



HAL
open science

Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels

Xavier Brokmann

► **To cite this version:**

Xavier Brokmann. Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2004. Français. NNT: . tel-00007873

HAL Id: tel-00007873

<https://theses.hal.science/tel-00007873>

Submitted on 30 Dec 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Laboratoire Kastler Brossel

Thèse de doctorat
de l'Université Paris VI Pierre et Marie Curie
Spécialité : Physique quantique

présentée par

Xavier Brokmann

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse :

**Propriétés de fluorescence
de nanocristaux de CdSe individuels**

Soutenue le 8 novembre 2004 devant le jury composé de :

M. François BARDOU	
Mme Maria CHAMARRO	
M. Maxime DAHAN	(invité)
M. Jörg ENDERLEIN	
Mme Elisabeth GIACOBINO	(directrice de thèse)
M. Jean-Pierre HERMIER	(invité)
M. Michel ORRIT	(rapporteur)
M. Jean-Philippe POIZAT	(rapporteur)



Laboratoire Kastler Brossel

Thèse de doctorat
de l'Université Paris VI Pierre et Marie Curie
Spécialité : Physique quantique

présentée par

Xavier Brokmann

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI

Sujet de la thèse :

**Propriétés de fluorescence
de nanocristaux de CdSe individuels**

Soutenue le 8 novembre 2004 devant le jury composé de :

M. François BARDOU	
Mme Maria CHAMARRO	
M. Maxime DAHAN	(invité)
M. Jörg ENDERLEIN	
Mme Elisabeth GIACOBINO	(directrice de thèse)
M. Jean-Pierre HERMIER	(invité)
M. Michel ORRIT	(rapporteur)
M. Jean-Philippe POIZAT	(rapporteur)

Les pattes du canard sont courtes, il est vrai ; mais les allonger ne lui apporterait rien.
Tchouang Tseu (~ 300 av. J.C.)

De deux choses lune, l'autre, c'est le soleil.
Paroles, Jacques Prévert (1946)

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte historique	2
1.2	Enjeux scientifiques	3
1.3	Plan du manuscrit	4
2	Nanocristaux de CdSe	7
2.1	Introduction	8
2.1.1	Synthèse par décomposition de précurseurs organo-métalliques	8
2.1.2	Propriétés structurales	9
2.2	Structure électronique globale	9
2.2.1	Etats très excités	10
2.2.2	Etats quantifiés	10
2.2.3	Notations spectroscopiques	12
2.2.4	Transitions optiques	14
2.3	Structure fine de la transition fondamentale	15
2.3.1	Termes perturbatifs	15
2.3.2	Structure fine de la transition $1S_e1S_{3/2}$	17
2.3.3	Evolution des propriétés de fluorescence des nanocristaux avec la température	18
2.3.4	Preuves expérimentales	20
2.4	Conclusion	20
3	Clignotement	23
3.1	Introduction	24
3.2	Observation	24
3.2.1	Introduction expérimentale	24
3.2.2	Statistiques de clignotement	27
3.2.3	Lois larges	32
3.3	Effets statistiques des lois larges	32
3.3.1	Lois larges et théorème central limite	33
3.3.2	Vieillissement statistique	37
3.3.3	Intensité émise par un ensemble de nanocristaux	38
3.3.4	Non ergodicité	44

3.4	Origine physique du clignotement	46
3.4.1	Nature de l'état allumé et de l'état éteint	46
3.4.2	Ionisation (passage On \rightarrow Off)	47
3.4.3	Neutralisation (passage Off \rightarrow On)	50
3.4.4	Signification physique de la statistique du clignotement	51
3.5	Conclusion	54
4	Mesure de l'orientation d'un nanocristal	61
4.1	Introduction	62
4.2	Mesures d'orientation	62
4.3	Diagrammes de rayonnement	63
4.3.1	Dipôles linéaires, dipôles dégénérés	63
4.3.2	Diagramme de rayonnement d'un dipôle unique	66
4.4	Microscopie défocalisée	67
4.4.1	Principe	67
4.4.2	Mise en oeuvre expérimentale	68
4.4.3	Calcul diffractif	69
4.4.4	Mesures d'orientation par la méthode géométrique	74
4.5	Mesures d'orientation en milieu biologique	78
4.5.1	Introduction	78
4.5.2	Etude expérimentale	79
4.6	Conclusion	82
5	Modification d'émission spontanée et mesure du rendement quantique d'un nanocristal individuel	83
5.1	Introduction	84
5.2	Diagramme de rayonnement d'un nanocristal proche d'une interface diélectrique	84
5.2.1	Etude théorique	85
5.2.2	Analyse physique des résultats théoriques	87
5.2.3	Etude expérimentale (1/2) : redistribution du rayonnement	91
5.2.4	Etude expérimentale (2/2) : effets d'interférences	94
5.2.5	Conclusion	97
5.3	Modification contrôlée du taux de recombinaison radiatif d'un nanocristal . .	97
5.3.1	Recombinaison radiative d'un émetteur proche d'une interface diélectrique	97
5.3.2	Contrôle de la modification de durée de vie radiative	102
5.4	Mesures de rendement quantique	103
5.4.1	Rendement quantique	103
5.4.2	Mesure du rendement quantique d'un émetteur individuel	105
5.4.3	Comparaison avec la méthode standard	111
5.4.4	Recombinaison de l'état excité d'un nanocristal	111
5.5	Conclusion et perspectives	112

6	Les nanocristaux comme sources de photons individuels	119
6.1	Introduction	120
6.2	Comment émettre des photons un à un ?	120
6.2.1	Flux de Poisson	120
6.2.2	Fluorescence d'une transition unique	121
6.3	Fonction d'autocorrélation d'intensité	123
6.3.1	Définition, propriétés	123
6.3.2	Groupement, dégroupement de photons	124
6.3.3	Fluorescence d'une transition unique	124
6.3.4	Rendement quantique, transitions multiples, bruit, clignotement	126
6.4	Dégroupement sous excitation continue	129
6.4.1	Dispositif expérimental	129
6.4.2	Dégroupement de photons d'un nanocristal sous excitation continue	132
6.4.3	Le nanocristal : un système à deux niveaux ?	133
6.4.4	Effet Auger	134
6.5	Dégroupement sous excitation impulsionnelle	136
6.5.1	Fonction d'autocorrélation en régime impulsionnel	136
6.5.2	Excitation impulsionnelle	137
6.5.3	Dispositif expérimental	138
6.6	Conclusion	141
7	Conclusion générale et perspectives	147
7.1	Conclusion	148
7.2	Quelques perspectives	149

Remerciements

J’ai effectué ce travail de thèse dans l’équipe Optique Quantique du Laboratoire Kastler-Brossel, au Département de Physique de l’Ecole Normale Supérieure. Je voudrais d’abord remercier Elisabeth Giacobino et Franck Laloë, qui ont assuré successivement la direction du laboratoire, pour m’avoir accueilli dans un environnement scientifique aussi exceptionnel.

Je remercie Elisabeth Giacobino pour la confiance qu’elle m’a témoignée en me proposant d’effectuer ma thèse sous sa direction à l’époque où j’étais encore à Meudon en DEA d’astrophysique. Sa réceptivité, sa simplicité et son enthousiasme face aux évolutions de l’expérience - et ce, malgré ses grandes responsabilités au laboratoire puis au ministère de la recherche - m’ont toujours impressionné, dissipant du même coup les soucis dont je pouvais parfois m’encombrer l’esprit.

Après l’astrophysique, je pensais naïvement que les nanocristaux constitueraient un sujet d’étude totalement nouveau pour moi. Les deux sujets ne sont pas sans lien : le ciel étoilé m’a vite fait penser aux centaines de points lumineux (les “nanocristaux individuels”...) qui s’épalaient sous mes yeux collés au microscope.

C’est encadré de Maxime Dahan et Jean-Pierre Hermier que j’ai eu la chance d’apprivoiser la voûte céleste multicolore et clignotante des nanocristaux. J’attribue aux interactions de ce tandem de choc les conditions exceptionnelles de richesse intellectuelle et de confort matériel (scientifique s’entend) dans lequel j’ai évolué ces trois dernières années. Je les remercie particulièrement de la liberté qu’ils m’ont accordée dans mes recherches et leur capacité à toujours me trouver une place dans leurs agendas bien remplis de jeunes chercheur et enseignant-chercheur. Leur intérêt pour mes questions, l’acuité et l’optimisme de leurs réflexions m’ont porté pendant ces trois années. Ils ont probablement définitivement rapproché en moi le plaisir de la recherche à celui de skier sur une belle piste noire ! La photo serait mal cadrée si n’y figurait pas également Pierre Desbiolles, dont la présence attentive m’a été précieuse pour les relectures critiques d’articles, ou lorsqu’il s’agissait de déchiffrer l’importance du facteur humain dans les processus décisionnels en recherche.

—

Le travail que je vais présenter dans ce mémoire est également le fruit d’interactions avec de nombreux chercheurs. Commenant ma thèse, c’est avec Jean-Philippe Bouchaud que j’ai eu la chance de collaborer. Guide précieux au pays surprenant des lois de Lévy, sa contribution fut décisive pour nous aider à trouver “la voie de la non-ergodicité”. J’ai aussi eu le plaisir de

travailler avec l'équipe constituée d'Hervé Rigneault, Pierre-Francois Lenne, Michel Cathelinaut et Yves Rezus. Leurs recherches ont constitué le point de départ des chapitres 4 et 5.

Je remercie les membres de mon jury de thèse de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Ce manuscrit a beaucoup bénéficié des commentaires qu'ils en ont tous effectués. Un merci tout particulier à ceux d'entre eux qui ont dû spécialement voyager jusqu'à Paris pour ma soutenance.

Il y a aussi tous ceux qui, de loin en loin, se sont toujours intéressés aux nanocristaux de la P10, et dont l'attention et les remarques m'ont souvent encouragé plus qu'ils ne l'imaginent : merci à Gaétan Messin, Philippe Lavallard, François Treussard, Jean-François Roch, ainsi que Mounji Bawendi et Philippe Guyot-Sionnest qui m'ont fait le plaisir de venir visiter la manip. Merci aussi à Thierry Gacoïn qui m'a fait voir ma première synthèse de nanocristaux.

La plupart des expériences présentées dans cette thèse ont été hébergées dans la caverne d'Ali Baba qu'est la P10. Je remercie Valérie Lefèvre et Jean Hare de m'y avoir accueilli. Il arrive qu'une difficulté aux allures innocentes de "petit problème" finisse par prendre des dimensions inquiétantes après un vague surf sur la toile ou une authentique méditation, égaré dans le silence de la bibliothèque. Jean a eu le privilège ambigu de devenir mon interlocuteur de secours dans ces moments d'angoisse, toujours prêt à débroussailler la signification physique d'un calcul hermétique ou à donner des pistes pour mettre les choses en équation.

Michel Brune et Gilles Nogues ont toujours été d'une disponibilité sans faille, notamment pour installer mon petit cryostat. Michel Gross s'est toujours distingué par son imagination et sa disponibilité pour "brainstormer" sur les problèmes expérimentaux que je lui soumettais.

La P10 est aussi un haut-lieu social dont l'importance tient sans doute au fait que c'est une salle de manip remplie comme un oeuf, en outre équipée d'une machine à café, d'un frigo, et de gelées de cassis. Un salut-merci à Sébastien Steiner qui finissait sa thèse quand je commençais la mienne, ainsi qu'à Laurent Coolen et Fedja Orucevic, qui se partagent maintenant la mezzanine. Tous mes voeux de réussite à Laurent qui s'attaque à des expériences aussi nouvelles que délicates. Je n'oublierais pas non plus la présence des thésards de S15 et R14 : Alexia Auffèves-Garnier, Paolo Maioli, Philippe Hyafil, Sébastien Gleyzes, Tristan Meunier et John Mozley. Trop peu familier des sujets qui leur tenaient à coeur (le monde sportif, l'entente franco-britannique, la politique...), j'étais souvent "auditeur libre", mais toujours gagné par les réparties et les détails minuscules qui pouvaient faire virer leurs débats en plaidoiries fascinantes.

Les thésards et stagiaire de GH22 ont résisté avec beaucoup de sympathie à la question rituelle ("Où est Maxime?") : merci à Cédric Bouzigues, Marie-Virginie Ehrensperger, Stéphane Bonneau et Aurélien Crut, ainsi qu'à Camilla Luccardini et David Lasne. Administrativement rattaché à Jussieu, mes passages en Tour 12 n'ont été qu'épisodiques, mais la bonne humeur était toujours au rendez-vous. Merci à Augustin Baas, Alberto Bramati, Tristan Briant, Pierre Cladé, Pierre-Francois Cohadon, Thomas Coudreau, Jean-Michel Courty, Aurélien Dantan, Vincent Delaubert, Claude Fabre, Cyriaque Genet, Sylvain Gigan, Francesco Intravaia, Vincent Josse, Jean-Philippe Karr, Brahim Lamine, Julien Laurat, Agnès Maître, Marco Romanelli, et Nicolas Treps. Je remercie enfin Monique Bonnamy, Christelle

Sansa et Laetitia Morel dont le dévouement et la sympathie ne sont pas arrivés à bout de mes problèmes infinis avec les ordres de mission.

Merci à Benoît, Yvon Cabirou, Pascal Travers pour leur aide en mécanique, à Dominique Giafferi, à Monsieur Point et Didier Courtiade pour leurs interventions en P10, à Jack Olejnick pour toutes les impressions de poster *express*, et Mme Guérard pour sa constante bienveillance.

Je remercie également Véra Da Costa, Linda Krikorian et Thierry Tardieu pour les pauses que je me suis parfois prises dans le secrétariat avant de replonger dans le sous-marin P10.

C'est en compagnie d'Osnath Assayag et d'Alexandre Landuren, à l'époque en stage de licence, que nous avons commencé à jouer avec du PDMS pour faire avouer aux nanocristaux qu'ils émettent des photons avec une efficacité jusque-là insoupçonnée. Leur présence au cœur de l'été fut des plus *cool* qui soient.

Pendant ma thèse, j'ai eu la chance d'enseigner en première année de faculté : je remercie Anne-Marie Cazabat pour l'énergie qu'elle a déployé afin de rendre cela possible. Que soient ici aussi remerciés tous les étudiants que j'ai eu au cours de ces trois ans.

Je remercie finalement PicoQuant GmbH de m'avoir donné l'occasion de présenter mes travaux et de finir ma thèse sur un 13^e mois inattendu...

—

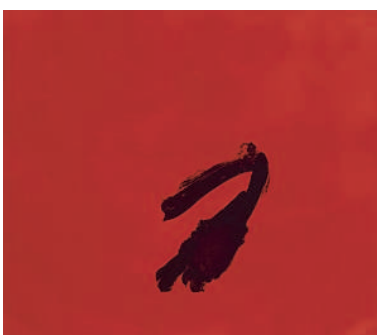
Last but not least : je tire mon chapeau à tous ceux qui m'ont rappelé qu'il y a une vie hors de la science, et que c'est même souvent là qu'elle commence. Je voudrais remercier ici l'ensemble de ma famille, tous mes amis et toutes celles et ceux que j'ai eu le plaisir de voir à ma soutenance pour s'enquérir d'un air soucieux des dernières nouvelles de mes neutrons ioniques, de mon pistolet à électron, de mes gravitons uniques et des nanochoses en général.

Merci surtout à Aline.

Providence, le 12 décembre 2004.

Chapitre 1

Introduction



1.1 Contexte historique

Les progrès technologiques accomplis depuis plus de 30 ans pour réduire la dimension des structures semi-conductrices ont permis la réalisation de systèmes dans lesquels les porteurs sont confinés dans les trois directions de l'espace : les boîtes quantiques [1]. Ces structures ont la propriété remarquable de posséder des niveaux d'énergie discrets comme ceux d'un atome individuel, bien qu'elles soient constituées de plusieurs dizaines de milliers d'atomes arrangés suivant un ordre cristallin. On parle alors de système de dimensionnalité nulle (0D).

Jusqu'à la fin des années 90, les méthodes les plus répandues et les plus performantes pour fabriquer des boîtes quantiques étaient la lithographie et la croissance auto-organisée, cette dernière étant basée sur la croissance par épitaxie par jet moléculaire du matériau constituant la boîte quantique sur un matériau de paramètre de maille différent. Les boîtes quantiques ainsi réalisées présentent peu de défauts de surface, sont stables et possèdent des propriétés optiques à température cryogénique proches de celles des atomes, tout en étant plus faciles à observer à l'échelle individuelle qu'un système atomique unique.

L'histoire de la synthèse de solides de dimension nanométrique remonte cependant à l'antiquité, avec la fabrication d'encre par dispersion de pigments en solution. Les procédés de réduction de la matière à l'état de poudre finement divisée se développent ensuite progressivement, et sont notamment utilisés par les alchimistes pour préparer de l'or sous forme colloïdale pour l'élaboration d'élixirs de vie ou la synthèse de colorants comme le pourpre de Cassius. Au Moyen-Âge, la fabrication de verres colorés pour les vitraux marque le développement empirique de nouvelles méthodes de préparation de systèmes 0D avec la dilution en matrice vitreuse d'atomes de zinc, de sulfure de cadmium et de sélénures qui s'assemblent les uns aux autres par un processus de nucléation pour former des structures cristallines nanométriques.

C'est Faraday qui finalement évoqua pour la première fois en 1856 un lien possible entre les propriétés optiques de nombreux colloïdes et la taille des grains de matière qui s'y trouvent [2]. L'étude des colloïdes prit ensuite son essor principalement grâce aux travaux antérieurs de Selmi (1845), puis de Graham (1860), Tyndall (1880), Ostwald (Prix Nobel de Chimie 1909) et Zsigmondy (Prix Nobel de chimie 1925).

Au XX^e siècle, la synthèse de nanocristaux en matrice vitreuse se développe pour la réalisation industrielle de filtres optiques (filtres Corning, Schott). Au début des années 1980, les recherches amorcées par Efrös et Ekimov (Yoffe Institut) dans le domaine de la croissance cristalline de semiconducteurs II/VI en matrice vitreuse [3] et poursuivies par les équipes de L. Brus (Bell Labs), P. Alivisatos (Berkeley), M. Bawendi (MIT) et P. Guyot-Sionnest (University of Chicago) conduisent dans les années 90 à de nouvelles méthodes de fabrication de structures cristallines semiconductrices de taille nanométrique composées de quelques milliers d'atomes qui constituent des *boîtes quantiques colloïdales*, communément appelées nanocristaux semiconducteurs [4, 5, 6]. La diversité des formes nanocristallines réalisables par ces méthodes est aujourd'hui très grande : sphères, batonnets, tétrapodes semiconducteurs [7, 8], sphères creuses [9]. La maîtrise de ces méthodes culmine actuellement pour la synthèse des nanocristaux de CdSe, et permet d'obtenir des ensembles de nanocristaux très homogènes dont la surface peut être traitée en vue d'applications spécifiques [5, 10], aboutissant finalement à

leur fabrication industrielle et à leur diffusion commerciale depuis fin 2002.

1.2 Enjeux scientifiques

Ces nanocristaux ont un rendement quantique élevé et se désexcitent en émettant des photons dont l'énergie est bien définie puisqu'elle est donnée par l'écart d'énergie entre les niveaux discrets fondamentaux de l'électron de la bande de conduction et du trou de la bande valence. Du fait du confinement quantique, la position de ces niveaux est déterminée par la taille et la forme du nanocristal, ajustable à 5 % près selon les conditions de préparation (composition, concentration et température du mélange, temps de réaction). Possédant à la fois un spectre d'absorption continu similaire à celui du CdSe massif, et un spectre d'émission discret accordable sur une fraction du spectre visible allant de 480 à 650 nm selon la taille du coeur, les nanocristaux de CdSe sont des émetteurs à mi-chemin entre la macro-molécule et le cristal massif, décrits comme des solides de très petite taille (en physique) ou comme des molécules géantes (en chimie).

De multiples champs d'application se sont ouverts à ces boîtes quantiques du fait qu'elles sont en solution. Dans le domaine de l'optoélectronique, la richesse des méthodes de fonctionnalisation de la surface des nanocristaux a permis la réalisation de monocouches de nanocristaux insérés entre des composés organiques. Les diodes électroluminescentes qui s'appuient sur ces structures sont les plus brillantes parmi les diodes réalisées à partir de boîtes quantiques [11]. Lorsqu'ils sont disposés en volume, les récentes observations d'émission laser à température ambiante ou cryogénique [12, 13] suggèrent que les nanocristaux constituent un milieu amplificateur prometteur pour la réalisation d'un laser à faible seuil, envisagée il y a plus de 20 ans lors des premières recherches sur les structures à confinement quantique. En effet la discrétisation des niveaux d'énergie permet de les séparer suffisamment pour éviter le dépeuplement par activation thermique du niveau émetteur du laser, phénomène qui limite l'abaissement du seuil des lasers à puits quantiques.

A terme, leur flexibilité d'emploi et leur accordabilité en longueur d'onde devrait aussi permettre de contrôler précisément l'interaction entre les paires électrons/trous des nanocristaux et les photons piégés dans une cavité, comme l'illustrent par exemple les premières expériences pour coupler de la fluorescence des nanocristaux à des structures de type cristal photonique [14]. On pourrait alors mener des expériences propres au domaine de l'optique quantique comme la réalisation d'un laser sans seuil ou d'un laser dont le milieu amplificateur comporterait un nanocristal unique. Combinée à leur stabilité à température ambiante, la possibilité de traiter la surface des nanocristaux pour la bioconjugaison est aussi à l'origine de leur utilisation croissante comme marqueurs fluorescents pour l'exploration du vivant, par exemple pour l'imagerie multicolore de tissus biologiques [15], le suivi de macro-molécules individuelles en milieu cellulaire [16] ou le marquage de tumeurs [17].

Les années 90 ont également vu émerger le champ nouveau de la détection optique de molécules uniques, rapidement mis à profit pour étudier individuellement les propriétés optiques des nanocristaux (pour une revue : [18]). De nombreux effets nouveaux et inattendus

- jusque-là dissimulés par les effets de moyennage et d’inhomogénéité de taille inhérents aux observations d’ensemble - ont ainsi été découverts, renforçant l’analogie entre systèmes 0D et systèmes atomiques (spectre de fluorescence ultrafins, dégroupement des photons de fluorescence...), révélant par ailleurs des effets de couplage environnement/émetteur à l’origine de nombreux effets dynamiques (intermittence de la fluorescence, diffusion spectrale...).

1.3 Plan du manuscrit

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse sont une contribution à l’étude des propriétés de la fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels en microscopie optique de champ lointain. Après une brève introduction aux caractéristiques élémentaires des nanocristaux (structure, méthode de synthèse, description des états électroniques) au CHAPITRE 2, nous exposons dans le CHAPITRE 3 nos observations concernant le scintillement des nanocristaux. Tout comme un grand nombre d’émetteurs nanométriques, l’intensité émise par un nanocristal commute aléatoirement entre un état allumé, brillant, et un état éteint où très peu de photons sont émis [19]. L’intermittence de la fluorescence des nanocristaux - outre les problèmes qu’elle pose pour utiliser un nanocristal unique comme source pour l’optique quantique ou pour le suivi d’une molécule en milieu biologique - a la particularité de présenter des durées d’allumage et d’extinction distribuées suivant des lois “larges” (i.e. sans valeur moyenne ni écart type) aussi appelées lois de Lévy. La propriété essentielle de ces lois est qu’elles font apparaître des états d’une durée comparable au temps de mesure, aussi long soit-il. Cette propriété est généralement à l’origine d’effets statistiques non-triviaux (vieillessement statistique, non ergodicité) et rarement observables.

Nous montrons que la microscopie à l’échelle de la molécule unique est un outil de choix pour l’étude de tels effets, et permet par exemple de tester l’hypothèse ergodique - fondamentale en physique statistique, mais généralement élevée au rang de principe ergodique en raison des difficultés expérimentales rencontrées pour la vérifier. Au-delà de son intérêt statistique, nous étudions ensuite comment cette analyse permet seule de comprendre le comportement de quantités aussi élémentaires que l’intensité totale émise par un ensemble de nanocristaux. La dernière partie de ce chapitre s’intéresse à l’origine physique du clignotement, et montre que c’est l’interaction entre le nanocristal et son environnement qui est à l’origine du comportement intrinsèquement dynamique et intermittent de ces émetteurs.

Dans le CHAPITRE 4, nous étudions la distribution angulaire du rayonnement d’un nanocristal de CdSe par microscopie défocalisée. Nous montrons que cette méthode d’observation permet de déterminer l’orientation dans l’espace de l’axe cristallin d’un nanocristal de CdSe, et constitue une alternative intéressante aux mesures d’orientation par microscopie de polarisation habituellement utilisées pour la mesure de l’orientation d’émetteurs individuels (pour une revue : [20]). Nous concluons ce chapitre par un exemple d’utilisation de la fluorescence des nanocristaux comme sonde à l’échelle moléculaire, en présentant les premières mesures de l’orientation d’un nanocristal couplé à une biomolécule pour l’étude des effets orientationnels en milieu cellulaire.

Nous étudions au CHAPITRE 5 la modification des propriétés radiatives d'un nanocristal (durée de vie radiative, distribution angulaire du rayonnement) suite à une modification de son environnement optique. Nous montrons qu'il est possible de contrôler et de supprimer l'interaction électromagnétique d'un nanocristal individuel avec une interface diélectrique plane placée dans son voisinage, ce qui permet de réaliser la première mesure du rendement quantique de l'état allumé d'un nanocristal de CdSe, déterminante tant pour l'amélioration des synthèses que pour l'étude des propriétés physiques de ces nanosources de lumière.

Le CHAPITRE 6 étudie la statistique des photons émis par un nanocristal aux échelles de temps comparables à la durée de vie de l'état excité. En 2000, l'analyse de leur fluorescence a en effet permis de montrer que les nanocristaux n'émettent jamais plus d'un photon à la fois : c'est le phénomène de dégroupement de photons [21]. En accord avec les observations existantes, nous montrons qu'à température ambiante et sous excitation continue, les nanocristaux de CdSe émettent des photons comme une transition atomique unique, bien que leur fluorescence proviennent d'un ensemble de transitions non résolues spectralement. Nous expliquons en quoi cette spécificité est liée à l'exaltation par le confinement quantique d'un processus d'interaction coulombienne entre paires électron-trou (effet Auger).

De plus, un certain nombre de protocoles de traitement quantique de l'information exigent de disposer de sources qui émettent des photons uniques sur commande (source à un photon, "photon gun") (pour une revue : [22]). Nous étudions dans la dernière partie du Chapitre 6 l'émission de photons uniques par un nanocristal excité à saturation en régime impulsionnel et nous évaluons les performances de la source à un photon ainsi réalisée, en analysant notamment la relation entre nos observations et les principaux effets analysés au Chapitre 4 (modification d'émission spontanée associée à l'interaction de l'émetteur avec une interface diélectrique, mesures de rendement quantique).

Nous concluons ce manuscrit en indiquant un certain nombre de perspectives ouvertes par l'ensemble de ces travaux.

Chapitre 2

Nanocristaux de CdSe



2.1 Introduction

La synthèse colloïdale des nanocristaux repose sur la théorie classique de la nucléation [23]. Son histoire remonte au Moyen-Âge, où elle était à la base de méthodes de fabrication empiriques de vitraux colorés, avant d'être réutilisée pour la fabrication de filtres optiques, le verre agissant comme un solvant très visqueux dans lequel des atomes (de Cadmium et de Sélénium par exemple) diffusent et finissent par s'assembler pour former des germes qui donnent naissance après croissance à des nanostructures cristallines [24].

Longtemps restreinte aux solutions inorganiques (verre, sol-gels), la synthèse colloïdale de nanocristaux a pris un essor considérable dans les années 1990 avec le développement des méthodes de fabrication en solution organique. Ces méthodes possèdent en effet l'avantage de produire des nanocristaux qu'il est possible de changer d'environnement, ce qui permet de les traiter par les méthodes traditionnelles de la chimie moléculaire, ou de les inclure à toute une variété de milieux (cellule, résonateur optique...) ou encore de les diluer suffisamment afin de rendre possible leur observation individuelle.

Il existe principalement deux méthodes de synthèse colloïdale en milieu organique. La première est la synthèse par micelles inverses, où l'on se sert d'une micelle comme d'un microréacteur. Cette méthode se distingue par la variété des nanocristaux qu'elle permet d'obtenir : nanocristaux métalliques (Cu, Ni, Au), d'alliages métastables ($\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{S}$, $\text{Cd}_y\text{Mn}_{1-y}\text{S}$), semi-conducteurs (CdS, CdTe, Ag_2S) ou magnétiques (Co, CoFe_2O_4) [25]. Les échantillons obtenus ont cependant l'inconvénient d'être hétérogènes en taille et en forme, et d'avoir des propriétés optiques dominées par les effets de surface. La seconde est la méthode dite de décomposition de précurseurs organo-métalliques, qui permet de synthétiser des nanocristaux II-VI de CdSe, CdS, CdTe enrobés d'une coquille de protection de ZnS, ZnSe ou CdS [5, 10] ; cette méthode de synthèse est actuellement la plus performante pour obtenir des échantillons de nanocristaux semiconducteurs homogènes en taille et en forme et de rendement quantique élevé.

2.1.1 Synthèse par décomposition de précurseurs organo-métalliques

La synthèse par décomposition de précurseurs organo-métalliques a d'abord été développée dans les équipes de M.Bawendi, P.Alivisatos et P.Guyot-Sionnest [4, 6, 5] puis s'est perfectionnée afin de fournir des particules sphériques dont la dispersion en taille est faible, généralement inférieure à 5 % [26]. Des précurseurs, le diméthylcadmium et le sélénure de trioctylphosphine (TOP), sont rapidement injectés dans un mélange d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et d'hexadécylamine (HDA) chauffé à 300°C. Il se forme alors rapidement des noyaux de CdSe de 2 nm de diamètre, qu'on laisse croître à une température comprise entre 250 et 310°C jusqu'à ce que soit atteinte la taille de nanocristaux souhaitée. La phase de croissance est caractérisée par un rougissement progressif de la solution initiale dû au fait que l'énergie de confinement des porteurs diminue au fur et à mesure qu'augmente la taille moyenne des nanocristaux.

Au sortir de la synthèse, la surface du coeur est naturellement passivée par les ligands de synthèse adsorbés. Cette couverture est cependant instable, et ne concerne, au plus, que 40 à 60 % de la surface. Il reste donc de nombreuses liaisons pendantes au voisinage du coeur qui forment autant de pièges favorisant les recombinaisons non-radiatives de l'état excité. Le rendement quantique de fluorescence de tels nanocristaux est donc peu élevé, de l'ordre de 10%.

Pour supprimer efficacement et durablement les centres de recombinaison non-radiative à la surface du coeur, on dépose sur celui-ci (par une méthode analogue à celle utilisée pour la réalisation du coeur) une à deux monocouches d'un semi-conducteur de paramètre de maille similaire et de plus grande bande interdite (généralement CdS, ZnS ou ZnSe). La coquille ainsi réalisée passive toutes les liaisons pendantes à la surface du coeur, et constitue une barrière tunnel entre les porteurs (électrons et trous) du coeur et la surface extérieure de la coquille, limitant l'influence du milieu extérieur sur les porteurs dans le coeur du nanocristal. L'extérieur de cette coquille est naturellement passivé par les ligands de synthèse adsorbés (TOPO). Les solutions de nanocristaux CdSe/ZnSe ont alors un rendement quantique pouvant atteindre jusqu'à 85% [27] et peuvent se conserver plusieurs années.

2.1.2 Propriétés structurelles

Les expériences de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) et les observations à l'échelle de la particule individuelle en microscopie électronique (TEM) montrent que le coeur des nanocristaux synthétisés par la méthode de décomposition de précurseurs organo-métalliques est monocristallin, de structure cristalline wurtzite, et sphérique, légèrement prolate¹ (ellipticité $\simeq 0.1$) suivant l'axe de symétrie hexagonal de leur structure cristalline [28].

Tous les nanocristaux utilisés dans nos expériences sont de type coeur/coquille (coeur : CdSe, coquille : ZnS). Ils ont été synthétisés suivant la méthode de décomposition de précurseurs organo-métalliques soit dans le groupe de Paul Alivisatos, soit avec Thierry Gacoin, au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique.

2.2 Structure électronique globale

Pour déterminer les propriétés optiques des nanocristaux, il faut comprendre leur structure électronique, que nous présentons dans cette partie. On peut distinguer principalement trois domaines spectraux, classés selon l'énergie au-dessus du gap des niveaux électroniques correspondants : les états très excités (~ 1 eV), les états d'énergie quantifiée (< 1 eV) et enfin la structure fine du premier état d'énergie quantifiée (< 100 meV).

