'excitons multiples plus connu sous le nom anglais *multiple exciton generation* (MEG) est étudié afin de pouvoir dépasser cette limite de Schokley-Queisser. Le MEG est défini comme étant le phénomène dans les semiconducteurs où l'excitation par un photon d'énergie élevée - au moins deux fois supérieure à la bande interdite du matériau - résulte à une génération de plusieurs excitons. Il est représenté schématiquement sur la figure 4.10. L'étude du MEG a débuté depuis au moins une trentaine d'années [155, 156]. Il connait un regain d'intérêt au cours des dernières années avec l'utilisation des NPs semiconductrices dans les dispositifs PVs.



Figure 4.10 Représentation schématique du phénomène MEG.

L'efficacité du MEG dépend principalement de la valeur de l'énergie à partir de laquelle elle commence à apparaitre. Cette énergie est appelée énergie seuil du MEG ( $E_{S-MEG}$ ). Bien que le MEG se produise dans les matériaux semiconducteurs à l'état massif, il est beaucoup plus probable quand le matériau est sous forme de NPs. Par exemple, dans le cas du Si à l'état massif ( $E_{gmassif} = 1.1 \text{ eV}$ ) l'énergie du photon incident doit être au moins égale à  $3.5E_{gmassif}$  pour que le MEG puisse se produire [156], tandis que pour des NPs de Si de taille 3.8 et 9.5 nm, il a été démontré que la valeur de  $E_{S-MEG}$  diminue fortement et devient  $2.5E_{gmassif}$  (voir figure 4.11(a)) [157]. Cette diminution d' $E_{S-MEG}$  pour les NPs par rapport au matériau à l'état massif est valable aussi pour le PbS et le PbSe où des travaux expérimentaux récents ont été montrés que  $E_{S-MEG}$  est plus faible quand le matériau est sous forme de NP (voir figure 4.11(b)) [158-160].

Sur des NPs isolées, le MEG est évalué à travers des mesures de rendement quantique (en anglais : *quantum yield*) qui s'exprime sous la forme suivante :

Eq 4-3  $QY(\%) = 100 \times \frac{nombre\ de\ photons\ emis}{nombre\ de\ photons\ incidents}$ 



Figure 4.11 Comparaison du MEG entre NP et matériau massif (a) pour le Si et (b) pour le PbS et le PbSe [156, 158].

Cette évaluation du MEG peut être obtenue par des mesures de spectroscopie d'absorption ultrarapide en régime transitoire (en anglais : ultrafast transient absorption spectroscopy ou TAS). Cette méthode de mesure est indirecte, étant donné qu'elle ne permet d'accéder qu'à la population des états excités [161, 162]. En revanche, lorsque les NPs semiconductrices sont intégrées en dispositifs la méthode plus directe permettant d'évaluer le MEG consiste à mesurer le photocourant généré à travers des mesures d'EQE ou d'EQI. Dans ce cas, pour être en mesure d'évoquer l'existence du MEG, le nombre de charges collectées doit être supérieur au nombre de photons incidents ou absorbés. En d'autres termes, l'IQE (rapport du nombre d'électrons collectés sur le nombre de photons absorbés) doit être supérieure à 100 %. Dans le plus évident des cas, l'EQE (rapport du nombre d'électrons émis sur le nombre de photons incidents) doit être supérieure à 100 %. Récemment, pour la première fois des dispositifs PVs à base de NPs de PbSe synthétisées en solution ont produit un EQE égale à 114 % (voir figure 4.12) [15]. Ceci n'a jamais été obtenu ni sur des cellules solaires à base semiconducteurs à l'état massif et ni sur des NPs semiconductrices. Par ailleurs, des travaux réalisés dans le groupe du Prof. Sargent de l'université de Toronto ont permis de montrer que l'augmentation dans l'UV de la responsivité des dispositifs photoconducteurs à base de NPs synthétisées chimiquement est due à l'effet MEG [22].



**Figure 4.12** (a) Spectres EQE et (b) spectres IQE de dispositifs PV fabriqués à base de NPs de PbSe de différentes tailles et de bande interdites [15].

#### 4.5.1 Étude des spectres d'efficacité quantique en fonction de la taille des NPs de PbS

Afin d'explorer la présence du phénomène MEG dans nos dispositifs NHs, nous avons fabriqué des dispositifs NH avec différentes tailles de NPs de PbS en faisant varier le N<sub>Lp</sub>. Tel que montré dans la figure 4.3h, la taille des NPs augmente lorsqu' on augmente N<sub>Lp</sub> de 100 à 1000. Les bandes interdites de ces NPs ont été obtenues à partir de la position des pics de PL en utilisant la formule hc/ $\lambda$ , où  $\lambda$ représente la position des pics de PL. Les spectres EQE des dispositifs photoconducteurs mesurés à 10 V sont présentés dans la figure 4.13. On constate que l'ensemble des spectres révèle la présence de 3 paliers d'EQE à ~260 nm. Ces groupes sont constitués respectivement (i) du spectre du dispositif réalisé avec  $N_{Lp} = 100$ , (ii) des spectres des dispositifs réalisés avec  $N_{Lp} = 200$  et  $N_{Lp} = 500$  et (iii) des spectres des dispositifs réalisés avec N<sub>Lp</sub> = 800, N<sub>Lp</sub> = 1000 et N<sub>Lp</sub> = 1500. On constate que l'intensité des pics de PL est non seulement dépendante du N<sub>LD</sub>, mais augmente que lorsque la taille des NPs atteint un certain seuil. En effet, malgré la différence de tailles des NPs de PbS déposées sur les NTCMPs pour les dispositifs faits avec  $N_{Lp}$  = 200 et  $N_{Lp}$  = 500, l'intensité des pics d'EQE ne connait qu'une très petite variation en comparaison au dispositif fait avec  $N_{Lp}$  = 100 dont le pic d'EQE est d'au moins un ordre de grandeur inferieure. De la même manière, les dispositifs réalisés avec N<sub>Lp</sub> = 800, N<sub>Lp</sub> = 1000 et N<sub>Lp</sub> = 1500 ayant des intensités du pic d'EQE similaires produisent 2 fois plus de photocourant que ceux faits avec avec N<sub>Lp</sub> = 200 et N<sub>Lp</sub> = 500. Par ailleurs, il faut noter qu'à 10 V, la valeur maximale de l'EQE obtenue pour N<sub>Lp</sub> = 1000 reste relativement faible. Cependant, vu que la variation du photocourant des dispositifs NHs avec la tension appliquée est linéaire (voir figure 4.6a), une augmentation de la tension appliquée entrainerait une augmentation de l'EQE qui est proportionnel au photocourant. Par conséquent, la faible intensité de nos EQEs s'explique par le fait que le champ électrique appliqué lors des mesures des spectres de photocourant est faible (0.002  $V/\mu$ m). Le MEG rapporté sur des dispositifs photoconducteurs à base NPs de PbS a été obtenu en appliquant un champ électrique de  $2V/\mu m$  [22], ce qui est 1000 fois supérieur au champ électrique appliqué sur nos dispositifs. Par ailleurs, il est important de souligner que l'existence du MEG dans nos dispositifs NHs n'est basée pas sur l'intensité de l'EQE, mais plutôt sur la présence des paliers dans les spectres d'EQE et sur la réponse très prononcée de l'EQE dans la partie UV.



**Figure 4.13** Spectres d'EQE des dispositifs photoconducteurs fabriqués à partir de ces NHs et mesurés en appliquant une tension de 10 V.

#### 4.5.2 Évaluation du MEG dans les dispositifs NH

L'une des raisons qui pourrait expliquer la réponse plus intense de nos dispositifs NHs dans l'UV est l'absorption plus élevée des photons dans l'UV. Afin d'évaluer le MEG dans nos dispositifs NHs, il fallait déterminer la contribution de l'absorption des NHs (pourcentage de photons absorbés) sur la forme des spectres d'EQE. Pour ce faire, nous avons mesuré en premier lieu la réflexion (R) et la transmission (T) des NHs déposés sur des substrats de quartz en utilisant une sphère intégratrice. Ensuite, les spectres d'absorption ont été déduits en utilisant l'équation suivante :

Eq 4-4 
$$A = 1 - (T + R)$$

Sur la figure 4.14a sont représentés les spectres d'absorption des NHs synthétisés avec différentes tailles de NPs de PbS en faisant varier  $N_{Lp}$  de 100 à 1500. Comme dans le cas des NPs de PbS seules déposées sur des substrats de quartz, les spectres d'absorption montrent un déplacement du seuil d'absorption vers l'infrarouge lorsqu'on augmente le  $N_{Lp}$ , indiquant une augmentation de la taille des NPs avec le  $N_{Lp}$  même sur les NTCMPs. Ceci est en accord avec la variation de la taille des NPs obtenue à partir des images MET des NHs synthétisés à différents  $N_{Lp}$  (voir figure 4.3).

74

Afin d'exclure l'absorption des NHs dans l'UV qui pourrait être responsable des EQE plus prononcées dans l'UV, nous avons calculé les efficacités quantiques internes (IQE) des dispositifs photoconducteurs en normalisant les EQE des NHs par leur absorption respective, et ce, en utilisant l'équation suivante :

Eq 4-5 
$$IQE = \frac{EQE}{A}$$

En d'autres termes, l'IQE, représentant le nombre d'électrons émis sur le nombre de photons absorbés, permet de prendre en considération que les photons absorbés par des NHs.

La figure 4.14b présente les spectres IQE des différents dispositifs NHs en fonction de l'énergie des photons incidents (hv). L'augmentation persistante de l'IQE dans la partie UV, malgré la normalisation par l'absorption, indique clairement qu'il y a un effet de la taille des NPs sur l'intensité des spectres dans l'UV. On remarque également pour tous les dispositifs que l'EQE est relativement constant jusqu'à une certaine énergie seuil ( $E_{s-MEG}$ ), puis croit de manière très abrupte. Cette énergie seuil se déplace vers les photons plus énergétiques lorsque la taille des NPs augmente. Par exemple, pour N<sub>Lp</sub> = 200 (E<sub>g</sub> = 0.86 eV) E<sub>s-MEG</sub> est autour de 2.5 eV, alors que pour N<sub>Lp</sub> = 1000 (E<sub>g</sub> = 0.62 eV) E<sub>s-MEG</sub> est située autour de 3.2 eV.



Figure 4.14 (a) Spectres d'absorption et (b) spectres d'IQE des NHs déposées avec différents N<sub>Lp</sub>.

Finalement, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenues par d'autres groupes. Pour ce faire, il fallait normaliser les spectres IQE par leurs valeurs respectives à l'énergie seuil. Sur la figure 4.16, nous comparons les IQE normalisés (NIQE) de nos meilleurs dispositifs NHs (faits avec  $N_{Lp} \ge$  200) en fonction du rapport (hv/Eg) avec les résultats obtenus par Sukhovatkin et al [22] et par Beard et al [158]. Nos résultats montrent très clairement que lorsqu'on augmente  $N_{Lp}$  de 200 à 1500,  $E_{s-MEG}$  augmente de ~2.5Eg à ~5Eg, indiquant ainsi que les  $E_{s-MEG}$  de nos dispositifs NHs varient avec la taille des NPs de PbS. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Midgett et *al* [160] et par Sukhovatkin et *al*. [22]. Leurs travaux ont montré que  $E_{s-MEG}$  des NPs de PbS augmente lorsque leur taille augmente. De plus, pour tous nos dispositifs, on remarque qu'au-delà de l'énergie seuil NIQE augmente de manière linéaire avec  $hv/E_g$ . Ceci constitue une des caractéristiques du MEG démontrée auparavant sur les NPs de PbS et de PbSe.

Il est possible également d'évaluer l'efficacité du MEG ( $\eta_{MEG}$ ) dans les NPs semiconductrices en utilisant l'équation suivante [15, 163] :

Eq 4-6 
$$\eta_{MEG} = \Delta NIQE / \Delta (h\nu/Eg)$$

 $\eta_{MEG}$  représente la pente de l'ajustement linéaire au-delà de l'énergie seuil de la courbe NIQE en fonction de hv/E<sub>g</sub> (voir figure 4.16). Les  $\eta_{MEG}$  de nos dispositifs NHs présentés dans la figure 4.16 sont comprises entre 0.9 et 0.7. Les valeurs de  $\eta_{MEG}$ , que nous avons obtenues, sont supérieures comparées aux valeurs maximales obtenues jusqu'à présent par d'autres groupes [15, 22, 158, 163] sur des NPs semiconductrices, indiquant ainsi que le MEG dans nos dispositifs NHs fabriqués par ablation laser est très efficace. Très récemment, une  $\eta_{MEG}$  égale à l'unité a été obtenue par Aerts et al [164] sur des nanofeuilles de PbS d'épaisseur 4 nm.



**Figure 4.15** Comparaison des IQEs normalisés (NIQE) des dispositifs NH photoconducteurs faits à différents  $N_{Lp}$  (à  $N_{Lp} = 500$  (Eg = 0.70 eV), à  $N_{Lp} = 800$  (Eg = 0.64 eV), à  $N_{Lp} = 1000$  (Eg = 0.62 eV) et à  $N_{Lp} = 1500$  (Eg = 0.60 eV)) avec les résultats obtenus par Sukhovatkin et al [22] et avec les résultats obtenus par Beard et al [158].

# 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré l'efficacité de la technique d'ablation laser pour associer les NPs de PbS aux NTCMPs et pour réaliser de nouvelles structures NHs aux propriétés optoélectroniques remarquables. Nous avons montré que la taille et la densité des NPs déposées sur les NTCMPs sont contrôlables à travers la variation du N<sub>Lp</sub>. Les propriétés optoélectroniques du NH formé ont été étudiées en l'intégrant en dispositif. Les résultats obtenus ont montré une génération de photocourant lorsque les dispositifs sont illuminés, démontrant ainsi les propriétés de photoconductivité des NHs. Nous avons démontré que le photocourant généré par les dispositifs NHs est le produit du transfert de charges rapide et efficace des NPs de PbS vers les NTCMPs. Les photoréponses de 650 % et 1350 %, obtenues respectivement avec les lasers 633 nm et 405 nm, en faisant varier la conductance initiale du film de NTCMPs et le N<sub>Lp</sub>, montrent que les dispositifs NH sont très sensibles comparés à leurs semblables faits à base de NHs synthétisées par voies chimiques. De plus, les temps de réponse aussi rapides que 0.8 ms et 0.2 ms obtenus avec le

dispositif ayant la photoréponse la plus élevée (correspondant au dispositif de conductance du film de NTCMPs plus faible) permettent d'envisager l'utilisation de ces NHs pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques très performants tels que les photodétecteurs de grande sensibilité et des photocommutateurs très rapides. Finalement, l'étude approfondie des spectres d'efficacité quantiques des dispositifs NH photoconducteurs révèle que le phénomène MEG est responsable de la réponse plus prononcée dans l'UV de nos dispositifs à base de ces NHs. L'exploitation du MEG provenant des NPs de PbS et la réponse temporelle très rapide de nos dispositifs NH font de l'ablation laser une technique de choix pour la réalisation de photodétecteurs très performants.

# CHAPITRE 5. ASSOCIATION DES NANOPARTICULES DE PBS AVEC LES NANOFILES DE TIO<sub>2</sub> PAR ABLATION LASER POUR DES APPLICATIONS PHOTOVOLTAIQUES

# 5.1 Introduction

Dans le cas d'une architecture planaire de cellules PVs à base de NPs semiconductrices (voir figure 2.19a et b), on distingue deux manières d'augmenter les performances : (1) amélioré l'absorption des photons et (2) augmenter la collection de charges. En effet, pour absorber tous les photons incidents l'épaisseur du film de NPs doit être de l'ordre du micromètre [165] et pour extraire efficacement les charges photogénérées, l'épaisseur des films doit être inférieure ou égale à L ~250 nm (L étant la somme de la longueur de diffusion des porteurs minoritaires ~100 nm et de la largeur de la zone de charges d'espace ~150 nm) [166, 167]. Par conséquent, une amélioration de l'absorption se fait au détriment de la collection de charges, et vice versa. Tel que montré sur la figure 5.1, même s'il y a une augmentation de la photogénération, nombreuses sont les charges qui seront perdues à cause de la longueur de diffusion trop faible des charges dans les films de NPs.



**Figure 5.1** (a) Illustration de l'efficacité de la collection de charges dans les hétérojonctions planaires de films minces de NPs semiconductrices et (b) illustration de la perte engendrée par la longueur trop courte de diffusion des charges dans les hétérojonctions planaires de films épais de NPs semiconductrices.