¹Cet allongement du coeur suivant l'axe de symétrie du coeur peut d'ailleurs être volontairement accentué lors de la synthèse pour obtenir des bâtonnets semi-conducteurs nanométriques [7].

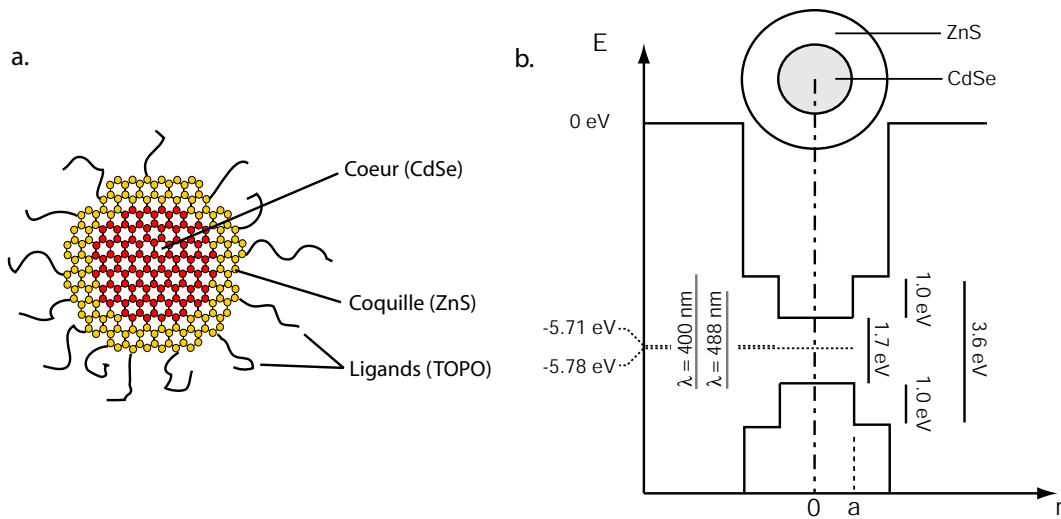


FIG. 2.1 – Structure d’un nanocristal de CdSe. a) Allure schématique. b) Profils des potentiels électroniques de la bande de valence et de la bande de conduction dans un nanocristal. On a également indiqué les énergies d’excitation correspondant aux sources laser employées dans la suite du manuscrit.

2.2.1 Etats très excités

Aux énergies d’excitation élevées (typiquement à plus d’un eV au-dessus du gap), l’effet du confinement est faible : l’expérience montre que les nanocristaux se comportent comme des sphères absorbantes avec un spectre d’absorption continu bien modélisé par la théorie de l’interaction de la lumière avec de petites particules [29]. C’est dans ce domaine d’énergie que les nanocristaux sont habituellement excités, y compris dans ce mémoire. La théorie s’accorde avec l’expérience pour des sections efficaces d’absorption à 400 nm de l’ordre de 10 \AA^2 [30], significativement supérieures aux sections efficaces non-résonnantes des atomes et des molécules (à titre de comparaison, la section efficace *résonnante* de la Rhodamine 6G est de l’ordre de 4 \AA^2 à 532 nm), ce qui facilite d’autant leur excitation optique au moyen de sources peu intenses.

2.2.2 Etats quantifiés

Porteurs en confinement fort

Aux énergies d’excitation entre le premier état excité jusqu’à environ 1 eV au-dessus du gap, il n’est plus possible de négliger les effets du confinement quantique sur la structure spectrale des nanocristaux. On a alors recours à la théorie de la structure électronique des systèmes confinés qui prend en compte les effets de l’interaction coulombienne entre l’électron et le trou et les effets du confinement quantique. L’intensité de ces deux effets n’évolue pas de la même façon avec la taille a du système : l’énergie d’interaction coulombienne varie typiquement en $1/a$, alors que l’énergie de confinement quantique varie en $1/a^2$. Pour un système

quantique macroscopique, l'interaction coulombienne est donc dominante, et lie l'électron et le trou pour former un système hydrogénoïde bien connu : l'exciton, dont le rayon de Bohr a_0 est de 56 Å pour le CdSe. Les effets de confinement quantique sont alors perturbatifs, c'est le régime de **confinement faible** ($a > a_0$), observé par exemple sur la plupart des boîtes quantiques épitaxiées².

Les nanocristaux de CdSe obtenus par synthèse colloïdale ont un rayon a compris entre 10 et 30 Å. L'électron et le trou sont donc confinés en-deçà de l'orbite de Bohr de l'exciton : c'est le régime de **confinement fort** ($a < a_0$), où les effets de confinement quantique sont prépondérants sur les effets de l'interaction coulombienne, perturbatifs.

Du fait de leur structure électronique discrète, les boîtes quantiques sont souvent qualifiées d'atomes artificiels. On verra dans les chapitres suivants que le caractère "atome artificiel" des nanocristaux de CdSe est renforcé par la similitude de certaines de leurs propriétés avec celles des systèmes atomiques (fluorescence quasi-monochromatique [31], recombinaison totalement radiative [32], dégroupement de photons [21]), même si la physique à l'oeuvre dans les systèmes solides et atomiques est généralement fondamentalement différente.

Formalisme de la fonction enveloppe

La plupart des modèles de structure électronique de nanocristaux reposent sur l'approximation de la masse effective, dans laquelle la description des états d'un semi-conducteur confiné se fait grâce à la méthode de la fonction enveloppe [33]. Celle-ci repose sur le fait qu'il existe pour la plupart des hétérostructures deux échelles de longueur distinctes : la taille du système a ($a \gtrsim 5$ nm) et le pas du réseau cristallin p ($p \sim 5$ Å $\ll a$). La fonction d'onde d'un électron ou d'un trou peut toujours s'écrire comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch :

$$\psi(r) = \sum_k c_k e^{ik \cdot r} u_k(r) \quad (2.1)$$

où $u_k(r)$ est la partie locale de la fonction de Bloch, qui a la périodicité p du réseau cristallin. Pour former un paquet d'onde dans une structure confinante de taille a , il faut sommer des fonctions de Bloch sur un domaine $\Delta k \sim 1/a$. Or pour une boîte quantique de taille $a \gg p$, $u_k(r)$ dépend peu de k sur $\Delta k \sim 1/a$, et donc la fonction d'onde d'un état confiné dans la boîte s'écrit³ :

$$\psi(r) = u_0(r) \sum_k c_k e^{ik \cdot r} = u_0(r) \phi(r) \quad (2.3)$$

²Le faible confinement quantique des boîtes épitaxiées usuelles provient essentiellement de leur faible potentiel de confinement.

³En effet, l'approche "liaisons fortes" montre que $u_k(r)$ peut s'écrire avec les fonctions d'onde atomique $v_a(r)$ selon :

$$u_k(r) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} e^{-ik(r-qp)} v_a(r-qp) \quad (2.2)$$

$v_a(r)$ n'étant non nulle qu'au voisinage de r , on voit que la dépendance en k de $u_k(r)$ est très lente et se fait sentir si k varie de l'ordre de $1/p$. Un nanocristal contient typiquement 1000 atomes, et donc $a \gg p$. Les variations de $u_k(r)$ avec k sur le domaine Δk sont donc négligeables.

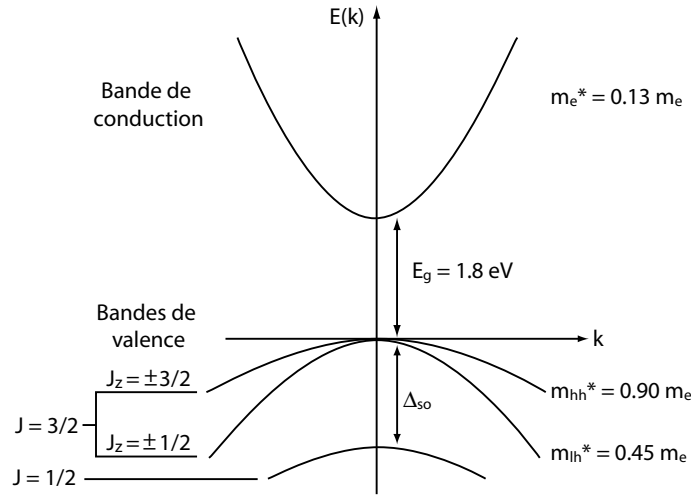


FIG. 2.2 – Structure de bande du CdSe massif. Les masses effectives des différentes bandes sont indiquées dans la partie droite de la figure.

où l'on a posé $\phi(r) = \sum_k c_k e^{ik \cdot r}$. La partie locale $u_0(r)$ de la fonction de Bloch est déterminée par la seule structure atomique du semi-conducteur - elle est donc indépendante du potentiel de confinement. L'effet du confinement est totalement contenu dans la *fonction enveloppe* $\phi(r)$ du porteur, donnée par les états d'un électron (ou trou) dans le potentiel de confinement.

2.2.3 Notations spectroscopiques

Structure de bandes du CdSe massif

CdSe est un cristal semiconducteur à gap direct et d'énergie de gap $E_g = 1.8$ eV ($\lambda_0 = 688$ nm). La bande de valence de CdSe est essentiellement constituée de la couche p du Sélénium (de configuration $([Ar]3d^{10}4s^24p^4)$) que complète les deux électrons de la couche s du Cadmium (configuration $[Kr]4d^{10}5s^2$). La bande de conduction provient de l'orbitale s du Cadmium vidée de ses électrons [34]. La bande de conduction est donc unique (de masse effective m_e^*), et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électronique alors que la bande de valence est dégénérée six fois. Cette dégénérescence est partiellement levée par l'importante interaction spin-orbite dans le Sélénium (Figure 2.2). C'est alors le moment angulaire total J du trou, somme de son moment orbital $l_h = 1$ et de son moment de spin $s_h = 1/2$ qui est un bon nombre quantique. J peut prendre les valeurs $1/2$ ou $3/2$ auxquelles correspondent deux bandes séparées à $k = 0$ par la constante de couplage spin-orbite Δ_{SO} et dégénérées deux et quatre fois respectivement (pour CdSe, $\Delta_{SO} = 420$ meV). La bande $J = 3/2$ se dédouble pour $k \neq 0$, donnant naissance à deux bandes de courbures différentes se distinguant par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin : $J_z = \pm 1/2$ pour celle de plus forte courbure (et donc appelée bande des trous légers) et $J_z = \pm 3/2$ pour l'autre, de courbure moindre (dite bande des trous lourds)[35].

Confinement des électrons

L'électron appartenant à une bande parabolique unique, ses niveaux d'énergie sont donnés par les niveaux d'énergie d'une particule de masse m_e^* enfermée dans puits de potentiel. Le cas d'un puits de profondeur finie a été traité théoriquement et montre qu'il en résulte un abaissement de l'énergie de confinement des niveaux d'énergie de l'électron par rapport au cas du potentiel infini sans conséquence physique notable. On suppose donc en général le puits de potentiel électronique de profondeur infinie. La fonction d'onde d'un électron dans la bande de conduction s'écrit alors :

$$\psi_e(r_e) = u_0(r_e)\phi_e(r_e) \quad (2.4)$$

la fonction enveloppe $\phi(r_e)$ vérifiant l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 + V_e(r_e) \right] \phi_e(r_e) = E_e\phi_e(r_e) \quad (2.5)$$

le potentiel étant donné par :

$$V_e(r_e) = \begin{cases} 0 & \text{si } r_e < a \\ \infty & \text{si } r_e > a \end{cases} \quad (2.6)$$

La solution de l'équation 2.5 pour une boîte sphérique est :

$$\phi_e(r_e) \propto \frac{j_l(k_{ln}r_e)}{r_e} Y_l^m \quad (2.7)$$

Les énergies de l'électrons sont alors données par :

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 k_{ln}^2}{2m_e^*} \quad (2.8)$$

Les valeurs de k sont quantifiées par la taille finie du système, le potentiel infini en $r_e = a$ imposant que k soit donné par les zéros de $j_l(k_{ln}a)$. Les solutions sont de type fonctions hydrogénoïdes, avec n le nombre quantique radial et l et m les nombres quantiques angulaires usuels. La première valeur possible de k est π/a , qui correspond à un état à symétrie sphérique sans noeud (état 1s) d'énergie :

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* a^2}. \quad (2.9)$$

Cet état est noté $1S_e$. De manière générale, l'état électronique est noté nL_e , où L est le symbole atomique usuel (S, P, D, \dots) correspondant à une valeur donnée de l ($l = 0, 1, 2, \dots$). Chaque état électronique est dégénéré $2(2l + 1)$ fois en tenant compte du spin de l'électron.

Confinement des trous

La présence de trois bandes distinctes pour les trous ne permet pas de traiter leurs niveaux confinés avec la même simplicité que pour les électrons. Un modèle de confinement à trois bandes basé sur l'Hamiltonien de Luttinger a donc été développé [34, 36, 37], dont la

complexité dépasse le cadre de cette introduction. On en a donc résumé les caractéristiques nécessaires pour comprendre la notation spectroscopique désignant les états du trou.

Dans le cadre ce modèle, les seuls bons nombres quantiques sont F , somme du moment angulaire de la fonction d'onde enveloppe du trou L_h et du moment cinétique $J = 3/2$ de la partie locale de la fonction de Bloch, et F_z , sa projection sur l'axe cristallin. L'hamiltonien du trou commute avec l'opérateur parité, et donc les solutions se séparent en états pairs et impairs. Pour un F donné, les états pairs (resp. impairs) contiennent donc les contributions de L_h pair (resp. impair) et $L_h + 2$. Les niveaux de trous sont alors notés $n_h L_h F$ où L_h est le symbole atomique (S, P, D, \dots) correspondant au plus petit L_h qui intervient. Le niveau le plus bas du trou est $1S_{3/2}$, et son énergie est donnée par :

$$E_{3/2}(\beta) = \frac{\hbar^2 \varphi^2(\beta)}{2m_{hh}a^2}. \quad (2.10)$$

Cette énergie ne dépend que du rapport des masses des trous lourds et trous légers $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ et du rayon a du nanocristal, $\varphi(\beta)$ étant la première racine de l'équation

$$j_0(\phi)j_2(\sqrt{\beta}\varphi) + j_2(\varphi)j_0(\sqrt{\beta}\varphi) = 0. \quad (2.11)$$

2.2.4 Transitions optiques

Les énergies E des transitions optiques interbandes (recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un trou de la bande de valence) sont données par $E = E_g + E_e + E_h$, où E_e et E_h sont les énergies des états d'électron et de trou, déterminées au paragraphe précédent. La force de chacune de ces transitions est proportionnelle à l'élément de matrice dipolaire électrique P entre les fonctions d'onde d'électron et de trou qui lui correspondent :

$$P = \left| \langle \psi_e(r) | V | \psi_h(r) \rangle \right|^2 \quad (2.12)$$

où $V = \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{p}$ est le terme dipolaire électrique, $\vec{\mathcal{E}}$ l'opérateur champ électrique et \vec{p} l'opérateur moment dipolaire de la transition. Comme la fonction enveloppe varie beaucoup plus lentement que la partie locale des fonctions de Bloch, l'élément de matrice P peut se factoriser sous la forme du produit de l'intégrale de recouvrement des parties locales des fonctions de Bloch et de l'intégrale de recouvrement P_e des fonctions enveloppes d'électron et de trou :

$$P = |p_{cv}|^2 \cdot \left| \int \phi_e(r) \phi_h(r) d^3r \right|^2 = |p_{cv}|^2 \cdot P_e \quad (2.13)$$

où p_{cv} est l'élément de matrice dipolaire interbande dans le matériau massif. Le recouvrement P_e des fonctions enveloppe d'électron et de trou détermine donc les forces d'oscillateur des transitions par rapport à leur valeur $|p_{cv}|^2$ dans le massif. La première transition autorisée est la $1S_e 1S_{3/2}$ que l'on appellera dans la suite "transition fondamentale" (une partie entière lui est consacrée plus bas), les autres transitions étant appelées "transitions excitées" (Figure 2.3). Les transitions prédites par cette théorie sont en bon accord avec l'expérience [34], même si la connaissance du spectre d'absorption des nanocristaux est encore limitée à des mesures d'ensemble affectées par les effets d'inhomogénéité de taille au sein d'un échantillon.

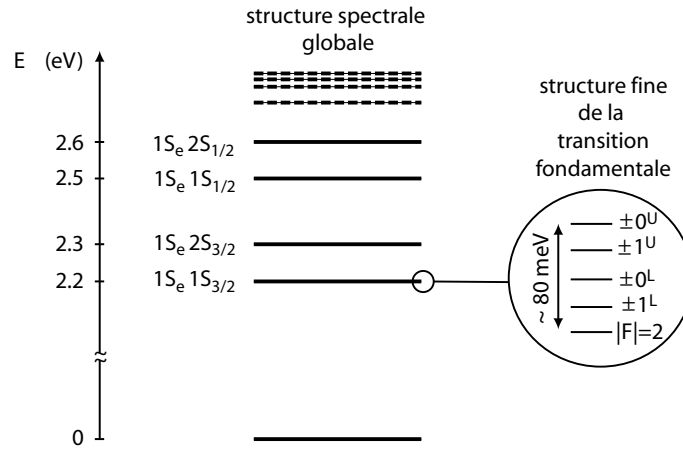


FIG. 2.3 – Quantification des niveaux d’énergie excitoniques dans un nanocristal de CdSe de rayon $a = 1.7$ nm (valeurs numériques d’après [34]).

Enfin, l’expérience montre que la fluorescence d’un nanocristal individuel dépend peu de l’énergie E des photons de pompe et de leur polarisation lorsque $E - E_g \gtrsim 500$ meV [38, 39], suggérant que les niveaux discrets mis en évidence par absorption sont suffisamment élargis par leur couplage aux phonons du réseau cristallin pour se chevaucher, jusqu’à former un quasi-continuum d’absorption. Ceci implique par exemple que des nanocristaux de tailles différentes sont tous excités efficacement sur une grande gamme de longueur d’onde d’excitation, ce qui joue un rôle déterminant dans le développement de l’utilisation des nanocristaux en tant que marqueurs biologiques multicolores [40]. Ceci facilite également leur excitation par toute une variété de sources, comme en témoignent les expériences présentées dans les pages qui suivent, réalisées avec des sources à spectre large (lampe à vapeur de mercure dans le domaine 460-490 nm) ou étroit (raies laser à 514, 488, 440 et 400 nm).

2.3 Structure fine de la transition fondamentale

Nous montrons dans cette partie que la transition fondamentale possède en fait une structure fine composée d’un ensemble de cinq sous-niveaux qui détermine les propriétés de fluorescence des nanocristaux. L’existence d’une structure fine dans la transition fondamentale a été évoquée pour la première fois en 1995 pour expliquer le décalage vers le rouge du spectre d’émission d’un échantillon de nanocristaux monodisperse par rapport à son spectre d’absorption (Stokes shift) [41, 42, 43], phénomène qui était jusque-là mal compris, et qu’on attribuait à un hypothétique effet de fluorescence extrinsèque des nanocristaux [44].

2.3.1 Termes perturbatifs

La transition fondamentale est dégénérée 8 fois (deux états de spin d’électron $|s_z\rangle = |\uparrow\rangle$, $|s_z\rangle = |\downarrow\rangle$ et 4 états de trou $F_z = \pm 3/2$, $F_z = \pm 1/2$). Cette dégénérescence est levée par

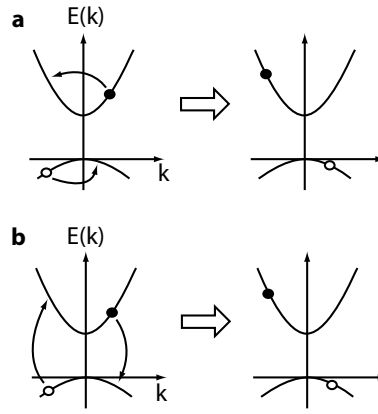


FIG. 2.4 – Interaction coulombienne entre un électron et un trou dans un nanocristal. a) Terme direct. b) Terme d'échange.

des termes perturbatifs dans le hamiltonien du modèle à trois bandes. Nous présentons ici ces termes par ordre d'importance décroissante.

Exaltation de l'interaction d'échange électron-trou en confinement fort

Sous l'effet de la seule interaction coulombienne, un état initial avec un électron dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence ne peut que diffuser vers un autre état de paire électron trou. Comme dans tout processus de diffusion [45], on peut distinguer au cours de cette évolution un terme direct et un terme d'échange correspondant respectivement aux processus interbande et intrabande de l'interaction coulombienne (Figure 2.4). Il est possible de montrer que les états de paires électron-trou sont mélangés dans un nanocristal par le terme d'échange (et pas par le terme direct), faisant apparaître une structure fine de deux niveaux distingués par le moment angulaire total $K = F + s$ de la paire électron/trou ($K = 1$ et $K = 2$). La fonction d'onde d'un nanocristal excité n'est donc plus le produit des fonctions d'onde d'électron et de trou mais un état produit tensoriel de ces deux particules appelé simplement "état excitonique".

Cet effet d'interaction d'échange est très important dans les nanostructures semiconductrices en confinement fort car les fonctions d'onde d'électron et de trou s'y recouvrent considérablement, exaltant les processus d'interaction coulombienne généralement négligeables dans les boîtes quantiques épitaxiées, plus volumineuse. La prise en compte de cet effet d'exaltation a été déterminante dans l'élucidation des propriétés de fluorescence de plusieurs types de nanocristaux colloïdaux (CdSe [42, 46], InAs [47]) dont les porteurs sont en confinement fort.

Structure cristalline wurtzite

Les nanocristaux de CdSe ont une structure cristalline de type wurtzite, dont le champ cristallin lève la dégénérescence des bandes de trou lourds et trous légers à $k = 0$. Le splitting

associé Δ_{int} , de l'ordre de 25 meV indépendamment de la taille des nanocristaux, a pour effet de lever la dégénérescence entre les états $|F_z| = 3/2$ et $|F_z| = 1/2$ du trou.

Ellipticité du nanocristal

Enfin, la microscopie électronique montre que les nanocristaux ne sont pas exactement sphériques mais légèrement prolates [28]. Cette perturbation est habituellement paramétrée par l'ellipticité μ du nanocristal définie par :

$$\mu = \frac{c}{b} - 1 \quad (2.14)$$

où b et c sont les longueurs des axes principaux du nanocristal. L'ellipticité modifie l'écart entre les niveaux caractérisés par $|F_z| = 3/2$ et $|F_z| = 1/2$, déjà dédoublés par le champ cristallin.

2.3.2 Structure fine de la transition $1S_e1S_{3/2}$

La résolution de l'hamiltonien d'une paire électron-trou en tenant compte de l'ensemble de ces perturbations montre que la transition $1S_e1S_{3/2}$ se compose en fait de cinq états excitoniques (Fig. 2.3) :

► Un état $|K_z| = 2$ d'énergie ϵ_2 doublement dégénéré et de fonction d'onde $|\pm 2\rangle = \Psi_{\uparrow, \pm 3/2}$. Dans l'approximation dipolaire, l'état $|K_z| = 2$ ne peut donner lieu à aucune transition radiative à un photon puisque la projection de son moment cinétique total ($2\hbar$) est supérieure au moment cinétique \hbar du photon.

► Deux états $|K_z| = 1$ d'énergies ϵ_{1L} et ϵ_{1U} chacun doublement dégénéré, notés $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$ et de fonctions d'onde :

$$\begin{cases} | - 1^L \rangle = A\Psi_{\uparrow, -3/2} - B\Psi_{\downarrow, -1/2} \\ | + 1^L \rangle = A\Psi_{\downarrow, +3/2} + B\Psi_{\uparrow, +1/2} \end{cases} \quad \begin{cases} | - 1^U \rangle = B\Psi_{\uparrow, -3/2} - A\Psi_{\downarrow, -1/2} \\ | + 1^U \rangle = B\Psi_{\downarrow, +3/2} - A\Psi_{\uparrow, +1/2} \end{cases} \quad (2.15)$$

où A et B sont des constantes complexes qui dépendent de la taille et de l'ellipticité μ du nanocristal. Les états -1^L et -1^U émettent des photons polarisés σ^- , alors que les états $+1^L$ et $+1^U$ émettent des photons polarisés σ^+ . Chaque état $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$ émet donc à la fois des photons σ^+ et σ^- , avec la même probabilité et sans relation de cohérence particulière. Leur émission n'est donc pas polarisée, mais les dipôles émettent dans un plan perpendiculaire à l'axe de quantification, i.e. l'axe cristallin. On verra dans la suite que cette structure dégénérée joue un rôle clé dans les propriétés de fluorescence des nanocristaux, notamment pour mesurer leur orientation (chapitre 4).

► Deux états $|K_z| = 0$ d'énergie ϵ_{0L} et ϵ_{0U} non dégénérés et notés $\pm 0^L$ et $\pm 0^U$, leur fonction d'onde étant :

$$\begin{cases} |0^L\rangle = \Psi_{\uparrow, -1/2} - \Psi_{\downarrow, +1/2} \\ |0^U\rangle = \Psi_{\uparrow, -1/2} + \Psi_{\downarrow, +1/2} \end{cases} \quad (2.16)$$

Les états $\Psi_{\uparrow, -1/2}$ et $\Psi_{\downarrow, +1/2}$ n'étant pas physiquement discernables, ils interfèrent destructivement pour l'état 0^L et constructivement pour l'état 0^U , ce qui donne aux transitions radiatives de ces états leur caractère interdit ou autorisé respectivement.

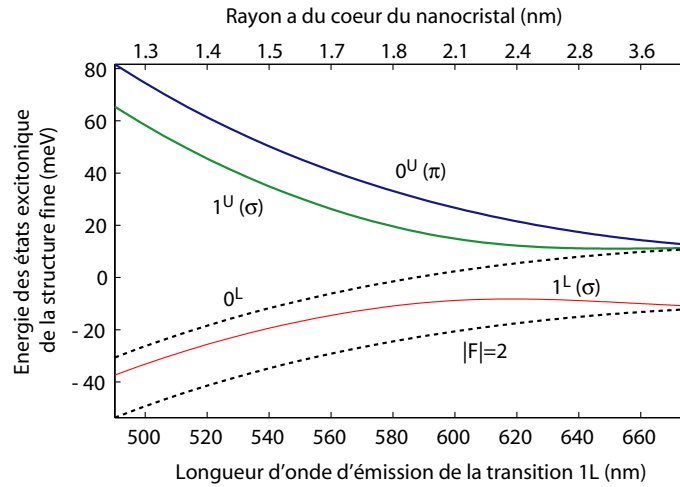


FIG. 2.5 – Evolution de l'énergie de recombinaison des cinq états excitoniques de la structure fine en fonction du rayon a d'un nanocristal sphérique. Les niveaux d'énergie correspondants à des transitions interdites sont représentés en pointillés. On a indiqué entre parenthèses la polarisation du photon émis lors de la recombinaison radiative des transitions autorisées.

La Figure 2.5 montre l'évolution de la position des niveaux d'énergie de ces états en fonction du rayon a d'un nanocristal sphérique. On y remarque que la transition fondamentale est toujours interdite : elle est donc absente des spectres d'absorption.

Propriétés théoriques de la structure fine : approches alternatives

D'autres approches complètent la compréhension actuelle de la structure fine des nanocristaux : la **méthode des liaisons fortes** consiste à calculer la structure électronique du nanocristal à partir des propriétés électroniques des atomes qui le constituent. Cette approche de type chimique a permis d'étudier des effets délicats à prendre en compte dans l'approche de la masse effective (comme l'influence des liaisons pendantes des atomes situés à la surface du coeur) [48]. La **méthode des pseudo-potentiels** donne aussi de bons résultats concernant le calcul de la bande interdite des nanocristaux de CdS, CdSe, InP et Si et permet en outre de modéliser les transitions optiques d'un nanocristal chargé [49, 50]. Cette méthode partage cependant avec celle des liaisons fortes l'inconvénient de donner une vision des propriétés du système (structure spectrale globale, propriétés optiques des transitions) moins hiérarchisée que celle fournie par la méthode de la fonction enveloppe.

2.3.3 Evolution des propriétés de fluorescence des nanocristaux avec la température

Le fait que la transition fondamentale soit interdite a des conséquences importantes sur l'évolution des propriétés de fluorescence des nanocristaux avec leur température. A température nulle, seul le niveau d'énergie de la transition interdite est peuplé : il n'y a

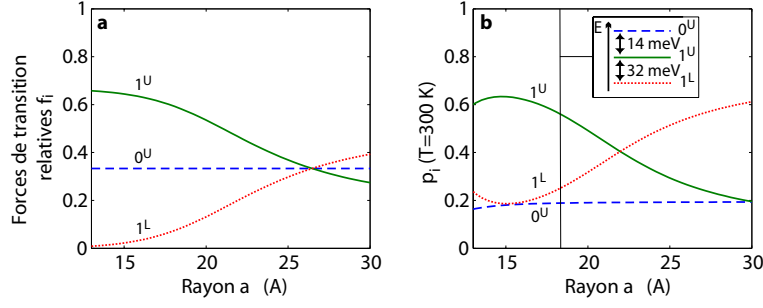


FIG. 2.6 – Evolution des forces relatives f_i (a) et des probabilités de recombinaison radiatives p_i (b) des transitions de la structure fine du niveau fondamental $1S_e1S_{3/2}$ en fonction du rayon a d'un nanocristal sphérique à température ambiante ($T = 300$ K).

pas de recombinaison radiative de l'exciton⁴. La recombinaison radiative ne devient possible que si l'énergie thermique $E_{th} \sim kT$ des porteurs est suffisante pour peupler les transitions autorisées les plus basses. La fluorescence d'un nanocristal à température non-nulle provient donc essentiellement des trois transitions autorisées 0^U , 1^L et 1^U dont le modèle de la masse effective permet de calculer les forces d'oscillateur f_{0^U} , f_{1^L} et f_{1^U} respectivement (normalisées à $\sum_i f_i = 1$) (Figure 2.6a).

La contribution de chacune de ces transitions à la fluorescence totale à température non-nulle s'évalue en considérant que les porteurs sont distribués sur les niveaux d'énergie suivant une statistique de Boltzmann. La probabilité de recombinaison $p_i(T)$ (à la température T) de la transition i située à une énergie ε_i au-dessus de la transition fondamentale s'écrit alors :

$$p_i(T) = \frac{f_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_j f_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}} \quad (2.17)$$

La Figure 2.6.b montre les probabilités de recombinaison p_{0^U} , p_{1^L} et p_{1^U} des trois transitions ainsi calculées pour un nanocristal sphérique de rayon $a = 1.7$ nm à température ambiante ($T = 300$ K). L'énergie thermique des porteurs est suffisante pour peupler les trois transitions 0^U , 1^L et 1^U , qui donnent lieu respectivement à $p_{0^U} = 18$ %, $p_{1^L} = 20$ % et $p_{1^U} = 62$ % des recombinaisons radiatives. Le même raisonnement donne également l'évolution de la durée de vie radiative $\tau_{rad}(T)$ des nanocristaux avec la température T en fonction des taux de recombinaison radiatifs k_i des transitions :

$$\tau_{rad}^{-1}(T) = \frac{k_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_j k_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}} \quad (2.18)$$

Cette dépendance des propriétés de fluorescence avec la température intervient crucialement dans les mesures d'orientation des nanocristaux ainsi que dans l'étude de la statistique

⁴En réalité, la transition fondamentale n'est pas totalement interdite comme le prédit l'approche de la masse effective ; en effet, cette transition est toujours faiblement autorisée du fait de la présence de défauts à la surface du coeur du nanocristal, conduisant à une durée de vie radiative *finie* pour la transition fondamentale, évaluée à $\tau_{rad}(T=380 \text{ mK}) \sim 1\mu\text{s}$ par des expériences de mesures de durée de vie à très basse température [51].

des photons émis par un nanocrystal individuel (dégrouperement de photons ; cf. chapitre 6).

2.3.4 Preuves expérimentales

La modélisation de la structure de la transition fondamentale a été confirmée par trois types d'expériences :

1. MESURES DE STOKES SHIFT : ces expériences consistent à mesurer l'évolution du décalage Stokes en fonction de la taille des nanocristaux et sont en accord avec le décalage prédit dans le cadre du modèle de structure fine présenté ci-dessus [52, 46].
2. MESURES DE POLARISATION DU DÉCLIN DE LUMINESCENCE : l'analyse du déclin de luminescence d'un ensemble de nanocristaux à basse température montre que leur déclin de luminescence est bi-exponentiel, les constantes de temps et les polarisations de chacune des composantes étant en accord avec une structure électronique dont le niveau excitonique de plus basse énergie est une transition interdite (composante lente), le niveau suivant correspondant à une transition autorisée (composante rapide) [46].
3. MESURES DE DURÉE DE VIE DE L'ÉTAT EXCITÉ SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE : si un champ magnétique est appliqué non colinéairement à l'axe cristallin du nanocrystal, K_z n'est plus un bon nombre quantique pour décrire les états excitoniques. S'ensuit un mélange des cinq états de la structure fine accompagné d'une redistribution des forces d'oscillateur au sein de la transition $1S_e1S_{3/2}$ qui autorise la recombinaison radiative de l'état fondamental de la structure fine, interdite en l'absence de champ magnétique. Des mesures ont montré que la durée de vie de la transition émettrice est effectivement modifiée si on applique un champ magnétique intense (10 T) à un ensemble de nanocristaux [41].
4. MESURES À L'ÉCHELLE DE LA PARTICULE INDIVIDUELLE : l'étude des propriétés de polarisation de la fluorescence d'un nanocrystal isolé montre que l'émission des nanocristaux provient d'une transition dégénérée σ^\pm [39]. Plus récemment, l'étude de l'évolution de la durée de vie $\tau(T)$ de l'état excité en fonction de la température d'un nanocrystal individuel (cf. formule (2.18)) a permis de mettre en évidence le caractère interdit de la transition fondamentale et de mesurer les écarts d'énergie entre niveaux de structure fine, en bon accord avec la théorie pour des nanocristaux légèrement prolates [53].

2.4 Conclusion

Possédant une section efficace d'absorption élevée sur un spectre continu et large, les nanocristaux de CdSe sont des fluorophores qu'il est facile d'exciter optiquement. Les propriétés d'émission des nanocristaux sont considérablement affectées par le confinement quantique des porteurs, puisque celui-ci discrétise les niveaux d'énergie au voisinage de la bande interdite. Du fait de leur petite taille (< 5 nm), les nanocristaux de CdSe sont des structures dont les porteurs sont fortement confinés, ce qui exalte des effets d'interaction coulombienne (comme l'interaction d'échange) généralement faibles sur les systèmes peu confinants (solide massif,

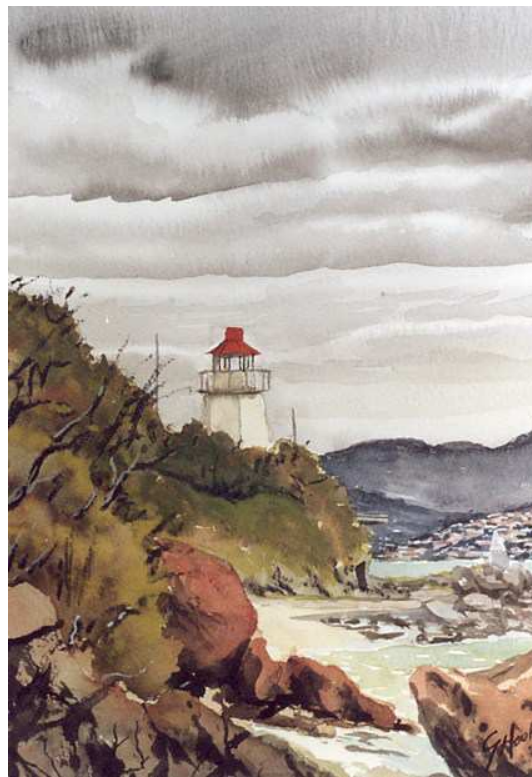
boîtes quantiques épitaxiées), faisant apparaître cinq états de structure fine dans la transition fondamentale $1S_e1S_{3/2}$.

La structure fine de la transition $1S_e1S_{3/2}$ possède deux transitions interdites, dont la plus basse en énergie. Il en résulte une forte dépendance des propriétés de recombinaison radiative des nanocristaux avec la température. Entre 10 K et 300 K, la fluorescence des nanocristaux provient majoritairement des deux premières transitions autorisées, dont le dipôle d'émission est bidimensionnel (dipôle dégénéré).

Enfin, sur les 1000 atomes qui constituent le coeur d'un nanocristal de rayon $a = 1.7$ nm, près de 500 sont situés à la surface. Les propriétés électroniques des nanocristaux dépendent donc crucialement de l'état de l'interface coeur/environnement - l'expérience montrant par exemple qu'il est indispensable de passiver les liaisons pendantes du coeur à l'aide d'une coquille semiconductrice pour limiter la recombinaison non-radiative des porteurs du coeur par des pièges de surface et isoler le coeur du milieu extérieur. A l'échelle de la particule individuelle, les propriétés de fluorescence des nanocristaux de CdSe n'en dépendent pas moins considérablement d'effets d'environnement dont l'étude relève généralement davantage de la chimie quantique que des approches en terme de "confinement quantique" issues de la physique des semiconducteurs.

Chapitre 3

Clignotement



3.1 Introduction

Parmi les caractéristiques physiques de la fluorescence des nanocristaux de CdSe, le clignotement est la plus facilement observable sur un nanocristal isolé : la fluorescence des nanocristaux commute aléatoirement entre un état allumé, brillant, et un état éteint où très peu de photons sont émis [19]. Ce comportement intermittent s’observe dans une grande variété de conditions expérimentales : à température ambiante ou cryogénique (10 K), et dans des environnements très variés : verre, quartz, polymères, Or, milieux biologiques, solvants organiques ou aqueux.

Plus généralement, le clignotement de fluorescence affecte systématiquement les propriétés optiques de nombreux nano-objets individuels : molécules de colorant [54], polymères fluorescents [55], complexes végétaux collecteurs de lumière [56], nanocristaux de CdTe [57], d’InAs [58], de Si [59, 60], Green Fluorescent Protein [61], nanotubes de carbone [62]. D’abord considérée comme un effet isolé propre à certains émetteurs “pathologiques” (molécules de colorant possédant un état triplet, boîtes quantiques défectueuses), l’intermittence de fluorescence semble être plutôt un phénomène récurrent à l’échelle nanométrique, et d’une complexité souvent suffisante pour résister à l’expérimentateur qui souhaiterait la supprimer ou même simplement la caractériser.

Dans ce chapitre, nous montrons que le clignotement de fluorescence est susceptible de modifier fondamentalement les propriétés statistiques (stationnarité, ergodicité) d’un ensemble d’émetteurs. Pour cela, nous étudions les propriétés statistiques du clignotement de fluorescence des nanocristaux de CdSe en enregistrant simultanément et sur de longues durées le clignotement d’un grand nombre de nanocristaux observés individuellement en microscopie optique en champ lointain. Nous détaillons d’abord le protocole suivant lequel est réalisée cette expérience (préparation, excitation et détection des nanocristaux). Le clignotement des nanocristaux ainsi mesuré est caractérisé par des durées d’allumage et d’extinction distribuées suivant des lois larges, i.e. sans écart type ou valeur moyenne. Nous montrons que - du fait des lois larges qui le gouvernent - le clignotement conduit à des effets statistiques peu intuitifs (vieillesse statistique, non ergodicité). Nous examinons enfin ce que l’ensemble des données actuellement disponibles apporte à l’étude de l’origine physique du clignotement. Nous concluons ce chapitre par une discussion de la portée de ces résultats dans le cadre général de l’étude du clignotement à l’échelle nanométrique.

3.2 Observation

3.2.1 Introduction expérimentale

Préparation des nanocristaux

L’observation de nanocristaux à l’échelle individuelle est aisée, puisqu’il suffit de déposer une goutte de la solution qui les contient sur une lame de verre et d’attendre que le solvant (butanol) se soit évaporé pour disposer d’un ensemble de nanocristaux posés sur le substrat de verre. Le dépôt s’effectue généralement à la tournette (rotation : 4000 tr/min) sur une lamelle

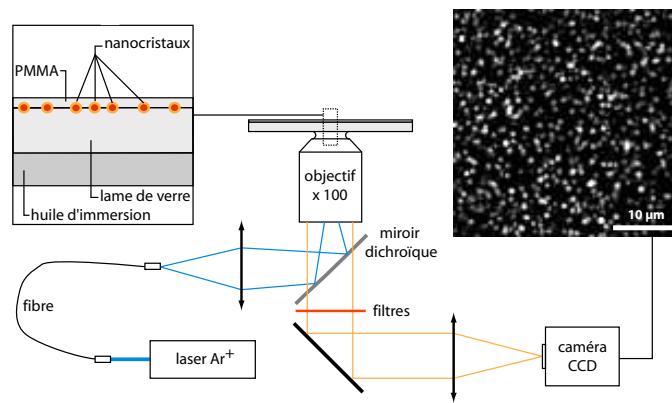


FIG. 3.1 – Schéma du dispositif expérimental pour la mesure du clignotement d'un ensemble de nanocristaux.

couvre-objet (épaisseur : $180\ \mu\text{m}$, verre BK7) préalablement nettoyée au plasma-cleaner ou au bain à ultrasons. La densité surfacique des nanocristaux s'ajuste simplement en diluant plus ou moins la solution mère avec du butanol ; le dépôt d'une goutte de solution de nanocristaux de concentration nanomolaire permet d'observer individuellement les nanocristaux à l'oeil nu dans n'importe quel microscope optique performant muni d'un objectif à fort grandissement ($\times 50$ au moins) et de grande ouverture numérique ($N \sim 1$).

Les nanocristaux sont sensibles aux réactions d'oxydation [63]. On les protège donc du contact avec l'air ambiant en les recouvrant à la tournette d'une goutte de toluène contenant 2 % en masse de PMMA (masse moléculaire : 120 000). La goutte déposée, le toluène s'évapore et il ne reste sur les nanocristaux qu'une couche protectrice de PMMA d'environ $50\ \text{nm}$ d'épaisseur (Figure 3.1). Les nanocristaux ainsi préparés sont immobiles et stables sur une durée supérieure à plusieurs mois.

Excitation et détection

La lamelle sur laquelle les nanocristaux sont déposés est placée sur un microscope inversé (IX70, Olympus). Leur observation s'effectue par un objectif d'ouverture numérique N maximale pour collecter efficacement leurs photons de fluorescence. A température ambiante, on utilise généralement des objectifs à immersion, qui sont les seuls capables de collecter la lumière sur un cône dont l'ouverture totale $2\theta_{\text{max}}$ avoisine 180° . Pour l'objectif à huile que nous utilisons (Olympus $N = 1.4$, $\times 100$, Apochromat), on a ainsi $2\theta_{\text{max}} = 136^\circ$, ce qui permet de collecter environ 30 % de l'intensité rayonnée par une source d'émission isotrope. Le même objectif sert à l'excitation optique et à la détection de la fluorescence des nanocristaux. Les nanocristaux sont excités avec la raie à $488\ \text{nm}$ d'un laser à Argon ionisé (modèle 163 C, Spectra Physics) dont le faisceau - filtré spatialement par une fibre optique monomode (SM 500, Thorlabs) - est focalisé sur la surface l'échantillon par l'objectif du microscope. L'émission des nanocristaux est dirigée sur une voie distincte de la voie d'excitation par un miroir dichroïque. Un filtre passe-bas en longueur d'onde (530 ALP, Omega Optical) et un filtre passe-bande

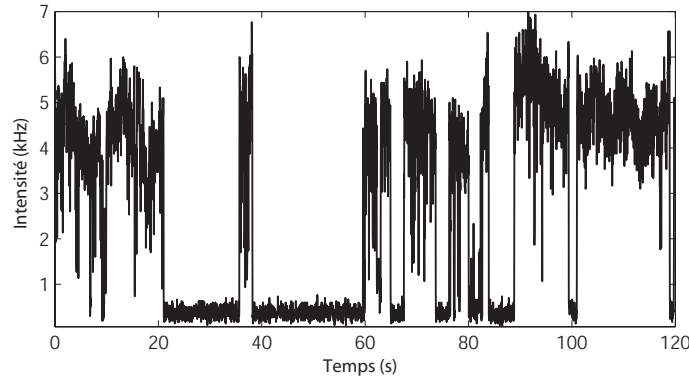


FIG. 3.2 – Clignotement d’un nanocristal sous excitation continue à température ambiante. L’émetteur effectue des sauts quantiques entre un état allumé (On) et un état éteint (Off) (temps d’intégration : 100 ms).

centré sur la fluorescence des émetteurs de largeur $\Delta\lambda = 30$ nm (Omega Optical) débarrassent le faisceau des résidus de l’excitation. Après ce filtrage, le faisceau d’émission est focalisé sur une caméra CCD (CoolSnap ES, Roper Scientific, 1040×1392 pixels ; largeur des pixels : $6.45 \mu\text{m}$) qui donne une image de l’échantillon sur un champ de $70 \times 90 \mu\text{m}$. Le spot d’excitation est volontairement défocalisé de façon à s’étendre sur un disque de $30 \mu\text{m}$ de diamètre FWHM dans lequel on peut considérer que l’excitation est uniforme.

Les nanocristaux sont déposés sur la lame de verre avec une concentration de l’ordre de 2 à 5 émetteurs sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}$, qui permet d’observer individuellement et simultanément un grand nombre de nanocristaux dans le spot d’excitation.

Mesure

L’intensité de fluorescence des nanocristaux est enregistrée sur la caméra sur une durée de $\Theta = 10$ minutes avec une résolution temporelle de 100 ms (logiciel Metavue 6.1, Universal Imaging). Un programme Matlab extrait ensuite l’évolution temporelle de l’intensité de fluorescence de chaque nanocristal dans le spot d’excitation (Fig. 3.2). Cette mesure montre que la fluorescence d’un nanocristal commute entre deux états : un état brillant dont l’intensité est stable (état On) et un état noir où l’on ne détecte plus de photons de fluorescence (état Off)¹.

Pour analyser la statistique des commutations, l’évolution temporelle de l’intensité de chaque nanocristal est décomposée en une suite d’états allumé et éteint de durées respectives $\tau_{\text{on}}^{(i)}$ et $\tau_{\text{off}}^{(i)}$, l’état étant dit allumé (resp. éteint) si son intensité est supérieure (resp. inférieure) à un seuil trois fois supérieur à l’intensité détectée lorsque le nanocristal est éteint. L’histoire (aussi appelée la trajectoire) du clignotement d’un nanocristal se réduit alors simplement à

¹Les états d’intensité intermédiaires correspondent simplement à des états allumés plus rapide que le temps d’échantillonnage la caméra, de 100 ms dans le cas présent.

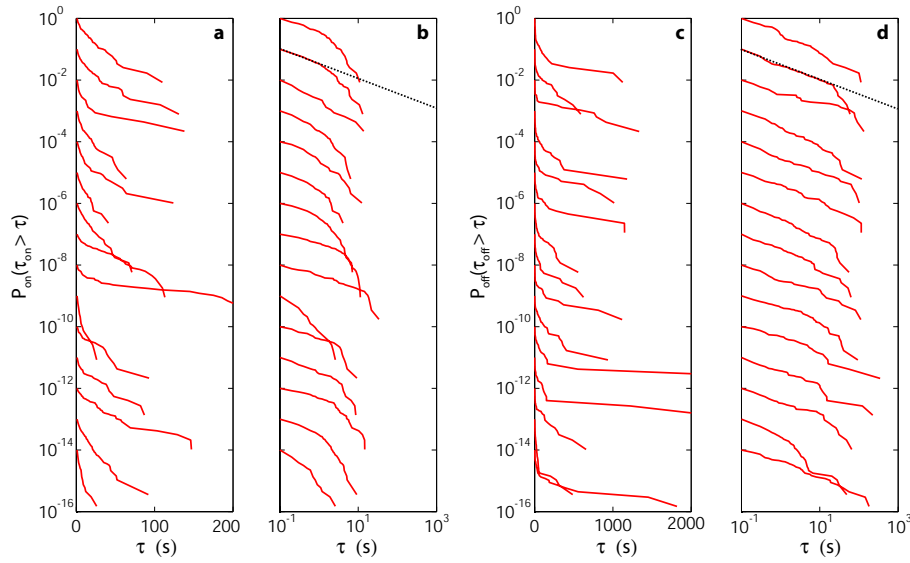


FIG. 3.3 – Distributions cumulatives des durées d’allumage (a-b) et d’extinction (c-d) de 15 nanocristaux choisis au hasard sur un même échantillon, en représentation semilogarithmique (a,c) et logarithmique (b,d). Pour plus de clarté, les distributions ont été décalées verticalement d’une décade les unes par rapport aux autres. Les droites pointillées en (b) et (d) représentent une décroissance en loi de puissance de paramètre $\mu = 0.5$.

une suite de la forme : $\{\tau_{\text{on}}^{(1)}, \tau_{\text{off}}^{(1)}, \tau_{\text{on}}^{(2)}, \tau_{\text{off}}^{(2)}, \dots\}$, et ce pour tous les nanocristaux présents dans le spot d’excitation.

3.2.2 Statistiques de clignotement

La distribution des durées d’allumage $\tau_{\text{on}}^{(i)}$ et des durées d’extinction $\tau_{\text{off}}^{(i)}$ observées sur un nanocristal est déterminée en calculant leur distribution cumulative², i.e. la probabilité $P_{\text{on,off}}(\tau) = \text{Prob}\{\tau_{\text{on,off}} > \tau\}$ de mesurer un état allumé ou un état éteint de durée supérieure à τ . A chaque trajectoire individuelle $\{\tau_{\text{on}}^{(1)}, \tau_{\text{off}}^{(1)}, \tau_{\text{on}}^{(2)}, \tau_{\text{off}}^{(2)}, \dots\}$ sont associées deux distributions $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$ qui caractérisent la statistique du clignotement d’un nanocristal particulier.

Homogénéité statistique

Comme le suggère la Figure 3.3, la statistique du clignotement varie peu au sein d’un ensemble de nanocristaux de même taille dans des conditions expérimentales données. Des

²La méthode la plus répandue pour déterminer la distribution d’un échantillon de données x_i consiste à regrouper les valeurs dans des boîtes jointives de même largeur Δx et à compter ensuite le nombre de données $h(x)$ que contient une boîte centrée en x . On obtient alors une courbe discontinue en escalier $h(x)$, appelée l’histogramme des données. Dans la limite de boîtes très petites et d’un échantillon de grande taille, $h(x)$ s’identifie à la densité de probabilité $p(x) = dP(x)/dx$ selon laquelle sont distribuées les données. L’histogramme contient cependant moins d’information que la fonction de répartition $P(x)$ (aussi appelée “distribution cumulative”) car on y perd l’ordre des x_i dans une cellule.

fluctuations sont néanmoins observables d'un nanocristal à l'autre. Le but de cette section est de déterminer si ces fluctuations sont la manifestation d'un effet d'hétérogénéité au sein de l'échantillon (dû par exemple au fait que chaque nanocristal a un environnement, une forme, une taille qui lui est propre) ou d'un effet de bruit inhérent au fait que les distributions $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$ d'un nanocristal donné sont mesurées à partir d'un nombre nécessairement fini d'états allumés et éteints.

La présence d'un effet d'hétérogénéité statistique peut être testée à l'aide d'un outil statistique spécifique : le test de Kolmogorov-Smirnov³. Nous expliquons dans la suite le principe de ce test sur les distributions des états allumés des nanocristaux, la transposition aux distributions des états éteints étant immédiate. Soient $P_{\text{on}}^{\mathcal{A}}(\tau)$ et $P_{\text{on}}^{\mathcal{B}}(\tau)$ les distributions des états allumés mesurées sur deux nanocristaux différents \mathcal{A} et \mathcal{B} qui se sont allumés respectivement $N_{\mathcal{A}}$ et $N_{\mathcal{B}}$ fois au cours de la durée d'acquisition. Le test de Kolmogorov-Smirnov est un test d'hypothèse : l'hypothèse de départ est que les états allumés des nanocristaux \mathcal{A} et \mathcal{B} sont distribués suivant la même loi statistique $P_{\text{on}}(\tau)$, les distributions mesurées $P_{\text{on}}^{\mathcal{A}}(\tau)$ et $P_{\text{on}}^{\mathcal{B}}(\tau)$ ne différant l'une de l'autre que du fait qu'elles sont estimées à partir d'un nombre *fini* ($N_{\mathcal{A}}$, $N_{\mathcal{B}}$) d'états allumés. Le test consiste à déterminer la probabilité $\mathbb{P}_{\text{on}}^{\mathcal{A} \neq \mathcal{B}}$ que cette hypothèse soit fausse.

La probabilité $\mathbb{P}_{\text{on}}^{\mathcal{A} \neq \mathcal{B}}$ se détermine en définissant la distance D qui sépare les distributions par :

$$D = \sup_{\tau} |P_{\text{on}}^{\mathcal{A}}(\tau) - P_{\text{on}}^{\mathcal{B}}(\tau)|, \quad (3.1)$$

Le théorème de Kolmogorov énonce alors que : si les états allumés des nanocristaux sont distribués suivant la même loi de probabilité (i.e. si l'hypothèse initiale est vraie), alors la variable aléatoire αD (où $\alpha = \sqrt{\frac{N_{\mathcal{A}}N_{\mathcal{B}}}{N_{\mathcal{A}}+N_{\mathcal{B}}}}$) est distribuée suivant une loi universelle, indépendante de $P_{\text{on}}(\tau)$ lorsque $\alpha \rightarrow \infty$, et dont la distribution cumulative $P_{\text{KS}}(z) = \text{Prob}\{\alpha D < z\}$, appelée *fonction de répartition de Kolmogorov*⁴, s'écrit :

$$P_{\text{KS}}(z) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k e^{-2k^2 z^2}, \quad (3.2)$$

dont la représentation est donnée Figure 3.4. La probabilité $P_{\text{KS}}(z)$ s'identifie à la probabilité $\mathbb{P}_{\text{on}}^{\mathcal{A} \neq \mathcal{B}}$ avec laquelle on peut affirmer que les états allumés des nanocristaux \mathcal{A} et \mathcal{B} ne suivent pas la même statistique sachant qu'on a mesuré entre leurs distributions $P_{\text{on}}^{\mathcal{A}}(\tau)$ et $P_{\text{on}}^{\mathcal{B}}(\tau)$ une distance $D = z/\alpha$. La probabilité $\mathbb{P}_{\text{on}}^{\mathcal{A} \neq \mathcal{B}}$ associée aux états allumés d'une paire de nanocristaux \mathcal{A} et \mathcal{B} donnés est déterminée par une fonction Matlab qui calcule les distributions cumulatives $P_{\text{on}}^{\mathcal{A}}(\tau)$ et $P_{\text{on}}^{\mathcal{B}}(\tau)$ de leurs durées d'allumage respectives, évalue la distance D qui les sépare et en déduit (par la formule (3.2)) la probabilité $\mathbb{P}_{\text{on}}^{\mathcal{A} \neq \mathcal{B}}$ correspondante.

Ce test est appliqué à toutes les paires de nanocristaux de l'échantillon pour comparer entre elles les statistiques de leurs durées d'allumage ; le test est également réalisé sur les

³Pour une introduction au test de Kolmogorov-Smirnov, voir par exemple [64]

⁴En pratique, le test de Kolmogorov-Smirnov n'est considéré comme fiable que si $\alpha > 4$. Sur nos échantillons, $\langle \alpha \rangle = 5.8 \pm 1.9$, et donc cette condition est réalisée.

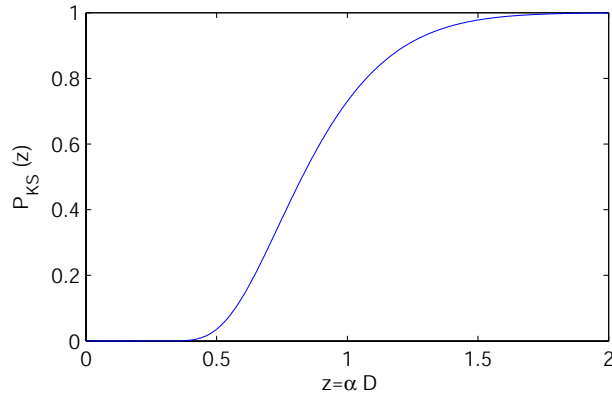


FIG. 3.4 – Fonction de répartition $P_{KS}(z)$ de la statistique de Kolmogorov.

statistiques des durées d’extinction. Sur un ensemble de $\mathcal{N} = 232$ nanocristaux, on a alors un ensemble de $\mathcal{N}(\mathcal{N} - 1)/2 = 26796$ résultats de tests pour les états allumés et pour les états éteints. On considère généralement que deux distributions sont différentes si leur test de Kolmogorov-Smirnov renvoie une valeur $\mathbb{P}^{A \neq B}$ supérieure à 95%. Dans notre cas, on a $\mathbb{P}_{\text{on}}^{A \neq B} > 95\%$ pour 17 % des nanocristaux, et $\mathbb{P}_{\text{off}}^{A \neq B} > 95\%$ pour 7 % d’entre eux. Le test de Kolmogorov-Smirnov indique donc que les distributions des durées des états allumés (ainsi que celle des états éteints) peuvent être considérées comme identiques pour plus de 80% des nanocristaux d’un échantillon donné.

Du point de vue de leurs propriétés de clignotement, les nanocristaux de CdSe/ZnS forment donc un **ensemble statistique homogène** : la distribution statistique du clignotement déduite de l’analyse de la trajectoire $\{\tau_{\text{on}}^{(1)}, \tau_{\text{off}}^{(1)}, \tau_{\text{on}}^{(2)}, \tau_{\text{off}}^{(2)}, \dots\}$ d’un nanocristal coïncide alors avec la distribution statistique des durées d’allumage et d’extinction mesurées sur un ensemble de nanocristaux à un instant donné. Les fluctuations des distributions $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$ observée d’un nanocristal à l’autre sont donc essentiellement un effet de bruit de mesure qu’il est possible de supprimer en moyennant toutes ces distributions entre elles : on aboutit alors aux distributions “débruitées” $\bar{P}_{\text{on}}(\tau)$ et $\bar{P}_{\text{off}}(\tau)$ de la Figure 3.5, et qui permettent de caractériser la statistique du clignotement plus finement que les distributions individuelles $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$ de la Figure 3.3.

Comportement aux temps courts

Contrairement au clignotement observable sur d’autres émetteurs (piégeage dans un état triplet d’un atome, de molécules de colorant ou de centres colorés dans le diamant), les durées des états allumés et éteints ne sont pas distribuées selon des lois exponentielles, dont la forme générale est $P_{\text{on,off}}(\tau) = e^{-\tau/\langle \tau_{\text{on,off}} \rangle}$. La Figure 3.5 montre que la statistique du clignotement comporte deux domaines : le domaine des *temps courts* d’une part, auxquels correspondent les événements dont la durée est comparable à la résolution temporelle de l’aquisition, et le domaine des *temps longs* d’autre part, qui concerne les événements de durée comparable à la durée totale de l’observation Θ .

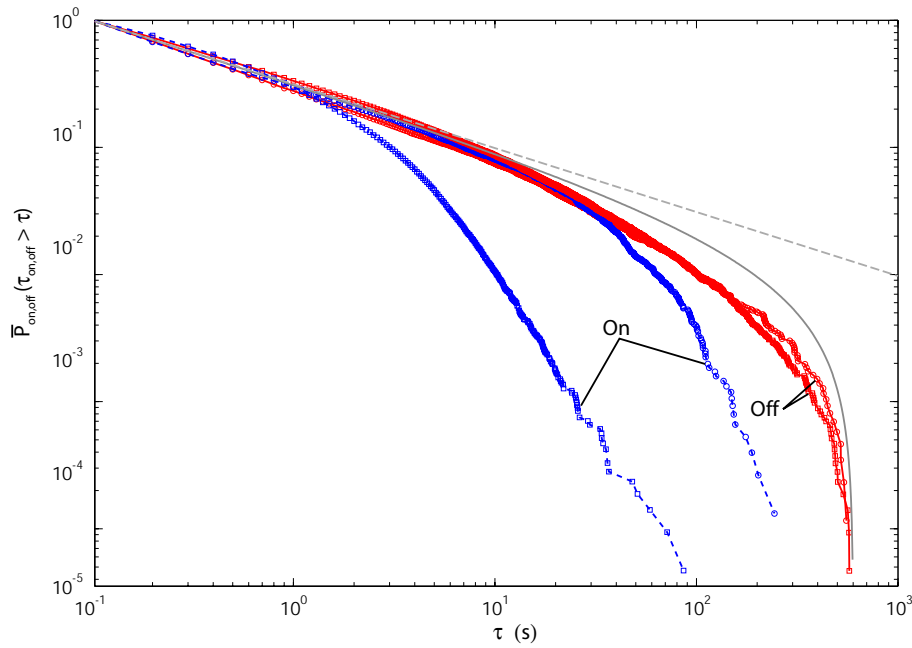


FIG. 3.5 – Distributions cumulatives des durées des états allumés et éteints mesurées sur un ensemble de 106 nanocristaux pour une puissance d’excitation de 300 W.cm^{-2} (\square) et de 50 W.cm^{-2} (\circ). La droite tiretée correspond à une décroissance en loi de puissance de paramètre $\mu=1/2$. La courbe en trait plein est une loi de puissance de paramètre $\mu=1/2$ tronquée aux temps τ supérieurs au temps de mesure $\Theta = 600 \text{ s}$.

Aux temps courts, les durées d’allumage et d’extinction suivent des distributions cumulatives en lois de puissance de la forme :

$$P(\tau) \propto 1/\tau^\mu \quad (3.3)$$

avec des exposants $\mu = \mu_{\text{on}} \simeq 0.5$ et $\mu = \mu_{\text{off}} \simeq 0.5$ toujours très proches et de l’ordre de $1/2$ indépendamment de la température ($10 < T < 300 \text{ K}$), de la puissance d’excitation, de l’épaisseur de la coquille et de la nature (amorphe ou cristalline) de la matrice contenant les émetteurs [57].

Un point dont l’importance cruciale est illustrée dans la suite de ce chapitre est que tous les moments d’ordre supérieur à μ d’une distribution de la forme (3.3) *divergent*. Si $\mu < 2$, la distribution (3.3) n’a pas de variance, et n’obéit donc plus au théorème central limite. En particulier, si $\mu < 1$, la distribution $P(\tau) = 1/\tau^\mu$ décroît tellement lentement qu’elle ne possède pas de valeur moyenne : c’est une distribution large ou encore *loi large*.

Il existe toujours un temps critique τ_0^φ en-dessous duquel le comportement en loi de puissance cesse, puisque les distributions de la forme (3.3) ne sont pas définies aux temps arbitrairement courts ($\tau \rightarrow 0$). La mesure du temps critique physique τ_0^φ n’est cependant pas possible tant que l’appareil de mesure a une résolution temporelle $\tau_0 > \tau_0^\varphi$. En effet, seules

les durées $\tau > \tau_0$ sont accessibles, et donc la distribution $P(\tau)$ mesurée est donnée par :

$$P(\tau) = (\tau_0/\tau)^\mu \quad (\tau > \tau_0), \quad (3.4)$$

indépendante du temps critique τ_0^φ . C'est par exemple le cas de nos mesures, puisque l'ajustement des distributions $P_{\text{on,off}}(\tau)$ par la formule (3.4) montre que les temps $\tau_{0\text{on}}$ et $\tau_{0\text{off}}$ coïncident avec la résolution temporelle $\tau_0=100$ ms de l'expérience (limitée par le temps de transfert de la matrice CCD). Ceci est en accord avec les mesures de clignotement réalisées dans d'autres groupes, qui montrent qu'aucun effet de troncature n'est observable jusqu'aux échelles de temps de l'ordre de 200 μs [65].

Comportement aux temps longs

Le comportement en loi large ne s'observe jamais jusqu'à des temps arbitrairement longs, car il n'est pas possible de mesurer la durée des états dont la durée est supérieure au temps total d'acquisition Θ . Une loi de puissance de paramètre μ est donc nécessairement "vue" comme une loi de puissance $P_{\text{tr}}(\tau)$ tronquée à la durée de l'acquisition Θ :

$$P_{\text{tr}}(\tau) = \frac{(\tau_0/\tau)^\mu - (\tau_0/\Theta)^\mu}{1 - (\tau_0/\Theta)^\mu}, \quad (3.5)$$

Cet effet de "troncature de mesure" doit être distingué de l'effet de troncature physique dû au fait que le processus qui engendre le comportement en lois larges est physiquement incapable de générer des événements de durée arbitrairement grande⁵.