C'est dans ce contexte que de nouvelles architectures de cellules solaires, complètement différentes de l'architecture traditionnelle des cellules PVs basées sur des hétérojonctions planaires (voir figure 2.19), sont développées pour augmenter en même temps l'absorption des photons et la collection

des charges. Par exemple, les cellules PVs basées sur des nano-hétérojonctions (NHs) interpénétrées ou en anglais « *bulk nano-heterojunctions* » font partie de cette catégorie de cellules solaires où la longueur de parcours des charges est fortement réduite (quelques dizaines de nanomètres), permettant ainsi une collection plus efficace des charges. Le concept des cellules PVs à nanohétérojonctions interpénétrées est représenté sur la figure 2.19c et d. Il a été pour la première fois rapporté par O'Regan et al [168] sur des cellules photoélectrochimiques à colorants en anglais *Dyesensitized solar cells*. Ce concept n'arrête pas de prouver son efficacité non seulement dans les cellules solaires organiques ou à base de polymères où la longueur de diffusion des charges est parfois très faible (de l'ordre de 10 nm) [169-172] mais aussi dans les cellules PVs solides inorganiques [99, 173].

L'objectif principal de ce chapitre étant d'évaluer le potentiel des NPs de PbS synthétisées par ablation laser pour des applications PVs, nous les avons associées avec des structures nano-poreuses unidimensionnelles de nanofiles (NFs) de TiO<sub>2</sub> crûes par méthode hydrothermale. Nous avons choisi le TiO<sub>2</sub> parce qu'il constitue l'un des matériaux qui donne les meilleurs rendements de conversion lorsqu'il est associé avec les NPs de PbS. [174, 175] Les NFs-TiO<sub>2</sub> ont été synthétisés dans le laboratoire de ma codirectrice de thèse (la Prof. Dongling Ma). La maîtrise des conditions de croissance hydrothermale nous a permis de faire croitre des films composés de NFs de TiO<sub>2</sub> alignés verticalement et ayant différentes longueurs. Ensuite, la combinaison des NPs de PbS et des NFs de TiO<sub>2</sub> nous a permis de fabriquer des structures NHs, qui ont été intégrées en cellules PVs basées sur des nano-hétérojonctions interpénétrées (selon la structure illustrée dans la figure 2.19c).

Dans ce chapitre, nous discuterons des différentes étapes d'optimisation des performances des cellules PVs basées sur des nano-hétérojonctions interpénétrées entre les NPs de PbS et les NFs de TiO<sub>2</sub>. Nous nous concentrerons notamment sur i) l'étude de l'effet du N<sub>Lp</sub> du PbS (i.e., épaisseur effective du film de NPs de PbS), ii) de l'effet de la longueur des NFs-TiO<sub>2</sub>, iii) de l'effet de l'insertion de la couche d'oxyde de molybdène (MoO<sub>x</sub>) et iv) de l'effet de l'ajout des NTCMPs. Nous commençons, tout d'abord, par présenter brièvement les différentes étapes de synthèse des NFs-TiO<sub>2</sub> par voie hydrothermale.

80

# 5.2 Synthèse hydrothermale des nanofiles deTiO<sub>2</sub>

La synthèse par voie hydrothermale constitue une méthode largement utilisée pour fabriquer des nanostructures de différentes sortes, incluant des nanotubes, des NPs et des NFs [176-178]. Elle a été utilisée pour la première fois en 2008 par Liu et al [179] pour synthétiser des NFs de TiO<sub>2</sub> sur des substrats transparents conducteurs d'oxyde d'étain dopé au fluor (SnO<sub>2</sub>:F), en anglais fluorine doped tin oxide (FTO). Les NFs de TiO<sub>2</sub> utilisés dans ce travail ont été élaborés en utilisant la procédure de synthèse rapportée par Liu et al [179]. Les substrats de FTO/verre utilisés dans ce travail ont été achetés chez MTI Corporation (dimension =  $1'' \times 1''$  et R $\square$  = 6 - 8 ohm/ $\square$ ). Ils ont été nettoyés dans un bain à ultra-son durant 15 minutes successivement dans des bains d'isopropanol, d'éthanol et d'eau distillée puis séchés à l'air comprimé. Avant de faire croitre les NFs de TiO<sub>2</sub> sur les substrats de FTO, ces derniers ont été revêtus par un film mince de TiO<sub>2</sub> (épaisseur : 40 nm) déposé par pulvérisation (dans l'article D ce film mince de TiO<sub>2</sub> est appelé seed layer). Le processus de dépôt par pulvérisation est basé sur une décharge RF de 13.56 MHz avec une configuration magnétron. Au cours du dépôt, la température du substrat de verre a été fixée à 400 °C (d'autres détails sur les conditions de dépôt peuvent être trouvés dans la référence 181 [180]. Il a été rapporté que la présence de ce film de TiO<sub>2</sub> permet non seulement de favoriser la croissance des NFs de TiO<sub>2</sub> et leur alignement vertical sur le substrat de FTO, mais aussi d'augmenter l'adhésion globale du tapis de NFs de TiO<sub>2</sub> [181, 182]. Pour la préparation des NFs de TiO<sub>2</sub>, un volume de 12 mL d'une solution précurseur de titane obtenue en mélangeant 60 mL d'une solution de HCl (3 M) avec 1 mL de TiBuO<sub>4</sub> (97 %), est mis dans chaque autoclave constitué d'une chemise en téflon entourée d'un corps en acier inoxydable de volume 23 mL acheté chez Parr Instrument Co. Deux substrats sont après placés en angle dans chacun des autoclaves qui sont ensuite introduits dans un four opérant à 150 °C pendant une durée déterminée entre 1.5 et 12 heures dépendamment de la longueur des NFs qu'on souhaite obtenir. Les autoclaves sont ensuite refroidis jusqu'à la température ambiante et les échantillons sont délicatement rincés successivement avec une solution diluée d'HCl puis avec de l'eau distillée et enfin séchés à l'air comprimé.

Afin de mieux optimiser les performances des cellules solaires, il est important d'étudier en premier lieu la structure morphologique et cristalline des films de NFs de TiO<sub>2</sub>, leur alignement vertical et leur épaisseur. Pour ce faire nous avons caractérisé les NFs de TiO<sub>2</sub> par MEB ainsi que par DRX.

- L'étude de la morphologie des NFs de  $TiO_2$  et de la porosité des NFs permettent de déterminer la profondeur maximale de pénétration des NPs dans le film de NFs de  $TiO_2$ .

 l'alignement vertical et la qualité cristalline des NFs de TiO<sub>2</sub> sont des caractéristiques qui sont très importantes à considérer car ils contribuent directement à l'efficacité du transport des photocharges vers la cathode.

- La longueur des NFs de  $TiO_2$  a un lien direct avec la distance de parcours des photocharges avant leur collection ; plus cette distance est courte plus les pertes dues aux recombinaisons seront faibles.



**Figure 5.2** (a) Image MEB typique à faible grossissement de NFs de  $TiO_2$  (vue de dessus) crûs sur un film mince de  $TiO_2$  de 100 nm, (b) image MEB représentant l'agrandissement de la zone encadrée en vert de l'image (a), (c1-3) vue transverse des NFs de  $TiO_2$  préparés avec différents temps de croissance. Encart dans la figure c1 représente la longueur des NFs de  $TiO_2$  en fonction du temps de croissance. La figure 5.2a montre une image MEB typique des NFs de TiO<sub>2</sub> crûes pendant 5 heures. On remarque que les NFs croissent de manière très uniforme sur le substrat. L'image MEB de la figure 5.2b est un agrandissement de la zone encadrée en vert de l'image 5.2a. Elle révèle non seulement la forme carrée de l'extrémité des NFs de TiO<sub>2</sub> (ayant un côté variant entre 70 et 140 nm), mais aussi la structure nanoporeuse du film de NFs de TiO<sub>2</sub> (voir aussi figure 1a de l'article D). En effet, la densité des NFs et l'inter-distance entre ces derniers varient respectivement de 40 à 60 NFs.µm<sup>-2</sup> et de 250 à 100 nm lorsque le temps de croissance augmente de 1.5 à 13 heures. Les images MEB prises en coupe transverse des NFs crûs avec différents temps de croissance (figure 5.2c1-3) montrent que la majorité des NFs de TiO<sub>2</sub> croît perpendiculairement au substrat. A partir d'images similaires aux figures 5.2c nous avons estimé la longueur moyenne des NFs en fonction de la durée de croissance. L'encart de la figure 5.2c1 montre la variation linéaire de la longueur des NFs avec le temps de réaction. En effet, la longueur des NFs augmente de ~100 nm à ~2300 nm lorsque le temps de croissance varie de 1.5 à 13 heures. Le spectre DRX typique des films de NFs de TiO<sub>2</sub> et l'image MET à haute résolution d'un NF de TiO<sub>2</sub>, présentés respectivement dans les figures 1b et 1c de l'article D, montrent que les NFs cristallisent dans la phase rutile du TiO<sub>2</sub> et que leur qualité cristalline est quasiparfaite, sans aucune apparence de défauts ou de joints de grains, indiquant que les NFs de TiO<sub>2</sub> forment des monocristaux.

# 5.3 <u>Fabrication des dispositifs PVs et optimisation de leur performance</u>

# 5.3.1 Dépôt par ablation laser des NPs de PbS sur les NFs-TiO<sub>2</sub> et optimisation du N<sub>Lp</sub>

Afin de former les nano-hétérojonctions, les NPs de PbS ont été déposées par ablation laser directement sur les NFs de TiO<sub>2</sub> crûes sur les substrats de FTO et sur des substrats de silicium qui ont été placés à 7.5 cm de la cible. Les dépôts ont été effectués à température ambiante sous une pression d'He de 500 mTorr et à une énergie du laser de ~70 mJ/impulsion au niveau de la cible. À travers la variation du N<sub>Lp</sub> entre 2000 et 20000, nous avons pu contrôler le taux de couverture des NFs par les NPs de PbS ainsi que l'épaisseur effective du film des NPs de PbS.

La Figure 2c de l'article D, représentant une image MEB à haute résolution de l'extrémité supérieure de quelques NFs après le dépôt des NPs de PbS avec N<sub>Lp</sub> = 2000, révèle la présence de petites NPs de PbS sur les NFs. La taille moyenne de ces NPs obtenue à partir de la formule de Debye-Scherrer et à l'aide du spectre DRX des NPs déposées sur les NFs (voir figure 2d de l'article D), est estimée à  $9.3 \pm$ 0.3 nm. Cette valeur est consistante avec la taille moyenne des NPs observées sur les NFs de  $TiO_2$ (figure 2c de l'article D). Les Figures 5.3a1-b1 et figures 5.3a2-b2 montrent respectivement les images MEB de vue de dessus et de vue en transverse des films de NPs de PbS déposés sur le Si et sur les NFs de TiO<sub>2</sub>. Tel qu'indiqué par les flèches dans les figures 5.3b2 et 5.3c2, on remarque que contrairement aux NPs déposées sur le Si, les NPs pénètrent dans la structure poreuse des films de NFs de TiO<sub>2</sub>. Par conséquent, à cause de la porosité des films de NFs de TiO<sub>2</sub> et de la grande surface effective disponible pour les NPs de PbS, l'épaisseur apparente du film de NPs de PbS est forcément dans les films de NPs sur les NFs de TiO<sub>2</sub> comparativement aux dépôts sur Si. Les images MEB des films de NPs de PbS déposés sur les NFs avec N<sub>Lp</sub> = 10000 (figures 5.3b1 et 5.3b2) et celles des films déposés avec N<sub>Lp</sub> = 20000 (figures 5.3c1 et 5.3c2) montrent clairement que les pores dans le film de NFs se remplissent au fur et à mesure que le N<sub>Lp</sub> augmente. Ceci explique l'augmentation de la profondeur de pénétration des NPs, indiquée dans les images de coupe transverse (figures 5.3b2 et 5.3c2) par les flèches orange, lorsque le N<sub>Lp</sub> passe de 10000 à 20000. Par ailleurs, on note également une augmentation de la densité du film de NPs de PbS au-dessus des NFs de TiO<sub>2</sub>.

Afin d'optimiser l'épaisseur du film de NPs de PbS de nos cellules PVs, nous avons fixé la longueur des NFs de TiO<sub>2</sub> à ~1.2  $\mu$ m) et avons varié la quantité déposée de NPs de PbS (en augmentant le N<sub>Lp</sub> de 2000 à 20000). Par la suite, une électrode d'Au d'épaisseur 100 nm est directement déposée sur le film de NPs de PbS par évaporation thermique sous vide (10<sup>-6</sup> Torr) à travers un masque contenant des ouvertures circulaires de 2 mm de diamètre. Nous obtenons ainsi des cellules solaires avec l'architecture FTO/TiO<sub>2</sub>-NFs/PbS-NPs/Au. Une photo du dispositif est présentée dans la figure 5.4. Dans ce type de dispositif PV, l'illumination des NPs de PbS génèrent des excitons. Grâce aux multiples nano-hétérojonctions dans le nanohybride de TiO<sub>2</sub>-NFs/NPs-PbS, les électrons sont attirés vers la cathode (FTO) et les trous vers l'anode (Au). Les chemins de transfert de charges sont schématisés dans les diagrammes de bandes d'énergie de la figure 7 de l'article D. Le contact direct entre les NPs de PbS et les NFs de TiO<sub>2</sub> (absence de ligands) et l'alignement vertical des NFs sur le

84

substrat de FTO devraient faciliter la séparation des électrons et des trous ainsi que leur collection par les électrodes.



**Figure 5.3** (a1 et b1) Images MEB respectives du film de NPs de PbS (vue de dessus) déposé sur un substrat de Si et sur les NFs de TiO<sub>2</sub> avec  $N_{Lp}$ = 10000, (c1) Image MEB du film de NPs de PbS (vue de dessus) déposé sur les NFs de TiO<sub>2</sub> avec  $N_{Lp}$ = 20000, (a2, b2 et c2) montrent respectivement les vues en transverse des films de NPs de PbS présentés dans a1, b1 et c1.



Figure 5.4 Photo du dispositif PV.

La figure 3a de l'article D montre les courbes (J-V) sous illumination solaire (AM1.5) des dispositifs fabriqués avec des NFs de TiO<sub>2</sub> de longueur ~1.2  $\mu$ m et pour différentes valeurs de N<sub>Lp</sub> pour les NPs de PbS. Dans les figures 3b1-4 de l'article D, nous avons résumé les variations des paramètres PVs en fonction du N<sub>Lp</sub>. Notons tout d'abord l'augmentation continue du J<sub>sc</sub> avec N<sub>Lp</sub>, indiquant une augmentation de l'absorption des photons et de l'efficacité de la collection de charges. À N<sub>Lp</sub> > 10000, le J<sub>sc</sub> continue à augmenter mais de façon plus lente. En effet, lorsque N<sub>Lp</sub> croit de 2000 à 10000 J<sub>sc</sub> a augmenté de 320 % alors qu'il s'est amélioré d'à peine 18 % lorsque N<sub>Lp</sub> a été augmenté de 10000 à 20000. Ceci est certainement dû au film de PbS au-dessus des NFs de TiO<sub>2</sub> qui tend à s'épaissir (>200 nm, voir figures 5.3b2 et 5.3c2) et à former une « canopée » qui peut limiter la circulation des photocharges vers les électrodes d'Au. En d'autres termes, une augmentation de l'épaisseur du film de PbS a pour conséquence une augmentation de la résistance série des dispositifs, expliquant ainsi la diminution de la pente de croissance du J<sub>sc</sub> et les décroissances trop abruptes du V<sub>oc</sub> et du FF pour N<sub>Lp</sub> > 10000. La figure 3b4 de l'article D montre que le taux de conversion de puissance (η) de ces dispositifs atteint une valeur maximale égale à 2.9 % correspondant au dispositif fait avec N<sub>Lp</sub> = 10000.

#### 5.3.2 Effet de l'insertion d'une couche mince de MoO<sub>x</sub>

L'insertion d'une couche mince de MoO<sub>x</sub> entre l'anode et le film de NPs de PbS a été rapportée comme étant une manière très efficace d'améliorer l'extraction des trous [173, 183, 184], conduisant ainsi à une augmentation du rendement de conversion. Gao et *al* ont montré une augmentation relative de 65 % du rendement de conversion de leurs dispositifs PVs constitués d'hétérojonctions entre un film de ZnO et un film de NPs de PbS synthétisées en solution, lorsqu'une couche mince de MoO<sub>x</sub> est déposée entre le film de PbS et l'électrode de métal. Leur rendement est passé ainsi de 2.66 % à 4.41 %. Ils ont démontré par le biais de mesures de spectroscopie de photoémission UV (en anglais UV-photoemission spectroscopy (UPS)) que le transfert des trous du PbS vers le MoO<sub>x</sub> est facilité par la présence d'états d'énergie à l'intérieur de la bande interdite du MoO<sub>x</sub> qui sont causés par les lacunes d'oxygène dans la structure du MoO<sub>3</sub>. L'optimisation du rendement de Conversion à travers la variation de l'épaisseur du film de MoO<sub>x</sub> déposé entre le film de NPs de PbS et les électrodes d'Ag, d'Al et d'Au a permis à Gao et *al* de montrer que l'épaisseur

optimale du film de MoO<sub>x</sub> est d'environ 10 nm. En se basant sur ces résultats, nous avons étudié l'effet que peut avoir l'insertion d'une couche de MoO<sub>x</sub> de ~10 nm d'épaisseur sur la performance de nos dispositifs PVs nanohybrides. Dans ce contexte, nous avons comparé les performances PVs sans et avec la couche de MoO<sub>x</sub> sur des dispositifs fabriqués avec des NFs de TiO<sub>2</sub> de longueur ~1.2 µm, sur lesquels est déposé comme précédemment un film de NPs de PbS avec un N<sub>Lp</sub> = 10000 (correspondant au N<sub>Lp</sub> optimal obtenu lors de l'étude de l'effet de l'épaisseur du film de NPs de PbS). La couche mince de MoO<sub>x</sub> a été déposée par évaporation thermique d'une poudre de MoO<sub>3</sub> (99 %, Acros Organics) à travers le même masque utilisé pour déposer l'électrode Au. Apres la couche de MoOx, une électrode d'Au de 100 nm d'épaisseur est déposée sur les dispositifs pour former le contact superieur.