La Figure 3.5 montre qu'à l'échelle de temps de notre expérience, le comportement aux temps longs de la distribution $P_{\text{off}}(\tau)$ est dominé par l'effet de troncature de mesure, puisque $P_{\text{off}}(\tau)$ suit avec une bonne approximation la loi (3.5) avec $\mu = \mu_{\text{off}} = 1/2$ et $\Theta = 600$ s (Fig. 3.5), en accord avec la durée de notre mesure (10 minutes). Ce comportement s'observe indépendamment de la puissance d'excitation (Fig. 3.5), de la température, de l'épaisseur de la coquille ou de la matrice contenant les émetteurs [57]. Les états éteints sont donc généralement considérés comme distribués selon une loi de puissance de paramètre $\mu_{\text{off}} = 1/2$ aux temps longs⁶.

L'expérience montre que les états allumés sont affectés par un effet de troncature physique au-delà d'une durée $\tau_{\text{on}}^{(c)}$ d'autant plus courte que la puissance d'excitation est élevée (Fig. 3.5), et qui dépend également de la température, de l'épaisseur de la coquille et de la matrice contenant les émetteurs [57]. Au-delà de cette durée, $P_{\text{on}}(\tau)$ décroît plus rapidement que $1/\tau^2$ et se comporte donc comme une loi étroite. La troncature physique des états allumés est

⁵En toute rigueur, le temps de troncature n'est pas donné par la durée totale d'acquisition Θ , mais par la durée totale Θ_{on} passée par le nanocrystal dans l'état allumé pendant la durée d'acquisition Θ (pour la troncature de $P_{\text{on}}(\tau)$) et la durée totale Θ_{off} passée dans l'état éteint (pour la troncature de $P_{\text{off}}(\tau)$). Le calcul exact des distributions tronquées correspondantes n'a - à notre connaissance - jamais été effectué. $\Theta_{\text{on,off}}$ est cependant toujours de l'ordre de Θ : il est donc raisonnable d'ajuster les distributions mesurées par des distributions tronquées en $\Theta_{\text{on,off}} = \Theta$.

⁶Ces observations sont en accord avec des expériences récentes qui suggèrent qu'un effet de troncature physique affecte les états éteints aux durées supérieures quelques dizaines de 10 minutes [66].

cependant négligeable tant qu'on est dans la limite des puissances d'excitation faibles, car alors $\tau_{\text{on}}^{(c)} \rightarrow \infty$: les états allumés peuvent alors être considérés comme distribués suivant une loi de puissance de paramètre $\mu_{\text{on}} \simeq 1/2$ sur toute la durée d'acquisition Θ .

3.2.3 Lois larges

Les lois larges sont principalement générées par des processus complexes (systèmes chaotiques [67], dynamique des tas de sable [68], séismes [69]) ou par des phénomènes de marche aléatoire, de diffusion et de transport [70, 71, 72]⁷. Les recherches sur le clignotement des nanocristaux ont été largement motivées par la volonté de déterminer l'origine physique de la statistique en lois larges qui gouverne ce processus d'intermittence, d'autant plus que les lois larges sont généralement liés à des effets physiques non-triviaux (diffusion anormale, non-ergodicité...). Par exemple, le comportement en loi large ($P_{\text{on,off}}(\tau) \sim 1/\tau^{\mu \simeq 0.5}$) s'observe sur plus de quatre décades dans le temps : il faut donc typiquement plus de $(10^4)^{1/\mu} \sim 10^8$ commutations pour qu'un nanocristal voie l'effet des troncatures sur les lois de puissance et que s'amorce la convergence des moments de la statistique de clignotement, alors qu'après autant de commutations, la valeur moyenne d'une statistique exponentielle (clignotement Poissonien) est définie à 10^{-4} près. Du fait des lois larges, la fluorescence des nanocristaux n'atteint le régime stationnaire qu'après une durée anormalement longue (> 100 s), supérieure au temps d'acquisition nécessaire à la plupart des expériences de mesure de fluorescence (intensité, durée de vie, spectroscopie, rendement quantique ...).

La suite de ce chapitre est consacrée aux lois larges du clignotement des nanocristaux : l'étude de leurs conséquences sur les propriétés physiques des nanocristaux d'une part, et l'étude de leur origine physique d'autre part.

3.3 Effets statistiques des lois larges

La commutation aléatoire d'un nanocristal entre un état noir et un état brillant constitue ce que la théorie des processus aléatoires appelle un *processus de renouvellement* : le nanocristal est allumé à partir de $t = 0$, jusqu'à l'instant $t = \tau_{\text{on}}^{(1)}$ ou il passe dans l'état éteint. L'état éteint dure jusqu'à l'instant $t = \tau_{\text{on}}^{(1)} + \tau_{\text{off}}^{(2)}$ à partir duquel le processus se *renouvelle* : le nanocristal est allumé à partir de $t = \tau_{\text{on}}^{(1)} + \tau_{\text{off}}^{(2)}$ jusqu'à l'instant $t = \tau_{\text{on}}^{(1)} + \tau_{\text{off}}^{(1)} + \tau_{\text{on}}^{(2)}$, etc... La théorie du renouvellement a été initialement motivée par l'étude des pannes et des remplacements de composants (ampoules électriques, batteries...). Il est apparu ensuite qu'un nombre important de problèmes pouvait être décrit par ce formalisme, notamment en physique pour étudier, par exemple, les basculements de spin, ou encore les transitions d'un atome entre

⁷Contrairement à ce que leur propriétés exotiques pourraient laisser croire, le mécanisme d'apparition des lois larges est parfois très simple. Par exemple, le temps t mis par un marcheur brownien unidimensionnel pour repasser par sa position à $t = 0$ est distribué selon la loi large $P(t > \tau) = 1/\tau^{\mu=0.5}$. Les changements de variable aléatoire sont aussi un mécanisme particulièrement simple pour faire apparaître des lois larges : une observable y dépendant comme $y = f(x) = x^{1-\mu}$ d'une variable aléatoire x distribuée uniformément est distribuée selon la loi $P(y > u) = 1/u^\mu$.

l'état fondamental et l'état excité en fluorescence de résonance [73, 74, 75].

Il est généralement supposé que les durées $\tau_{\text{on}}^{(i)}$ et $\tau_{\text{off}}^{(i)}$ sont aléatoires et indépendantes les unes des autres, et on note $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$ les probabilités qu'a le système de rester respectivement dans l'état allumé et dans l'état éteint au-delà d'une certaine durée τ . Les propriétés statistiques du processus de renouvellement sont alors entièrement déterminées par les *distributions de renouvellement* $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$. Ces propriétés ne sont cependant bien connues que lorsque les distributions de renouvellement $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$ sont étroites - i.e. possèdent une variance et une valeur moyenne finies. Les propriétés classiques des processus de renouvellement sont cependant profondément modifiées lorsque l'une au moins des distributions de renouvellement est large, conduisant à des effets statistiques inhabituels [76, 77].

Dans cette section, nous examinons les propriétés statistiques du clignotement en tant que processus de renouvellement. Notre approche est essentiellement une transposition aux nanocristaux de l'approche développée dans le cadre du refroidissement laser subrecoil développée dans la référence [77]. Nous comparons systématiquement nos observations aux résultats habituels de la théorie des processus de renouvellement à lois étroites. Nous montrons que le clignotement des nanocristaux de CdSe fait partie des quelques processus de renouvellement où l'observation des effets exotiques associés à des distributions de renouvellement larges ouvre la voie à la compréhension de nouvelles propriétés de fluorescence de ces émetteurs.

Pour des raisons de simplicité, nous étudions d'abord les effets statistiques du clignotement sur les seuls états éteints. Les états allumés - plus délicat à traiter du fait des effets de troncature - sont analysés ensuite.

3.3.1 Lois larges et théorème central limite

Pour un émetteur clignotant dont les statistiques des durées d'allumage et d'extinction suivent des lois étroites, la probabilité $dP = s(\theta)d\theta$ de voir l'émetteur s'allumer dans l'intervalle de temps $d\theta$ sachant qu'il a déjà passé un temps total θ dans l'état éteint, est directement relié à la durée moyenne $\langle\tau_{\text{off}}\rangle$ des durées d'extinction par :

$$s(\theta) = \frac{1}{\langle\tau_{\text{off}}\rangle} \quad (3.6)$$

La probabilité de rallumage $s(\theta)d\theta$ est donc indépendante de θ .

Dans le cas des nanocristaux, les états éteints sont distribués selon une loi de puissance de paramètre $\mu_{\text{off}} < 1$ dont tous les moments d'ordre supérieur à μ_{off} divergent : la valeur moyenne $\langle\tau_{\text{off}}\rangle$ est infinie, et la formule (3.6) n'est plus valable, alors même que la fraction de l'ensemble des nanocristaux qui s'est rallumée pendant une durée $d\theta$ après avoir passé un temps total dans l'état éteint (i.e. $s(\theta)$) est toujours bien définie.

Théorème central limite

L'expérience montre que sur les nanocristaux, la densité de probabilité $s(\theta)$ n'est *pas* indépendante de θ : les propriétés de clignotement des nanocristaux ne sont donc pas stationnaires (Figure 3.6a). Pour comprendre l'origine de cet effet, considérons la durée totale

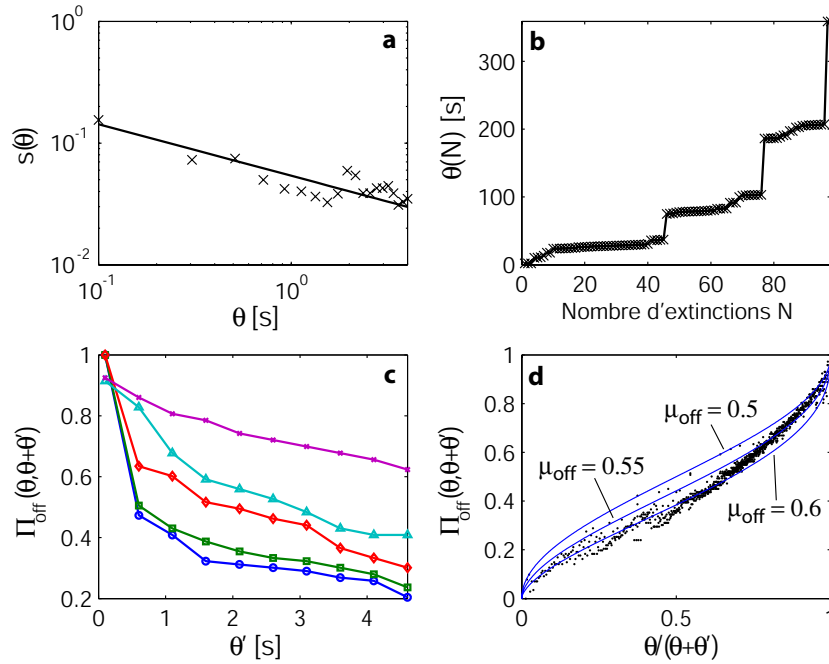


FIG. 3.6 – Vieillesse statistique des états éteints en fonction de la durée totale θ qu'un nanocristal a déjà passée dans l'état éteint, mesuré sur un ensemble de 215 nanocristaux. a) Représentation logarithmique de l'évolution temporelle de la densité de probabilité de rallumage $s(\theta)$. La ligne droite est un ajustement des données par une loi de puissance $\theta^{-\alpha}$ avec $\alpha = 0.5$. b) Evolution du temps total $\theta(N)$ passé dans l'état éteint en fonction du nombre N d'extinctions d'un nanocristal unique. La somme $\theta(N)$ est dominée par quelques événements du même ordre de grandeur que la somme $\theta(N)$ elle-même. c) Evolution temporelle de la probabilité de persistance dans l'état éteint $\Pi_{\text{off}}(\theta, \theta + \theta')$ mesurée sur l'ensemble des 215 nanocristaux observés pour $\theta = 0.1$ s (\circ), $\theta = 0.5$ s (\square), $\theta = 1$ s (\diamond), $\theta = 2$ s (\triangle), et $\theta = 8$ s (\times). $\Pi_{\text{off}}(\theta, \theta + \theta')$ évolue dans le temps : le processus de clignotement vieillit. d) Probabilité de persistance $\Pi_{\text{off}}(\theta, \theta + \theta')$ mesurée pour θ et θ' variant entre 0 et 10 s (par pas de 0.1 s) et exprimée en fonction de la variable réduite $\theta/(\theta + \theta')$. Chaque point est moyenné sur 200 points de mesures adjacents. Les courbes en trait plein sont les prédictions théoriques pour des valeurs d'exposants $\mu_{\text{off}} = 0.5$, $\mu_{\text{off}} = 0.55$ et $\mu_{\text{off}} = 0.6$.

$\theta(N)$ passée par un nanocrystal dans l'état éteint depuis le début de l'acquisition jusqu'à son N -ième allumage :

$$\theta(N) = \sum_{i=1}^N \tau_{\text{off}}^{(i)}. \quad (3.7)$$

Si les durées d'extinction sont *indépendantes* et suivent une loi étroite de valeur moyenne $\langle \tau_{\text{off}} \rangle$ et de variance σ , alors les propriétés statistiques de la somme $\theta(N)$ sont données par le *théorème central limite* [64]⁸, qui énonce qu'à la limite $N \rightarrow \infty$, la variable aléatoire $\eta(N)$

$$\eta(N) = \frac{\sum_{i=1}^N \tau_{\text{off}}^{(i)} - N \langle \tau_{\text{off}} \rangle}{\sigma \sqrt{N}} \quad (3.8)$$

est distribuée selon la loi normale réduite, i.e. $P(\eta > x) = \int_x^\infty e^{-x^2/2} dx / \sqrt{2\pi}$. D'après ce théorème, on a $\theta(N) = \sum_{i=1}^N \tau_{\text{off}}^{(i)} \simeq N \langle \tau_{\text{off}} \rangle$ lorsque $N \rightarrow \infty$ (loi des grands nombres) : la somme $\theta(N)$ évolue donc proportionnellement au nombre de ses termes (Figure 3.7). De plus, la somme $\theta(N)$ suit une loi normale, *indépendamment de la forme de la loi suivie par chacun de ses termes* $\tau_{\text{off}}^{(i)}$, ce qui confère à la loi normale son rôle privilégié en statistique en tant que "distribution limite". Enfin, d'une réalisation à l'autre, les fluctuations relatives de la somme $\theta(N)$ étant de l'ordre de $1/\sqrt{N}$, plus le nombre de terme N augmente, plus la valeur de la somme $\theta(N)$ peut être prédite avec précision.

Ce théorème cesse d'être valable lorsque les durées d'extinction $(\tau_{\text{off}}^{(i)})_i$ sont distribuées suivant une loi dont la variance σ ou la valeur moyenne $\langle \tau_{\text{off}} \rangle$ ne sont plus définies (lois larges). Lorsque tel est le cas, les sommes $\theta(N)$ prennent alors le nom de *sommes de Lévy* car leurs propriétés statistiques relèvent directement du théorème central limite généralisé aux lois larges de Lévy et Gnedenko.

Théorème central limite généralisé aux lois larges

Sous sa forme habituelle, le théorème central limite indique que toute somme de variables aléatoires indépendantes distribuées suivant une loi normale est aussi distribuée suivant une loi normale. La loi gaussienne est donc stable par addition de variables aléatoires. En 1934, Paul Lévy montre que les lois gaussiennes ne sont en fait qu'une catégorie particulière de lois stables par addition : celles dont la moyenne et la variance sont définies. L'autre catégorie des solutions est celle dont les lois n'ont pas de variance ou de moyenne : ce sont les lois de Lévy [78]. Ces lois jouent donc pour les lois larges le même rôle que les gaussiennes pour les lois étroites, ce qui leur confère a priori un rôle aussi important que les gaussiennes en statistique.

⁸C'est de Moivre qui établit en 1718 une première version du théorème central limite applicable aux variables aléatoires discrètes, retrouvée en 1820 par Laplace à l'occasion de ses recherches sur les sommes d'erreurs. En 1824, Poisson généralise le théorème aux variables aléatoires continues, et c'est finalement à Chebychev, Markov et Liapunov que l'on doit les premières démonstrations rigoureuses du théorème (1870-1910). Ce théorème doit son nom au mathématicien hongrois Pólya qui l'appela "zentraler Grenzwertsatz" (1920), i.e. théorème concernant une limite dont l'importance est centrale en statistique, plus tard traduit littéralement en "théorème central limite".

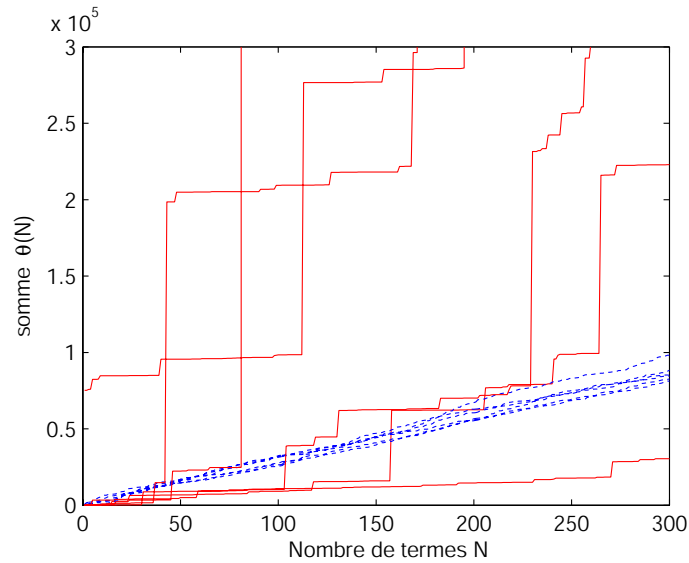


FIG. 3.7 – Evolution de sommes $\theta(N) = \sum_{i=1}^N \tau_{\text{off}}^{(i)}$ de variables aléatoires $\tau_{\text{off}}^{(i)}$ indépendantes et identiquement distribuées avec leur nombre de termes N dans le cas d'une loi étroite (pointillés) et dans le cas d'un loi de Lévy de paramètre $\mu = 1/2$ (traits pleins). On remarque que la somme $\theta(N)$ d'un grand nombre de variables aléatoires distribuées selon une *loi étroite* croît proportionnellement au nombre N de ses termes, et que les fluctuations relatives de $\theta(N)$ sont d'autant plus faibles que N est grand. Ceci n'est plus vrai lorsque $\theta(N)$ est une somme de variables aléatoires $\tau_{\text{off}}^{(i)}$ distribuées selon une loi large (loi de puissance de paramètre $\mu < 1$), car la somme $\theta(N)$ croît alors plus vite que N , et fluctue donc d'autant plus que N est grand.

Le théorème central limite *généralisé aux lois larges* énonce que dans le cas où les variables $\tau_{\text{off}}^{(i)}$ sont distribuées suivant la loi *large* $P(\tau) = (\tau_0/\tau)^\mu$ ($\mu < 1$), la variable :

$$\xi(N) = \frac{\sum_{i=1}^N \tau_{\text{off}}^{(i)}}{\tau_0 N^{1/\mu}} \quad (3.9)$$

est distribuée suivant une loi de Lévy de paramètre μ [77]. Sous leur forme la plus générale, les lois de Lévy ne possèdent pas d'expression analytique⁹, mais leur densité $L_\mu(\xi)$ a un comportement asymptotique en $\xi \rightarrow +\infty$ simple, donné par $L_\mu(\xi) \sim 1/\xi^{\mu+1}$. Leur mode (i.e. le maximum de leur densité $L_\mu(\xi)$) est de l'ordre de l'unité.

3.3.2 Vieillessement statistique

Une conséquence importante du théorème central généralisé appliqué à la loi large de la statistique des durées d'extinction $P_{\text{off}}(\tau) = (\tau_{\text{off}}/\tau)^{\mu_{\text{off}}=0.5}$ est que la somme $\theta(N)$ doit croître comme $N^{1/\mu}$ - c'est-à-dire plus vite que le nombre de termes N . Cette propriété signifie que la probabilité de tirer un événement $\tau_{\text{off}}^{(i)}$ très long augmente suffisamment rapidement avec le nombre N de termes de la somme $\theta(N)$ pour faire croître $\theta(N)$ vers les très grandes valeurs. Ceci est dû au fait que l'évènement le plus long de la somme est de l'ordre de $\theta_{\text{max}} = \tau_0 N^{1/\mu_{\text{off}}}$, c'est-à-dire de l'ordre de la somme $\theta(N)$ elle-même : la somme $\theta(N)$ est donc dominée par un petit nombre de termes très grands (états éteints longs), comme l'illustrent les simulations numériques de la Figure 3.7. L'expérience montre que la durée totale passée dans l'état éteint $\theta(N)$ est effectivement dominée par quelques durées d'extinction : sur la Figure 3.6b, trois périodes d'extinction (soit 3 % des états éteints) couvrent près de 80 % de la durée totale passée dans l'état éteint. On retiendra donc cette propriété essentielle : *il existe toujours un état éteint dont la durée est du même ordre que le temps de mesure.*

Comme la durée d'extinction typique augmente avec le temps total $\theta(N)$ passé par le nanocrystal dans l'état éteint, on peut montrer que la probabilité de rallumage $s(\theta)$ doit décroître avec θ comme $\theta^{1-\mu_{\text{off}}}$ [77], ce qui est bien observé expérimentalement puisque $s(\theta) \propto \theta^{-\alpha}$, avec $\alpha = 0.5 \simeq 1 - \mu_{\text{off}}$. Du fait des événements longs, la probabilité de rallumage décroît dans le temps : le processus de clignotement est donc non-stationnaire (il "vieillit"), alors même que la statistique $P_{\text{off}}(\tau)$ des durées d'extinction n'évolue pas dans le temps. On parle donc de *vieillessement statistique*, pour marquer que l'origine de cet effet de vieillissement n'est pas dû à une dégradation progressive de l'échantillon ($P_{\text{off}}(\tau)$ ne serait pas stationnaire) mais provient uniquement des propriétés statistiques de la distribution de renouvellement $P_{\text{off}}(\tau)$.

Probabilité de persistance dans l'état éteint, loi d'échelle

Une quantité intéressante à étudier est la *probabilité de persistance* $\Pi_{\text{off}}(\theta, \theta + \theta')$ dans l'état éteint, définie comme la probabilité qu'aucun allumage n'ait lieu pour des durées passées dans l'état éteint comprises entre θ et $\theta + \theta'$. Pour des durées d'extinction distribuées exponentiellement (i.e. $P_{\text{off}}(\tau) = e^{-\tau/\langle\tau_{\text{off}}\rangle}$), la probabilité de persistance $\Pi_{\text{off}}(\theta, \theta + \theta') = e^{-\theta'/\langle\tau_{\text{off}}\rangle}$

⁹Pour $\mu = 1/2$, la loi de Lévy s'écrit $L_\mu(\xi) = \frac{e^{-\pi/4\xi}}{2\xi^{3/2}}$ pour $\xi > 0$, et $L_\mu(\xi) = 0$ sinon.

est stationnaire, i.e. indépendante de θ . Ceci n'est plus vrai pour les durées d'extinction des nanocristaux (Figure 3.6c) : le calcul de Π_{off} à partir des films de clignotement montre que la probabilité de voir un nanocristal rester éteint entre les instants θ et $\theta + \theta'$ augmente avec θ , ce qui est en accord avec le comportement de $s(\theta)$ qui indique que la probabilité de rallumage diminue dans le temps.

De plus, la théorie montre que pour un processus dont la distribution de renouvellement est une loi de puissance de paramètre μ_{off} , la probabilité de persistance s'exprime comme une fonction de variable $\theta/(\theta + \theta')$ et dont le seul paramètre est μ_{off} :

$$\Pi_{\text{off}}(\theta, \theta + \theta') = \int_0^{\theta/(\theta+\theta')} \beta_{\mu_{\text{off}}, 1-\mu_{\text{off}}}(x) dx = f_{\mu_{\text{off}}}\left(\frac{\theta}{\theta + \theta'}\right) \quad (3.10)$$

où $\beta_{a,b}(x)$ est la fonction bêta incomplète, définie par $\beta_{a,b}(x) = \int_0^x t^{a-1}(1-t)^{b-1} dt$ [76]. L'expérience montre que cette prédiction théorique est vérifiée sur le clignotement des nanocristaux de CdSe, puisqu'exprimées en fonction de $\theta/(\theta + \theta')$, nos mesures de $\Pi_{\text{off}}(\theta, \theta + \theta')$ (Fig.3.6.c) se confondent en une seule courbe (Fig.3.6.d), et cette courbe est bien ajustée par la formule (3.10) pour $\mu_{\text{off}} = 0.55$, en bon accord avec notre estimation de μ_{off} à partir de la distribution cumulative d'ensemble. On peut aussi remarquer que $\Pi_{\text{off}}(\theta, \theta + \theta')$ tend vers 0 lorsque $\theta/(\theta + \theta') \rightarrow 0$: il faut donc attendre un temps $\theta' \sim \theta$ pour avoir une chance d'observer un rallumage entre θ et $\theta + \theta'$; cette attente est d'autant plus longue que le nanocristal a passé une durée importante θ dans l'état éteint, en accord avec l'idée que la durée d'extinction la plus probable croît comme θ . Ces résultats montrent également que les durées d'extinction sont statistiquement indépendantes, puisque nos données sont en bon accord avec les prédictions théoriques établies sous cette hypothèse¹⁰.

Tous ces résultats sont aussi observables sur les états allumés, à condition cependant d'effectuer les mesures à faible puissance d'excitation pour que la troncature physique $\tau_{\text{on}}^{(c)}$ de la distribution $P_{\text{on}}(\tau)$ puisse être négligée (i.e. $\tau_{\text{on}}^{(c)} \gtrsim \Theta$). Cette condition étant satisfaite, on a $P_{\text{on}}(\tau) \propto 1/\tau^{\mu_{\text{on}}}$ à toutes les échelles de temps accessibles - et les probabilités d'extinction $s(\hat{\theta})$ et de persistance $\Pi_{\text{on}}(\hat{\theta}, \hat{\theta} + \hat{\theta}')$ des états allumés (où $\hat{\theta}$ désigne la durée totale passée par le nanocristal dans l'état allumé depuis le début de l'expérience) vieillissent conformément au comportement attendu pour une distribution $P_{\text{on}}(\tau)$ en loi de puissance de paramètre $\mu_{\text{on}} \simeq 0.5$ (Figure 3.8).

3.3.3 Intensité émise par un ensemble de nanocristaux

Le caractère non stationnaire du clignotement des nanocristaux a des conséquences directes sur l'interprétation des données concernant des observables aussi élémentaires que l'intensité émise par un ensemble de nanocristaux. En effet, soit $\Phi(t)$ la fraction des nanocristaux qui sont dans l'état allumé à l'instant t . Dans le cas où les durées d'allumage et d'extinction

¹⁰Ceci est confirmé indépendamment par l'étude du coefficient de corrélation entre durées d'allumage et durées d'extinction consécutives, qui indique que les durées passées dans chaque état sont effectivement indépendantes les unes des autres.

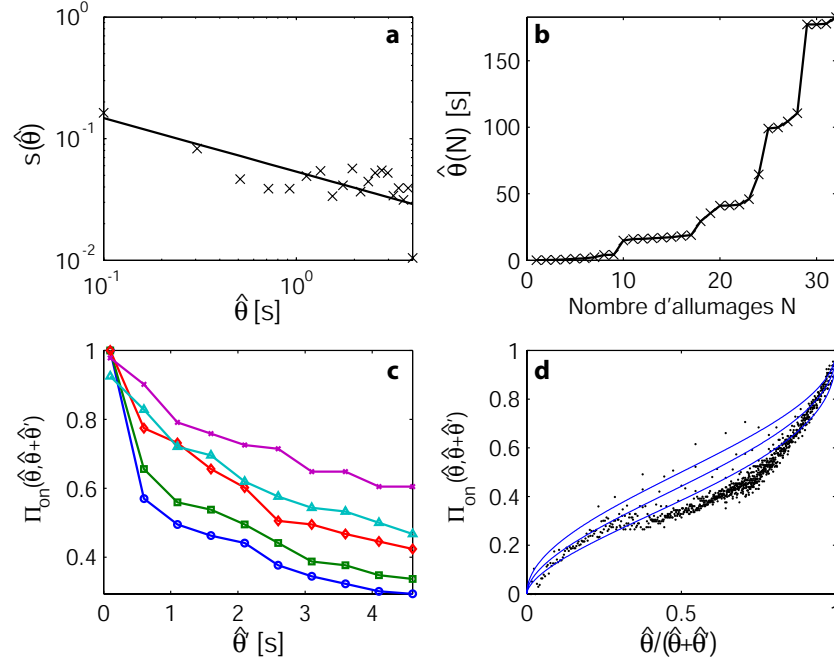


FIG. 3.8 – Vieillesse statistique des états allumés en fonction de la durée totale $\hat{\theta}$ qu'un nanocristal a déjà passé dans l'état allumé, mesuré sur un ensemble de 223 nanocristaux. a) Représentation logarithmique de l'évolution temporelle de la densité de probabilité de rallumage $s(\hat{\theta})$. La ligne droite est un ajustement des données par une loi de puissance $\hat{\theta}^{-\alpha'}$ avec $\alpha' = 0.5$. b) Evolution du temps total $\hat{\theta}(N)$ passé dans l'état allumé en fonction du nombre N d'allumages d'un nanocristal unique. c) Evolution temporelle de la probabilité de persistance dans l'état allumé $\Pi_{\text{on}}(\hat{\theta}, \hat{\theta} + \hat{\theta}')$ mesuré sur l'ensemble des 223 nanocristaux observés pour $\hat{\theta} = 0.1$ s (\circ), $\hat{\theta} = 0.5$ s (\square), $\hat{\theta} = 1$ s (\diamond), $\hat{\theta} = 2$ s (\triangle), et $\hat{\theta} = 8$ s (\times). $\Pi_{\text{on}}(\hat{\theta}, \hat{\theta} + \hat{\theta}')$ évolue dans le temps, exactement comme pour les états éteints. (d) Probabilité de persistance $\Pi_{\text{on}}(\hat{\theta}, \hat{\theta} + \hat{\theta}')$ mesurée pour $\hat{\theta}$ et $\hat{\theta}'$ variant entre 0 et 10 s (par pas de 0.1 s) et exprimée en fonction de la variable réduite $\hat{\theta}/(\hat{\theta} + \hat{\theta}')$. Chaque point est moyenné sur 200 points de mesures adjacents. Les courbes en trait plein sont les prédictions théoriques pour des valeurs d'exposants $\mu_{\text{on}} = 0.5$, $\mu_{\text{on}} = 0.55$ et $\mu_{\text{on}} = 0.6$.

sont distribuées selon des lois étroites de valeur moyennes respectives $\langle \tau_{\text{on}} \rangle$ et $\langle \tau_{\text{off}} \rangle$, on a simplement :

$$\Phi(t) = \frac{\langle \tau_{\text{on}} \rangle}{\langle \tau_{\text{on}} \rangle + \langle \tau_{\text{off}} \rangle}. \quad (3.11)$$

La fraction $\Phi(t)$ est donc indépendante de t . Le système est donc à tout instant à l'équilibre statistique. La formule (3.11) n'est plus vraie si les durées d'allumage et d'extinction sont distribuées selon des lois larges. D'après le théorème central limite généralisé, si $\mu_{\text{on}} > \mu_{\text{off}}$, le temps total $\hat{\theta}(N) = \sum_{i=1}^N \tau_{\text{on}}^{(i)} \sim N^{1/\mu_{\text{on}}}$ passé par un nanocristal dans l'état éteint croît plus vite que $\theta(N) \sim N^{1/\mu_{\text{off}}}$ avec le nombre d'allumages N , et donc la fraction $\Phi(t)$ de nanocristaux dans l'état allumé décroît avec t ; à la limite $N \rightarrow \infty$, tous les nanocristaux sont dans l'état éteint. Plus précisément, il est possible de montrer qu'à la limite $t \rightarrow \infty$, l'évolution temporelle de $\Phi(t)$ est donnée par :

$$\Phi(t) \simeq \Phi_0 \times t^{-(\mu_{\text{on}} - \mu_{\text{off}})} \quad (3.12)$$

lorsque $\mu_{\text{on}} > \mu_{\text{off}}$ et $\tau_{0\text{on}} = \tau_{0\text{off}}$, avec¹¹ :

$$\Phi_0 = \frac{\Gamma(1 - \mu_{\text{on}})}{\Gamma(1 - \mu_{\text{off}})\Gamma(1 + \mu_{\text{off}} - \mu_{\text{on}})}. \quad (3.13)$$

$\Phi(t) \rightarrow 0$ quand $t \rightarrow \infty$, où $\Gamma(z)$ est la fonction gamma, définie par $\Gamma(z) = \int_0^\infty t^{z-1} e^{-t} dt$. L'échantillon de nanocristaux noircit donc progressivement. Remarquons qu'asymptotiquement, la fraction de nanocristaux allumés est toujours indépendante de sa valeur $\Phi(0)$ en $t = 0$: par exemple, si $\mu_{\text{on}} = \mu_{\text{off}}$, alors le processus de clignotement est symétrique, et $\Phi(t \gg \tau_0) = 0.5$.

Limite du pompage faible

A faible puissance d'excitation ($k_p \sim 50 \text{ W.cm}^{-2}$), l'expérience montre que la fraction de nanocristaux allumés démarre toujours à $\Phi(t=0) < 1/2$, ce qui indique qu'à l'instant initial une majorité des nanocristaux sont éteints. Après un transitoire de 100 s environ, la fraction de nanocristaux allumés est constante : $\Phi(t) = 50\%$ (Fig. 3.10), cet équilibre montrant que le processus de clignotement est symétrique, i.e. $\mu_{\text{on}} \simeq \mu_{\text{off}} \simeq 0.5$ (Fig. 3.10a).

La mesure de l'intensité totale émise par l'ensemble des nanocristaux montre que celle-ci est constante, en accord avec le fait l'intensité de fluorescence de l'ensemble des nanocristaux est directement proportionnelle à la fraction de nanocristaux allumés $\Phi(t)$, indépendante du temps.

Cas général

La situation est plus complexe lorsque la puissance d'excitation augmente, car le temps de troncature $\tau_{\text{on}}^{(c)}$ des états allumés diminue et donc il n'est plus possible de considérer que les états allumés sont distribués en loi de puissance sur tout le temps de mesure. En toute

¹¹Dans le cas $\mu_{\text{on}} < \mu_{\text{off}}$, il suffit d'invertir μ_{on} et μ_{off} , et d'effectuer le changement $\Phi(t) \rightarrow 1 - \Phi(t)$.

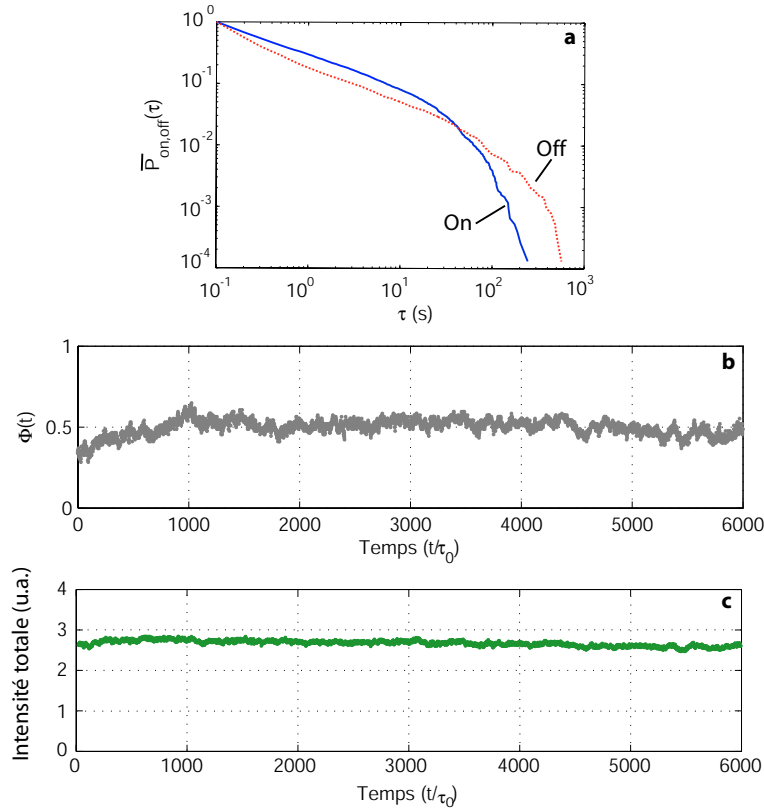


FIG. 3.9 – Evolution temporelle de la fraction de nanocristaux allumés à faible puissance d’excitation. a) Distributions cumulatives des durées d’allumage et d’extinction calculées sur un ensemble de 215 nanocristaux. b) Mesure de l’évolution temporelle de la fraction Φ des 215 nanocristaux qui est dans l’état allumé à l’instant t (temps d’intégration $\tau_0 = 100$ ms) : Φ est constante dans le temps, en accord avec le fait que les états allumés et éteints ont des distributions statistiques identiques. c) Mesure de l’évolution temporelle de l’intensité totale de l’échantillon de nanocristaux.

rigueur, l'étude des propriétés statistiques du clignotement relève donc du formalisme des lois de Lévy *tronquées* [79]. Les lois de Lévy tronquées possèdent à la fois les propriétés des lois larges (aux temps courts) et celles des lois étroites (aux temps longs), ce qui rend difficile l'étude des propriétés générales des processus de renouvellement qui leur sont associés [80]. Deux approches permettent néanmoins d'étudier l'évolution de $\Phi(t)$ lorsque la troncature des états allumés n'est plus négligeable :

1. Méthode de troncature forte : si $\tau_{\text{on}}^{(c)} \ll \Theta$, la distribution $P_{\text{on}}(\tau)$ des états allumés peut être considérée comme une loi étroite (de valeur moyenne $\langle \tau_{\text{on}} \rangle$). Dans ce cas, il est possible de montrer qu'à la limite $t \gg \tau_0$, l'évolution de $\Phi(t)$ est donnée par :

$$\Phi(t) = \frac{\sin \pi \mu_{\text{off}} \langle \tau_{\text{on}} \rangle}{\pi \tau_0} t^{-(1-\mu_{\text{off}})} \quad (3.14)$$

La fraction de nanocristaux allumée tend vers 0 car asymptotiquement, tous les nanocristaux sont dans un état éteint très long par rapport à la durée moyenne des états allumés. On a donc $\Phi(t) \propto t^{-\beta}$ avec $0 \leq \beta \leq 0.5$, le cas $\beta = 0$ étant obtenu à la limite des puissances d'excitation faibles ($P_{\text{on}}, P_{\text{off}} =$ lois larges), et $\beta = 0.5$ à la limite des puissances d'excitation fortes (P_{on} étroite et P_{off} large).

Cette approche est testée en étudiant l'évolution temporelle de $\Phi(t)$ d'un ensemble de 215 nanocristaux sur une durée $\Theta = 10$ minutes, sous une excitation de 300 W.cm^{-2} pour laquelle la distribution cumulative des états allumés est alors tronquée à $\tau_{\text{on}}^{(c)} \sim 2 \text{ s} \ll \Theta$. L'expérience montre que $\Phi(t)$ décroît comme $t^{-\beta}$ avec $\beta = 0.13$, en accord qualitatif avec le modèle (i.e. $0 \leq \beta \leq 0.5$).

2. Méthode de troncature faible : si l'effet de la troncature est faible ($\tau_{\text{on}}^{(c)} \lesssim \Theta$), on peut considérer avec une bonne approximation que la loi $P_{\text{on}}(\tau)$ décroît toujours en loi de puissance, mais avec un "exposant effectif" $\mu_{\text{on}}^{(\text{eff})} \neq \mu_{\text{on}} = 0.5$ donné par le comportement de la distribution cumulative $P_{\text{on}}(\tau)$ aux temps courts, avec $\mu_{\text{on}}^{(\text{eff})} > \mu_{\text{on}}$ car la troncature accélère la décroissance de $P_{\text{on}}(\tau)$ aux temps longs. Contrairement à l'exposant μ_{on} , l'exposant $\mu_{\text{on}}^{(\text{eff})}$ dépend de la puissance d'excitation car celle-ci modifie la position de la troncature $\tau_{\text{on}}^{(c)}$. $\Phi(t)$ doit alors diminuer comme $\Phi_0 \times t^{-|\mu_{\text{on}}^{(\text{eff})} - \mu_{\text{off}}|}$.

Un ajustement *aux temps courts* de la distribution $P_{\text{on}}(\tau)$ de chacun des nanocristaux par une loi de puissance du type $1/\tau^{\mu_{\text{on}}^{(\text{eff})}}$ indique que l'exposant effectif moyen aux temps courts est $\mu_{\text{on}}^{(\text{eff})} = 0.59$ (0.17), alors que $\mu_{\text{off}} = 0.48$ (0.14). On a donc bien $\beta = 0.13 \simeq \mu_{\text{on}}^{(\text{eff})} - \mu_{\text{off}} = 0.11$ aux incertitudes de mesure près.

La décroissance de la fraction de nanocristaux allumés $\Phi(t)$ se répercute directement sur la fluorescence totale de l'échantillon. En effet, celle-ci décroît selon une loi de puissance $t^{-0.18}$, en accord raisonnable avec la loi de décroissance $t^{-0.11(\simeq -0.18)}$ de $\Phi(t)$. Le clignotement provoque donc un noircissement de l'échantillon de nanocristaux.

Ce noircissement a cependant la particularité d'être totalement réversible (Fig.3.11). On a déjà vu que la durée typique des états éteints est du même ordre de grandeur que la durée totale d'observation Θ . Après une exposition pendant une durée Θ , il faut donc attendre une durée $\Theta' \sim \Theta$ pour que les états éteints responsables du noircissement de l'échantillon cessent :

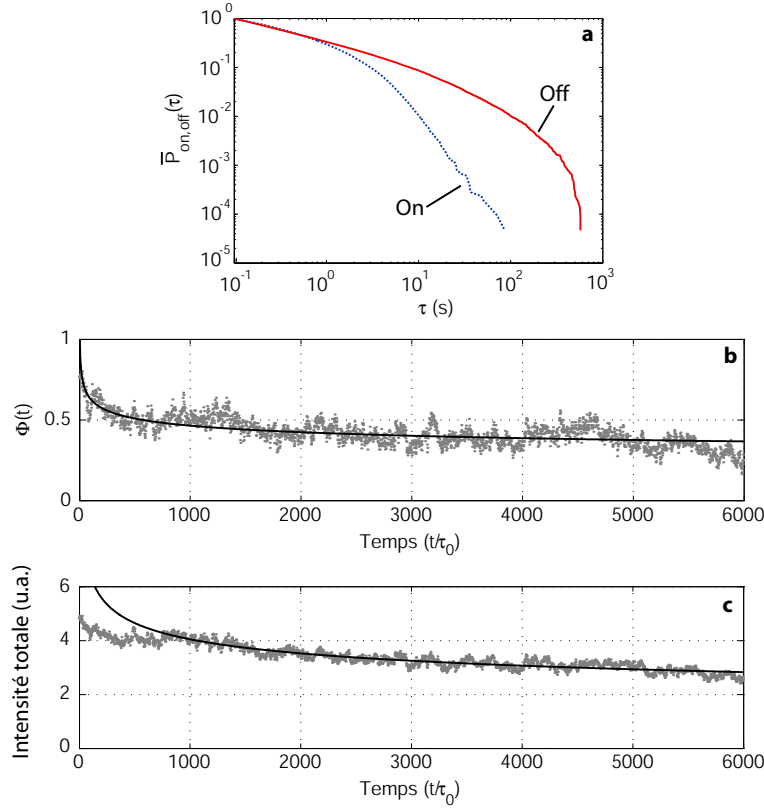


FIG. 3.10 – Evolution temporelle de la fraction de nanocristaux allumés à forte puissance d’excitation. a) Contrairement à la distribution cumulative des états éteints, la distribution des états allumés est tronquée à $\tau_{\text{on}}^{(c)} \sim 10$ s. b) Evolution temporelle de la fraction Φ des nanocristaux dans l’état allumé à l’instant t . La décroissance observée est ajustée par une loi de puissance $t^{-0.13} \simeq t^{-|\mu_{\text{on}}^{(\text{eff})} - \mu_{\text{off}}|}$ (trait pleins). c) Mesure de l’évolution temporelle de l’intensité de fluorescence de l’ensemble des nanocristaux. L’intensité totale émise par l’échantillon décroît comme $t^{-0.18}$ (trait plein) car un nombre croissant de nanocristaux finit dans un état éteint de grande durée.

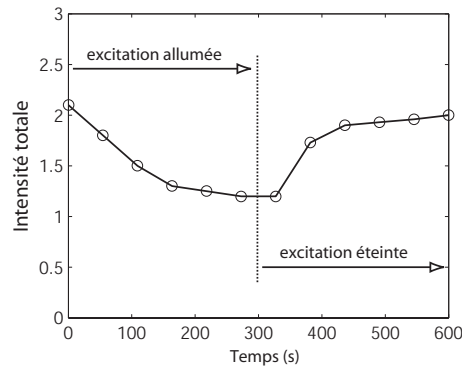


FIG. 3.11 – Mise en évidence expérimentale du caractère réversible du noircissement de la fluorescence d’un ensemble de nanocristaux. Les nanocristaux sont d’abord éclairés à forte puissance d’excitation pendant une durée $\Theta = 300$ s, ce qui engendre une diminution de l’intensité de fluorescence totale émise par les nanocristaux. L’échantillon est ensuite laissé dans l’obscurité, et la réversibilité du noircissement s’observe en rétablissant très brièvement (1 s) l’excitation de l’échantillon afin de mesurer son intensité de fluorescence totale à intervalles réguliers.

après une durée d’excitation de $\Theta = 300$ s, il faut donc typiquement attendre une durée $\Theta' \sim 300$ s pour que l’échantillon retrouve son intensité initiale. Ce résultat illustre clairement que les effets de non stationnarité observés dans les paragraphes précédents ne peuvent pas être attribués à une photo-destruction progressive des nanocristaux, et sont seulement liés aux lois larges gouvernant le processus de clignotement.

3.3.4 Non ergodicité

Principe ergodique

La méthode statistique est fondée sur l’étude des valeurs moyennes des observables d’un système physique. Au sens des probabilités, ces valeurs moyennes sont définies comme des valeurs moyennes à un instant t sur un ensemble de \mathcal{N} de systèmes identiques. L’*hypothèse ergodique* consiste à supposer que ces moyennes d’ensemble coïncident avec les moyennes temporelles calculées sur l’histoire d’un système particulier [81, 82, 83]. Cette hypothèse permet donc d’accéder aux propriétés statistiques d’un système sans avoir recours à une multitude de systèmes identiques ou réciproquement de connaître le “comportement temporel moyen” d’un système à partir de ses propriétés d’ensemble (cas d’un gaz).

Pour être valable, l’hypothèse ergodique nécessite i) que les moyennes temporelles soient calculées sur un intervalle de temps Δt à la fois suffisamment long pour qu’il s’y produise un grand nombre de fluctuations (i.e. $\Delta t \gg \tau_c$, où τ_c est le temps de corrélation des fluctuations du système) et suffisamment court devant le temps d’évolution macroscopique du système, et ii) que pendant tout intervalle de temps $\Delta t \gg \tau_c$, le système passe dans chaque état a une durée δt_a proportionnelle à la probabilité $p(a)$ de trouver le système dans cet état, i.e.

$$\delta t_a = p(a)\Delta t.$$

La vérification de l'hypothèse ergodique nécessite de comparer moyennes d'ensemble et moyennes temporelles. Cependant, une telle procédure n'est généralement pas envisageable parce qu'il n'est pas possible de disposer à la fois d'une multitude de systèmes identiques *et* de la trajectoire de chacun des systèmes : c'est par exemple le cas des gaz dont seul le comportement de l'ensemble des molécules est connu, ou d'une population d'étoiles dont les trajectoires individuelles évoluent trop lentement pour être mesurées. A défaut d'être vérifiée, l'hypothèse ergodique est donc souvent érigée en principe : on postule que moyennes d'ensemble et moyennes temporelles sont égales.

Dans un tel contexte, les méthodes d'imagerie en microscopie de molécules individuelles ont un statut privilégié : elles donnent accès à un grand nombre d'objets identiques, simultanément et pendant de longues durées, ce qui permet de vérifier directement la validité de l'hypothèse ergodique.

Lois de Lévy et ergodicité

Dans le cas d'émetteurs clignotants suivant des lois $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$ étroites, le temps de corrélation des fluctuations du système τ_c est simplement $\tau_c = \max(\langle \tau_{\text{on}} \rangle, \langle \tau_{\text{off}} \rangle)$ où $\langle \tau_{\text{on}} \rangle$ et $\langle \tau_{\text{off}} \rangle$ sont les durées moyennes des états allumés et éteints, et l'émetteur passe bien dans l'état allumé (resp. éteint) une durée proportionnelle à la probabilité $p_{\text{on}} = \frac{\langle \tau_{\text{on}} \rangle}{\langle \tau_{\text{on}} \rangle + \langle \tau_{\text{off}} \rangle}$ (resp. $p_{\text{off}} = 1 - p_{\text{on}}$) qu'il a de s'y trouver : le système est donc ergodique.

Pour les nanocristaux, la durée moyenne des états éteints n'est pas définie, impliquant comme on l'a vu qu'il existe toujours un état éteint de durée comparable au temps de mesure. Il n'est donc plus possible de définir le temps d'évolution τ_c , et donc le point i) de l'hypothèse ergodique est mis en défaut : le clignotement des nanocristaux est donc un phénomène non ergodique.

Pour illustrer ceci, nous avons comparé la fraction $\Phi(t)$ de nanocristaux dans l'état allumé à un instant t à la fraction de temps $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ que passe un nanocristal dans l'état allumé sur une durée Δt pour l'échantillon correspondant aux données de la Figure 3.10 (Fig. 3.12). Alors que la moyenne d'ensemble $\Phi(t) = 1/2$ est indépendante du temps, la fraction de temps passée par chaque nanocristal dans l'état allumé n'est pas définie : $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ ne converge pas vers $\Phi(t) = 1/2$ même pour des temps d'intégration de 10 minutes. De plus, les $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ fluctuent beaucoup d'un nanocristal à l'autre, car il existe toujours un état allumé ou un état éteint de durée comparable au temps d'acquisition qui empêche la moyenne temporelle $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ d'un nanocristal de converger. Cette absence de convergence est clairement mise en évidence en calculant la dispersion relative $\sigma_r(\Delta t)$ des moyennes temporelles $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ sur l'ensemble des nanocristaux : pour des lois étroites, le théorème central limite indique que $\sigma_r(\Delta t)$ évolue comme $1/\sqrt{\Delta t}$, i.e. les fluctuations des valeurs moyennes temporelles deviennent arbitrairement petites lorsque le temps d'intégration Δt augmente. Pour les nanocristaux de CdSe, on a $\sigma_r(\Delta t) \simeq 0.5 \sim 1$ même à la limite des grands temps d'intégration ($\Delta t = 600$ s). Les fluctuations des valeurs moyennes temporelles sont donc du même ordre de grandeur que les valeurs moyennes temporelles elles-mêmes, i.e. les moyennes temporelles ne convergent pas,

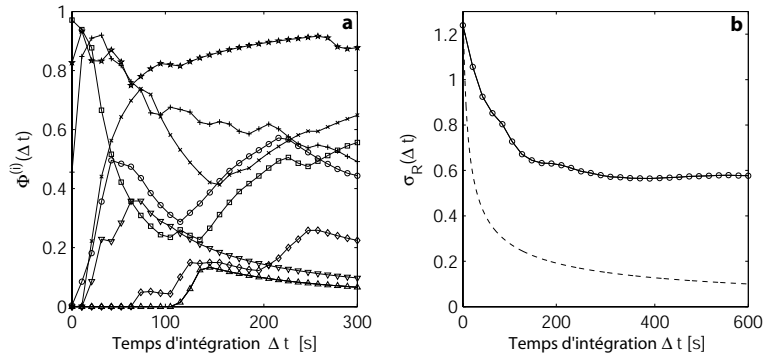


FIG. 3.12 – Non ergodicité de la fluorescence d’un ensemble de nanocristaux. a) Evolution de la fraction de temps $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ passée dans l’état allumé en fonction du temps d’intégration Δt , mesurée sur 8 nanocristaux différents. Sur un nanocristal donné, la fraction de temps $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ dépend de Δt , même dans la limite des grands temps d’intégration ($\Delta t \sim 10$ minutes), alors que la moyenne d’ensemble $\Phi(t)$ est constante (cf. Fig. 3.10). b) Mesure de l’évolution des fluctuations relatives $\sigma_R(\Delta t)$ de $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ sur un ensemble de 231 nanocristaux en fonction du temps d’intégration Δt utilisé pour le calcul des moyennes temporelles $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ (○). Contrairement au comportement attendu dans le cas d’un clignotement distribué suivant des lois $P_{\text{on}}(\tau)$ et $P_{\text{off}}(\tau)$ étroites ($\sigma_R(\Delta t) \propto 1/\sqrt{\Delta t}$, courbe tiretée), $\sigma_R(\Delta t)$ ne diminue pas à mesure que le temps d’intégration Δt croît. Les moyennes temporelles $\Phi^{(i)}(\Delta t)$ ne convergent donc vers aucune limite lorsque $\Delta t \rightarrow \infty$.

alors que la moyenne d’ensemble est bien définie ($\Phi(t) = 1/2$) : le système est non ergodique.

3.4 Origine physique du clignotement

3.4.1 Nature de l’état allumé et de l’état éteint

Etat allumé

L’étude des propriétés de polarisation de la fluorescence d’un nanocristal individuel indique que dans l’état allumé, la fluorescence de ces émetteurs provient de la recombinaison d’une paire électron-trou confinée et délocalisée dans tout le coeur du nanocristal. Dans l’état allumé, les nanocristaux émettent donc à partir d’un état excitonique intrinsèque, contrairement à ce que suggéraient antérieurement des mesures d’ensemble [44]. Dans l’état allumé, les expériences de mesure de durée de vie montrent aussi que l’état excité d’un nanocristal se recombine avec un taux de l’ordre de 0.05 ns^{-1} .

Un nanocristal éteint est un nanocristal ionisé

Dès la première observation expérimentale du clignotement des nanocristaux en 1996, Nirmal *et al.* suggèrent que l’état brillant correspond à un nanocristal neutre, et que le nanocristal s’éteint quand il perd un porteur de charge [19], les paires électron/trou générées

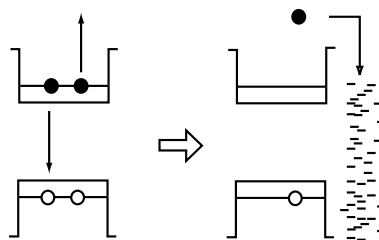


FIG. 3.13 – Ionisation Auger d’un nanocristal multi-excité : l’énergie de recombinaison d’une paire électron/trou est transférée à la paire électron/trou restante, rendant possible la fuite d’un électron au-dessus de la barrière de potentiel de la coquille vers un état piège extérieur au coeur.

dans un nanocristal ionisé se recombinant non radiativement en cédant par interaction coulombienne leur énergie de recombinaison à la charge restante, spectatrice. Quatre ans plus tard, Klimov *et al.* réalisent des expériences [84] qui montrent que ce type de recombinaison non radiative - appelée recombinaison Auger - est nettement plus rapide ($\sim 100 \text{ ns}^{-1}$) que la recombinaison de l’état excité d’un nanocristal neutre (0.05 ns^{-1}), impliquant qu’un nanocristal ionisé est typiquement 1000 fois moins brillant qu’un nanocristal neutre¹². Une autre voie de recherche sur l’origine du clignotement est par ailleurs ouverte par Brus en 1999, qui utilise la microscopie à force électrostatique pour mesurer la charge q d’un nanocristal [85]. L’expérience montre que cette charge évolue au cours du temps entre $q = 0$ et $q > 0$, les expériences ultérieures, plus sensibles, montrant même que la charge q est toujours un multiple entier de $+e$ [86].

Enfin, l’équipe de Bawendi montre en 2002 que la fluorescence des nanocristaux dans l’état éteint peut exaltée par leur interaction avec les plasmons d’une surface d’Or rugueuse (effet de pointe) [87] pour la rendre détectable. Leur expérience montre que la fluorescence de l’état noir est désaccordée de 25 meV vers le rouge par rapport à la fluorescence de l’état allumé, en accord avec le fait qu’un nanocristal éteint possède une charge $q = +e$ [50]. Cet ensemble d’expériences montre donc qu’un nanocristal de CdSe dans un état allumé (resp. éteint) est neutre (resp. chargé positivement), le clignotement étant la manifestation des sauts effectués par le nanocristal entre ces deux états.

3.4.2 Ionisation (passage On \rightarrow Off)

Détermination du mécanisme d’ionisation

Deux types de mécanismes d’ionisation ont été principalement proposés. Ils supposent tous deux que l’électron éjecté lors de l’ionisation du nanocristal est accueilli par un ensemble de pièges accepteurs, très localisés et extérieurs au coeur.

L’ionisation Auger (Fig. 3.13) fut invoquée dès les premières observations du clignotement pour expliquer le départ d’un porteur dans la matrice [19]. Ce type d’ionisation concerne les

¹²Pour une discussion plus détaillée de l’effet Auger dans les nanocristaux, se reporter au chapitre 6 de ce manuscrit (Emission de photons uniques).

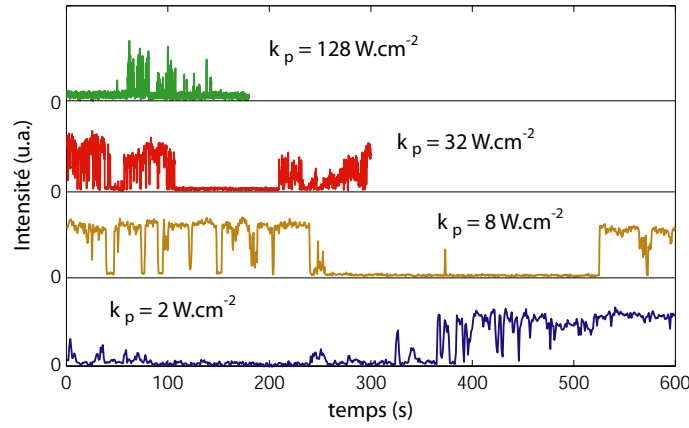


FIG. 3.14 – Evolution du clignotement d’un nanocrystal en fonction de la puissance d’excitation k_p . On remarque que plus la puissance avec laquelle le nanocrystal est excité est grande, plus les états allumés sont courts. La statistique du clignotement d’un nanocrystal dépend donc de la puissance d’excitation k_p .

nanocristaux contenant plusieurs paires électron/trou : sous l’effet de l’interaction coulombienne, l’énergie de recombinaison d’une paire est totalement cédée à l’électron de la seconde paire (on parle alors de recombinaison Auger). Celui-ci est alors porté dans un état d’énergie très excité et donc peu confiné d’où il peut quitter le nanocrystal qui finit dans un état ionisé. Ce mécanisme était supposé être particulièrement efficace dans les boîtes quantiques II-VI en confinement fort, car l’interaction coulombienne entre porteurs y est très exaltée et l’énergie de recombinaison (~ 2 eV) est bien supérieure à l’énergie potentielle de confinement de la coquille de ZnS (1 eV), favorisant donc l’éjection de l’électron hors du coeur.

L’effet tunnel d’un porteur du coeur vers les états extérieurs au nanocrystal est l’autre processus d’ionisation qui a été proposé pour expliquer l’ionisation des nanocristaux. L’expérience montre que le clignotement diminue mais persiste à basse température ($T = 10$ K). Dans le cadre de ce modèle, l’ionisation se ferait donc par effet tunnel *résonnant* vers l’extérieur du nanocrystal [65] ; les seuls pièges accessibles sont alors ceux qui possèdent un état dont l’énergie coïncide, à kT près, à l’énergie de l’état confiné, et donc le nombre de pièges accessibles diminue avec la température, donnant une interprétation simple du fait que la durée des états allumés augmente à froid.

La différence essentielle entre ces deux mécanismes d’ionisation est leur évolution en fonction du taux de pompage k_p du nanocrystal¹³ : l’ionisation Auger est un processus d’éjection à deux paires - son efficacité varie donc quadratiquement avec k_p - alors que l’effet tunnel est un processus à une paire, dont l’efficacité varie donc linéairement avec k_p . La distribution des états allumés renormalisée en temps $P_{on}(k_p^\alpha \tau)$ doit donc être indépendante de k_p , avec $\alpha=1$ ou $\alpha=2$ selon que l’ionisation se fait par effet tunnel ou effet Auger respectivement.

L’expérience montre que les états allumés d’un nanocrystal raccourcissent quand la puis-

¹³Les expériences présentées dans ce paragraphe sont effectuées à faible intensité d’excitation. Les lois d’échelles présentées ici sont donc données à la limite d’un pompage non saturant.

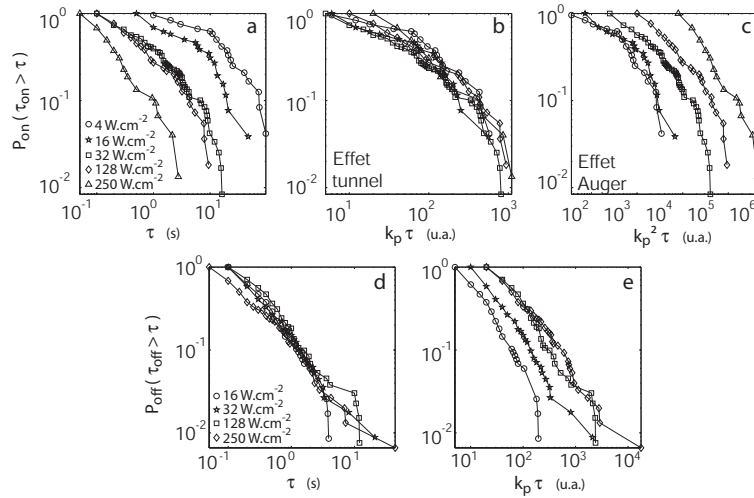


FIG. 3.15 – Statistique du clignotement en fonction de la puissance d’excitation k_p d’un nanocrystal unique. a) La statistique $P_{\text{on}}(\tau)$ des états On dépend du pompage k_p . b) Les états On suivent une distribution $P_{\text{on}}(k_p^\alpha \tau)$ indépendante de k_p , ce qui exclut un mécanisme d’ionisation par effet Auger (c). d) La distribution $P_{\text{off}}(\tau)$ des états Off est indépendante de k_p . Dans le cas d’un processus photo-activé linéaire en puissance, la distribution $P_{\text{off}}(k_p \tau)$ doit être indépendante de k_p , ce qui n’est clairement pas vérifié (e).

sance d’excitation augmente (Figure 3.14). Cet effet est également visible sur la Figure 3.15.a, qui représente l’évolution de la statistique $P_{\text{on}}(\tau)$ des états allumés d’un nanocrystal avec l’intensité de pompage. De plus, la distribution $P_{\text{on}}(k_p^\alpha \tau)$ n’est indépendante de k_p que si $\alpha = 1$: le mécanisme d’éjection est donc essentiellement l’**effet tunnel**. La durée d’un état allumé est donc caractérisée par le nombre $n = k_p \tau$ de cycles d’absorption-émission qui le compose, la distribution des durées d’allumage $P_{\text{on}}(n)$ correspondante étant indépendante de k_p .

Plusieurs raisons peuvent expliquer l’éjection préférentielle des électrons par rapport aux trous. D’une part, l’électron de la bande de conduction a une masse effective faible. Sa fonction d’onde est donc moins confinée dans le coeur que celle des trous de la bande de valence, plus lourds. D’autre part, il est probable que la densité de pièges accepteurs d’électrons soit plus grande que la densité de pièges accepteurs de trous, du fait de la passivation des liaisons pendantes de Zinc ou de Soufre l’extérieur de la coquille de ZnS par les molécules de ligands (TOPO).

Arrêt du processus d’ionisation

Les expériences d’exaltation de la fluorescence de l’état éteint par interaction avec une surface d’or [87] indiquent que l’ionisation des nanocristaux s’interrompt dès qu’un électron a quitté le coeur du nanocrystal. Ceci s’explique par le fait que l’effet Auger étant le mécanisme de recombinaison dominant lorsque le nanocrystal est ionisé, le taux de recombinaison de l’états excité passe de $k = k_1 = 50 \mu\text{s}^{-1}$ (nanocrystal neutre) à $k = k_2 = k_{\text{Aug}} \sim 50 \text{ ns}^{-1} \gg k_1$

lors de l'ionisation. Il s'ensuit que la probabilité de fuite \mathfrak{P} d'un électron passe de $\mathfrak{P} = k_a/k_1$ à $\mathfrak{P}' = k_a/k_2 \ll \mathfrak{P}$, k_a désignant le taux de couplage d'un électron du coeur aux pièges l'environnant¹⁴. L'ionisation d'un nanocristal chargé est donc 1000 fois moins probable que l'ionisation d'un nanocristal neutre. Lorsque le nanocristal a perdu un électron, l'ionisation s'arrête.