**Figure 5.5** Courbes I-V des dispositifs PVs sans et avec la couche de 10 nm de  $MoO_x$ . Le tableau représente les valeurs des paramètres PVs des échantillons sans et avec  $MoO_x$ . Les résistances  $R_{sh}$  et  $R_s$  correspondent aux inverses des tangentes des courbes sous obscurité (dark) respectivement à 0 V et à 0.6 V.

Les courbes J-V présentées dans la figure 5.5 illustrent clairement l'amélioration des performances des dispositifs après l'ajout du film de  $MoO_x$ . La diminution de la résistance série ( $R_s$ ) de 148 à 16  $\Omega$ .cm<sup>-2</sup> montre que la présence de la couche  $MoO_x$  s'est traduite par une disparition de la barrière Schottky entre l'anode et la couche de PbS, permettant ainsi une augmentation de la collection des trous. L'augmentation de la résistance shunt de 984 à 15873  $\Omega$ .cm<sup>-2</sup> constitue également un critère qui permet d'affirmer que l'insertion de la couche de MoO<sub>3</sub> a permis de réduire les courants de fuite. Tous les paramètres PVs à savoir le J<sub>sc</sub>, le V<sub>oc</sub> et le FF, ont connu une augmentation après

l'insertion de la couche de  $MoO_x$ . Particulièrement, le  $V_{oc}$  et le FF ont augmenté de manière très significative, passant respectivement de 430 à 495 mV et de 50 % à 63 %. En conséquence, le rendement de conversion a été amélioré de 75 % après l'ajout de la couche de  $MoO_x$ , allant de 2.4 à 4.1 %.

Pour ainsi pousser plus loin l'optimisation de nos dispositifs, nous avons aussi étudié l'effet de la longueur des NFs de TiO<sub>2</sub> sur la performance des dispositifs. Les résultats de cette étude sont présentés dans la section suivante.

#### 5.3.3 Optimisation de la longueur des NFs de TiO<sub>2</sub> et stabilité des dispositifs PV NHs

Tel que montré dans la figure 5.2, la méthode de synthèse des NFs de TiO<sub>2</sub> par voie hydrothermale offre la possibilité de contrôler la longueur des NFs à travers seulement la variation de la durée de croissance. Dans cette étude, nous avons utilisé quatre longueurs de NFs de TiO<sub>2</sub> (i.e ; 120 nm, 290 nm, 780 nm et 1200 nm) tout en fixant la quantité de NPs de PbS à la valeur optimale de  $N_{Lp}$  = 10000. Ainsi pour fabriquer les dispositifs PVs, les films de NFs de TiO<sub>2</sub> de différentes longueurs ont été décorés par des NPs de PbS déposées par ablation laser à N<sub>Lp</sub> = 10000 et dans les mêmes conditions que précédemment. Ensuite nous avons déposé des électrodes par évaporation thermique (10 nm de MoO<sub>3</sub> suivi de 100 nm d'Au). Afin de pouvoir comparer les performances des dispositifs PVs basées sur des nano-hétérojonctions interpénétrées avec celles des dispositifs à hétérojonctions planaires, nous avons également fabriqué des dispositifs à hétérojonctions planaires en utilisant un film lisse de TiO<sub>2</sub> d'épaisseur 220 nm (f-TiO<sub>2</sub>) déposé par pulvérisation. Dans l'article D, les dispositifs faits avec des épaisseurs de NFs de 120 nm, 290 nm et 780 nm sont nommés respectivement TiO<sub>2</sub>–NR120, TiO<sub>2</sub>–NR290 et TiO<sub>2</sub>–NR780 alors que celui-ci fait avec le film de TiO<sub>2</sub> de 220 nm est nommé f-TiO<sub>2</sub>–220. Sur les figures 4a1 et 4a2 de l'article D et les figures 5.6a et 5.6b ci-dessous sont représentées respectivement les images MEB des différents dispositifs. On remarque que pour tous les dispositifs faits avec les NFs de TiO<sub>2</sub>, les NPs de PbS pénètrent dans la structure poreuse du film de NFs de TiO<sub>2</sub> pour former des hétérojonctions interpénétrées de TiO<sub>2</sub>/PbS. La profondeur de pénétration estimée à partir de ces images MEB se situe entre 250 nm et 350 nm pour le TiO<sub>2</sub>-NR290 et le TiO<sub>2</sub>-NR780. En revanche, pour le TiO<sub>2</sub>-NR120 la profondeur de pénétration maximale des NPs ne peut dépasser 120 nm. Par conséquent, l'excédent des NPs de PbS

88

se retrouve à former un film de PbS au-dessus des NFs de TiO<sub>2</sub>, pouvant ainsi limiter la collection de charges.

La figure 4b de l'article D montre les courbes J-V mesurées sous illumination solaire (AM1.5) des dispositifs avec différentes longueurs de NFs de TiO<sub>2</sub>. On remarque que les paramètres PVs des dispositifs PVs NHs sont tous supérieurs à ceux du dispositif planaire. L'augmentation du  $J_{sc}$  (de 12 à 20 mA.cm<sup>-2</sup>) et du  $V_{oc}$  (de 350 mV à 600 mV) indiquent clairement que la nano-structuration du TiO<sub>2</sub> et l'interpénétration avec les NPs de PbS permettent de mieux collecter les charges. La comparaison des courbes J-V des différents dispositifs PVs révèle un rendement de conversion maximal de 4.85 % obtenu avec le dispositif TiO<sub>2</sub>-NR290. Il est important de noter que le rendement de conversion diminue significativement lorsque la longueur des NFs augmente de 290 nm à 2.3  $\mu$ m (3.6  $\pm$  0.2 %pour TiO<sub>2</sub>–NR2300). Ceci démontre l'importance de l'étendue des hétérojonctions et de la distance qui les sépare des électrodes de collection. En d'autres termes, la surface de contact entre les NPs de PbS et le NFs de TiO<sub>2</sub>, qui augmente avec la nano-structuration du TiO<sub>2</sub> (voir schémas présentés dans les figures 5.6a et b) constitue un paramètre à prendre en considération pour ainsi améliorer les performances PVs. D'ailleurs, nous attribuons le rendement de conversion maximal des dispositifs PVs à l'interpénétration optimale entre les NPs de PbS et les NFs de TiO<sub>2</sub> lorsque la longueur de ces derniers (290 nm) est proche de la profondeur de pénétration des NPs de PbS qui est de 300 ± 50 nm.

La comparaison des spectres EQE des différents dispositifs PVs est présentée dans la figure 4c de l'article D. Tous les spectres montrent une réponse entre 380 nm et 900 nm. Les dispositifs TiO<sub>2</sub>–NR290 et TiO<sub>2</sub>–NR780 qui ont donné des rendements de conversion plus élevés que ceux des dispositifs TiO<sub>2</sub>–NR120 et f-TiO<sub>2</sub>–220, montrent particulièrement des EQEs plus prononcées dans la plage de 380 à 600 nm. Ceci est relié à l'augmentation de photogénération résultant de l'interpénétration entre les NFs de TiO<sub>2</sub>. Le spectre EQE du TiO<sub>2</sub>–NR290 et celui du TiO<sub>2</sub>–NR780 présentent particulièrement deux pics vers 380 nm et vers 450 nm. L'apparition de ces deux pics est attribuée respectivement à la diminution de l'absorption des NFs TiO<sub>2</sub> ( $\lambda$  > 380 nm) et à l'augmentation de la contribution des NPs de PbS lorsque la profondeur de pénétration des NPs de PbS augmente, ce qui est le cas du TiO<sub>2</sub>–NR290 et TiO<sub>2</sub>–NR290 en fonction de la puissance

lumineuse (P) comparée à la saturation du  $J_{sc}$  du dispositif PV planaire f-TiO<sub>2</sub>–220 à p > 115 mW.cm<sup>-2</sup> témoigne de la plus grande capacité des dispositifs PVs avec les NFs de TiO<sub>2</sub> à collecter les charges photogénérées.



**Figure 5.6** (a) Image MEB en coupe transverse du dispositif PV planaire fabriqué avec le film de  $TiO_2$  de 220 nm d'épaisseur déposé par pulvérisation ; (b) Image MEB de vue en transverse du dispositif PV NH fabriqué avec des NFs de  $TiO_2$  de longueur moyenne ~120 nm. Les schémas dans chaque figure sont mis afin d'illustrer la surface de contact possible entre les NPs de PbS et les NFs de  $TiO_2$  dans chacune des deux architectures.

Par ailleurs, l'instabilité des NPs de PbS préparées en solution oblige les chimistes à les garder sous un environnement contrôlé. En effet, lorsque les NPs sont intégrées dans des dispositifs PV, il suffit de les laisser à l'air pendant quelques heures ou jours pour diminuer de plusieurs facteurs le rendement de conversion [185-187]. Cette diminution du rendement est souvent expliquée comme étant le résultat de l'oxydation du PbS qui se transforme en PbSO<sub>4</sub> ou en PbSO<sub>3</sub> [187]. Dans le cas des films de NPs préparés par « *spin coating* » ou par « *drop casting* », la structure très poreuse et la présence de ligands entre les NPs favorisent la diffusion facile de l'oxygène. En revanche, les films de NPs faits par ablation laser étant plus denses ralentissent la diffusion de l'oxygène. Ce qui explique fort probablement la stabilité à l'air de nos dispositifs. En effet, dans la figure 5 de l'article D nous constatons que la perte relative en rendement conversion lorsque nos dispositifs NH sont exposés à l'air ambiant pendant 14 mois n'est que seulement de 21 %.

#### 5.3.4 Effet de l'ajout des NTCMPs

Dans le but d'améliorer les performances de nos dispositifs PVs NHs, nous avons remplacé le film de PbS déposé par PLD par un film de NHs de NTCMPs/PbS-NPs. Les NTCMPs sont déposés par « spray coating » directement sur les NFs de TiO<sub>2</sub> selon la procédure décrite dans les références 147 et 189 [145, 188]. Ensuite, les NPs de PbS sont directement déposées sur la structure de NF-TiO<sub>2</sub>/NTCMPs dans les mêmes conditions que précédemment (voir section 5.3.1). Les images MEB de vue de dessus des NFs de TiO<sub>2</sub> couverts de NTCMPs avant et après le dépôt de NPs de PbS (N<sub>Lp</sub>= 2000) sont présentées respectivement dans les figures 6a et 6b de l'article D. La figure 6a montre des NFs de TiO<sub>2</sub> uniformément couverts de NTCMPs qui, dans certains cas, pénètrent entre les NFs de TiO<sub>2</sub>. La figure 6b de l'article D montre les NPs de PbS déposées de manière très uniforme sur les NTCMPs et sur les NFs de TiO<sub>2</sub>, formant ainsi les NHs de TiO<sub>2</sub>-NFs/NTCMPs/PbS-NPs. Une comparaison des courbes J-V sans et avec les NTCMPs (figure 6c de l'article D) révèle une augmentation significative du J<sub>sc</sub> après l'ajout des NTCMPs mais avec une légère diminution du V<sub>oc</sub>. Globalement, l'addition des NTCMPs a permis une augmentation du rendement de conversion de 4.75 % à 5.3 %. Par ailleurs, il est important de noter que l'effet de la densité des NTCMPs sur les paramètres PVs qu'on n'a pas pu étudier durant cette thèse, constitue une voie qui pourrait fort probablement améliorer les performances de ce type dispositif à base de structures nanohybrides complexes . Pour comprendre l'origine de l'augmentation du rendement de conversion induite par l'ajout des NTCMPs, nous nous sommes tournés à l'étude du diagramme des bandes de la structure NH. Sur la figure 7a sont représentés schématiquement les niveaux de fermi, les bandes de valence et de conduction des différents matériaux utilisés pour fabriquer les dispositifs PV NHs. Les figures 7b et 7c comparent les différents scenarios de transfert de charges sans et avec les NTCPMs. On constate que dans le cas de la jonction NFs-TiO<sub>2</sub>/PbS-NPs, le scenario le plus probable qui explique l'effet PV est la génération de paires électron-trou par les NPs puis un transfert des électrons vers les NFs et des trous vers l'Au par l'intermédiaire du MoO<sub>3</sub>. Ceci est en accord avec les résultats obtenus dans les spectres EQE (figure 4c de l'article D) où on remarque que l'augmentation de l'EQE est directement reliée à l'augmentation de l'interpénétration entre les NFs de TiO<sub>2</sub> et les NPs de PbS. Dans la figure 7c de l'article D, on montre l'apport des NTCMPs dans le processus de génération et de collection des charges du dispositif PV NHs. Du point de vue énergétique, la position de la bande de conduction des NTCMPs est très favorable au transfert des électrons des NPs de PbS vers les NFs de TiO<sub>2</sub>, étant donné qu'elle se trouve exactement entre les bandes de conduction de ces derniers. Le scenario de transfert de charges dans la structure NFs-TiO<sub>2</sub>/NTCMPs/PbS-NPs schématisé dans la figure 7c de l'article D est d'autant plus probable que dans l'article B nous avons clairement démontré que les NPs de PbS sont responsables de la génération de charges dans les NHs de NTCMPs/PbS-NPs et que les NTCMPs servent principalement à évacuer les charges vers les électrodes. De plus, tenant en compte que les NTCMPs produits par ablation laser sont majoritairement semiconducteurs, nous ne pouvons exclure la génération de charges dans les NTCMPs eux-mêmes. Par conséquent, nous attribuons l'augmentation du  $J_{sc}$  à la facilitation du transfert des électrons des NPs de PbS vers les NF-TiO<sub>2</sub> par les NTCMPs et à leur contribution additionnelle au processus de photogénération.

### 5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fabriqué des dispositifs PVs à partir des NPs de PbS synthétisées par ablation laser. Les résultats obtenus ont montré que la nano-structuration du TiO<sub>2</sub> en NFs verticalement alignés sur le substrat de FTO joue un rôle déterminant dans la génération et la collection des charges. L'optimisation de la quantité de NPs de PbS déposées de la longueur des NFs de TiO<sub>2</sub> et l'insertion de la couche mince de MoO<sub>3</sub> nous ont permis d'obtenir un rendement de conversion en puissance aussi élevée que 4.85 % sous illumination solaire (AM 1.5). Nous avons montré que cette valeur remarquable du rendement de conversion est obtenue pour les cellules solaires ayant la longueur optimale des NFs de TiO<sub>2</sub> de ~300 nm. L'incorporation des NTCMPs dans ces dispositifs PVs à base de NFs-TiO<sub>2</sub>/NPs-PbS a permis d'améliorer davantage le rendement de conversion des dispositifs pour atteindre une valeur aussi élevée que 5.3 %. Cette amélioration remarquable des performances est attribuée à l'augmentation de l'absorption des photons et de la collection plus efficace des charges dues à la présence des NTCMPs. De plus, la stabilité chimique et la cristallinité des NPs de PbS déposées par ablation laser nous a permis d'obtenir des rendements de conversion stables pendant plusieurs mois. Ces résultats démontrent le grand potentiel de l'ablation laser pour l'intégration des NPs dans les nouveaux dispositifs PVs à base de nanohétérojonctions.
### **CHAPITRE 6. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

L'introduction des nanomatériaux dans les dispositifs optoélectroniques offre non seulement la possibilité de réduire leur coût, mais aussi d'améliorer leurs performances. Par exemple, dans le domaine photovoltaïque, l'utilisation de nanomatériaux pouvant absorber efficacement les photons de faible énergie (inferieure à la bande interdite du silicium) permet d'exploiter la partie infrarouge du spectre solaire et promet d'augmenter le rendement de conversion des cellules solaires. Dans ce contexte, le recours aux NPs semiconductrices constitue pour la recherche une voie fort prometteuse. Durant ces dernières années, il y a eu de très grandes avancées sur la synthèse des NPs semiconductrices. En effet, les méthodes chimiques ont permis non seulement de synthétiser des NPs de différents matériaux, mais également de contrôler leur taille et leur composition. En revanche, jusqu'à date très peu de travaux ont été effectués sur des NPs semiconductrices élaborées par des méthodes physiques et sur leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques. Par conséquent, ce travail de thèse s'inscrit dans cette nouvelle mouvance visant à utiliser des méthodes physiques pour synthétiser les NPs semiconductrices.