Enfin, comme les porteurs excités du coeur sont 1000 fois moins couplés aux pièges dans l'état éteint que dans l'état allumé, les états éteints doivent avoir une distribution peu dépendante de la puissance d'excitation des nanocristaux, ce qui est bien observé expérimentalement (Figure 3.15.d-e).

3.4.3 Neutralisation (passage Off \rightarrow On)

Les deux types de mécanismes de neutralisation proposés - l'un basé sur un processus d'activation thermique, et l'autre sur l'effet tunnel d'un électron vers le coeur du nanocristal [88] - supposent que l'extinction d'un nanocristal cesse lorsqu'un électron provenant d'un ensemble de pièges donneurs d'électrons *extérieurs au coeur* retourne dans le coeur du nanocristal qui retrouve alors sa neutralité.

Le modèle d'activation thermique est calqué sur l'approche de Randall et Wilkins pour expliquer le déclin de luminescence en loi de puissance de semi-conducteurs amorphes [89]. Ce modèle suppose i) l'existence d'une densité $\rho(E_d)$ de pièges donneurs distribués exponentiellement suivant leur énergie E_d : $\rho(E_d) \propto e^{-\alpha E_d}$, ainsi ii) qu'un taux de couplage k_d des porteurs de chaque piège vers le coeur dépendant de son énergie E_d suivant la loi de Boltzmann, i.e. $k_d \propto e^{-E_d/kT}$. Le modèle prédit une distribution des durées d'extinction en loi de puissance $P_{\text{off}}(\tau) \propto 1/\tau^{\mu_{\text{off}}}$ avec $\mu_{\text{off}} = 1 + \alpha kT$, la distribution large des durées d'extinction provenant essentiellement de ce que chaque piège est couplé différemment au coeur. Ce modèle prédit une forte dépendance de l'exposant μ_{off} avec la température qui n'est pas observée expérimentalement, et a donc été abandonné.

La neutralisation du nanocristal est donc généralement attribuée à l'effet tunnel d'un électron vers le coeur du nanocristal, les pièges donneurs étant nécessairement couplés au coeur par effet tunnel *résonnant*, puisque le clignotement subsiste même à basse température (10 K). Le couplage tunnel $k_d \propto e^{-d/\lambda_d}$ au nanocristal fluctue alors d'un piège à l'autre selon sa distance d au coeur, λ_d étant la longueur tunnel du porteur dans le piège.

Si la densité radiale de pièges donneurs situés à la distance d est $\rho(d) \propto e^{-d/\delta}$, alors les états éteints sont distribués suivant une loi de puissance $P_{\text{off}}(\tau) \propto 1/\tau^{\mu_{\text{off}}}$ avec $\mu_{\text{off}} = \lambda_d/\delta$. La distribution large des états éteints proviendrait alors du fait que les pièges sont

¹⁴En toute rigueur, \mathfrak{P} est donnée par le rapport de branchement entre le taux de recombinaison de l'électron avec le trou k et le taux de couplage aux pièges k_a :

$$\mathfrak{P} = \frac{k_a}{k + k_a}.$$

Les nanocristaux possédant un rendement quantique de recombinaison radiative généralement proche de l'ordre de l'unité, le couplage aux pièges est donc toujours *faible*, i.e. $k \gg k_a$, d'où la simplification $\mathfrak{P} = k_a/k$ utilisée dans le texte.

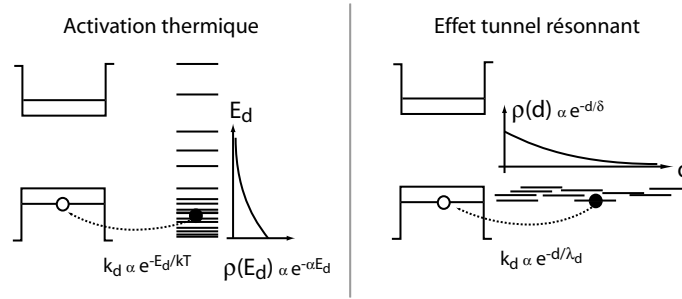


FIG. 3.16 – Deux mécanismes possibles pour expliquer la neutralisation d'un nanocrystal : l'activation thermique ou le passage par effet tunnel d'un électron provenant d'un ensemble de pièges distribués selon une densité exponentielle autour du nanocrystal.

distribués sur une épaisseur comparable à la longueur tunnel des porteurs qu'ils absorbent. Cette hypothèse est cependant délicate à tester expérimentalement, puisqu'elle nécessiterait de déterminer l'énergie des états pièges (i.e. λ_d) ainsi que leur distribution spatiale (i.e. δ) autour du nanocrystal, ce qui constitue des mesures qui n'ont pour l'instant rien d'évident [90].

3.4.4 Signification physique de la statistique du clignotement

Nous montrons dans cette partie que l'existence de distributions en loi de puissance pour les durées d'allumage *et* les durées d'extinction a une signification physique profonde et renseigne sur l'interaction du nanocrystal avec son environnement. Nous montrons aussi que la statistique du clignotement permet de localiser les pièges qui en sont à l'origine.

Un effet d'environnement dynamique

Nous avons vu i) que les données expérimentales suggèrent que le clignotement provient du couplage tunnel du coeur à un ensemble de pièges accepteurs (ionisation) et donneurs (neutralisation) d'électrons, et ii) que le couplage tunnel des pièges donneurs au coeur dépend fortement de la répartition spatiale des pièges, fournissant ainsi une explication simple de l'origine du caractère non exponentiel de la distribution des états éteints.

Le point important pour les nanocristaux de CdSe est que les états allumés sont aussi distribués non exponentiellement, ce qui est incompatible avec un couplage tunnel à un ensemble de pièges *statiques*. Supposons que les pièges soient statiques. Le couplage k_a du nanocrystal à l'ensemble des pièges accepteurs est donné par la somme des couplages $k_a^{(i)}$ du coeur à chacun des pièges ($k_a = \sum_{i=0}^N k_a^{(i)}$). Comme les pièges sont statiques, k_a n'évolue pas dans le temps. Les expériences de mesures de durée de vie montrent par ailleurs que le taux de recombinaison de l'état excité k fluctue peu sur un nanocrystal (moins de 20 %) [91]. La probabilité de fuite des électrons $\mathfrak{P} = k_a/(k_r + k_a)$ est donc constante, impliquant que la statistique des durées d'allumage est mono-exponentielle, donnée par :

$$P_{\text{on}}(n) = e^{-n\mathfrak{P}} \quad (3.15)$$

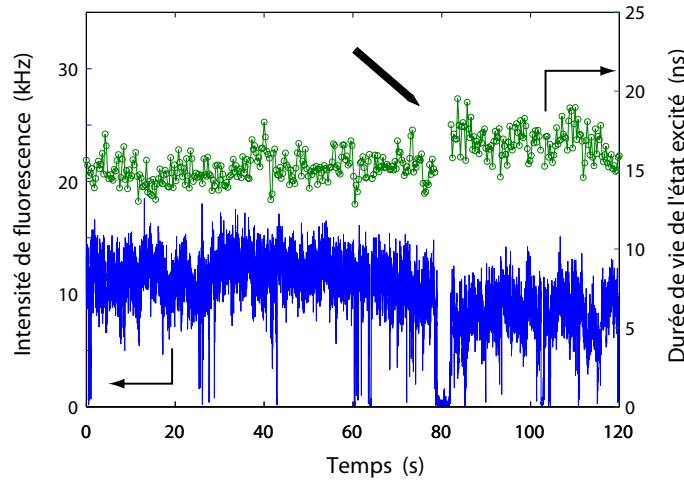


FIG. 3.17 – Modifications de durée de vie et d'intensité corrélées au passage d'un nanocristal unique par un état éteint indiqué par la flèche (à température ambiante) ; temps d'intégration : 100 ms.

Or les états allumés ne sont pas distribués exponentiellement mais selon une loi de puissance, ce qui n'est pas compatible avec l'hypothèse des pièges statiques. La distribution non exponentielle des durées d'allumage et des durées d'extinction montre donc que les pièges couplés par effet tunnel au coeur du nanocristal ont nécessairement un comportement *dynamique*.

L'environnement du nanocristal est réorganisé par le clignotement

Les effets du comportement dynamique de l'environnement des nanocristaux ne sont pas restreints aux seules propriétés statistiques du clignotement. Ainsi, l'équipe de Bawendi montre en 1997 par des mesures d'effet Stark sur nanocristal individuel [92] qu'il existe dans le coeur des nanocristaux un champ électrique intense ($\sim 10^6 \text{ V.cm}^{-1}$) et fluctuant dans le temps. Ce champ électrique déplace par effet Stark les niveaux d'énergie des porteurs, entraînant une fluctuation aléatoire $\delta\lambda$ de la longueur d'onde λ de la fluorescence du nanocristal durant un intervalle de temps δt . Cet effet dit de *diffusion spectrale* est un phénomène de mouvement brownien du pic d'émission du nanocristal dans l'espace unidimensionnel des longueurs d'onde, et s'accompagne donc d'un élargissement $\Delta\lambda \sim \sqrt{\Delta t}$ de la raie avec le temps d'intégration Δt lorsque $\Delta t \gg \delta t$ [31, 93].

En 2000, la même équipe montre que la diffusion spectrale $\delta\lambda$ a lieu lorsque le nanocristal passe par une période d'extinction, ce qui indique que l'environnement électrostatique du nanocristal est modifié lorsqu'une charge est éjectée du coeur [94]. Cette synchronisation de la diffusion spectrale et du clignotement indique donc que l'environnement du nanocristal est modifié *par le piégeage de l'électron hors du coeur*. L'ensemble des pièges est dans une configuration statique \mathcal{C}_i , à laquelle est associée la probabilité de capture de l'électron $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_i$, jusqu'à ce qu'ait lieu un cycle extinction/allumage, dont la séquence de piégeage/dépiégeage de charges génère une nouvelle configuration de pièges \mathcal{C}_{i+1} , et donc une nouvelle probabilité

de capture $\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_{i+1}$. Soit $\rho(\mathfrak{P})$ la distribution des probabilités de fuite \mathfrak{P} résultante. La statistique des durées d'allumage est alors multi-exponentielle :

$$P_{\text{on}}(n) = \int_0^1 \rho(\mathfrak{P}) e^{-n\mathfrak{P}} d\mathfrak{P}. \quad (3.16)$$

et indépendante de k_p , conformément à nos résultats expérimentaux¹⁵. Le caractère multi-exponentiel de la statistique des états allumés et l'évolution de la distribution des états allumés avec la puissance d'excitation k_p . Le nanocristal et son environnement forment donc un système dynamique : le nanocristal modifie son environnement qui modifie l'état du nanocristal, etc...

La principale conséquence du processus d'interaction nanocristal-environnement est que les propriétés physiques d'un nanocristal fluctuent d'un état allumé à l'autre, ce qui entraîne par exemple des changements de la durée de vie de l'état excité et l'intensité de l'état allumé d'un nanocristal lorsque le nanocristal passe par une période d'extinction, bien visibles expérimentalement (Figure 3.17) [97]. Les propriétés physiques d'un nanocristal *moyennées sur des temps longs* sont donc généralement contaminées par les effets de diffusion, et partant n'indiquent pas les propriétés physiques "instantanées" du nanocristal. Les méthodes de mesure des propriétés physiques d'un nanocristal sont donc d'autant plus fiables que leur résolution temporelle est élevée, et les chapitres 4 et 6 illustrent l'importance qu'il y a, dans ce contexte, à extraire l'information sur les propriétés de fluorescence d'un nanocristal à partir d'un nombre de photons détectés minimal.

Localisation des pièges

On a vu que le clignotement est la signature de l'effet tunnel d'un électron entre l'intérieur et l'extérieur du coeur du nanocristal. La plupart des modèles actuels proposent d'attribuer la grande distribution des durées d'allumage et d'extinction aux fluctuations de distance entre le

¹⁵Une autre possibilité serait de considérer que le nanocristal se comporte comme une sonde dont l'état (allumé ou éteint) dépend des propriétés locales de l'environnement dans lequel il est immergé, par analogie avec certaines molécules dont les propriétés de fluorescence évoluent dans le temps du fait de la dynamique propre de l'environnement polymère qui les contient [95, 96]. L'évolution propre de l'environnement (PMMA, molécules de TOPO, coquille) se traduirait alors par une évolution de la configuration des pièges autour du nanocristal à l'origine du clignotement. Soit \mathfrak{P} la probabilité de l'un quelconque des porteurs de la paire électron-trou de sortir du nanocristal. Sur une échelle de temps τ , la probabilité \mathfrak{P} fluctue alors dans le temps selon une densité $\rho_\tau(\mathfrak{P})$ du fait des fluctuations d'environnement, conduisant à une distribution multi-exponentielle des durées passées dans l'état On de la forme :

$$P_{\text{on}}(n = k_p \tau) = \int_0^1 \rho_\tau(\mathfrak{P}) e^{-k_p \tau \mathfrak{P}} d\mathfrak{P}. \quad (3.17)$$

Or l'expérience indique que la distribution $P_{\text{on}}(n)$ est indépendante de k_p . Cette condition impose que $\rho_\tau(\mathfrak{P})$ doit être indépendant de τ , ce qui nécessite que le temps caractéristique d'évolution τ_e de l'environnement soit très petit devant les durées d'allumage τ observées. Il serait donc impossible de résoudre l'effet des fluctuations de l'environnement sur l'état allumé d'un nanocristal. Or les expériences de mesure de diffusion spectrale et d'effet Stark montrent que fluctuations d'environnement et clignotement sont synchronisés, et donc $\tau_e \sim \tau$. Le clignotement n'est donc pas un effet de la dynamique propre de l'environnement des nanocristaux.

coeur et le piège. Les distributions en loi de puissance s'observent sur plus de $\gamma = 4$ décades, ce qui suppose que la distance des pièges au coeur fluctue de $\delta = \lambda\gamma \ln 10 \simeq 10\lambda$, où λ est la longueur tunnel du porteur dans la barrière qui sépare le coeur du piège.

Si les pièges sont localisés dans la coquille de ZnS, alors la longueur tunnel de l'électron (resp. du trou) dans la coquille de ZnS, $\lambda = 7 \text{ \AA}$ (resp. 4.3 \AA)¹⁶ : les pièges seraient donc dispersés sur plus de 4 nm autour du coeur, alors que l'épaisseur de la coquille de ZnS est toujours de l'ordre de une à deux monocouches de ZnS (0.5-1 nm). Les pièges sont donc situés à l'extérieur de la coquille [98], où l'énergie de la barrière est plus élevée ($\sim 4 \text{ eV}$), et où $\lambda = 2 \text{ \AA}$ pour les électrons et les trous. L'épaisseur de la couche de piège est alors de l'ordre de 2 nm, et coïncide approximativement avec l'épaisseur de la couche de ligands (TOPO) qui entoure la coquille ($\sim 1 \text{ nm}$).

Les pièges couplés au coeur responsables du clignotement sont donc vraisemblablement distribués dans la couche de ligands qui passive l'extérieur de la coquille de ZnS. Ceci expliquerait :

- l'observation d'une statistique de clignotement identique pour la plupart des nanocristaux dont les surfaces sont passivées par le même type de ligands indépendamment de leur taille et de leur composition (CdTe, CdSe, CdS).
- la modification de la statistique du clignotement récemment mise en évidence sur les nanocristaux dont la couche de ligands est enrobée d'un polymère amphiphile et de streptavidine.
- la réduction du clignotement récemment observée lorsque les nanocristaux sont plongés dans une solution de donneuse d'électron - β -mercaptoethanol (BME) ou dithiothreitol (DTT) - qui passive les pièges à la surface du nanocristal [99].

L'élucidation de l'origine des lois de puissance de paramètre 1/2 passe donc vraisemblablement par une meilleure connaissance de l'environnement immédiat du nanocristal, et plus spécifiquement du rôle de la macro-molécule que constitue l'environnement moléculaire (couche de ligands) du nanocristal.

3.5 Conclusion

Le clignotement des nanocristaux possède donc des propriétés statistiques très particulières. À l'échelle de plusieurs minutes, les durées des périodes d'allumage et d'extinction sont distribuées suivant des lois larges caractérisées par l'occurrence d'événements de durée comparable au temps de mesure, aussi long soit-il. Alors que les effets statistiques liés aux processus intermittents en lois larges étaient jusque-là étudiés sur des systèmes dont seules les propriétés d'ensemble sont généralement accessibles (ensemble de spins, nuage d'atomes froids[77]), nous avons montré que la microscopie d'émetteurs individuels permet d'enregistrer à la fois le comportement d'ensemble et le clignotement individuel des nanocristaux. Les propriétés d'ensemble *mesurées* peuvent ainsi être directement comparées aux propriétés

¹⁶Les chiffres donnés ici pour $\lambda = \hbar\sqrt{2/m_{e,h}V}$ correspondent à $m_e = 0.3m_0$, et $m_h \simeq m_{hh} = 0.8m_0$. La hauteur de la barrière est donnée par la demi-différence de gap entre CdSe et ZnS ($V \simeq 1 \text{ eV}$).

d'ensemble *calculées* par moyennage sur les trajectoires individuelles.

Ceci nous a permis d'établir que l'occurrence d'événements longs rend le clignotement de fluorescence des nanocristaux intrinsèquement non stationnaire et non ergodique. Nous avons aussi montré que le scintillement doit absolument être pris en compte pour interpréter des mesures aussi simples que l'évolution de l'intensité de fluorescence d'un ensemble de nanocristaux.

Les propriétés statistiques du scintillement des nanocristaux renseignent également sur l'origine de ce phénomène. L'existence de distributions en lois larges pour les durées des états brillants et des états éteints suggère que le scintillement provient des mouvements électroniques de pièges situés hors du nanocristal et dont la distribution varie dans le temps avec la succession des phases d'émission et d'extinction du nanocristal. Ces émetteurs solides interagissent donc en permanence avec leur environnement selon un processus dynamique qui produit, par exemple, des effets de fluctuations de durée de vie et de longueur d'onde. Les nanocristaux ne se comportent donc pas comme des systèmes atomiques isolés, auxquels ils sont pourtant souvent comparés (modèle de l'atome artificiel, cf. chapitre 2).

On s'est limité dans ce chapitre à l'étude des effets des lois larges sur l'intensité émise par les nanocristaux de CdSe. Des expériences de spectrométrie et de conductimétrie effectuées sur des ensembles de nanocristaux de CdSe montrent cependant que - outre l'intensité totale - le spectre d'émission et la conductivité des nanocristaux présentent également un comportement non stationnaire [100, 101, 102]. La question d'une possible relation entre ces effets, actuellement peu compris, et les effets statistiques associés aux lois larges gouvernant le clignotement n'a, à ce jour, jamais été étudiée expérimentalement sur les nanocristaux de CdSe.

Enfin, les effets statistiques exotiques observés ici sur des nanocristaux de CdSe affectent probablement d'autres émetteurs, comme les nanocristaux de Si [59, 60] ou de CdTe [57], dont on sait que les durées d'allumage et d'extinction sont distribuées en lois larges, et plus généralement les nano-systèmes dont l'intermittence, plus complexe, reste pour l'instant délicate à mesurer et à étudier [61, 103, 104]. Dans cette perspective, les phénomènes de non ergodicité et de vieillissement statistique mis en évidence dans ce chapitre pourraient également concerner d'autres émetteurs dont la fluorescence présente des effets d'intermittence.

Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals

X. Brokmann,¹ J.-P. Hermier,^{1,2} G. Messin,¹ P. Desbiolles,¹ J.-P. Bouchaud,³ and M. Dahan¹

¹Laboratoire Kastler Brossel,* 75231 Paris Cedex 05, France

²Pôle Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Denis Diderot, 2, place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05, France

³Service de Physique de l'Etat Condensé, Commissariat à l'Énergie Atomique, Orme des Merisiers, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

(Received 8 November 2002; published 26 March 2003)

The relation between single particle and ensemble measurements is addressed for semiconductor CdSe nanocrystals. We record their fluorescence at the single molecule level and analyze their emission intermittency, which is governed by unusual random processes known as Lévy statistics. We report the observation of statistical aging and ergodicity breaking, both related to the occurrence of Lévy statistics. Our results show that the behavior of ensemble quantities, such as the total fluorescence of an ensemble of nanocrystals, can differ from the time-averaged individual quantities, and must be interpreted with care.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.120601

PACS numbers: 05.40.Fb, 78.67.Bf

The relation between single particle and ensemble measurements is at the core of statistical physics. It is usually expressed in terms of the ergodic hypothesis which states that time averaging and ensemble averaging of an observable coincide [1,2]. This question has attracted renewed attention given that experiments are now able to resolve individual nanometer-sized systems. It is addressed here for semiconductor CdSe nanocrystals. The fluorescence properties of these colloidal quantum dots (QDs) have raised great interest due to their size-induced spectral tunability, high quantum yield, and remarkable photostability at room temperature [3], all of which make QDs a promising system for biological labeling [4], single-photon sources [5], and nanolasers [6].

When studied at the single molecule level, CdSe QDs share with a large variety of other fluorescent nanometer-sized systems [7–10] the property of exhibiting fluorescence intermittency [11]. This means that the fluorescence intensity randomly switches from bright (“on”) states to dark (“off”) states under continuous excitation. Although the very origin of the intermittency for CdSe QDs remains a matter of investigation, its statistical properties have been studied. For a given QD, the durations τ_{on} and τ_{off} of the on and off periods follow slowly decaying power-law distributions $P_{\text{on}}(\tau_{\text{on}} > \tau) = (\tau_0/\tau)^{\mu_{\text{on}}}$, $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau) = (\tau_0/\tau)^{\mu_{\text{off}}}$, where μ_{on} and μ_{off} are close to 0.5 [12,13]. This behavior extends over several orders of magnitude, from the detection integration time τ_0 up to hundreds of seconds, with very small dependence on temperature or excitation intensity.

The crucial point for our analysis is that both μ_{on} and μ_{off} are smaller than 1. In this case, the decay is so slow that the mean value of P_{on} and P_{off} is formally infinite, and very long events tend to dominate the fluorescence signal, producing strong intermittency. The duration of the on and off periods are thus governed by “Lévy statistics,” which have been encountered in various fields

[14–22] such as laser cooling of atoms [15], dynamics of disordered [16] and chaotic [18] systems, glassy dynamics [20], or economics and finance [21].

In this Letter, we show that single QD measurements can be used to explicitly compare ensemble- and time-averaged properties and explore some of the unusual phenomena induced by Lévy statistics, such as statistical aging and ergodicity breaking. Using an epifluorescence microscopy setup and a low-noise CCD camera, we simultaneously recorded at room temperature the fluorescence intensity of 215 individual QDs for the duration of 10 min with a time resolution of 100 ms [23]. The blinking of the fluorescence intensity was observed for each QD detected in the field of the camera (Fig. 1). Because of the binary behavior of the blinking process, each intensity time trace was considered simply as a sequence of n on and off times $\{\tau_{\text{on}}^{(1)}, \tau_{\text{off}}^{(1)}, \tau_{\text{on}}^{(2)}, \tau_{\text{off}}^{(2)}, \dots, \tau_{\text{on}}^{(n)}, \tau_{\text{off}}^{(n)}\}$ from which the distributions P_{on} and P_{off} were derived. In our measurements, the on and off periods both followed power-law distributions [25]. After adjustment of the cumulative distributions of the on and off periods for each of the 215 QDs, the exponents μ_{on} and μ_{off} were

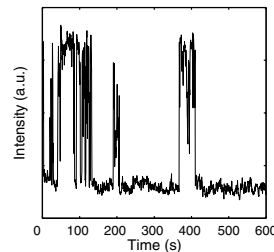


FIG. 1. Fluorescence intermittency of a single CdSe nanocrystal measured over 10 min with 100 ms time bins. Because of the broad distribution of the on and off states, the signal is dominated by a few long events.

estimated to be, respectively, 0.58 (0.17) and 0.48 (0.15), consistent with previous experiments [12,13]. For all pairs of QDs, we also computed the Kolmogorov-Smirnov (KS) likelihood estimator [26] to compare the on (respectively, off) distributions between each pair of QDs. For our set of data, the KS tests yield the same average value of 0.4 (0.3) for both on and off distributions, well above the value 0.05 usually considered as an inferior limit to assume that two data sets have identical distributions. In the following, the 215 QDs are therefore considered as statistically identical, with $\mu_{\text{on}} = 0.58$ and $\mu_{\text{off}} = 0.48$ [27].

The first observation is that, for purely statistical reasons, the fluorescence of QDs is nonstationary, i.e., time translation invariance is broken in the intermittency process. This is best evidenced by studying the rate at which the QDs jump back from the off to the on state (a “switch on” event). For this purpose, we computed the ensemble average of the probability density $s(\theta)$ to observe a QD switching on between θ and $\theta + d\theta$ after a time θ spent in the off state. For off periods following a “narrow” distribution (with a finite mean value $\langle\tau_{\text{off}}\rangle$), $s(\theta)$ —also called the renewal density—would be independent of θ and equal to $1/\langle\tau_{\text{off}}\rangle$. The situation is drastically changed for CdSe QDs due to the fact that $\mu_{\text{off}} < 1$, $\langle\tau_{\text{off}}\rangle$ no longer exists and $s(\theta)$ is then expected to decay as $\theta^{-(1-\mu_{\text{off}})}$ [15]. This means that as time grows the switch on events occur less and less frequently. Figure 2(a) shows that our data match these theoretical predictions: the measured value of $s(\theta)$ decreases as $\theta^{-\alpha}$, with $\alpha = 0.5$ in agreement with the value $(1 - \mu_{\text{off}})$ expected from our measurement of μ_{off} .

This nonstationary behavior can be understood by considering, for each QD, the quantity

$$\theta(N) = \sum_{i=1}^N \tau_{\text{off}}^{(i)}, \quad (1)$$

i.e., the total time spent in the off state during the N first off periods [Fig. 2(b)]. Assuming that the $\tau_{\text{off}}^{(i)}$ are independent and τ_{off} having no mean value, the sum of N such independent random variables must be evaluated by means of the generalized central limit theorem (see, e.g., [15]). This theorem states that $\theta(N)$, instead of scaling as N , grows more rapidly, as $N^{1/\mu_{\text{off}}}$. As shown in Fig. 2(b), the sum $\theta(N)$ is dominated by few events. This central property, distinctive of Lévy statistics, means that, as time grows, one observes long events that are of the order of $\theta(N)$ itself [28]. Hence, the probability for a QD to switch on decreases with time: the system ages [20] and the signal is nonstationary.

To test the assumption that the off events are independent and to gain further insight into this aging effect, we computed the persistence probability $\Pi_0(\theta, \theta + \theta')$, defined as the probability that no switch on event occurs between θ and $\theta + \theta'$. In the case of independent off

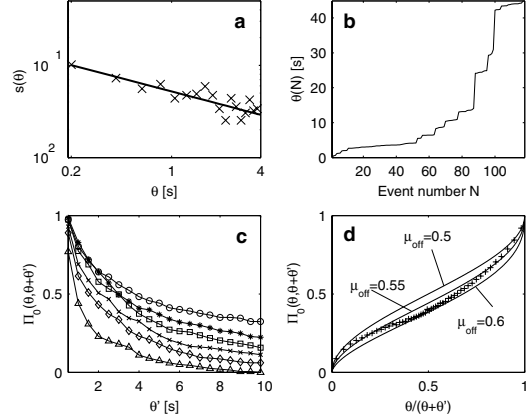


FIG. 2. Statistical aging measured from a sample of 215 QDs. (a) Logarithmic plot of the probability density $s(\theta)$ for a QD to jump in the on state after having spent a total time θ in the off state. The solid line is a power-law adjustment $\theta^{-\alpha}$ with $\alpha = 0.5$. (b) Evolution of the total time spent in the off state $\theta(N)$ with the number N of off periods for a given QD; the sum $\theta(N)$ is dominated by a few events of the order of $\theta(N)$ itself. (c) Persistence probability $\Pi_0(\theta, \theta + \theta')$ measured from the set of 215 QDs for $\theta = 0.1$ s (Δ), $\theta = 0.5$ s (\diamond), $\theta = 1$ s (\times), $\theta = 2$ s (\square), $\theta = 4$ s ($*$), and $\theta = 8$ s (\circ). $\Pi_0(\theta, \theta + \theta')$ depends on θ , indicating that the process is aging. (d) Persistence probability $\Pi_0(\theta, \theta + \theta')$ measured for θ and θ' ranging between 0 and 10 s with 0.1 s time bins and expressed as a function of $\theta/(\theta + \theta')$ (+). Each point corresponds to the average over 200 adjacent data points. The solid lines are the theoretical predictions for exponents $\mu_{\text{off}} = 0.5$, $\mu_{\text{off}} = 0.55$, and $\mu_{\text{off}} = 0.6$.

periods with an exponential distribution (with mean value $\langle\tau_{\text{off}}\rangle$), $\Pi_0(\theta, \theta + \theta')$ is independent of θ , and given by $e^{-\theta/\langle\tau_{\text{off}}\rangle}$, illustrating that the switching process is stationary. The computation of Π_0 from our data set reveals a completely different pattern: the probability that no switch on event occurs within a given duration θ' decreases with θ [Fig. 2(c)], consistent with the behavior of $s(\theta)$. Furthermore, $\Pi_0(\theta, \theta + \theta')$ is found to depend only on the reduced variable $\theta/(\theta + \theta')$ and to vanish for $\theta/(\theta + \theta')$ close to 0 [Fig. 2(d)]. This result proves that one has to wait a time θ' of the order of θ to have a chance to observe a switch on event, in qualitative agreement with the fact that the largest term of the sum $\theta(N)$ is of the order of $\theta(N)$ itself. Quantitatively, for independent off events distributed according to a Lévy distribution P_{off} with exponent μ_{off} , the persistence probability is expected to read

$$\Pi_0(\theta, \theta + \theta') = \int_0^{\theta/(\theta + \theta')} \beta_{\mu_{\text{off}}, 1 - \mu_{\text{off}}}(u) du, \quad (2)$$

where β is the beta distribution on $[0, 1]$ [20,29]. Our data follow this prediction with $\mu_{\text{off}} = 0.55$, in agreement both with our previous estimations of μ_{off} [Fig. 2(d)] and with the assumption that the off events

are independent. These results show that the aging effect has a pure statistical origin and is not related to an irreversible process (such as photodestruction). Because of the statistical properties of Lévy distributions, nonstationarity emerges despite the time independence of the laws governing the microscopic fluorescence process.

From a more general standpoint, this nonstationary behavior also has profound consequences on basic data interpretation, such as the ensemble-averaged total fluorescence emitted by a population of QDs. We illustrated this by studying $\Phi_{\text{on}}(t)$, the fraction of QDs in the on state at a given time t [Fig. 3(a)]. In the context of Lévy statistics, the time evolution of $\Phi_{\text{on}}(t)$ is intimately linked to the relative amount of time spent in the on and off states for each QD. Qualitatively, the off events tend to be dominant whenever $\mu_{\text{off}} < \mu_{\text{on}}$ since $\theta(N) = \sum_{i=1}^N T_{\text{off}}^{(i)}$ grows faster than its counterpart $\hat{\theta}(N) = \sum_{i=1}^N T_{\text{on}}^{(i)}$. When analyzed in a more quantitative way, the fraction $\Phi_{\text{on}}(t)$ can be shown to decrease asymptotically as $t^{\mu_{\text{off}} - \mu_{\text{on}}}$ [15]. Experimental results confirm this analysis: $\Phi_{\text{on}}(t)$ decays as $t^{-\beta}$, with an exponent $\beta = 0.13$ indeed consistent with the previous determination of μ_{on} and μ_{off} [Fig. 3(a)]. We also observed that the average signal over the whole CCD detector, i.e., the sum of the fluorescence of all the QDs, decays as $t^{-0.18}$, in agreement (within experimental uncertainty) with the fact that time

increasing, less and less QDs are in the on state, causing the total fluorescence to decrease as $\Phi_{\text{on}}(t)$ [Fig. 3(b)]. Importantly, we also observed that this fluorescence decay is laser induced and reversible: after a continuous laser illumination of 10 min, leaving the sample in the dark for about 10–15 min systematically lead to a complete recovery of its initial fluorescence. This confirms that this decay is again purely statistical, and not related to an irreversible bleaching of the QDs.