Dans ce travail de thèse, nous avons en premier lieu élaboré les NPs semiconductrices de PbS par la technique de déposition par ablation laser. En effectuant des études systématiques, nous avons été en mesure d'identifier les conditions expérimentales permettant de synthétiser des NPs ayant une très grande qualité cristalline et dont la taille peut être contrôlée à volonté. C'est ainsi que nous avons montré que le N<sub>Lp</sub> était un des paramètres clefs pour contrôler la taille et les propriétés optoélectroniques des NPs de PbS. En deuxième lieu, afin d'évaluer le potentiel des NPs de PbS synthétisées par ablation laser, nous les avons directement associées avec les NTCMPs et avec des NFs de TiO<sub>2</sub> pour former de nouvelles structures NHs qui ont été utilisées pour fabriquer des dispositifs optoélectroniques. Ces dispositifs ont montré des photoréponses très élevées et des temps de réponse très rapides sans précédent. Par la suite, en associant les NPs de PbS avec des NFs de TiO<sub>2</sub>, nous avons pu fabriquer de nouveaux dispositifs photovoltaïques à base de nano-hétérojonctions, offrant de hauts rendements de conversion de puissance.

Dans les paragraphes qui suivent nous résumerons les résultats obtenus dans les chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse. Finalement, nous discuterons de quelques perspectives qui découlent de nos travaux, pouvant faire l'objet d'autres études et d'approfondissements.

En ce qui concerne la synthèse par ablation laser des NPs de PbS, nous avons montré à travers nos résultats, pour la première fois, que des NPs de PbS isolées peuvent être synthétisées à température ambiante et directement sur substrat. Le fait de pouvoir synthétiser les NPs de PbS de haute qualité cristalline et à température ambiante est en soi un résultat remarquable, car il facilite leur intégration dans les dispositifs optoélectroniques sans se soucier d'aucune contrainte thermique pour les substrats. Notre étude a permis de trouver les conditions de dépôt optimales permettant de contrôler la PL par l'intermédiaire de la variation de la taille des NPs. En effet, lorsque la taille des NPs augmente de 2.5 à 8.5 nm la PL se décale vers le rouge de 820 nm à 1480 nm. Nous avons démontré que le nombre d'impulsions laser (N<sub>Lp</sub>) est un paramètre clef pour contrôler la taille des NPs de PbS. La flexibilité de la technique de dépôt par ablation laser a été également exploitée afin de produire des multicouches ayant des émissions de PL dont l'étendue spectrale et l'intensité peuvent être taillées sur mesure dans un domaine s'étalant de 900 nm et 1400 nm. Nos résultats démontrent clairement que la technique de dépôt par ablation laser est une voie fort prometteuse pour la synthèse des NPs semiconductrices sans utilisation de ligands et sans procédures de purification complexes post-synthèse.

Afin de mettre à profit les propriétés des NPs synthétisées par ablation laser, nous les avons intégrées dans des dispositifs optoélectroniques. Pour ce faire, dans un premier temps nous avons associé les NPs de PbS avec les NTCMPs pour former des NHs de NTCMPs/NPs-PbS. L'avantage d'utiliser l'ablation laser a été principalement de pouvoir croitre les NPs *in-situ* et directement sur les NTCMPs sans aucune étape de fonctionnalisation, permettant ainsi d'avoir un contact direct entre ces derniers. En variant le N<sub>Lp</sub>, nous avons montré qu'on peut contrôler non seulement la densité des NPs sur les NTCMPs, mais également leur taille. Les NHs formés sur des substrats de quartz ont été utilisés pour fabriquer des photodétecteurs qui ont montré des propriétés de photoconduction nettement supérieures aux meilleurs résultats de la littérature où les NPs ont été synthétisées par des voies chimiques. En effet, l'optimisation de la taille des NPs et de la conductivité des films de NTCS a permis d'obtenir une photoréponse de nos NHs allant de 120 % à plus de 1350 % (à 405 nm)

94

et un temps de réponse de nos dispositifs photoconducteurs qui est 1000 à 10000 fois plus rapide que les dispositifs faits à base de NHs synthétisés par voies chimiques. Cette performance remarquable est attribuée, non seulement à la très haute mobilité des charges dans les NTCs, mais surtout au transfert de charges efficace et rapide entre les NPs de PbS et les NTCs, que nous avons pu mettre en évidence par des mesures de PL et de temps de réponse du nanohybride. Par ailleurs, l'étude des spectres d'efficacité quantique des dispositifs faits avec différentes tailles de NPs de PbS nous a permis d'évaluer la propriété de génération d'excitons multiples (MEG) et de montrer que le MEG est responsable de la réponse plus prononcée de nos dispositifs dans l'UV. D'ailleurs, nos résultats originaux sur le MEG dans ces nouvelles structures NHs font l'objet de l'article C qui sera soumis sou peu. Ces résultats forts prometteurs font de ce type de structures NHs un candidat de choix pour la photodétection et pour des applications PVs. Il est important de souligner qu'une partie de ces résultats sur la photoconduction de nos NHs a été déjà publiée dans la revue scientifique prestigieuse Advanced Materials, où nos résultats ont été choisis pour illustrer la page frontispiece de la revue en décembre 2012. Cette publication nous a permis également de gagner le prix de l'étudiant-chercheur étoile du fonds Nature et Technologies en mai 2013. Finalement, nos résultats sur la synthèse des NHs par ablation laser et leur intégration en dispositifs photoconducteurs ont été choisis par le magasine Québec Science parmi les dix découvertes de l'année 2013.

Enfin, les NPs de PbS, directement déposées par ablation laser sur les NFs de TiO<sub>2</sub>, ont permis de fabriquer des dispositifs PVs à base de nanohétérojonctions interpénétrées de NFs de TiO<sub>2</sub> et de NPs de PbS. Ce fut une première, car jusqu'à date des NPs de PbS semiconductrices synthétisées par ablation laser n'ont jamais été utilisées pour fabriquer des dispositifs PVs. Il a fallu donc tout d'abord optimiser les caractéristiques des NFs de TiO<sub>2</sub> et des NPs de PbS pour pouvoir obtenir une efficacité de conversion de puissance (ECP) aussi élevée que 4.85 % sous illumination solaire (AM 1.5). Finalement, en capitalisant sur les résultats obtenus sur les NHs de NTCMPs/NPs-PbS (article B) nous avons remplacé les NPs de PbS par les NHs de NTCMPs/PbS-NPs. C'est ainsi que nous avons pu améliorer davantage le rendement de conversion de 4.85 à 5.3 %. Ces résultats forts prometteurs démontrent le potentiel de l'ablation laser pour le développement de dispositifs photovoltaïques de troisième génération. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans la revue scientifique

95

Advanced Functional Materials. D'ailleurs le comité éditorial de la revue a choisi nos résultats pour illustrer la page de couverture intérieure de la revue pour son numéro de juillet 2014.

Malgré les nombreux défis qu'il a fallu surmonter dans ce travail de thèse, nous avons pu atteindre les objectifs qu'on s'était fixé. Cependant, il serait intéressant de mettre à profit les connaissances acquises sur la synthèse des NPs de PbS et des différents NHs par ablation laser pour fabriquer d'autres types de NPs (telles que le PbSe, le PbTe, etc.) et d'autres NHs qui pourraient être utiles pour d'autres applications.

En ce qui concerne les dispositifs photoconducteurs de NHs de NTCMPs/PbS-NPs, bien que leur réponse soit beaucoup plus rapide que ceux fabriqués à base de NHs synthétisés par voies chimiques, il serait intéressant d'étudier l'amélioration que pourrait apporter la microfabrication pour réaliser les dispositifs ayant des électrodes séparées de seulement quelques micromètres, minimisant ainsi les pertes des photocharges par recombinaison. De tels dispositifs micro-fabriqués permettront de comparer en plus du temps de réponse, la responsivité et la détectivité de nos dispositifs à base de NHs aux valeurs record obtenues dans la littérature sur des dispositifs similaires à base de NPs semiconductrices.

Enfin, le rendement de photoconversion des dispositifs PV à base de NPs élaborées par ablation laser peut être amélioré davantage en étudiant et en optimisant entre autres : (i) le dopage du film et des NFs de TiO<sub>2</sub> par l'azote et (ii) la quantité de NTCMPs incorporés dans les dispositifs à base de structures NHs du type NFs-TiO<sub>2</sub>/NTCMPs-NPs-PbS.

#### **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] L. E. Brus, J. Chem. Phys, vol. 79, p. 5566, 1983.
- [2] L. E. Brus, J. Chem. Phys, vol. 80, p. 4403, 1984.
- [3] N. J. J. Johnson, W. Oakden, G. J. Stanisz, R. S. Prosser, F. C. J. M. V. Veggel, *Chem. Mater*, vol. 23, p. 3714–3722, 2011.
- [4] Z. Zhen, J. Xie, *Theranostics*, vol. 2, pp. 45-54, 2012.
- [5] Q. Zhang, F. Liu, K. T. Nguyen, X. Ma, X. Wang, B. Xing, Y. Zhao, *Adv. Funct. Mater*, vol. 22, p. 5144–5156, 2012.
- [6] V. Mamaeva, J. M Rosenholm, L. T. Bate-Eya, L. Bergman, E. Peuhu, A. Duchanoy, L. E. Fortelius, S. Landor, D. M Toivola, M. Lindén, C. Sahlgren, *The American Society of Gene & Cell Therapy*, vol. 19, p. 1538–1546, 2011.
- [7] Z. Zou, D. He, X. He, K. Wang, X. Yang, Z. Qing, Q. Zhou, *Langmuir*, vol. 29, p. 12804–12810, 2013.
- [8] E. H. Sargent, *Nat. Photonics*, vol. 3, p. 325, 2009.
- K. De Greve, L. Yu, P. L. McMahon, J. S. Pelc, C. M. Natarajan, N. Y. Kim, E. Abe,
   S.Maier, C. Schneider, M. Kamp, S. Hofling, R. H. Hadfield, A. Forchel, M. M. Fejer, Y.
   Yamamoto, *Nature*, vol. 491, pp. 421-426, 2012.
- [10] G. Hodes, *Isr. J. Chem*, vol. 33, p. 95, 1993.
- [11] Z. L. Wang, J. Phys. Chem, vol. 104, p. 1153, 2000.
- [12] Z. A. Peng, X. Peng, J. Am. Chem. Soc , vol. 123, p. 1389, 2001.
- [13] J. P. Clifford, G. Konstantatos, K. W. Johnston, S. Hoogland, L. Levina, E. H. Sargent, Nat. Nanotechnol, vol. 4, p. 40, 2009.
- [14] M. Nam, S. Kim, S. Kim, S. -W. Kim, K. Lee, *Nanoscale*, vol. 5, p. 8202, 2013.
- [15] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. -Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, *Science*, vol. 334, pp. 1530-1533, 2011.

- [16] L. Etgar, D. Yanover, R. K. Capek, R. Vaxenburg, Z. Xue, B. Liu, M. K. Nazeeruddin, E. Lifshitz, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater*, vol. 23, p. 2736–2741, 2013.
- [17] J. Tang, E. H. Sargent, *Adv. Mater*, vol. 23, pp. 12-29, 2011.
- [18] E. H. Sargent, *Nat. Photonics*, vol. 3, p. 325, 2009.
- [19] X. Jiang, R. D. Schaller, S. B. Lee, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, A. A. Zakhidov, J. Mater. Res, vol. 22, p. 2204, 2007.
- [20] D. Wang, J. K. Baral, H. Zhao, B. A. Gonfa, V. -V. Truong, M. A. El Khakani, R. Izquierdo,
   D. Ma, *Adv. Funct. Mater*, vol. 21, p. 4010–4018, 2011.
- [21] R. J. Ellingson, M. C. Beard, J. C. Johnson, P. Yu, O. I. Micic, A. J. Nozik, A. Shabaev, A. L.
   Efros, *Nano Lett*, vol. 5, pp. 865-871, 2005.
- [22] V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski, E. H. Sargent, *Science*, vol. 324, p. 1542, 2009.
- [23] D. Yu, C. Wang, P. Guyot-Sionnest, *Science*, vol. 300, p. 1277, 2003.
- [24] M. Drndić, M. V. Jarosz, N. Y. Morgan, M. A. Kastner, M. G. Bawendi, *J. Appl. Phys.*, vol. 92, p. 7498, 2002.
- [25] E. J. D. Klem, H. Shukla, S. Hinds, D. D. MacNeil, L. Levina, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett,* vol. 92, p. 212105, 2008.
- [26] E. Talgorn, E. Moysidou, R. D. Abellon, T. J. Savenije, A. Goossens, A. J. Houtepen, L. D.
   A. Siebbeles, *J. Phys. Chem*, vol. 114, p. 3441–3447, 2010.
- [27] J. M. Luther, M. Law, Q. Song, C. L. Perkins, M. C. Beard, A. J. Nozik, ACS Nano, vol. 2, p.
   271–280, 2008.
- [28] O. E. Semonin, J. M. Luther, S. Choi, H. -Y. Chen, J. Gao, A. J. Nozik, M. C. Beard, Science, vol. 334, p. 1530, 2013.
- [29] O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook, Springer, 3rd edition, 2004.
- [30] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons Inc, 2005.
- [31] A. I. Ekimov, A. A. Onuschenko, *Sov. Phys. Semicond*, vol. 16, pp. 775-778, 1982.
- [32] A. L. Efros, A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond*, vol. 16, pp. 772-775, 1982.

- [33] L. Liu, Q. Peng, Y. Li, Inorganic Chemistry, Vol. 47, No. 11, 2008, vol. 47, p. 5022, 2008.
- [34] G. Bastard, Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Les editions de physique, 1988.
- [35] P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys*, vol. 64, p. 297–381, 2001.
- [36] Wanli Ma, J. M. Luther, H. Zheng, Y. Wu, A. P. Alivisatos, *Nano Lett*, vol. 9, pp. 1699-1703, 2009.
- [37] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch, G. Cantwell, *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 12151, 1998.
- [38] K. Kobayashi, S. Sangu, A. Shojiguchi, T. Kawasoe, K. Kitahara, M. Otsu, J. Microscopy, vol. 210, pp. 247-251, 2003.
- [39] Y. Gu, Igor L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien, G. F. Neumark, *Appl. Phys. Lett*, vol. 85, p. 3833, 2004.
- [40] Y. Zou, D. Li, D. Yang, *Nanoscale. Res. Lett*, vol. 5, p. 966–971, 2010.
- [41] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett*, vol. 72, p. 2612–2615, 1994.
- [42] A. Franceschetti, H. Fu, L. W. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 1819, 1999.
- [43] W. A. Su, W. Z. Shen, *Appl. Phys. Lett*, vol. 100, p. 071111, 2012.
- [44] Y. K. U. Takayuki, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 165318, 2002.
- [45] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, J. Chem. Phys, vol. 87, p. 7315, 1987.
- [46] D. D. Evanoff, G. Chumanov, J. Phys. Chem. B, vol. 108, p. 13948, 2004.
- [47] K. -T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad, J. Phys. Chem. C, vol. 111, pp. 2447-2458, 2007.
- [48] K. -T. Yong, Y. Sahoo, K. R. Choudhury, Mark T. Swihart, J. R. Minter, P. N. Prasad, Nano Lett, vol. 6, pp. 709-714, 2006.
- [49] H. Zhao, M. Chaker, N. Wu, D. Ma, J. Mater. Chem, vol. 21, p. 8898, 2011.
- [50] M. A. Hines, G. D. Scholes, *Adv. Mater*, vol. 15, p. 1844, 2003.

- [51] J. V. Williams, N. A. Kotov, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res,* vol. 48, p. 4316–4321, 2009.
- [52] A. Aboulaich, D. Billaud, M. Abyan, L. Balan, J. -J. Gaumet, G. Medjadhi, J. Ghanbaja, R.
   Schneider, ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 4, p. 2561–2569, 2012.
- [53] R. Yang, Y. Yan, Y. Mu, W. Ji, X. Li, M. Zou, Q. Fei, Q. Jin, *J. Nanosci. Nanotechnol*, vol. 6, p. 215, 2006.
- [54] X. Gu, D. Song, Y. Zhao, J. Mater. Sci: Mater Electron, vol. 24, p. 3009–3013, 2013.
- [55] L. -Y. Chang, R. R. Lunt, P.R. Brown, V. Bulović, M. G. Bawendi, *Nano Lett*, vol. 13, p. 994–999, 2013.
- [56] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed*, vol. 46, p. 4630 –
   4660, 2007.
- [57] A. L. Rogach, T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmuller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, J. Phys. Chem. C, vol. 111, p. 14628, 2007.
- 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, E. H. Sargent, *Nat. Mater*, vol. 10, pp. 765-771, 2011.
- [59] M. C. Beard, A. G. Midgett, M. Law, O. E. Semonin, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, *Nano Lett*, vol. 9, pp. 836-845, 2009.
- [60] G. I. Koleilat, L. Levina, H. Shukla, S. H. Myrskog, S. Hinds, A. G. Pattantyus-Abraham, E.
  H. Sargent, ACS Nano, vol. 2, p. 833–840, 2008.
- [61] L. -H. Lai, L. Protesescu, M. V. Kovalenkobc, M. A. Loi, *Phys. Chem. Chem. Phys,* vol. 16, p. 736, 2014.
- [62] Y. Zhang, Q. Dai, X. Li, Q. Cui, Z. Gu, B. Zou, Y. Wang, W. W. Yu, *Nanoscale. Res. Lett*, vol. 5, p. 1279–1283, 2010.
- [63] E. Rodriguez, E. Jimenez, G.J. Jacob, A. A. R. Neves, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, *Physica E*, vol. 26, p. 361, 2005.
- [64] M.Gaidi, A. Hajjaji, R. Smirani, B. Bessais, M. A. El Khakani, J. Appl. Phys, vol. 108, p.

063537, 2010.

- [65] M. S. Dhlamini, J. J. Terblans, O. M. Ntwaeaborwa, J. M. Ngaruiya, K. T. Hillie, J. R. Botha, H. C. Swart, *J. Lumin*, vol. 128, p. 1997, 2008.
- [66] Q. Dai, J. Chen, L. Lu, J. Tang, W. Wang, *Nano Lett*, vol. 12, p. 4187, 2012.
- [67] S. Mahapatra, T. Kiessling, E. Margapoti, G. V. Astakhov, J. Renner, U. Bass, C. Bougerol,
  T. Schmidt, A. Bendounan, F. Schmitt, C. Schumacher, L. Worschech, W. Ossau, J.
  Geurts, L. W. Molenkamp, F. Reinert, A. Forchel, K. Brunner, *Phys. Status. Solidi. C*, vol.
  4, p. 3129, 2007.
- [68] M. W. Dashiell, U. Denker, C. Muller, G. Costantini, C. Manzano. K. Kern, O. G. Schmidt, Appl. Phys. Lett, vol. 80, p. 1279, 2002.
- [69] G. Kiliani, R. Schneider, D. Litvinov, D. Gerthsen, M. Fonin, U. Rüdiger, A. Leitenstorfer,
   R. Bratschitsch, *Optics Express*, vol. 19, p. 1641, 2011.
- [70] N. P. Dasgupta, H. J. Jung, O. Trejo, M. T. McDowell, A. Hryciw, M. Brongersma, R. Sinclair, F. B. Prinz, *Nano Lett*, vol. 11, p. 934, 2011.
- [71] E. G. Barbagiovanni, L. V. Goncharova, P. J. Simpson, *Phys. Rev. B*, vol. 8, p. 035112, 2011.
- [72] S. Prucnal, M. Turek, A. Drozdziel, K. Pyszniak, S. Q. Zhou, A. Kanjilal, W. Skorupa, J. Zuk, Appl. Phys. B, vol. 101, p. 315, 2010.
- [73] S. lijima, *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [74] P. Hou, C. Liu, Y. Tong, S. Xu, M. Liu, H. Cheng, J. Mater. Res, vol. 16, p. 2526, 2001.
- [75] M. V. Antisari, R. Marazzi, R. Krsmanovic, *Carbon*, vol. 41, p. 2393, 2003.
- [76] M. J. Rahman, T. Mieno, *J. Appl. Phys,* vol. 52, p. 056201, 2013.
- [77] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, *Chem. Mater*, vol. 10, p. 260, 1998.
- [78] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett*, vol. 385, p. 298, 2004.
- [79] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, J. Vac. Sci.

*Technol. A ,* vol. 19, p. 1800, 2001.

- [80] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett*, vol. 243, p. 49, 1995.
- [81] N. Braidy, M. A. El Khakani, G. A. Botton, *Chem. Phys. Lett*, vol. 354, p. 88, 2002.
- [82] C. Biswas, H. Jeong, M. S. Jeong, W. J. Yu, D. Pribat, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater*, vol. 23, p. 3653, 2013.
- [83] G. Konstantatos, M. Badioli, L. Gaudreau, J. Osmond, M. Bernechea, F. P. Garcia de Arquer, F. Gatti, F. H. L. Koppens, *Nat. Nanotechnology*, vol. 7, p. 363, 2012.
- [84] M. B. T. J. H. K. Z. L. J. X. G. E. Fernandes, J. Phys. Chem. C, vol. 114, p. 22703, 2010.
- [85] D. S. Yu, Y. J. Chen, B. J. Li, X. D. Chen, M. Q. Zhang, *Appl. Phys. Lett*, vol. 90, p. 161103, 2007.
- [86] J. H. Shi, Y. J. Qin, W. Wu, X. L. Li, Z. X. Guo, D. B. Zhu, , *Carbon*, vol. 42, p. 455, 2004.
- [87] S. Banerjee, S. S. Wong, *Chem. Communications*, vol. 16, p. 1866, 2004.
- [88] H. Q. Wu, Q. Y. Wang, Y. Z. Yao, C. Qian, X. J. Zhang, X. W. Wei, J. Phys Chem. C, vol. 112, p. 16779, 2008.
- [89] X. L. Li, Y. Q. Liu, L. Fu, L. C. Cao, D. C. Wei, Y. Wang, *Adv. Func. Mater*, vol. 16, p. 2431, 2006.
- [90] D. Eder, A. H. Windle, *Adv. Mat*, vol. 20, p. 1787, 2008.
- [91] Y. Q. Liu, L. Gao, J. Sun, J. Phys. Chem. C, vol. 111, p. 1223, 2007.
- [92] B. A. Gonfa, M. A. El Khakani, D. Ma, *Rev. Nanosci. Nanotechnol,* vol. 1, p. 22, 2012.
- [93] H. Y. Si, C. H. Liu, H. Xu, T. M. Wang, H. L. Zhang, *Nanoscale. Res. Lett*, vol. 4, p. 1146, 2009.
- [94] R. Lahidji, W. Michalski, B. Stevens, Énergie : les cinquante prochaines années, Paris:
   LES ÉDITIONS DE L'OCDE, 1999.
- [95] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, J. Appl. Phys , vol. 25, p. 676, 1954.
- [96] E. H. Sargent, *Nat. Phot*, vol. 6, p. 133, 2012.

- [97] P. Maraghechi, A. J. Labelle, A. R. Kirmani, X. Lan, M. M. Adachi, S. M. Thon, S. Hoogland, A. Lee, Z. Ning, A. Fischer, A. Amassian, E. H. Sargent, ACS Nano, vol. 7, p. 6111, 2013.
- [98] W. Ma, S. L. Swisher, T. Ewers, J. Engel, V. E. Ferry, H. A. Atwater, A. P. Alivisatos , ACS Nano , vol. 5, p. 8140, 2011.
- [99] X. Lan, J. Bai, S. Masala, S. M. Thon, Y. Ren, I. J. Kramer, S. Hoogland, A. Simchi, G. I.
   Koleilat, D. Paz-Soldan, Z. Ning, A. J. Labelle, J. Kim, G. Jabbour, E. H. Sargent, *Adv. Mater*, vol. 25, p. 1769, 2013.
- [100] A. K. Rath, M. Bernechea, L. Martinez, F. P. Garcia de Arquer, J. Osmond, G. Konstantatos, *Nat. Phot*, vol. 6, p. 529, 2012.
- [101] G. Konstantatos, E H. Sargent, *Proceedings of the IEEE*, vol. 97, p. 1666, 2009.
- [102] G. Konstantatos, I. Howard, A. Fischer, S. Hoogland, J. Clifford, E. Klem, L. Levina, E. H. Sargent, *Nat*, vol. 442, p. 180, 2006.
- [103] P. Avouris, J. Chen, *Mat. today*, vol. 9, p. 46, 2006.
- [104] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer, H. Park, *IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY*, vol. 2, p. 78, 2002.
- [105] J. M. Haremza, M. A. Hahn, T. D. Krauss, S. Chen, J. Calcines, *Nano Lett*, vol. 2, p. 1253, 2002.
- B. Pan, D. Cui, C.Z. Ozkan, M. Ozkan, P. Xu, T. Huang, F. Liu, H. Chen, Q. Li, R. He, F. Gao,
   J. Phys. Chem. C, vol. 112, p. 939, 2008.
- [107] C. S.-Drost, V. Sgobba, C. Gerhards, S. Leubner, R. M. K. Calderon, A. Ruland, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, pp. 1-6, 2010.
- [108] B. H. Juarez, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Nano Lett*, vol. 7, p. 3564, 2007.
- [109] H. -Y. Si, C. -H. Liu, H. Xu, T. -M. Wang, H. -L. Zhang, *Nanoscale. Res. Lett*, vol. 4, p. 1146, 2009.
- [110] X. Li, Y. Jia, A. Cao, ACS Nano, vol. 4, p. 506, 2010.
- [111] E. Rebollar, M. Villavieja, S. Gaspard, M. Oujja, T. Corrales, S. Georgiou, C. Domingo, P.

Bosch, M. Castillejo, J. Phys.: Conf, vol. 59, p. 305, 2007.

- [112] M. Gaidi, A. Hajjaji, R. Smirani, B. Bessais, M. A. El Khakani, J. Appl. Phys, vol. 108, p. 063537, 2010.
- [113] D.B. Chrisey, G.K. Hubler, "Pulsed laser deposition of thin films," John Wiley & Sons, Inc, 1994, p. 613.
- [114] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. MinLee, W. L.
   McLean, M. Croft, *Appl. Phys. Lett*, vol. 51, p. 619, 1987.
- H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, *Science*, vol. 303, pp. 661-663, 2004.
- [116] J. Chakrabartty, R. Nechache, S. Li, M. Nicklaus, A. Ruediger, F. Rosei., *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, p. 1837, 2014.
- [117] D. Brassard, D. K. Sarkar, M. A. El Khakani, *Appl. Phys. Lett*, vol. 84, p. 2304, 2004.
- [118] E. Desbiens, M. A. El Khakani, J. Appl. Phys, vol. 94, p. 5969, 2003.
- [119] C.F. Kocha, S. Johnson, D. Kumar, M. Jelinek, D. B. Chrisey, A. Doraiswamy, C. Jin, R. J. Narayan, I. N. Mihailescu, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, p. 484, 2007.
- [120] H. Kawasaki, J. Namba, K. Iwatsuji, Y. Suda, Y, K. Wada, K. Ebihara, T. Ohshima, *Appl. Surf. Sci*, vol. 547, p. 197, 2002.
- [121] M. J. Schoning, D. Tsarouchas, L. Beckers, J. Schubert, W. Zander, P. Kordos, H. Luth, *Sensors and Actuators B*, vol. 35, p. 228, 1996.
- [122] I. Takeuchi, W. Yang, K. -S. Chang, M. A. Aronova, T. Venkatesan, J. Appl. Phys, vol. 94, p. 7336, 2003.
- [123] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Hosono, J. Appl. Phys, vol. 89, p. 5720, 2001.
- [124] J. Zhang, D. Riabinina, M. Chaker, D. Ma, *Langmuir*, vol. 28, p. 2858, 2012.
- [125] L. Yang, P. W. May, L. Yin, J. A. Smith, K. N. Rosser, J. Nanop. Res, vol. 9, p. 1181, 2007.
- [126] C. Liu, X. L. Mao, S. S. Mao, X. Zeng, R. Greif, R. E. Russo, Anal. Chem, vol. 76, p. 379,

2004.

- [127] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, J. Appl. Phys, vol. 85, p. 4213, 199.
- [128] R. Dolbec, E. Irissou, M. Chaker, D. Guay, F. Rosei, M. A. El Khakani, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 201406, 2004.
- [129] A.M. Morales, C.M. Lieber, *Science*, vol. 279, p. 208, 1998.
- [130] R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd ed., New York: Interscience Publishers, 1963.
- [131] I. Moreels, K. Lambert, D. Smeets, D. De Muynck, T. Nollet, J. C. Martins, F. Vanhaecke,
   A. Vantomme, C. Delerue, G. Allan, Z. Hens, *ACS Nano*, vol. 10, p. 3023, 2009.
- [132] D. B. Almeida, E. Rodriguez, S. Agouram, R. S. Moreira, C. L. Cesar, E. Jimenez, L. C. Barbosa, SPIE Proceedings, vol. 8245, p. doi:10.1117/12.909295, 2012.
- [133] Z. Y. Pan, R. S. Rawat, J. J. Lin, S. Mahmood, R. V. Ramanujan, P. Lee, S. V. Springham, T.
   L. Tan, *Appl. Phys. A*, vol. 101, p. 609, 2010.
- [134] D. V. Talapin, C. B. Murray, *Science*, vol. 310, p. 86, 2005.
- [135] J. Gao, J. C. Johnson, ACS Nano, vol. 6, p. 3292, 2012.
- [136] J.H. Yi, M.A. El Khakani, *Chem. Phys. Lett,* vol. 413, p. 182, 2005.
- [137] S.D. Scott, S. Arepalli, P. Nikolaev, R.E. Smalley, *Appl. Phys. A*, vol. 72, p. 573, 2001.
- [138] N. A. Hamizi, M. R. Johan, *Mater. Chem. Phys,* vol. 124, p. 395, 210.
- [139] C. Y. Chien, Y. J. Chang, J. E. Chang, M. S. Lee, W. Y. Chen, T. M. Hsu, P. W. Li, Nanotechnology, vol. 21, p. 505201, 2010.
- [140] S. Gorer, Y. A. Albu, G. Hades, *Phys. Chem*, vol. 99, p. 16442, 1995.
- [141] L. Cademartiri, E. Montanari, G. Calestani, A. Migliori, A. Guagliardi, G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc, vol. 128, p. 10337, 2006.
- [142] N. Braidy, M. A. El Khakani, G. A. Botton, *Carbo*, vol. 2835, p. 40, 2002.
- [143] B. Aissa, M. A. El Khakani, *Nanotechnology*, vol. 20, p. 175203, 2009.
- [144] v. Le Borqne, B. Aissa, M. Mohamedi, Y. A. Kim, M. Endo, M. A. El Khakani, J. Nanopart. res., vol. 13, p. 5759, 2011.

- [145] V. Le Borgne, L. A. Gautier, M. A. El Khakani, *Appl. Phys. Lett,* vol. 103, p. 073103, 2013.
- [146] V. Biju, T. Itoh, Y. Baba, M. Ishikawa, J. Phys. Chem. B, vol. 110, p. 26068, 2006.
- [147] W. Feng, C. Qin, Y. Shen, Y. Li, W. Luo, H. An, Y. Feng, Sci. Reports, vol. 4, p. 3777, 2014.
- [148] S. Shukla, T. Y. Ohulchanskyy, Y. Sahoo, M. Samoc, R. Thapa, A. N. Cartwright, P. N. Prasad, J. Phys. Chem. C, vol. 114, p. 3180, 2010.
- [149] I. J. Kramer, L. Levina, R. Debnath, D. Zhitomirsky, E. H. Sargent, *Nano Lett*, vol. 11, p. 3701, 2011.
- [150] B. Pradhan , R. R. Kohlmeyer , K. Setyowati , H. A. Owen , J. Chen, *Carbon* , vol. 47, p. 1686, 2009.
- [151] M. Passacantando, F. Bussolotti, V. Grossi, S. Santucci, A. Ambrosio, M. Ambrosio, G. Ambrosone, V. Carillo, U. Coscia, P. Maddalena, E. Perillo, A. Raulo, *Appl. Phys. Lett*, vol. 93, p. 051911, 2008.
- [152] L. Hu, Y.-L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J. F. Stoddart, G. Grüner, *Adv. Mater*, vol. 20, p. 938, 2008.
- [153] J. Chang , C. K. Najeeb , J. -H. Lee , M. Lee , J.-H. Kim , J. Phys. D: Appl. Phys, vol. 44, p. 095101, 2011.
- [154] H. J. Q. W. Shockley, J. appl. Phys, vol. 32, p. 510, 1961.
- [155] R. T. Ross, A. J. Nozik, J. Appl. Phys, vol. 53, p. 3813, 1982.
- [156] F. J. Wilkinson, A. J. D. Farmer, J. Geist, J. Appl. Phys, vol. 54, p. 1172, 1983.
- [157] A. J. Nozik, Chem. Phys. Lett , vol. 457, p. 3, 2008.
- [158] M. C. Beard, A. G. Midgett, M. C. Hanna, J. M. Luther, B. K. Hughes, A. J. Nozik, Nano Lett, vol. 10, pp. 3019-3027, 2010.
- [159] M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, *Nano Lett*, vol. 7, p. 2506, 2007.
- [160] A. G. Midgett, J. M. Luther, J. T. Stewart, D. K. Smith, L. A. Padilha, V. I. Klimov, A. J. Nozik, M. C. Beard, *Nano Lett*, vol. 10, p. 3019, 2010.