Our final observation focuses on nonergodic aspects of random processes driven by Lévy statistics. Single particle measurements allow one to compare directly $\Phi_{\text{on}}(t)$ and the fraction of time $\Phi_{\text{on}}^{(i)}(0 \mapsto t)$ spent in the on state between 0 and t for the i th QD. This provides a direct test of the ergodicity of the QD fluorescence. While the ensemble average $\Phi_{\text{on}}(t)$ decays deterministically as $t^{-0.13}$ [Fig. 3(a)], each time average widely fluctuates over time and for a given t , the values of $\Phi_{\text{on}}^{(i)}$ are broadly distributed between 0 and 1, even after a long time of integration [Fig. 3(c)]. To study the behavior of time averages, we calculated the relative dispersion $\sigma_r(t)$ of the time averages at time t , where $\sigma_r(t)$ corresponds to the standard deviation of the distribution of $\Phi_{\text{on}}^{(i)}(0 \mapsto t)$ over the set of QDs, divided by its mean value. Figure 3(d) shows that $\sigma_r(t)$ does not decay to zero, and is still of the order of 1 on the experimental time scale. Therefore, even for long acquisition times, the fluctuations of the time averages from QD to QD remain of the order of the time averages themselves and do not vanish as expected for ergodic systems. These data indicate ergodicity breaking: due to rare events with a duration comparable to the total acquisition time, there is no characteristic time scale over which physical observables can be time averaged. Even for long acquisition time, $\Phi_{\text{on}}^{(i)}(0 \mapsto t)$ does not converge and no information on the ensemble value Φ_{on} can be obtained by time averaging an individual trajectory.

While we found that accurate estimates of μ_{on} and μ_{off} are essential to analyze and predict the statistical properties of the fluorescence, the microscopic origin of these broad distributions is not yet established. Possible explanations are related to the general question of relaxation in disordered systems [14,20,30]. Distributions of off times are sometimes attributed to distributions of static traps from which the charge of an ionized QD escapes by tunneling effect [12,31]. In these models, the value of μ_{off} strongly depends on microscopic characteristics of the QDs, and it is not clear how this is compatible with the statistical homogeneity of the different QDs suggested by the KS test. The dynamic changes of the particle environment are also often invoked to account for the fluctuating emission of the QD [13,32]. Some authors have thus suggested models in which the trap for the charge of the ionized QD follows a random walk in a 1D parameter space, yielding a universal value $1/2$ for μ_{off} [13]. However, both of these models (static and dynamic) have yet to be more thoroughly tested.

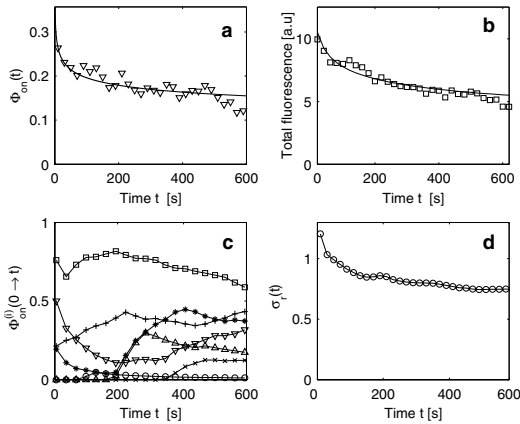


FIG. 3. Nonstationarity and nonergodicity in a sample of QDs. (a) Time evolution of the fraction $\Phi_{\text{on}}(t)$ of QDs in the on state at time t (∇). $\Phi_{\text{on}}(t)$ decays as $t^{-0.13} = t^{\mu_{\text{off}} - \mu_{\text{on}}}$ (solid line). (b) Time evolution of the total fluorescence signal emitted by the sample (\square): the darkening effect follows a $t^{-0.18}$ power-law decay (solid line). (c) Typical time evolution of $\Phi_{\text{on}}^{(i)}(0 \mapsto t)$ —the fraction of time spent in the on state between 0 and t —for seven QDs. The time averages are widely fluctuating, even in the long integration time limit. (d) Evolution of the relative dispersion $\sigma_r(t)$ of $\Phi_{\text{on}}^{(i)}(0 \mapsto t)$ at time t over the ensemble of QDs (\circ). As time grows, $\sigma_r(t)$ tends to a constant value, illustrating that the time averages trajectories do not converge to any asymptotic value.

Since intermittency is an ubiquitous process at the nanometer scale, some of the arguments discussed here for QDs might also apply to other systems. In particular, our analysis shows that nonstationary behavior of the fluorescence—sometimes attributed to photochemical processes—can also have purely statistical origins (such as statistical aging). Recent evidence has shown that this may be the case in a system as microscopically different from QDs as green fluorescent proteins [33]. In this respect, aging and nonergodicity might be an important pattern when studying single nanometer-sized objects in complex environments.

In conclusion, our experimental results show that ensemble-averaged fluorescence properties of individual CdSe QDs are deeply affected by the nonstandard statistical properties of the Lévy statistics governing the blinking process. We found that a population of QDs exhibit statistical aging. Hence, despite the fact that blinking statistics are time independent, the fluorescence emitted by an ensemble of QDs under continuous laser excitation is nonstationary. Our data also evidence that, due to the scaling properties of Lévy statistics, CdSe QDs are nonergodic systems: time- and ensemble-averaged properties do not coincide anymore, in full contrast with usual assumptions when studying nanoscale emitters.

We acknowledge fruitful discussion with F. Amblard, C. Cohen-Tannoudji., C. Godrèche, and J.M. Luck. We thank E. Giacobino for valuable comments on the manuscript.

*Unité de recherche de l'École normale supérieure et de l'Université Pierre et Marie Curie, associée au CNRS.

- [1] F. Reif, *Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, New York, 1985).
- [2] A. Papoulis, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes* (McGraw-Hill, New York, 1981).
- [3] A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996); S. Empedocles and M.G. Bawendi, *Acc. Chem. Res.* **32**, 389 (1999).
- [4] M. Bruchez *et al.*, *Science* **281**, 2013 (1998); W.C.W. Chan and S.M. Nie, *Science* **281**, 2016 (1998).
- [5] P. Michler *et al.*, *Nature (London)* **406**, 968 (2000).
- [6] V.I. Klimov *et al.*, *Science* **290**, 314 (2000).
- [7] W.E. Moerner, *Science* **277**, 1059 (1997).
- [8] R.M. Dickson *et al.*, *Nature (London)* **388**, 355 (1997).
- [9] D.A. Vanden Bout *et al.*, *Science* **277**, 1074 (1997).
- [10] K.D. Weston *et al.*, *J. Chem. Phys.* **109**, 7474 (1998).
- [11] M. Nirmal *et al.*, *Nature (London)* **383**, 802 (1996).
- [12] M. Kuno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **112**, 3117 (2000); M. Kuno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **115**, 1028 (2001).
- [13] K.T. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 205316 (2001).
- [14] M. Shlesinger, G.M. Zaslavskii, and U. Frisch, *Lévy Flights and Related Topics in pPhysics* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [15] F. Bardou, J.P. Bouchaud, A. Aspect, and C. Cohen-Tannoudji, *Lévy Statistics and Laser Cooling* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2001).
- [16] J.P. Bouchaud and A. Georges, *Phys. Rep.* **195**, 127 (1990).
- [17] A. Ott *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2201 (1990).
- [18] J. Klafter, M.F. Schlessinger, and G. Zumofen, *Phys. Today* **49**, 33 (1996).
- [19] G. Zaslavsky, *Phys. Today* **53**, 39 (1999).
- [20] J.P. Bouchaud and D. Dean, *J. Phys. I (France)* **5**, 265 (1995).
- [21] B.B. Mandelbrot, *Fractals and Scaling in Finance* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [22] V. Da Costa *et al.*, *Eur. Phys. J. B* **13**, 297 (2000).
- [23] We spin coated a nanomolar solution of CdSe/ZnS QDs (1.8 nm core radius, 570 nm peak emission) on a glass coverslip, covered by a thin film of PMMA. The nanoparticles were excited using the 488 nm line of an Ar⁺ laser at an intensity of 0.1 kW/cm². Their fluorescence was recorded using a CCD camera (CoolSnap, Roper Scientific). Using antibunching measurements [5,24] we had previously checked that, for these conditions of sample preparation, the surface concentration of the nanoparticles was low enough so that they could be detected individually.
- [24] G. Messin *et al.*, *Opt. Lett.* **26**, 1891 (2001).
- [25] In agreement with previous measurements [13], we also observed that the on periods display a truncation time τ_{trunc} after which P_{on} would fall more rapidly. However, for our experimental conditions, τ_{trunc} is greater than tens of seconds, fluctuating from QD to QD. On the time scale of our analysis, the occurrence of this truncation does not affect our results.
- [26] See, e.g., *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1993), 2nd ed.
- [27] All the results shown in this Letter are found unchanged when working with a subset of QDs for which the average values of the KS test are as high as 0.62 (0.3) for P_{on} and 0.63 (0.30) for P_{off} , confirming the statistical homogeneity of the sample.
- [28] This result is in striking contrast with the case of narrow distributions. For an exponential distribution ae^{-at} , the largest event is only of the order of $\log(N)/a$.
- [29] C. Godrèche and J.M. Luck, *J. Stat. Phys.* **104**, 489 (2001).
- [30] E. Montroll and J.T. Bendler, *J. Stat. Phys.* **34**, 129 (1984).
- [31] R. Verberk, A.M. von Oijen, and M. Orrit (to be published).
- [32] Y. Jung, E. Barkai, and R.J. Silbey, *Adv. Chem. Phys.* **123**, 199 (2002).
- [33] F. Amblard (private communication).

Chapitre 4

Mesure de l'orientation d'un nanocristal



4.1 Introduction

La mesure de l'orientation d'un émetteur individuel constitue un enjeu considérable tant en physique qu'en biologie. En effet, les propriétés de rayonnement d'un émetteur ne sont généralement pas isotropes, et dépendent fortement de son orientation tridimensionnelle par rapport à son environnement optique. Par exemple, la durée de vie radiative d'un émetteur placé au voisinage d'une interface diélectrique dépend significativement de son orientation sur l'interface [105] (cf. chapitre 5). Les effets d'orientation sont également déterminants pour l'étude des effets de couplage dipôle-dipôle à la base du transfert de fluorescence entre émetteurs de couleurs différentes (FRET), très utilisé en biologie pour la mesure des distances à l'échelle nanométrique [106]. Enfin, les mesures d'orientation de molécules individuelles permettent de sonder les effets orientationnels à l'échelle nanométrique, par exemple pour l'étude de la dynamique des polymères [95, 107], ou des moteurs moléculaires présents dans les systèmes biologiques [108, 109, 110].

Après avoir présenté dans une première partie les principales méthodes utilisées pour mesurer l'orientation d'un émetteur individuel, nous expliquons comment l'observation d'un émetteur en imagerie défocalisée permet de mesurer son orientation tridimensionnelle. Cette méthode d'observation est ensuite étudiée théoriquement, puis mise en oeuvre expérimentalement sur des nanocristaux de CdSe en milieu diélectrique homogène. Nous présentons ensuite une application possible de cette méthode à la mesure de l'orientation d'un nanocristal utilisé comme sonde fluorescente pour suivre les mouvements d'orientation et de position d'une biomolécule.

4.2 Mesures d'orientation

Mesures d'orientation par microscopie de polarisation

Les effets orientationnels sur un émetteur individuel sont généralement mesurés en étudiant les propriétés de polarisation du rayonnement absorbé ou émis par l'émetteur. L'orientation du dipôle d'absorption est mesurée en étudiant l'évolution de l'absorption du dipôle en fonction de la polarisation du rayonnement d'excitation, ce qui a tout d'abord été réalisé en mesurant la variation de l'intensité émise par le dipôle suite à une rotation de la polarisation de l'excitation (pour une revue : [20]). Bien qu'appliquée avec succès dans de nombreuses situations, cette méthode présente l'inconvénient de ne donner directement que l'orientation du dipôle transversalement à la direction d'observation, les champs excitateurs usuels (onde plane, gaussienne) ne possédant qu'une composante longitudinale minime [111]. Cette limitation n'est pas fondamentale, puisqu'elle peut être supprimée en balayant le dipôle absorbant avec un faisceau d'excitation spécialement structuré (éclairage annulaire [112], éclairage à polarisation radiale [113]). Cette méthode nécessite cependant de balayer l'émetteur avec le faisceau d'excitation, ce qui en limite la résolution temporelle.

Il est parfois préférable de mesurer l'orientation d'un émetteur à partir de ses propriétés de fluorescence à l'émission, par exemple parce qu'il ne possède pas de dipôle d'absorption

d'orientation bien définie, comme c'est le cas pour les nanocristaux [39]. Cette méthode ne fournit l'orientation d'un dipôle linéaire (i.e. unidimensionnel) que transversalement à la direction d'observation. On verra cependant que les nanocristaux de CdSe possèdent un dipôle émetteur à caractère *bidimensionnel* grâce auquel il est possible de mesurer son orientation tridimensionnelle complète par cette méthode [39].

Méthodes d'imagerie

Les méthodes d'imagerie constituent une troisième alternative pour mesurer l'orientation d'un émetteur. Ces méthodes reposent sur l'étude de la distribution d'intensité de l'image brouillée d'un émetteur unique, le brouillage étant délibérément généré par des aberrations [114] ou par une défocalisation de l'optique d'observation [115, 116]. Elles présentent l'avantage de ne nécessiter ni modulation de polarisation, ni balayage du dipôle à étudier, ce qui les rend particulièrement attrayantes pour l'étude de l'orientation d'émetteurs mobiles ou clignotants. Du fait de leur développement récent, les méthodes d'imagerie n'ont été appliquées jusque-là qu'à la mesure de l'orientation de molécules de colorant standards (Terryllène [117], carbocyanine [114] et cyanine [116]) déposées sur une lame de verre.

Dans ce chapitre, nous montrons que l'imagerie défocalisée d'un nanocristal unique permet de mesurer son diagramme de rayonnement, et son orientation tridimensionnelle. Nous montrons aussi que la structure du diagramme de rayonnement des nanocristaux est intimement liée au caractère bidimensionnel de leur dipôle émetteur. Enfin, dans la perspective ouverte par les résultats récents concernant l'utilisation de nanocristaux individuels pour le suivi de macromolécules biologiques [16], nous montrons que la microscopie défocalisée d'un nanocristal constitue un outil d'investigation prometteur pour sonder les effets orientationnels à l'échelle nanométrique dans le monde du vivant.

4.3 Diagrammes de rayonnement

4.3.1 Dipôles linéaires, dipôles dégénérés

La fluorescence de la plupart des molécules provient de charges oscillant suivant un axe unique et bien défini. Ces émetteurs sont ce qu'on appelle des dipôles linéaires (1D ou encore non-dégénérés), et donnent des photons de polarisation linéaire (transition π). Le dipôle oscillant peut aussi posséder un caractère bidimensionnel (2D). C'est par exemple le cas pour les transitions atomiques $\Delta m = \pm 1$ qui émettent des photons σ^\pm (polarisation circulaire gauche ou droite), dont le dipôle classique tourne dans un plan perpendiculaire à l'axe de quantification.

Dipôles dégénérés...

En 1996, Efrös est le premier à suggérer théoriquement que les nanocristaux partagent avec certains cycles aromatiques hautement symétriques [118] la particularité de posséder une transition fondamentale dégénérée constituée à la fois de transitions σ^+ et σ^- , incohérentes,

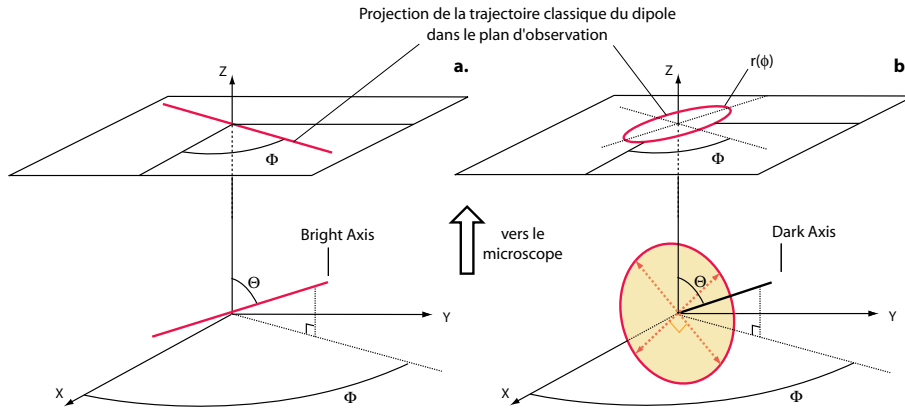


FIG. 4.1 – Mesure en polarisation de l’orientation d’un dipôle linéaire (a) et d’un dipôle dégénéré (b). La trajectoire du dipôle classique équivalent et sa projection dans la direction d’observation (axe z) sont représentées en traits gras.

de même force et orientées perpendiculairement à l’axe de symétrie de la structure cristalline hexagonale de leur coeur (c -axis) [42]. Le dipôle classique est alors toujours contenu dans un plan, mais son sens de rotation n’est plus défini. C’est ce qu’on appelle un dipôle bidimensionnel ou dégénéré (noté dans la suite σ^d). Son orientation est simplement repérée par la *normale* au plan d’oscillation des charges - appelée aussi “dark axis” car la transition n’est pas couplée aux excitations polarisées suivant cet axe¹, contrairement aux dipôles 1D dont l’orientation est donnée par la *parallèle* à l’axe d’oscillation des charges (“bright axis”), qui définit la direction de polarisation d’une excitation couplée maximale au dipôle [39].

Trois ans plus tard, Bawendi mesure individuellement le degré de polarisation ρ de la fluorescence de plus de 150 nanocristaux à froid (10 K) pour déterminer la structure (1D ou 2D) de la transition fondamentale [39]. Si le dipôle est unidimensionnel, le champ est toujours totalement polarisé et donc $\rho = 1$ pour tous les émetteurs (Figure 4.1.a), alors que si les dipôles sont bidimensionnels (σ^\pm ou σ^d), leurs propriétés de polarisation ne sont pas isotropes, la trajectoire circulaire d’un dipôle 2D d’orientation (Θ, Φ) se projetant dans la direction d’observation z selon une ellipse d’équation :

$$r(\phi) = 1 - \cos^2(\Theta) \cos^2(\phi - \Phi) \quad (4.1)$$

dont la direction du petit axe et l’ellipticité $\varepsilon = \sin^2 \Theta$ dépendent directement de l’orientation (Θ, Φ) du dipôle (Figure 4.1.b). Le degré de polarisation $\rho = \sin^2 \Theta$ du champ dépend donc de l’angle sous lequel le dipôle σ^\pm ou σ^d est observé. L’expérience indique que les valeurs de ρ fluctuent beaucoup d’un nanocristal à l’autre ($0 < \rho < 1$). La statistique de ces fluctuations est en bon accord avec celle attendue pour un ensemble de dipôles 2D d’orientation aléatoire.

¹Dans le cas des nanocristaux, le dark axis s’identifie donc à l’axe cristallin (c -axis).

... et mesures d'orientation

De telles méthodes de mesure de polarisation sont cependant de nature statistique, puisqu'elles reposent sur l'analyse de la distribution d'un grand nombre de mesures chacune effectuées sur un émetteur individuel différent. Le nombre d'émetteurs mesurés demeure cependant généralement trop petit (<200) pour que la précision de ces mesures permette d'exclure la possibilité qu'une fraction appréciable des nanocristaux mesurés aient un dipôle d'émission linéaire, ou que les photons émis proviennent d'un mélange de transitions π et σ^d . Bien que cela n'ait pas été démontré², on suppose cependant dans la pratique que tous les nanocristaux sont tous des dipôles dégénérés, et donc que la mesure des paramètres de l'ellipse de polarisation $r(\phi)$ constitue une mesure de l'orientation tridimensionnelle de l'axe du nanocristal [119].

A température ambiante, l'énergie thermique de la paire électron/trou ($kT = 25$ meV) est a priori suffisante pour exciter les trois transitions autorisées présentes dans la structure fine de la transition $1S_e1S_{3/2}$, à savoir la 1^L et la 1^U , de polarisation σ^d toutes deux, mais aussi la 0^U qui correspond à un dipôle linéaire oscillant dans l'axe du nanocristal, ce qui implique qu'une partie des photons émis (20 %, cf. chapitre 2, Fig.2.6b) est polarisée rectilignement (et non σ^d). La mise en évidence du caractère dégénéré de l'émission des nanocristaux a donc d'abord été effectuée à froid pour n'exciter que la transition la plus basse autorisée - la 1^L - polarisée σ^d , avant d'être transposée à température ambiante, indiquant que les nanocristaux se comportent comme des dipôles 2D, même à 300 K [119]. Les nanocristaux de CdSe sont donc actuellement considérés comme des nanosondes potentiellement capables de renseigner sur la dynamique orientationnelle de nombreux systèmes biologiques ou physiques, comme le démontrent par exemple les premières mesures de polarisation sur des nanocristaux dans un environnement dynamique, constitué d'un polymère au voisinage de la transition vitreuse [119].

Décomposition d'un dipôle dégénéré en somme de dipôles linéaires

Les calculs et modèles de rayonnement dipolaire (dipôle en interaction avec une interface ou une cavité, interaction entre deux dipôles, etc.) considèrent généralement que l'émetteur étudié est un dipôle linéaire : nous indiquons donc brièvement ici comment ces calculs peuvent être adaptés au cas d'un dipôle dégénéré.

Le point essentiel est que le champ créé par un dipôle σ^\pm peut toujours s'écrire comme la somme des champs créés par deux dipôles linéaires perpendiculaires et en quadrature. L'intensité rayonnée en un point de l'espace est alors la somme incohérente des intensités rayonnées par chacun de ces dipôles linéaires, le terme d'interférence entre les dipôles étant nuls car ils rayonnent en quadrature. Comme le rayonnement d'un nanocristal est la superposition incohérente de deux transitions σ^+ et σ^- , on peut donc toujours écrire le rayonnement d'un nanocristal comme la somme incohérente des rayonnements de deux dipôles orthogonaux de

²Une méthode de mesure capable de déterminer la structure 1D ou 2D d'un émetteur donné est présentée dans le chapitre suivant.

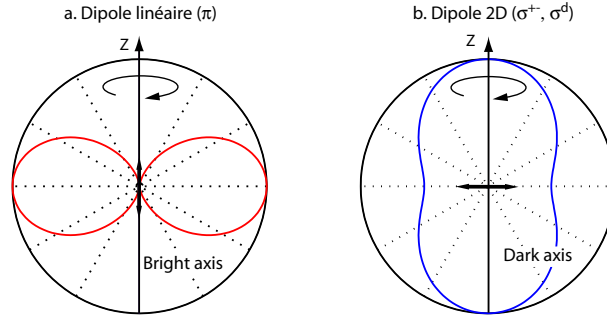


FIG. 4.2 – Diagramme de rayonnement en coordonnées sphériques (a) pour un dipôle linéaire (1D), et (b) pour un dipôle bidimensionnel σ^\pm ou σ^d , les axes des dipôles (respectivement bright axis (a) et dark axis (b)) étant dirigés suivant z . La projection des dipôles émetteurs dans le plan d'observation est indiquée par les doubles flèches.

même force et perpendiculaires à l'axe cristallin. Cette décomposition sera toujours utilisée par la suite.

4.3.2 Diagramme de rayonnement d'un dipôle unique

Jusqu'alors, seules les propriétés de polarisation de la fluorescence des nanocristaux ont été analysées pour fournir des renseignements sur le caractère bidimensionnel et l'orientation tridimensionnelle de leur dipôle émetteur. Or la distribution spatiale de l'intensité rayonnée par un émetteur dépend également considérablement de la nature 1D ou 2D du dipôle émetteur. En effet, pour un dipôle 1D parallèle à l'axe z dans un milieu homogène, le diagramme de rayonnement a la forme bien connue d'un tore d'axe z (Figure 4.2), d'équation :

$$I(\theta, \phi) = \frac{3}{8\pi} P_0 \sin^2 \theta \quad (4.2)$$

où P_0 est la puissance totale rayonnée par la transition. Pour un dipôle de type σ^\pm ou σ^d , le diagramme de rayonnement en milieu homogène est différent : il prend une forme de “coque de cacahuète” dirigée selon l'axe de la transition [120], et s'écrit en coordonnées sphériques pour un dipôle 2D dans le plan xOy sous la forme :

$$I(\theta, \phi) = \frac{3}{16\pi} P_0 (1 + \cos^2 \theta) \quad (4.3)$$

Les diagrammes de rayonnement des dipôles 1D ou 2D sont donc nettement distincts : une mesure du diagramme de rayonnement d'un nanocristal individuel doit donc mettre en évidence la nature bidimensionnelle de son dipôle émetteur et permettre de déterminer l'orientation tridimensionnelle de son axe cristallin.

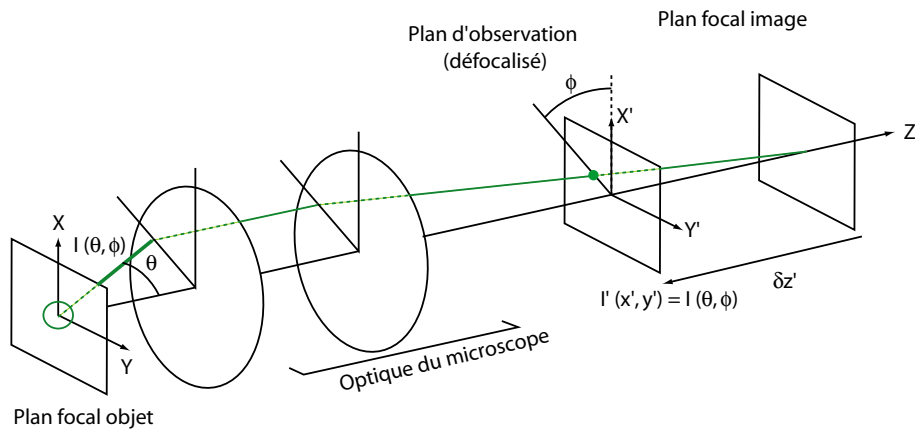


FIG. 4.3 – Schéma de principe de la microscopie défocalisée.

4.4 Microscopie défocalisée

Les méthodes de mesure de diagramme de rayonnement qui ont été développées pour étudier l'influence d'une interface, d'un miroir ou d'une cavité sur la distribution spatiale du rayonnement d'un ensemble d'émetteurs [121, 122, 123] sont peu adaptées à la mesure du diagramme de rayonnement d'un émetteur *unique*, principalement à cause de leur faible sensibilité photométrique. La mesure du diagramme de rayonnement à l'échelle de la molécule unique s'effectue donc à l'aide de méthodes spécifiques : la microscopie à balayage en champ proche (SNOM) [124], et l'imagerie défocalisée en champ lointain [115, 117, 116], à laquelle nous consacrons toute la suite du présent chapitre.

4.4.1 Principe

La mesure de diagramme de rayonnement par microscopie défocalisée a été découverte par Jasny et Sepiol en 1997 qui remarquèrent que les anneaux des spots de diffraction produits par des molécules uniques ne sont pas à symétrie de révolution lorsque le microscope est défocalisé [115, 117]. Ceci s'explique par le fait que la défocalisation place le détecteur (par exemple une caméra CCD) non plus au point focal image mais dans une section transverse du faisceau (défocalisée d'une distance $\delta z'$, cf. Figure 4.3), ce qui permet de mesurer la distribution transversale $I'(x', y')$ de l'intensité dans le faisceau, simplement reliée - dans l'approximation de l'optique géométrique - à la distribution spatiale $I(\theta, \phi)$ de l'intensité émise dans l'ouverture de l'objectif par :

$$I(\theta, \phi) = I'(x' = \delta z' \sin \theta \cos \phi \frac{n}{n' G_t}, y' = \delta z' \sin \theta \sin \phi \frac{n}{n' G_t}) \quad (4.4)$$

où n' et n sont respectivement les indices des milieux objet et image, G_t étant le grandissement transversal de l'objectif du microscope.

La défocalisation peut être obtenue indifféremment par déplacement du plan image (i.e. mouvement $\delta z'$ de la caméra CCD, Figure 4.3) ou du plan objet (i.e. mouvement δz de

l'objectif de microscope), les défocalisations objet et image étant simplement reliées par :

$$\frac{\delta z'}{\delta z} = \frac{n'}{n} G_t^2 \quad (4.5)$$

où n' et n sont respectivement les indices des milieux objet et image (verre/air en général). Cette méthode de mesure présente l'avantage d'être extrêmement simple à mettre en oeuvre, puisqu'il suffit de dérégler légèrement la focalisation du microscope pour observer le diagramme de rayonnement de l'émetteur.

4.4.2 Mise en oeuvre expérimentale

Pour placer les nanocristaux dans un milieu diélectrique homogène, les nanocristaux sont déposés sur une lamelle de verre, couvert d'une couche polymère protectrice (PMMA). La couche protectrice de PMMA étant d'une épaisseur $e \simeq 50$ nm très inférieure à la longueur d'onde émise par les nanocristaux ($\lambda \simeq 580$ nm), les émetteurs ainsi préparés sont donc au voisinage d'une interface diélectrique PMMA/air, susceptible de modifier les propriétés de fluorescence des nanocristaux (cf. chapitre 5). Pour supprimer cette interface, on ajoute donc sur le PMMA une goutte de polymère très visqueux (PDMS), dont l'indice de réfraction $n_{\text{PDMS}} = 1.45$ est proche de celui du verre ($n_{\text{G}} = 1.52$) et du PMMA ($n_{\text{PMMA}} = 1.49$), et dont l'épaisseur est suffisante ($> 100 \mu\text{m} \gg \lambda$) pour supprimer tout effet d'interface. Les nanocristaux se trouvent alors dans un milieu diélectrique homogène d'indice $n \simeq 1.5$.

Trois conditions définissent une défocalisation optimale pour une observation donnée : la résolution de la caméra de détection dans le plan d'observation défocalisé est imposée par la taille de ses pixels. Pour un bon **échantillonnage** de l'intensité $I'(x', y')$ sur la caméra, on a donc intérêt à travailler avec une image défocalisée la plus grande possible sur la caméra CCD. Par contre, il faut que l'intensité $I'(x', y')$ soit suffisante sur chaque pixel pour avoir un bon **rapport signal à bruit** dans la mesure de $I'(x', y')$, et que la défocalisation soit assez faible pour ne pas dégrader excessivement la **résolution spatiale** (i.e. la capacité à discerner deux nanocristaux voisins) du microscope : ces deux contraintes imposent au contraire de ne pas diluer l'image défocalisée sur un trop grand nombre de pixels.

L'expérience montre que dans nos conditions d'observations (objectif à immersion Olympus Apochromat d'ouverture $N = 1.4$ et de grandissement $G_t = 100$, $n' = 1.5$, $n = 1$; caméra CoolSnap ES Roper Scientific de pixels de $6.5 \mu\text{m}$ de côté), la défocalisation optimale - effectuée dans l'espace objet - compatible avec un bon échantillonnage de $I'(x', y')$, une dégradation de résolution spatiale minimale et un bon rapport signal bruit est $\delta z \simeq 0.5 \mu\text{m}$, à laquelle correspond une étendue des spots défocalisés de 15×15 pixels ($\sim 100 \times 100 \mu\text{m}$), en bon accord avec l'expression du rayon $r_0 = \delta z \frac{n'}{n} N G_t = 46 \mu\text{m}$ des spots défocalisé sur le détecteur fournie par l'optique géométrique.