- [161] G. Nair, L. Y. Chang, S. M. Geyer, M. G. Bawendi, *Nano Lett*, vol. 11, p. 2145, 2011.
- [162] M. C. Bear, J. Phys. Chem. Lett, vol. 2, p. 1282, 2011.
- [163] A. G. Midgett, J. M. Luther, J. T. Stewart, D. K. Smith, L. A. Padilha, V. I. Klimov, A. J. Nozik, M. C. Beard, *Nano Lett.*, vol. 13, p. 3078, 2013.
- [164] M. Aerts, T. Bielewicz, C. Klinke, F. C. Grozema, A. J. Houtepen, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles, *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 3789, 2014.
- [165] D. A. R. Barkhouse, I. J. Kramer, X. Wang, E. H. Sargent, *Opt. Express*, vol. 18, p. A451, 2010.
- [166] K. W. Johnston, A. G. Pattantyus-Abraham, J. P. Clifford, S. H. Myrskog, D. D. MacNeil, L. Levina, E. H. Sargent, *Appl. Phys. Lett*, vol. 92, p. 151115, 2008.
- [167] A. G. Pattantyus-Abraham, I. J. Kramer, A. R. Barkhouse, X. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, M. K. Nazeeruddi, M. Gratzel, E. H. Sargent, ACS Nano, vol. 4, p. 3374, 2010.
- [168] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, vol. 353, p. 737, 1991.
- [169] A. Pivrikas , N. S. Sariciftci , G. Juška , R. Österbacka, *Prog. Photovoltaics*, vol. 15, p. 677, 2007.
- [170] M.C. Scharber, N.S. Sariciftci , *Progress in Polymer Science* , vol. 38, p. 1929, 2013.
- [171] O. V. Mikhnenko, H. Azimi, M. C. Scharber, M. Morana, P. W. M Blom, M. A. Loi, *Energy. Environ. Sci*, vol. 5, p. 6960, 2012.
- [172] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, vol. 70, p. 1789, 1995.
- [173] J. Jean, S. Chang, P. R. Brown, J. J. Cheng, P. H. Rekemeyer, M. G. Bawendi, S. Gradecak, V. Bulovic, *Adv. Mater*, vol. 25, p. 2790, 2013.
- [174] I. J. Kramer, E. H. Sargent, *Chem. Rev.*, vol. 114, p. 863, 2013.
- [175] L. Etgar, T. Moehl, S. Gabriel, S. G. Hickey, A. Eychmüller, M. Grätzel , ACS Nano, vol. 6, p. 3092, 2012.
- [176] Y. Zhang, G. Li, Y. Jin, J. Zhang, L. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 365, p. 300, 2002.

- [177] Q. T. Khuc, X. H. Vu, D. V. Dang, D. C. Nguyen, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol,* vol. 1, p. 025010, 2010.
- [178] M. Guoa, P. Diao, S. Cai, *Appl. Surf. Sci*, vol. 249, p. 71, 2005.
- [179] B. Liu, E. S. Aydil, J. Am. CHem. Soc, vol. 131, p. 3985, 2009.
- [180] D. Brassard, D. K. Sarkar, M. A. El Khakani, L. Ouellet , J. Vac. Sci. Technol. A , vol. 24, p.
   600, 2006.
- [181] W. Yang, F. Wan, S. Chen, C. Jiang, Nanoscale. Res. Lett, vol. 4, p. 1486, 2009.
- [182] T. S. Senthil, A. -Y. Kim, N. Muthukumarasamy, M. Kang, J. Sol-Gel. Sci. Technol, vol. 67, p. 420, 2013.
- P. R. Brown, R. R. Lunt, N. Zhao, T. P. Osedach, D. D. Wanger, L. Chang, M. G. Bawendi,V. Bulovi, *Nano Lett*, vol. 11, p. 2955, 2011.
- [184] J. Gao, J. M. Luther, O. E. Semonin, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, M. C. Beard, Nano Lett, vol. 11, p. 1002, 2011.
- [185] G. Zhai, A. Bezryadina, A. J. Breeze, D. Zhang, G. B. Alers, S. A. Carter , *Appl. Phys. Lett*, vol. 99, p. 063512, 2011.
- [186] J. Tang, X. Wang, L. Brzozowski, D. A. R. Barkhouse, R. Debnath, L. Levina, E. H. Sargent, Adv. Mater, vol. 22, p. 1398, 2010.
- [187] S. H. Im, H. -J. Kim, S. Kim, S. -W. Kim, S. Seok , *Org. Electron*, vol. 13, p. 2352, 2012.
- [188] V. Le Borgne, B. Aissa, M. Mohamedi, Y. A. Kim, M. Endo, M. A. El Khakani, J. Nanopart. Res, vol. 13, p. 5759, 2011.

### **DEUXIÈME PARTIE DE LA THÈSE (ARTICLES PUBLIÉS)**

#### Liste des articles publiés au cours de cette thèse :

Article A: **I. Ka**, D. Ma, M. A. El Khakani, "Tailoring the photoluminescence of PbS-nanoparticles layers deposited by means of the pulsed laser ablation technique", *J Nanopart Res*, vol. 13, p. 2269–2274, 2011.

Article B: I. Ka, V. Le Borgne, D. Ma, M. A. El Khakani, "Pulsed Laser Ablation based Direct Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotube/PbS Quantum Dot Nanohybrids Exhibiting Strong, Spectrally Wide and Fast Photoresponse", *Adv. Mater*, vol. 24, p. 6289–6294, 2012.

Article C: I. Ka, V. Le Borgne, K. Fujisawa, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, D. Ma, M. A. El Khakani, "Multiple Exciton Generation Induced Enhancement of UV-visible Photoconductive Response From Pulsed Laser Deposition Synthesized Single-Wall Carbon Nanotube/PbS Quantum Dots Nanohybrids", under review at Scientific Reports Journal

Article D: I. Ka, B. A. Gonfa, V. Le Borgne, D. Ma, M. A. El Khakani, "Pulsed Laser Ablation Based Synthesis of PbS-QDs Decorated One-Dimensional Nanostructures and Their Direct Integration into Highly Efficient Nanohybrid Heterojunctions Based Solar Cells", *Adv. Func. Mater*, Vol. 24, p. 4042-4050

## **ARTICLE A**

I. Ka, D. Ma, M. A. El Khakani

Journal of Nanoparticle Research, vol. 13, p. 2269–2274, 2011

# Tailoring the photoluminescence of PbS-nanoparticles layers deposited by means of the pulsed laser ablation technique

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante : DOI : 10.1007/s11051-011-0401-4

## **ARTICLE B**

I. Ka, V. Le Borgne, D. Ma and M. A. El Khakani

Advanced Materials, vol. 24, p. 6289–6294, 2012

# Pulsed Laser Ablation based Direct Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotube/PbS Quantum Dot NanohybridsExhibiting Strong, Spectrally Wide and Fast Photoresponse

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante : DOI : 10.1012/adma.201203026

### **ARTICLE C (UNDER REVIEW)**

### Multiple exciton generation induced enhancement of the photoresponse

of pulsed-laser-ablation synthesized single-wall-carbon-nanotube/PbS-

### quantum-dots nanohybrids

Ibrahima Ka,<sup>1</sup> Vincent Le Borgne,<sup>1</sup> Kazunori Fujisawa,<sup>2</sup> Takuya Hayashi,<sup>2</sup> Yoong Ahm Kim,<sup>2,3</sup> Morinobu Endo,<sup>2</sup> Dongling Ma,<sup>1</sup> and My Ali El Khakani<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Institut National de la Recherche Scientifique, Centre-Énergie, Matériaux et Télécommunications, 1650, Blvd. Lionel–Boulet, Varennes, Qc, J3X-1S2, Canada

<sup>2</sup>Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano, 380-8553, Japan

<sup>3</sup>School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University, 77 Yonggong-ro, Buk-gu, Gwangju, 500-757, South Korea

\*Corresponding Author: Prof. My Ali El Khakani; E-mail: elkhakani@emt.inrs.ca

### Abstract

The pulsed laser deposition method was used to decorate appropriately single wall carbon nanotubes (SWCNTs) with PbS quantum dots (QDs), leading to the formation of a novel class of SWCNTs/PbS-QDs nanohybrids (NHs), without resorting to any ligand engineering and/or surface functionalization. The number of laser ablation pulses ( $N_{Lp}$ ) was used to control the average size of the PbS-QDs and their coverage on the SWCNTs' surface. Photoconductive (PC) devices fabricated from these

SWCNTs/PbS-QDs NHs have shown a significantly enhanced photoresponse, which is found to be PbS-QD size dependent. Wavelength-resolved photocurrent measurements revealed a strong photoconductivity of the NHs in the UV-visible region, which is shown to be due to multiple exciton generation (MEG) in the PbS-QDs. For the 6.5 nm-diameter PbS-QDs (with a bandgap (Eg) = 0.86 eV), the MEG contribution of the NHs based PC devices was shown to lead to a normalized internal quantum efficiency in excess of 300% for photon energies  $\geq 4.5$ Eg. While the lowest MEG threshold in our NHs based PC devices is found to be of ~2.5Eg, the MEG efficiency reaches values as high as 0.9 ±0.1.

### Introduction

The prospect of exploiting multiple exciton generation (MEG), expanding thus efficient solar light photoconversion over the UV to near infrared (NIR) spectral range, has led to an ever increasing interest in quantum dots (such as PbSe, and PbS) as light harvesters.<sup>1-6</sup> The MEG is the process in which, upon the absorption of a single high-energy photon, at least two electron-holes pairs (excitons) can be generated. The efficiency of this process and its contribution to the performance of optoelectronic devices rely on the capability to separate electron-hole pairs and their subsequent efficient collection. The main factor that hinders taking advantage of MEG in colloidal quantum dots (QDs) is the poor inter-QD conductivity due to the presence of ligands on their surface. The mainstream approach to overcome this issue is to proceed with the so-called ligand exchange processing where long capping insulating ligands are replaced by shorter ones. This ligand exchange has been shown to improve photocharge mobility, leading thereby to higher efficiency photovoltaic devices.<sup>4,7,8</sup> Indeed, occurrence of MEG has been recently evidenced in this type of QDs involving PbX (X = Se, S) and CdSe.<sup>9-12</sup> Colloidal PbS-QDs photoconductors with high internal

photoconductive gain, measured under a large external bias, have been demonstrated to exhibit MEG in the UV region.<sup>10</sup> Very recently, successive treatments of PbSe-QDs film with 1,2-ethanedithiol (EDT) and hydrazine, in order to increase the film conductivity, have shown external quantum efficiency (EQE) surpassing 100 % that was attributed to the MEG process.<sup>12</sup> Despite these important advances, the issues caused by the low electronic coupling between colloidal QDs have been identified as a limiting factor for the improvement that MEG can contribute in the power conversion efficiency (PCE) of solar cells.

A very promising approach to exploit MEG is the hybridization of QDs with one or two dimensional nanostructures (including carbon nanotubes, nanowires or graphene), to form the so-called nanohybrids (NHs).<sup>13-16</sup> In those NH systems, the ODs are used as light absorbers and charge generators whereas the other component (e.g. carbon nanotubes) acts as efficient charge conveyors. Moreover, the key advantages of using carbon nanotubes lie in their unparalleled charge carrier mobility, extremely highly aspect ratio, and high optical transparency when formed into thin films. All these characteristics are highly desirable for efficient photocharges transport in the NHs. Conventional chemical approaches for combining single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) and colloidal QDs face problems such as a poor control over QDs diameter, low surface coverage of SWCNTs and inefficient charge transfer between QDs and SWCNTs due to the presence of ligands. Ligand-free attachment of semiconductor QDs to SWCNTs would indeed solve the issue of charge transfer; however, only a few works have tackled this challenging issue. In fact, using an ultrasonication based process, ligand-free attachment of CdSe QDs to multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) has been achieved.<sup>17</sup> However, this approach cannot be used for SWCNTs because of the damage induced by such a vigorous ultrasonication treatment, which ends in shortening the SWCNTs and thus lowering their conductivity.<sup>18</sup> Non-chemical approaches that rely on the direct physical deposition of QDs, such as pulsed laser deposition (PLD) or atomic layer deposition, entirely circumvent the need of using ligands.<sup>19-23</sup> As we have recently demonstrated, PLD offers an interesting synthesis route of NHs by directly growing PbS-QDs onto SWCNTs' surfaces with a direct atomic contact between both constituents, overcoming the ligand exchange process and the difficulty of QD size control.<sup>21</sup>

In this work, we report on the use of the PLD technique for the synthesis of SWCNTs/PbS-QDs NHs with controllable PbS-QDs size and their subsequent integration into photoconductive (PC) devices. The NHs based PC devices were found to exhibit a photoconduction response spanning from the NIR region to the UV. More interestingly, the quantum efficiency spectra of the NH-based devices are found to exhibit an intense peak in the UV region, whose intensity depends on the size of the PbS-QDs. The strong UV photoresponse of the SWCNTs/PbS-QDs NH devices is demonstrated to originate from the MEG process taking place in the PbS-QDs. This is the first experimental evidence of the occurrence of MEG in the NHs based photoconductive devices where the PbS-QDs are grown by a physical PLD approach.

#### **Results and discussions**

We have synthesized PbS-QDs with different sizes by varying the number of laser pulses ( $N_{Lp}$ ) from 20 to 1000. Crystalline quality and QDs size were directly assessed through transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). Fig. 1a shows a typical TEM image of the PbS-QDs directly grown on carbon-filmed TEM grid with  $N_{Lp} = 100$ . The PbS-QDs are seen to be well isolated with a relatively uniform size distribution centered around 4.2 nm. The inset of Fig. 1a shows the high resolution TEM image of an individual PbS-QD. It reveals the high degree of crystallinity of the QDs and the absence of any apparent stacking faults. Figure 1b shows the XRD spectra of a SWCNTs film

spray-coated onto Si substrate together with typical XRD spectra of PbS-QDs (at  $N_{Lp} = 1000$ ) directly deposited on both SWCNTs and bare-Si substrates. The XRD spectra of the PbS-QDs on both substrates reveal its cubic phase with an fcc rocksalt structure (JCPDS 47-2123). The increased intensity of  $2\Theta = 26^{\circ}$  peak in the PbS-QD/SWCNTs spectrum is due to the contribution from the graphite peak positioned at 26.5°. The latter is clearly seen to be present in the XRD spectrum of SWCNTs, confirming their graphite-like crystalline structure.

In order to investigate the effect of PbS-QDs decoration on structural characteristics of SWCNTs, Raman spectroscopy has been carried out by using a 514 nm laser as an excitation source. The typical Raman spectra before and after the PLD deposition of PbS-QDs on the SWCNTs are presented in Fig. 2a. This figure shows the typical fingerprint of SWCNTs consisting of the radial breathing mode (RBM) band (at 173.52 cm<sup>-1</sup>), the D-band (at 1349 cm<sup>-1</sup>) and the G-band (at 1592 cm<sup>-1</sup>). The similarity between the two spectra suggests that the presence of PbS-QDs on the surface of the SWCNTs does not seem to affect the SWCNTs electronic structure. The only noticeable change is the small widening of the RBM band and its shifting towards seemingly smaller nanotube diameters. This is thought to reflect the actual coating of the SWCNTs by PbS-QDs, limiting somehow their radial breathing. Finally, the low intensity ratio (-0.1) of the D/G bands is indicative of the high degree of purity and good crystalline quality (no amorphous and/or disordered carbon) of our SWCNTs. After having clearly established the high-crystalline quality of the PbS-QDs and confirmed the preservation of structural properties of the SWCNTs (through the above-presented TEM, XRD and Raman spectroscopy characterizations), the efficiency of the PLD process to achieve conformal decoration of SWCNTs by PbS-QDs was made clear through scanning electron microscopy (SEM) observations. As an illustration, Fig. 2b shows a typical SEM image of the NHs (achieved at  $N_{Lp} = 500$ ) where the SWCNTs' surface is seen to be fully and conformally covered by the PbS QDs.

Through the variation of N<sub>Lp</sub>, NHs with different surface coverages of the SWCNTs were synthesized. Fig. 3(a-f) show the TEM images of NHs synthesized with increasing  $N_{\text{Lp}}$  values from 20 to 1000. At  $N_{Lp} = 20$ , isolated PbS-QDs are seen to attach at places on the surface of the SWCNTs bundle. The size and number of the PbS-QDs continue to increase until  $N_{Lp} = 500$  where a full coverage of the SWCNTs' surface is reached. In the histogram of Fig. 3(g), we show the size distribution of the QDs at different N<sub>Lp</sub> values as measured from TEM images. At low N<sub>Lp</sub> values (< 100), isolated QDs attached on the SWCNTs with small diameters (varying from 2 to 5.3 nm) can be easily distinguished. For higher N<sub>Lp</sub> values ( $\geq 200$ ), the PbS-QDs grow more slowly in size and tend to saturate at a diameter of ~10 nm at  $N_{Lp} = 1000$ . For  $N_{Lp} < 200$ , close observation of the QDs on the SWCNTs reveals their spherical shape, which evolves into a cubic one when the QDs grow enough (increasing N<sub>Lp</sub>) to impede their neighbor's growth. The curves in Fig. 3(h) summarize the concomitant variations of the QDs size and associated surface coverage of the SWCNTs' surface as a function of N<sub>Lp</sub>. It is worth recalling here that the PbS-QDs grow onto the surface of the SWCNTs. Indeed, the ablated species from the PbS target "land" onto the surface of SWCNTs, nucleate and start to grow as nanoparticles (or QDs). Some PbS-QDs embryos can also form in the plasma gas phase and be deposited directly on the substrate where they continue to grow from other "landing" ablated species. As the number of ablation laser pulses (N<sub>LP</sub>) is increased, not only the size of these QDs grows but also their density on the surface of nanotubes increases (as shown in Fig. 3(h)). At high N<sub>LP</sub> values ( $\geq$  500), a complete coverage of the SWCNTs by the PbS-QDs layer is reached (the SWCNTs are sort of wrapped into a PbS-QDs outer layer; as shown in Figs. 2(b) and 3(e)). As the SWCNTs are laterally lying down onto the quartz substrate, the PbS-QDs grow on their surface, which is their most exposed part to the laser ablation flux. Consequently, the chances to have some

QDs possibly growing inside the tubes are very low to not to say nil. As a matter of fact, we have never seen any PbS-QD inside the SWCNTs despite the countless TEM observations.

The SWCNTs/PbS-QDs NHs were integrated into the PC devices, of which basic architecture is sketched in the inset of Fig. 4a. Two reference devices have been fabricated by using a pure SWCNTs film (without PbS-QDs) and a pure PbS-QDs ( $N_{Lp} = 1000$ ) film directly deposited onto quartz (without the SWCNTs underlying layer). The PC results reported here are representative of 3 to 5 devices, for a given N<sub>LP</sub> condition, and their PC response is found to be quite reproducible within an experimental error margin of  $\leq 4\%$ . Figure 4a compares the I-V curves of SWCNTs and PbS-QDs reference devices to that of a typical SWCNTs/PbS-QDs NH device (achieved at  $N_{Lp} = 1000$ ), under a 633 nm laser illumination with a light intensity of ~200 mW.cm<sup>-2</sup>. It is important to note that no photocurrent has been detected from the devices made only with the PbS-QDs ( $N_{Lp} = 1000$ ). Indeed, the PbS-QDs deposited at  $N_{Lp} = 1000$  onto a quartz substrate form a continuous film of ~30 nm thick (assuming an average deposition rate of 0.03 nm/laser pulse) consisting of PbS-QDs with an average diameter of ~10 nm. These PbS-QDs films are sufficiently resistive to hinder any charge flow through the devices at the applied voltages. On the other hand, the PC devices made solely by SWCNTs (without any PbS-QDs decoration), were also found to generate only a very weak photocurrent (Fig. 4a). In contrast, the association of the PbS-QDs with the SWCNTs to form the NHs has led to PC devices exhibiting a strong photocurrent, which is ~90 times larger than that produced from the SWCNTs device at a bias of 10 V. This demonstrates the complementary and synergistic roles played by both PbS-QDs and SWCNTs components of the NHs (i.e.; the photons are absorbed by the QDs and the generated photocharges are rapidly conveyed by the underlying high mobility SWCNTs). For the active PC devices, the photocurrent density is seen to vary linearly with the applied bias.

By varying the laser illumination conditions, we were able to investigate the power dependence of the photocurrent of the NHs devices at a biasing voltage of 5 V. Fig. 4b shows that regardless of the used  $N_{Lp}$ , the photocurrent continuously increases with the laser power density. Nevertheless, one can notice that the efficiency of production of photocurrent is much higher at low laser power densities than for higher ones ( $\geq 100 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), for which the curve slopes of Fig. 4b are less steep. This suggests that photocharges recombination may occur in the entangled SWCNTs network particularly under high illumination conditions. In fact, at low power density deep trap states are available, allowing longer lifetime of electrons and lower recombination. In contrast, at high power densities, the deep trap states are filled, only short-lived trap states (shallow traps) are available, increasing thereby the recombination which affects the efficiency of production of photocurrent. Such a less efficient generation of photocurrent at high light intensities has been also observed by Konstantatos et al. and attributed to the recombination that increases with the laser power.<sup>24,25</sup>

On the other hand, for a given laser illumination condition, Fig. 4b shows that the photocurrent increases with  $N_{Lp}$  suggesting that the absorption of the photons by the PbS-QDs is driving the photocurrent generation process. In fact, the photons absorption in the PbS-QDs leads to the creation of excitons of which photocharges are rapidly transferred to the underlying SWCNTs. This has been inferred from the strong quenching of the photoluminescence (PL) of the PbS-QDs once associated with SWCNTs to form the nanohybrids (as we have demonstrated in a previous paper<sup>21</sup>). By using work function values of ~4.7 eV for PbS-QDs<sup>26,27</sup> and ~5.1 eV for SWCNTs, the band diagram (depicted in Fig. 3d of Ref. 21) confirms an energetically favorable charge transfer from PbS-QDs to SWCNTs. It is to be noted that the average  $E_g$  value of 0.9 eV for PbS-QDs it quite realistic as it falls well within the  $E_g$  values (i.e.; 0.6-1.2 eV) of the PbS-QDs investigated in the present work. On the

other hand, the  $E_g$  of SWCNTs is known to be inversely proportional to their diameter and the 0.9 eV value for ~1.3 nm diameter SWCNTs is quite representative for our SWCNTs (both Raman and HR-TEM observations have shown a predominance of SWNTs with diameters in the (1.25 - 1.30) nm range.<sup>30,31</sup> This energetically favored charge transfer mechanism of the photocharges from PbS-QDs to SWCNTs along with the direct atomic contact between PbS-QDs and SWCNTs (through the formation of C-S bonds, as revealed by XPS analyses<sup>32</sup>) are at the origin of the fastest photoresponse<sup>21</sup> exhibited by our NHs.

On the other hand, the bandgap  $(E_{\sigma})$  values of the PbS-QDs were derived from their associated PL emission spectra (as the one illustrated in Figure S1 in the supporting information for ~4.2 nmdiameter PbS-QDs) for the different N<sub>Lp</sub> values.<sup>33</sup> In a previous work, we have established a direct relation between the size of PLD PbS-QDs and their PL-determined bandgap,<sup>33</sup> in accordance with the theoretical model of Wang et al.<sup>34</sup> The use of PL spectra to determine the Eg values of our PbS-QDs is quite convenient as their excitonic absorption peak can be hardly pinpointed form their UV-Vis spectra mainly because of the very nature of our PbS-QDs films. Indeed, unlike colloidal suspensions where the probed volume contains sufficient PbS-QDs to yield a significant absorption and thereby enable an easy observation of the excitonic absorption peaks, the probed amount of PbS-QDs in our PLD-deposited films is very tiny. For example, the very thin film of PbS-QDs deposited with  $N_{Lp} = 100$  onto a quartz substrate, would have an equivalent thickness of only ~3 nm (assuming the average PLD deposition rate of  $\sim 0.03$  nm/ablation pulse). In fact, this film is rather discontinuous and consists of sparse PbS-QDs having a diameter of ~4.2 nm. Figure S1 in the supporting information section shows both the absorbance and PL spectra of the ~4.2 nm-diam. PbS-QDs film deposited onto a quartz substrate.

To investigate the effect of  $N_{Lp}$  on the photoresponse of the devices, spectrally resolved EQE spectra of the NHs based devices, which characterize the number of photogenerated electrons per incident photon at every wavelength (as explained in the Methods section), were systematically measured over all the UV to NIR range. Fig. 5a shows the EQE spectra of the NHs devices made with increasing  $N_{Lp}$ values from 100 to 1500. First, it is worth noting that the EQE photoresponse spectra of the SWCNTs/PbS-QDs nanohybrids are quite similar to the UV-Vis absorption spectra of either PbS-QDs alone or those of the SWCNTs/PbS-QDs nanohybrids (Figs. S2 and S3 in the supporting information). In particular, the higher absorption of the PbS-QDs at UV frequencies translated into an EQE peak around 260 nm for the NHs based PC devices. This confirms that the photon absorption in the NHs is occurring mainly through the PbS-QDs. However, the EQE decrease observed for wavelengths shorter than 240 nm is rather intriguing, as one would expect the EQE to remain constant at its high value, in accordance with the absorption spectra of the SWCNTs/PbS-QDs. The physical reasons for such EQE decrease at shorter UV wavelengths remain unclear at the moment and one has to consider the EQE variation in the (200-240 nm) with caution. Nonetheless, for very short wavelengths, some stray light can lead to an overestimation of the light intensity coming from the EQE system's monochromator, which would in turn decrease the calculated value of EQE. Also, one might speculate about the high absorption of the CNTs at shorter UV frequencies that could lead to a decrease of the photons available to PbS-QDs. Finally, an enhanced interfacial recombination of carriers at such high photon energies may also contribute to a drop in EQE, as this has been invoked in the case PbSe-QDs based solar cells.<sup>12</sup>

A close examination of the EQE spectra of all the devices reveals that all the devices exhibit a photoresponse peak in the ( $\sim 250 - 270$ ) nm UV range, depending on their N<sub>Lp</sub> value. The height of this UV-response peak is found to depend on the N<sub>Lp</sub>, and, more interestingly, its intensity increases

by steps for certain N<sub>Lp</sub> values (gray arrows in Fig. 5a). Indeed, despite the differences in the PbS-QDs decoration conditions of the SWCNTs, NHs based devices made with  $N_{Lp} = 200$  and 500 both produce a similar amount of photocurrent which is significantly higher than that produced by  $N_{Lp}$  = 100. Likewise, the devices made with  $N_{Lp} = 800$ , 1000 and 1500 produce almost the same photocurrent intensity (at 260 nm) which is more than twice higher than that of the  $N_{Lp} = 200-500$ group. This clearly shows that the photocurrent generation does not increase linearly with  $N_{Lp}$  but seems to be rather increasing by steps following some thresholds. To further investigate the origin of the presence of the 3 different EQE intensity plateaus in Fig. 5a (i.e.; for  $N_{Lp}$  =100, for  $N_{Lp}$  = 200-500, and  $N_{Lp} = 800-1500$ ), the EQE spectra of the different NHs were divided by their respective optical absorption (A) spectra (shown in figure S3 in the supporting information). The resulting internal quantum efficiency (IQE) spectra, account for the number of photoelectrons generated by the devices per absorbed photon (rather than per incident one), at every wavelength. Figure 5b shows the obtained IQE values, as a function of the incident photon energy, for the SWCNTs/PbS-QDs based PC devices made with different N<sub>Lp</sub> values. Accessing the IQE spectra is highly relevant to single out the photogeneration process due solely to photons absorption while getting rid of other contributions (mainly incident photons loss through reflections). By examining the IQE spectra of Fig. 5b, it appears that for all the devices, IQE remains more or less insensitive to hv in a sort of "flat" regime (at low photon energies) up to a certain threshold, and then prominently rises for higher photon energies. (As an example, for NHs devices made with  $N_{Lp} = 500$  (E<sub>g</sub> ~ 0.7 eV), even if there is a sort of bump around 2 eV, the IQE is seen to really take-off for photon energies > 3.1 eV.) The averaged value around which the IQE fluctuates in the "flat" part of the spectra (low photon energies range) was found to be device dependent. To be able to compare all the devices (with different PbS-QD sizes), we have considered this "flat" part of every IQE spectrum as a sort of baseline. Thus, by

dividing each IQE spectrum with its corresponding baseline value (i.e. averaged IQE values in the "flat" part of the IQE spectrum corresponding to low photon energies), we have defined what we refer to as a normalized IQE (NIQE) spectrum. These NIQE spectra permit to single out the relative rise of the IQE of each device with respect to its associated baseline. Moreover, reporting these NIQE curves against the  $h\Box/Eg$  ratio enables direct comparison of different sizes of PbS-QDs with different bandgaps on the same plot. The NIQE spectra of our NHs based PC devices were plotted and compared with the rather scarce literature results available for either colloidal PbS-QDs and bulk PbS.<sup>10,35</sup> Interestingly, figure 5c shows a sort of a universal behavior where all the devices exhibited the same steep increase (with the same slope, as it will be discussed hereafter) in their NIQE after a certain photon energy threshold. The threshold value at which the photocurrent generation rise takes off is found to shift to higher photon energies as the PbS-QDs grow in size. Such a behavior along with the surprisingly higher IQE response at higher photon energies strongly suggests the occurrence of MEG in our NHs based PC devices. The occurrence of a photoconductive gain would have been a possible explanation for the photocurrent enhancement, as this has been invoked in the case of colloidal PbS QDs, where photosensitization was associated with the presence of oxide species on the QDs' surface.<sup>36,37</sup> Such photosensitization process involves preferential trapping of charge carriers in the PbS-QDs. If such photosensitization would be present in our PbS-QDs, it should not be depending on different photon energy thresholds for different QD sizes (as seen in the NIQE spectra of Fig. 5c). In sum, our results are more in line with the occurrence of MEG for at least the two following reasons: (i) the existence of a photon energy threshold beyond which the MEG occurs and (ii) higher NIQE values were exhibited by smaller PbS-QDs (as seen in Fig. 5c) because of higher quantum confinement. Both facts are typical of the occurrence of MEG effect.<sup>10,38-41</sup> In fact, the energy value (which is QD size dependent) beyond which the NIQE starts to increase linearly has been defined as the MEG threshold in previous reports.<sup>38,39</sup> For example, the NHs made with PbS-QDs at  $N_{Lp} = 200$ (their  $E_g = 0.86 \text{ eV}$ ) are seen to yield a NIQE of ~300% at  $hv = 4.5E_g$  while the NHs made with PbS-QDs at  $N_{Lp} = 500$  reach only 150 %, showing thereby that the MEG occurring in our NHs based PC devices is more efficient as the QDs size decreases (higher quantum confinement). These results are in agreement with the work of Midgett et al., where the MEG of both PbS and PbSe QDs was investigated as a function of size and composition of the QDs.<sup>42</sup> Here, for all the QDs and beyond their MEG threshold, the NIQE increases almost linearly with the same slope. Indeed, by using the same model as Semonin *et al*,<sup>12</sup> we have found that the MEG efficiency ( $\eta_{MEG}$ ) in our NHs based PC devices, calculated from the slope of the linear fit (dash line in Fig. 5c)  $\Delta NIQE/\Delta(hv/Eg)$ , is of ~0.9  $\pm 0.1$ . This value is higher than the highest value (of 0.42) reported by Midgett *et al.*<sup>42</sup> for 4.2 nm QDs, indicating that the MEG from our PLD grown PbS-QDs is highly efficient. There are very few reports on MEG that have shown a  $\eta_{MEG}$  value as high as 0.9. For example, very highly efficient carrier multiplication of  $\eta_{MEG}$  ranging from 0.55 to 1 has been reported by Aerts *et al.*<sup>43</sup> in PbS nanosheets with thicknesses from 7 to 4 nm. Moreover, it is important to note that this efficient MEG occurring in our PbS-QDs could not be evidenced from photocurrent measurements without their association with the SWCNTs to form the NHs. At this point, it is worth recalling that MEG has been also observed in CNTs but more particularly for some specific chiralities and in some cases at relatively low temperatures.<sup>44,45</sup> In the present work, our SWCNTs consist of a random mixture of different chiralities and the PC/EQE measurements were performed at room temperature, lowering thereby the chances to see any carrier multiplication contribution from the SWCNTs. As a matter of fact, the I-V curves (Fig. 4a) of the devices made solely with SWCNTs have shown a negligible photocurrent (~90 times lower than that yielded by SWCNTs/PbS-QDs nanohybrid based devices), ruling out the possibility of any contribution of SWCNTs to the carrier multiplication exhibited by the

nanohybrids. On the other hand, the presence of SWCNTs (or other highly conductive network of nanowires) is definitely essential to collect and transport the photocharges. Indeed, PbS being very resistive, typical PbS-QDs photodetectors employ intricate electronics and high voltages to measure photocurrent. For example, an electric field as high as 2 V/µm has been applied by Sukhovatkin *et al.* in order to be able to demonstrate MEG from their colloidal PbS-QDs based photoconductive device.<sup>10</sup> Here, we show that the presence of SWCNTs has made it possible to measure wavelength resolved EQE spectra at a very low bias (0.002 V/µm in our case versus 2 V/µm in reference 10). Finally, the efficient collection of photocurrent in the NHs is favored because of the direct contact (without ligands or organic molecules) between the PbS-QDs and the SWCNTs, allowing a fast charge transfer.

In summary, the PLD technique was successfully used to achieve SWCNTs/PbS-QDs NHs made from the controlled decoration of SWCNTs by physically grown PbS-QDs. The size dependent bandgap of the PbS-QDs was varied and its effect on the optoelectronic response of the NHs investigated. We were thus able to show that the SWCNTs/PbS-QDs NHs exhibit strong UV-visible photoconductive response, which is found to be modulated by the size of the PbS-QDs. This strong enhancement of the photoconductance of the NHs devices is demonstrated to originate from MEG in our PbS-QDs. This is the first demonstration of MEG occurrence in photoconductive devices made of physically (PLD) processed SWCNTs/PbS-QDs NHs, where neither ligand engineering nor surface functionalization were used to attach the QDs to the nanotubes. The direct atomic contact between the QDs and the nanotubes together with the unique charge transport ability of the SWCNTs are key factors to reveal MEG in these NHs.

### Methods

Synthesis and characterization of PbS-QDs and SWCNTs/PbS-QDs nanohybrids. We deposited the PbS-QDs by means of PLD onto various substrates, including SWCNTs films (for the synthesis of the SWCNTs/PbS-QDs NHs), quartz slides and carbon polymer coated TEM grids for different characterization purposes. In our PLD process, a KrF excimer laser ( $\lambda = 248$  nm; pulse duration = 20 ns; repetition rate = 20 Hz) set at a power of 2.5 x  $10^8$  W/cm<sup>2</sup> is focused onto a pressed PbS powder target under helium background atmosphere (at a pressure of 500 mTorr). To achieve a uniform PbS-QDs deposition, the substrates are placed on a rotating substrate holder, which is parallel to the target and at a distance of 5 cm. The SWCNTs used in this work were also synthesized by means of the laser ablation approach where a UV laser is shone onto a catalyst-loaded graphite pellet under an Ar atmosphere. More details on the laser ablation synthesis of these SWCNTs and their related structural properties can be found elsewhere.<sup>30,31</sup> The PbS-ODs and the NHs samples obtained after coating the SWCNTs by the QDs were systematically characterized by X-ray diffraction with a Philips X'pert diffractometer using a Cu K  $\alpha$  radiation source ( $\lambda$ ) of 0.154 nm, and by field emission transmission electron microscopy (TEM), using a JEOL 2100F microscope. The optical absorption spectra of the samples were measured by means of a cary 5000 UV-vis-NIR spectrophotometer.

**Device fabrication**. Purified SWCNTs suspended in a dimethylformamide (DMF) solution (0.1 mg.ml<sup>-1</sup>) are spray-coated on quartz substrates until a resistance of 1 M $\Omega$  is reached, ensuring percolation of the SWCNTs. Then, different laser ablation pulses (N<sub>Lp</sub>) values of PbS-QDs, in the (20 – 1500) range, were deposited directly on the SWCNTs. Finally, photoconductive devices based on the SWCNTs film decorated with PLD-deposited PbS-QDs were fabricated by depositing two parallel silver electrodes (0.5 cm apart) on the NHs films (as schematically illustrated in the inset of figure 4a).

**Photoconductive Device characterization**. The current-voltage (I-V) curves of the NH based PC devices were collected with an HP-4140 under illumination of a 633 nm laser at different power intensities. The external quantum efficiency (EQE) of the PC devices is calculated as follows,  $EQE = hc * I_{ph}/\lambda P$  where P is the incident light power at a given wavelength ( $\lambda$ ) and c is the speed of the light. The photocurrent (i.e.; the net current produced by the device under "light" and "dark", at a given applied voltage is defined as  $I_{ph} = I_{light} - I_{dark}$ ) at each incident wavelength was measured by means of a lock-in amplifier (Ametek 1256). The incoming monochromatic light (chopped at frequency of 6 Hz) was focused to a spot size of 0.2 x 0.2 cm<sup>2</sup> onto the device, which is biased by an applied voltage of typically 5 or 10 V. The incident light power was systematically measured at each wavelength with a calibrated photodiode (Newport 918D). Finally, as explained above, the IQE values of the different NH based PC devices were simply obtained by dividing their EQE value, at a given wavelength, by its corresponding absorbance (A) value at the same wavelength as follows, IQE( $\lambda$ ) = EQE( $\lambda$ )/A( $\lambda$ ).

### Figures 1-5 :



Figure 1: TEM and XRD measurements: (a) TEM image of isolated PbS-QDs PLD-deposited directly on a TEM grid at  $N_{Lp} = 100$ . (b) XRD spectra of the SWCNTs film, of the PbS-QDs (at  $N_{Lp} = 1000$ ) and of the SWCNTs/PbS-QDs nanohybrid (at  $N_{Lp} = 1000$ ) deposited on Si substrates.


Figure 2: Raman spectra and SEM observation: a) Raman spectra of the SWCNTs film and of the SWCNTs/PbS-QDs (at  $N_{Lp}$ = 500) NHs. (b) Typical SEM image of the NHs consisting of SWCNTs bundles completely covered by PbS-QDs (PLD-deposited at  $N_{Lp}$ = 500).



Figure 3: TEM imaging and size distributions of the PLD deposited PbS-QDs: (a-f) TEM images of SWCNTs/PbS-QDs nanohybrids made with  $N_{Lp}$  varying from 20 to 1000; (scale bar = 10 nm). (g) Histograms of size distributions of the QDs at different  $N_{Lp}$  values, as derived from TEM images. (h) Variation of the QD size and average surface coverage of the SWCNTs by the PbS-QDs, as a function of  $N_{Lp}$ .



**Figure 4**: Photocurrent measurements: (a) Typical  $I_{ph}$ -V curves of the PbS-QDs alone, the SWCNTs (without PbS-QDs decoration) and SWCNTs/PbS-QDs nanohybrids based photoconductive devices, under 633 nm laser illumination. (b) Photocurrent (at 5 V) of the SWCNTs/PbS-QDs nanohybrids devices made with different  $N_{Lp}$  (from 100 to 1000) as a function of the laser power density.



**Figure 5**: EQE and IQE spectra: (a) Photoconductive EQE spectra, measured at a biasing voltage of 10V, as a function of incident photon wavelength and (b) their corresponding IQE spectra as a function of the incident photon energy for the different NHs devices made with NLp varying from 100 to 1500. (c) Normalized IQE of the various SWCNTs/PbS-QDs devices made with different NLp values as a function of the photon energy/QD-bandgap (hv/Eg) ratio. For comparison purposes, data from literature are also included.

#### Author Contributions

I.K. and V.L. have done most of the experimental work in the lab (including PLD synthesis of the nanohybrids and their subsequent characterizations) under the scientific supervision and continuous feedback of M.A.E.; K.F., T.H. Y.A.K. and M.E. contributed to the high resolution TEM observations and associated image processing and interpretation. Data analysis and interpretation of the optoelectronic properties of the NHs were done by I.K., V.L., D.M. and M.A.E.; I.K. wrote the first draft of the MS, which was corrected and reworked out in its final form by M.A.E.; D.M., Y.A.K., T.H and M.E. provided scientific feedback and input on the interpretation of results. All authors discussed the results, commented on the manuscript, and have given approval to the final version of the manuscript prior to its submission.

## Competing financial interests

We declare no competing financial interests.

## Acknowledgements

The authors (MAE and DM) would like to acknowledge the financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada through Discovery and Strategic grants, the FRQNT (Le Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies) through its strategic Network "Plasma-Québec", and Nano-Québec (the Québec Organization for the promotion of nanoscience and nanotechnologies).

# References

- 1. Brown, P. R. *et al.* Improved current extraction from ZnO/PbS quantum dot heterojunction photovoltaics using a MoO3 interfacial layer. *Nano Lett.* **11**, 2955-2961 (2011).
- 2. Kramer, I. J. *et al.* Ordered nanopillar structured electrodes for depleted bulk heterojunction colloidal quantum dot solar cells. *Adv. Mater.* **24**, 2315-2319 (2012).
- 3. Dai, Q., Chen, J., Lu, L., Tang, J. & Wang, W. PbS quantum dots prepared by pulsed laser deposition for photovoltaic applications and ligand effects on device performance. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 203904 (2013).
- 4. Etgar, L. *et al.* Core/shell PbSe/PbS QDs TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cell. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 2736-2741 (2013).
- 5. Leschkies, K. S., Jacobs, A. G., Norris, D. J & Aydil, E. S. Nanowire-quantum-dot solar cells and the influence of nanowire length on the charge collection efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 193103 (2009).
- Zhai, G. *et al.* Quantum dot PbS<sub>1</sub>Se<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells. *Nanotech.* 23, 405401 (2012).
- 7. Zarghami, M. H. *et al.* P-type PbSe and PbS quantum dot solids prepared with short-chain acids and diacids. *ACS Nano.* **4**, 2475-2485 (2010).
- 8. Zhang, H. *et al.* Surfactant ligand removal and rational fabrication of inorganically connected quantum dots. *Nano Lett.* **11**, 5356-5361 (2011).
- Kim, S. J., Kim, W. J., Sahoo, Y., Cartwright, A.N. & Prasad, P. N. Multiple exciton generation and electrical extraction from a PbSe quantum dot photoconductor. *Appl. Phys. Lett.* 92, 031107 (2008).
- 10. Sukhovatkin, V., Hinds, S., Brzozowski, L. & Sargent, E. H. Colloidal quantum-dot photodetectors exploiting multiexciton generation. *Science* **324**, 1542-1544 (2009).
- 11. Lin, Z., Franceschetti, A. & Lusk, T. M. Size dependence of the multiple exciton generation rate in CdSe quantum dots. *ACS Nano.* **5**, 2503-2511 (2011).
- 12. Semonin, O. E. *et al.* Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a quantum dot solar cell. *Science* **334**, 1530-1533 (2011).
- 13. Katsukis, G. *et al.* Toward combining graphene and quantum dots: assembling CdTe quantum dots to exfoliated graphite and nanographene in water. *ACS Nano.* **6**, 1915-1924 (2012).
- 14. Jean, J. *et al.* ZnO nanowire arrays for enhanced photocurrent in PbS quantum dot solar cells. *Adv. Mater.* **25**, 2790-2796 (2013).
- 15. Chen, L. -Y. *et al.* Cascade quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for solar cell applications. *Nanoscale* **3**, 4940-4942 (2011).

- 16. Sun, Z. *et al.* Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity. *Adv. Mater.* **24**, 5878-5884 (2012).
- 17. Azoz, S. *et al.* Mechanism for strong binding of CdSe quantum dots to multiwall carbon nanotubes for solar energy harvesting. *Nanoscale* **5**, 6893-6900 (2013).
- 18. Lu, K. L. *et al.* Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. *Carbon* **34**, 814-816 (1996).
- 19. Dai, Q., Chen, J., Lu, L., Tang, J. & Wang, W. Pulsed laser deposition of CdSe quantum dots on Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> nanowires and their photovoltaic applications. *Nano Lett.* **12**, 4187-4193 (2012).
- 20. Dasgupta, N. P. *et al.* Atomic layer deposition of lead sulfide quantum dots on nanowire surfaces. *Nano Lett.* **11**, 934-940 (2011).
- Ka, I., Le Borgne, V., Ma, D. & El Khakani, M. A. Pulsed laser ablation based direct synthesis of single-wall carbon nanotube/PbS quantum dot nanohybrids exhibiting strong spectrally wide and fast photoresponse. *Adv. Mater.* 24, 6289-6294 (2012).
- 22. Yan, X. *et al.* Growth of InAs quantum dots on GaAs nanowires by metal organic chemical vapor deposition. *Nano Lett.* **11**, 3941-3945 (2011).
- Ka, I., Gonfa, B., Le Borgne, V., Ma, D. & El Khakani, M. A. Pulsed laser ablation based synthesis of PbS-quantum dot-decorated one-dimensional nanostructures and their direct integration into highly efficient nanohybrid heterojunction-based solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 24, 4042-4050 (2014).
- 24. Konstantatos, G. *et al.* L. Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain. *Nature Nanotech.* **7**, 363-368 (2012).
- 25. Konstantatos, G. *et al.* Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors. *Nature* **442**, 180-183 (2006).
- 26. Wang, X *et al.* Tandem colloidal quantum dot solar cells employing a graded recombination layer. *Nat. Photon.* **5**, 480-484 (2011).
- 27. Pattantyus-Abraham, A. G. et al. Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells. *ACS Nano* **4**, 3374-3380 (2010).
- 28. De Jonge, N., Allioux, M., Doytcheva, M. & Kaiser, M. Characterization of the field emission properties of individual thin carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 85, 1607 (2004).
- 29. Chen, C. -W & Lee, M. -H. Dependence of work function on the geometries of single-walled carbon nanotubes. *Nanotech.* 15, 480-484 (2004).
- 30. Braidy, N., El Khakani, M. A. & Botton, G. A. Single-wall carbon nanotubes synthesis by means of UV laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **354**, 88-92 (2002).

- 31. Le Borgne, V. *et al.* Pulsed KrF-laser synthesis of single-wall-carbon-nanotubes: effects of catalyst content and furnace temperature on their nanostructure and photoluminescence properties. *J. Nanopart. Res.* **13**, 5759-5767 (2011).
- 32. Fujisawa, K. *et al.* Elucidating the local interfacial structure of highly photoresponsive carbon nanotubes/PbS-QDs based Nanohybrids grown by pulsed laser deposition. *Carbon*, submitted (2015).
- Ka, I., Ma, D. & El Khakani, M. A. Tailoring the photoluminescence of PbS-nanoparticles layers deposited by means of the pulsed laser ablation technique. *J. Nanopart. Res.* 13, 2269-2274 (2011).
- Wang, Y., Suna, A., Mahler, W. & Kasowski, R. PbS in polymers from molecules to bulk solids. J. Chem. Phys. 87, 7315-7322 (1987).
- 35. Beard, M. C. *et al.* Comparing multiple exciton generation in quantum dots to impact ionization in bulk semiconductors: implications for enhancement of solar energy conversion. *Nano Lett.* **10**, 3019-3027 (2010).
- 36. Konstantatos, G. & Sargent, E.H. Solution-processed quantum dot photodetectors. *Proc. of the IEEE*. 97, 1666-1683 (2009).
- 37. Nagpal, P. & Klimov, V. I. Role of mid-Gap States in Charge Transport and Photoconductivity in Semiconductor Nanocrystal Films. *Nat. Commun.* **2**, 486 (2011).
- 38. Ellingson, R. J. *et al.* Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. *Nano Lett.* **5**, 865-871 (2005).
- 39. Beard. M. C. *et al.* Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 1282-1288 (2011).
- 40. Kim, S. J., Kim, W. J., Sahoo, Y., Cartwright, A. N. & Prasad, P. N. Multiple exciton generation and electrical extraction from a PbSe quantum dot photoconductor. *Appl. Phys. Lett.* 92, 031107 (2008).
- 41. Sambur, J. B., Novet, T. & Parkinson, B. A. Multiple exciton collection in a sensitized photovoltaic system. Science 330, 63-66 (2010).
- 42. Midgett, A. G. *et al.* Size and composition dependent multiple exciton generation efficiency in PbS, PbSe, and PbS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> alloyed quantum dots. *Nano Lett.* **13**, 3078-3085 (2013).
- 43. Aerts, M. *et al.* Highly efficient carrier multiplication in PbS nanosheets. *Nat. Commun.* **5**, 3789 (2014).
- 44. Gabor, N. M., Zhong, Z., Bosnick, K., Park, J. & McEuen. P. L. Extremely efficient multiple electron-hole pair generation in carbon nanotube photodiodes. *Science* **325**, 1367-1371 (2009).
- 45. Wang, S., Marat, K., Tu, X., Zheng, M. & Krauss, T. D. Multiple exciton generation in singlewalled carbon nanotubes. *Nano Lett.* **10**, 2381-2386 (2010).

# ARTICLE D

I. Ka, B. Gonfa, V. Le Borgne, D. Ma and M. A. El Khakani

Advanced Functional Materials, vol. 24, p. 4042-4050, 2014.

# Pulsed Laser Ablation Based Synthesis of PbS-Quantum Dot-Decorated One-Dimensional Nanostructures and Their Direct Integration into Highly Efficient Nanohybrid Heterojunction-Based Solar Cells

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

Vous pouvez le consulter à l'adresse suivante : DOI : 10.1002/adfm.201304191