La Figure 4.4.a-d donne l'allure des taches de diffraction défocalisées observées mesurée sur quatre nanocristaux différents. Pour des nanocristaux déposés sur une lame de verre, la structure des taches défocalisées ne fluctue pas dans le temps, mais varie d'un nanocristal à l'autre. Deux modèles ont été développés pour interpréter ces données expérimentales : le

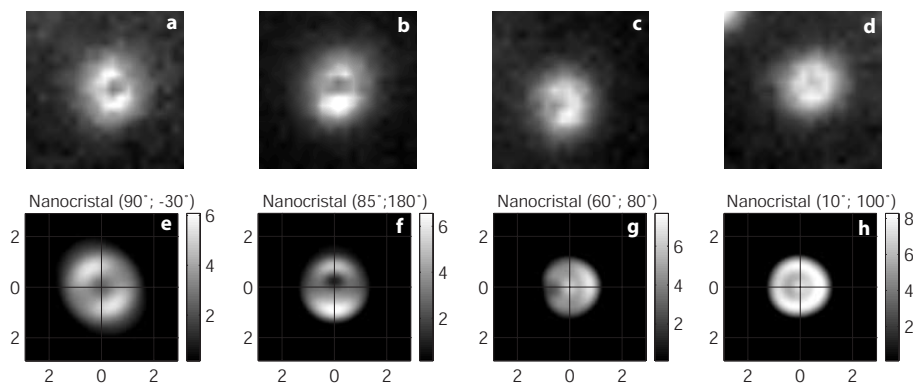


FIG. 4.4 – Taches de diffraction défocalisées de nanocristaux individuels. a-d) Données expérimentales mesurées à la caméra CCD sur 4 nanocristaux différents (temps d'intégration : 200 ms). e-h) La comparaison de ces données expérimentales avec les résultats du modèle de calcul diffractif permet de déterminer l'orientation tridimensionnelle des nanocristaux .

premier est basé sur le calcul diffractif vectoriel du champ défocalisé sur le détecteur CCD. Ce modèle est exact, mais s'avère mal adapté au traitement des données en temps réel. Le second modèle - plus simple - consiste à interpréter la forme des taches défocalisées dans le cadre de l'optique géométrique. Nous comparons ensuite ces deux modèles et montrons que le modèle géométrique - bien qu'il ne soit pas exact - est suffisant pour déterminer la structure dipolaire et l'orientation d'un émetteur unique avec une précision de l'ordre de $\pm 10^\circ$.

4.4.3 Calcul diffractif

La défocalisation optimale (500 nm dans l'espace objet) est comparable à la profondeur de champ de l'objectif ($\sim 200 \text{ nm}$)³. Or, au voisinage du foyer, les effets de la diffraction et des aberrations de l'objectif ne peuvent pas être négligés : le calcul de la distribution d'intensité d'un spot défocalisé doit donc a priori être effectué dans le cadre de l'optique ondulatoire, et non dans le cadre de l'optique géométrique. De plus, afin de collecter un maximum de photons, les objectifs que nous utilisons ont une grande ouverture numérique ($N > 1$), et donc il faut prendre en compte la nature vectorielle du champ. Nous avons donc été amené à développer un modèle numérique qui détermine la distribution d'intensité d'un spot défocalisé en tenant compte du caractère ondulatoire *et* vectoriel du champ rayonné par un dipôle. Le programme Matlab correspondant permet de calculer la structure d'un spot pour un dipôle de nature (1D ou 2D) et d'orientation arbitraire, les paramètres de l'optique d'observation (défocalisation, ouverture numérique, aberration sphérique) étant ajustés par l'utilisateur.

³La profondeur de champ objet Δz d'un objectif d'ouverture numérique N sans aberration dans un milieu d'indice n est donnée par [125] :

$$\Delta z = \lambda \sqrt{\left[\frac{n}{N}\right]^2 - 1}. \quad (4.6)$$

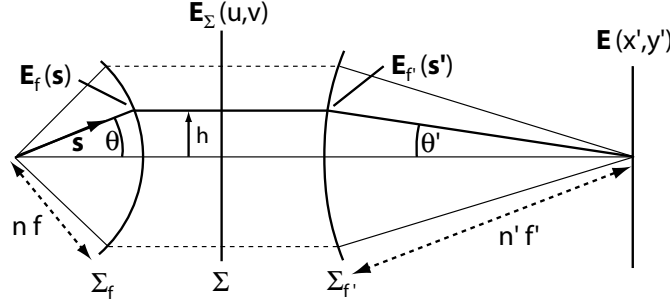


FIG. 4.5 – Définition des notations et des surfaces de référence pour le calcul diffractif vectoriel de la tache de diffraction du microscope (sans défocalisation).

Taches de diffraction sans défocalisation

Le calcul numérique du champ sur le détecteur s'effectue selon le formalisme de la théorie diffractive des aberrations [126, 127], qui traite la défocalisation et les aberrations comme des perturbations de front d'onde à travers un système stigmatique. On considère tout d'abord le cas de l'observation d'un nanocrystal sur l'axe optique sans défocalisation ni aberration. Pour la suite du calcul, il est commode de matérialiser trois surfaces d'onde particulière : la sphère focale objet Σ_f et la sphère focale image $\Sigma_{f'}$, qui sont les surfaces d'onde sphériques de rayon nf et $n'f'$ centrées sur le point source et le point image respectivement, et enfin un plan d'onde Σ dans l'espace intermédiaire entre l'objectif corrigé à l'infini (de focale objet f) et sa lentille de tube (de focale image f'). Le système étant stigmatique, ces trois surfaces sont conjuguées.

Le calcul du spot de diffraction sur le détecteur s'effectue en déterminant la distribution du champ \mathbf{E} sur le détecteur à partir du champ $\mathbf{E}_f(\mathbf{s})$ émis dans la direction $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$ sur la sphère focale objet - $\mathbf{E}_f(\mathbf{s})$ étant connu car totalement déterminé par la nature (1D ou 2D) et l'orientation du dipôle étudié. Le stigmatisme impose au système optique de vérifier la "relation des sinus", i.e. $h = nf \sin \theta = n'f' \sin \theta'$ où h est la hauteur à laquelle émerge dans l'espace intermédiaire un rayon d'ouverture θ dans l'espace objet [128]. Cette relation permet d'exprimer directement le champ $\mathbf{E}_\Sigma(u, v)$ sur le plan d'onde Σ à partir du champ initial $\mathbf{E}_f(\mathbf{s})$:

$$\mathbf{E}_\Sigma(u, v) = \frac{1}{\sqrt{\cos \theta}} \times \mathbf{E}_f(s_x = u/f, s_y = v/f, s_z) \quad (4.7)$$

Le champ \mathbf{E}_Σ se propage ensuite jusqu'à la sphère focale image, le rayon de hauteur h émergent dans l'espace image avec l'angle θ' , et donc le champ $\mathbf{E}_{f'}$ s'écrit :

$$\mathbf{E}_{f'}(\mathbf{s}') = \sqrt{\cos \theta'} \times \mathbf{E}_\Sigma(u = s_x f', v = s_y f') \quad (4.8)$$

Le point important est que dans l'espace image, le faisceau est très peu ouvert ($N' = N/G_t \ll 1$) et peut donc être traité suivant le formalisme de l'optique paraxiale. On supposera notamment dans toute la suite que $\cos \theta' \simeq 1$. Le champ sur le détecteur \mathbf{E} est donné par la

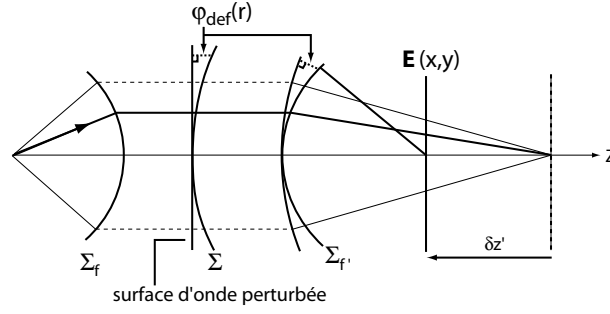


FIG. 4.6 – Définition des surfaces de référence et de la perturbation de phase φ_{def} pour le calcul diffractif vectoriel de la tache de diffraction du microscope *avec défocalisation*.

transformée de Fourier du champ sur la sphère focale image $\mathbf{E}_{f'}$:

$$\mathbf{E}(x'/\lambda, y'/\lambda) = \text{TF} [\mathbf{E}_{f'}(s_x = u/f', s_y = v/f')] \quad (4.9)$$

ce qui donne directement la distribution d'intensité $I(x', y') = |\mathbf{E}(x', y')|^2$ de la tache de diffraction produite par l'émetteur ponctuel dans le plan focal image.

Taches de diffraction défocalisées

Considérons maintenant l'effet de perturbations (défocalisation, aberrations) sur les surfaces d'onde se propageant dans le système optique. Soit φ_i le déphasage introduit par la i -ième perturbation sur la surface d'onde Σ par rapport à sa valeur non perturbée. La théorie ondulatoire des aberrations indique que si la perturbation φ_i varie lentement sur la pupille (i.e. $\frac{d\varphi_i}{dh} \ll \frac{2\pi}{\lambda}$; condition \mathcal{C}), alors elle se conserve le long du rayon, et le déphasage total φ généré par l'ensemble des perturbations est donné par la somme des déphasages créée par chaque perturbation séparément ($\varphi = \sum_i \varphi_i$).

Défocalisation : si le détecteur est défocalisé, les surfaces stigmatiques sont modifiées, puisque la surface focale image $\Sigma_{f'}$ n'est plus centrée en $\delta z' = 0$ mais en $\delta z' \neq 0$. La défocalisation peut donc être considérée comme un changement de surface de référence (cet effet est aussi connu sous le nom de *théorème du déplacement* des surfaces de référence [126]). Les surfaces d'onde convergeant en $\Delta z' = 0$ sont vues par les nouvelles surfaces de références comme des surfaces perturbées, déphasées d'un angle $\varphi_{\text{def}}(r)$ donné par :

$$\varphi_{\text{def}}(r) = -2\pi r^2 \frac{N^2 \delta z'}{G_t^2 2\lambda} \quad (4.10)$$

où la défocalisation est mesurée par la distance longitudinale $\delta z'$ qui sépare le détecteur de l'image stigmatique ($\delta z' > 0$ si l'objectif est approché de l'échantillon), r étant la coordonnée radiale d'un point de la surface Σ , normalisée sur le bord de l'ouverture ($0 \leq r \leq 1$).

Aberration sphérique : la méthode d'imagerie par microscopie défocalisée repose sur l'analyse de la distribution d'intensité d'une tache de diffraction : elle est donc très sensible aux aberrations des optiques utilisées. Parmi toutes les aberrations géométriques du troisième ordre (aberration sphérique, coma, astigmatisme, courbure de champ et distorsion), la distorsion et la courbure de champ ne modifient respectivement que les positions transversale et longitudinale du point focal, et sont donc sans influence sur sa distribution d'intensité $\mathcal{I}(\phi)$. Par contre, la coma, l'astigmatisme et l'aberration sphérique sont susceptibles de modifier $\mathcal{I}(\phi)$. L'absence de coma et d'astigmatisme se vérifie en observant les spots défocalisés provenant d'émetteurs ponctuels à rayonnement isotrope (des microsphères fluorescentes dans notre cas). Par raison de symétrie, les spots produits par de tels émetteurs ne sont à symétrie sphérique que si ces deux aberrations sont nulles. Dans la suite, les objectifs que nous utilisons satisfont tous à ce critère.

Enfin, si l'aberration sphérique est nulle, alors les taches de diffraction de part et d'autre de la meilleure mise au point doivent être identiques, ce qui n'est généralement pas le cas. Cette aberration sphérique résiduelle a donc été prise en compte dans notre calcul par un terme de déphasage d'aberration sphérique du premier ordre φ_{sph} :

$$\varphi_{\text{sph}}(r) = 2\pi r^4 \frac{a}{\lambda} \quad (4.11)$$

l'aberration étant paramétrée par la différence de marche maximale a qu'elle induit entre la surface de référence et la surface perturbée.

Implémentation et résultats numériques

Le calcul numérique de la distribution d'intensité des taches de diffraction défocalisées, programmé sous Matlab, se déroule en quatre étapes :

1. Calcul du digramme de rayonnement en fonction du type de dipôle et de son orientation.
2. Calcul par les formules (4.8) et (4.7) du champ $\mathbf{E}_{f'}$ sur la sphère focale $\Sigma_{f'}$ sans défocalisation ni aberration.
3. Ajout du terme de phase perturbatif $e^{i(\varphi_{\text{def}} + \varphi_{\text{sph}})}$ de défocalisation et d'aberration sphérique sur $\mathbf{E}_{f'}$ (i.e. $\mathbf{E}_{f'}$ est remplacé par $\mathbf{E}_{f'} \times e^{i(\varphi_{\text{def}} + \varphi_{\text{sph}})}$).
4. Calcul du champ sur le détecteur par transformation de Fourier du champ perturbé $\mathbf{E}_{f'}$.

Le calcul ainsi effectué est valable à condition que les aberrations varient lentement sur la pupille (condition \mathcal{C}), ce qui impose $\delta z' \ll RG_t^2/N^2$ et $a \ll R/4$ (R : rayon de la pupille). Pour notre objectif à immersion, ces conditions s'écrivent $\delta z \ll n/n'R/N^2 \simeq 1.5$ mm et $a \ll 0.5$ mm, et sont donc largement vérifiées puisqu'expérimentalement on a toujours $a \sim \delta z \sim \lambda$.

La Figure 4.7 montre l'allure des taches de diffraction obtenues par cette méthode selon la nature (1D ou 2D) et l'orientation (Θ, Φ) du dipôle. Au point focal, les taches de diffraction sont approximativement toutes à symétrie révolution. Par contre, les taches défocalisées possèdent une distribution azimuthale d'intensité qui dépend fortement de l'orientation et du type de dipôle observé. Le lien entre diagramme de rayonnement et tache défocalisée est clairement observable, puisque la position azimuthale (φ) des maxima (resp. minima) d'intensité

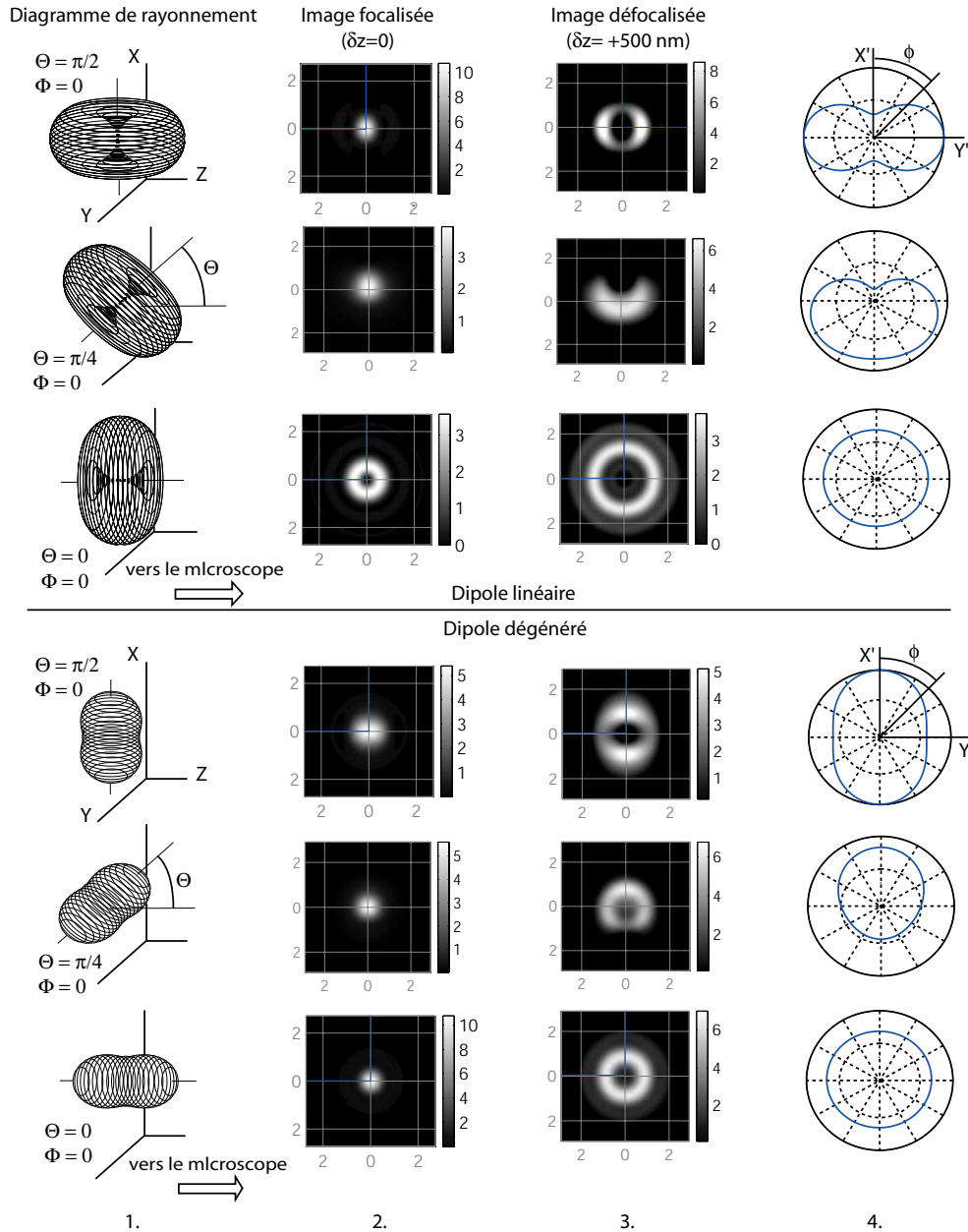


FIG. 4.7 – Etude théorique par simulation numérique de la relation entre la structure du dipôle émetteur (en haut : dipôle linéaire ; en bas : dipôle dégénéré), son diagramme de rayonnement (col. 1) et les taches de diffraction focalisées (col. 2) et défocalisées de 500 nm vers l'émetteur dans l'espace objet (col. 3) en fonction de l'orientation de l'émetteur, observé avec un objectif d'ouverture numérique $N = 1.4$ de grandissement $\times 100$. On a également représenté dans la dernière colonne les distributions d'intensité azimutale $\mathcal{I}(\phi)$ correspondantes.

des taches défocalisées correspond à la direction dans laquelle le diagramme de rayonnement de l'émetteur est maximal (resp. minimal).

Application à la mesure de l'orientation d'un nanocrystal

L'expérience montre que les taches défocalisées mesurées sur des nanocristaux sont bien ajustées par les taches défocalisées calculées numériquement pour un dipôle 2D, ce qui permet de déterminer l'orientation (Θ, Φ) de chaque nanocrystal (cf. Figure 4.1). L'ajustement des images défocalisées fait intervenir 6 paramètres - la position (2) et l'orientation de l'émetteur (2), ainsi que la défocalisation (1) et l'intensité totale détectée (1) - à ajuster sur une image d'une centaine de pixels. Le temps de calcul pour l'ajustement d'une tache est de l'ordre de 10 s, et la procédure d'ajustement ne converge que si ses conditions initiales sont voisines des valeurs expérimentales. Si la méthode de calcul numérique des taches défocalisées présente l'avantage de modéliser correctement les données expérimentales, elle n'est par contre pas adaptée à la détermination rapide de l'orientation d'un émetteur pour la mesure de l'orientation d'un grand nombre d'émetteurs ou de l'évolution temporelle de l'orientation d'un émetteur à partir d'une séquence vidéo.

4.4.4 Mesures d'orientation par la méthode géométrique

Cartographie du diagramme de rayonnement

L'autre méthode d'analyse des taches défocalisées consiste à étudier la distribution d'intensité azimuthale $\mathcal{I}(\phi)$ des taches défocalisées, définie comme l'intensité de la tache défocalisée intégrée radialement, i.e. $\mathcal{I}(\phi) = \int_0^{\theta_{\max}} I(\theta, \phi) \sin \theta d\theta$ (où $\theta_{\max} = \arcsin n/N$ est l'ouverture maximale de l'objectif) [115]. Le point important est que dans l'approximation de l'optique géométrique, l'allure théorique de $\mathcal{I}(\phi)$ pour une orientation (Θ, Φ) d'un dipôle 1D ou 2D se calcule aisément à partir de son diagramme de rayonnement (formules (4.2) et (4.3)), l'intégration radiale⁴ s'effectuant de l'axe optique $\theta = 0$ jusqu'à $\theta = \theta_{\max} \simeq \pi/2$. Pour un dipôle linéaire, on a :

$$\mathcal{I}_{\pi}(\phi) = \frac{I_0}{4\pi} [1 + \mathcal{A}_{\pi} \cos(\phi - \Phi) + \mathcal{B}_{\pi} \cos(2(\phi - \Phi))] \quad (4.12)$$

avec

$$\begin{cases} \mathcal{A}_{\pi} &= -\sin \Theta \cos \Theta \\ \mathcal{B}_{\pi} &= -\frac{1}{2} \sin^2 \Theta \end{cases} \quad (4.13)$$

et pour un dipôle dégénéré : Quel que soit le type de dipôle, l'orientation globale de la courbe $\mathcal{I}_{\pi, \sigma}(\phi)$ donne l'orientation

$$\mathcal{I}_{\sigma}(\phi) = \frac{I_0}{4\pi} [1 + \mathcal{A}_{\sigma} \cos(\phi - \Phi) + \mathcal{B}_{\sigma} \cos(2(\phi - \Phi))] \quad (4.14)$$

⁴Les objectifs que nous utilisons collectent en fait la lumière jusqu'à $\theta_{\max} \simeq 70^\circ < \pi/2$. Des simulations numériques montrent cependant que considérer $\theta_{\max} = \pi/2$ au lieu de $\theta_{\max} = 70^\circ$ ne change pas l'expression de $\mathcal{I}(\phi)$ si on tolère une erreur de 10° sur l'angle Θ .

avec

$$\begin{cases} \mathcal{A}_\sigma &= \frac{1}{2} \sin \Theta \cos \Theta \\ \mathcal{B}_\sigma &= \frac{1}{4} \sin^2 \Theta \end{cases} \quad (4.15)$$

Φ du dipôle dans le plan d'observation, ainsi que l'angle $\Theta = \tan^{-1}\{2\mathcal{B}_{\pi,\sigma}/\mathcal{A}_{\pi,\sigma}\}$ entre l'axe optique et le dipôle. Comme l'illustre la dernière colonne de la Figure 4.7, les distributions azimuthales d'intensité $\mathcal{I}_\pi(\phi)$ et $\mathcal{I}_\sigma(\phi)$ sont différentes (mis à part le cas dégénéré $\Theta = 0$).

Comparaison avec le calcul diffractif

La validité de ce calcul purement géométrique est testée à l'aide du modèle diffractif de calcul de l'intensité des taches défocalisées, qui donne le profil exact des taches défocalisées. Pour commencer, on calcule par la méthode diffractive la tache défocalisée correspondant à une orientation (Θ, Φ) du dipôle pour calculer ensuite sa distribution d'intensité $\mathcal{I}(\phi)$. Puis on ajuste la distribution simulée $\mathcal{I}(\phi)$ (qui tient compte des effets d'aberration et de diffraction) par l'expression de $\mathcal{I}_{\pi,\sigma}(\phi)$ fournie par la méthode géométrique.

Soient $(\hat{\Theta}, \hat{\Phi})$ les paramètres d'orientation renvoyés par l'ajustement. L'erreur commise en utilisant la méthode géométrique (approchée) plutôt que le calcul diffractif (exact) est donnée par l'écart entre l'orientation vraie (Θ, Φ) et l'orientation $(\hat{\Theta}, \hat{\Phi})$ déduite de l'ajustement par la méthode géométrique. Implémentée sous Matlab, cette procédure de comparaison montre que l'approximation géométrique fournit la valeur exacte de l'angle Φ , mais pas celle de l'angle Θ (Figure 4.8). En effet, l'angle $\hat{\Theta}$ est toujours inférieur à l'angle réel Θ , en accord avec le fait que la diffraction lisse les variations des distributions géométriques $\mathcal{I}_{\pi,\sigma}(\phi)$, ce qui tend à les rapprocher des taches à symétrie de révolution obtenues pour des dipôles debout ($\Theta \simeq 0$, Figure 4.7).

L'orientation fournie par la méthode géométrique est néanmoins proche de l'orientation réelle, puisque l'erreur maximale de mesure sur Θ est de l'ordre de 20° . Si l'on tolère une erreur de l'ordre de 20° sur la mesure de Θ , l'orientation vue par la méthode géométrique $(\hat{\Theta}, \hat{\Phi})$ peut donc être considérée comme une bonne mesure de l'orientation du dipôle (i.e. $\Theta = \hat{\Theta}$), et pour une précision de mesure supérieure, l'orientation vraie Θ se déduit de la mesure "géométrique" $\hat{\Theta}$ par la courbe de la Figure 4.8.

Application à la mesure de l'orientation d'un nanocristal

Les taches défocalisées mesurées sur les nanocristaux (cf. paragraphe 4.4.2) sont traitées par un programme Matlab qui détermine l'orientation (Θ, Φ) d'un nanocristal en trois étapes :

1. Détermination du centre de la tache défocalisée. Ceci s'effectue en déterminant le centre de gravité de la tache défocalisée (méthode du centroïde) binarisée à partir d'un seuil fixé à 20 % de l'amplitude maximale du signal de fluorescence (i.e. pixel à 1 si son intensité est supérieure à 20 % de l'intensité du pixel le plus brillant, et pixel à 0 sinon). La binarisation permet de repérer le centre de la tache défocalisée indépendamment de sa distribution azimuthale d'intensité.

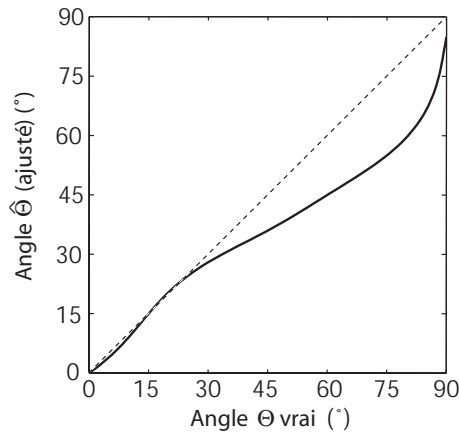


FIG. 4.8 – Comparaison par simulation numérique de l'orientation $\hat{\Theta}$ - évaluée par ajustement de la distribution azimuthale d'intensité $\mathcal{I}(\phi)$ par la formule géométrique (4.14) - avec l'orientation vraie Θ du nanocristal. La tache de diffraction d'un nanocristal d'orientation Θ est initialement déterminée par calcul diffractif (cf. section 4.4.3). On calcule ensuite la distribution azimuthale d'intensité $\mathcal{I}(\phi)$ de cette tache de diffraction pour l'ajuster par la formule géométrique (4.14), ce qui donne l'orientation ajustée $\hat{\Theta}$.

2. Calcul de la distribution $\mathcal{I}(\phi)$ autour du centre de la tache défocalisée par intégration de l'image par secteurs angulaires $\Delta\phi$ de 22.5° (Figure 4.9). Les taches défocalisées étant généralement à centre noir, cette étape est peu dépendante de la précision avec laquelle le centre de la tache étudiée a été repéré (étape 1).
3. Ajustement de la courbe $\mathcal{I}(\phi)$ par la formule (4.14) qui donne la mesure de l'orientation ($\hat{\Theta}, \hat{\Phi}$) du nanocristal, ensuite corrigée par la courbe de calibration de la Figure 4.8 pour donner l'orientation vraie (Θ, Φ) de l'axe cristallin.

L'expérience montre que cette procédure d'ajustement de tache défocalisée est peu sensible aux conditions initiales, et converge plus rapidement que l'ajustement par les taches

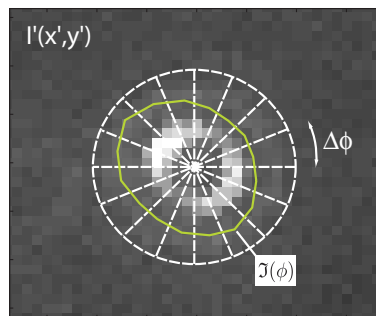


FIG. 4.9 – Cartographie du diagramme de rayonnement d'un émetteur unique. La distribution azimuthale d'intensité $\mathcal{I}(\phi)$ (trait plein) est calculée en intégrant la tache de diffraction sur l'écran CCD dans chacun des 16 secteurs d'angle $\Delta\phi = 22.5^\circ$.

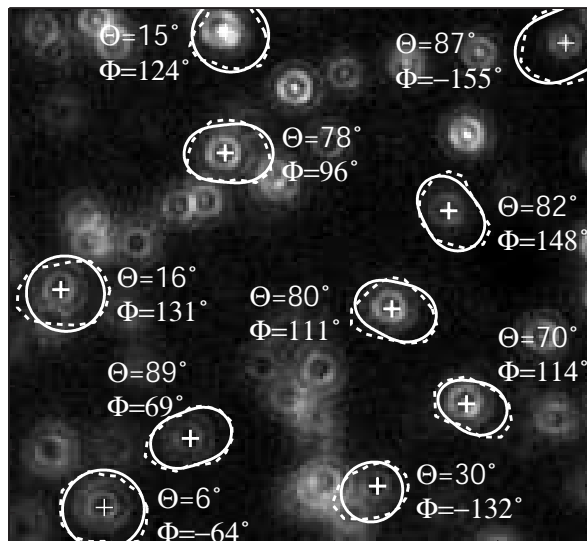


FIG. 4.10 – Champ de nanocristaux observé en microscopie défocalisée. $\mathfrak{I}(\phi)$ est indiqué pour chaque nanocristal repéré, ainsi que l’ajustement par la formule 4.14 (courbes blanches) et l’orientation (Θ, Φ) correspondante.

défocalisées calculées numériquement. Ceci s’explique par le fait que l’ajustement des 6 paramètres du modèle numérique de la tache défocalisée s’effectue typiquement sur $p_1 > 100$ pixels de données, alors que le modèle géométrique ne nécessite plus que l’ajustement de 5 paramètres (le paramètre de défocalisation $\delta z'$ n’intervenant plus) à partir de $p_2 = 16$ points expérimentaux ($p_2 \ll p_1$). De plus, ces 16 points de mesure proviennent de l’intégration du signal détecté sur toute la tache défocalisée, et donc le rapport signal à bruit sur chaque point est typiquement $\sqrt{p_1/p_2} \simeq 3$ fois plus élevé que le rapport signal à bruit sur chaque pixel.

Le caractère 2D de l’émission des nanocristaux est mis en évidence en comparant les distributions $\mathfrak{I}(\phi)$ observées à celles attendues pour des dipôles 1D ou 2D. En effet, ces deux types de dipôles génèrent des formes de spot $\mathfrak{I}(\phi)$ bien distinctes quelle que soit leur orientation : aucun nanocristal ne produit par exemple de spot semblable à celui correspondant à un dipôle 1D avec $\Theta = 30^\circ$ ou $\Theta = 70^\circ$ (Figure 4.11.b), alors que les spots correspondants à un dipôle 2D avec $\Theta = 30^\circ$ ou $\Theta = 70^\circ$ sont clairement observés (Figure 4.11.a). Les mesures de $\mathfrak{I}(\phi)$ sont donc en accord avec le fait que les nanocristaux ont une structure dipolaire dégénérée.

La méthode de mesure d’orientation par ajustement des distributions $\mathfrak{I}(\phi)$ par leur expression fournie par l’optique géométrique est donc simple, rapide et robuste. Associée à la courbe de calibration de la Figure 4.8, elle permet de déterminer simplement l’orientation d’un nanocristal individuel. Par conséquent, c’est cette méthode que nous utiliserons dans toute la suite du manuscrit pour déterminer l’orientation (Θ, Φ) d’un émetteur.

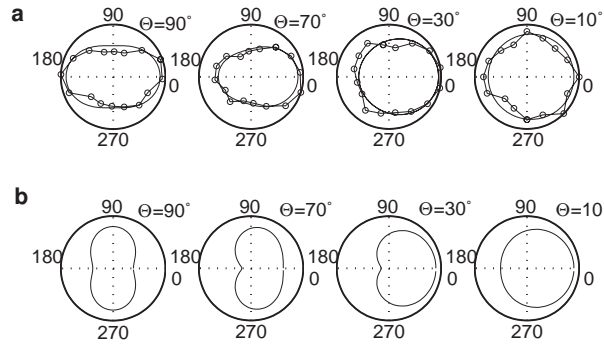


FIG. 4.11 – Mesure d’orientation par la méthode géométrique. a) Distributions azimuthales d’intensité $\mathcal{J}(\phi)$ mesurées sur 4 nanocristaux (\circ). Les mesures sont bien ajustées par les distributions azimuthales d’intensité $\mathcal{J}(\phi)$ théoriques de la formule (4.14) avec un paramètre d’inclinaison Θ indiqué sur chaque figure. b) Les distributions d’intensité mesurées en (a) ne sont par contre pas ajustables par celles attendues pour un dipôle 1D.

4.5 Mesures d’orientation en milieu biologique

4.5.1 Introduction

L’émission de fluorescence de la plupart des biomolécules se situe généralement dans le domaine ultraviolet, domaine spectral où il n’existe actuellement ni d’objectif à grande ouverture numérique de bonne transmission pour collecter efficacement les photons émis, ni de capteur suffisamment sensible pour détecter individuellement une molécule. De plus, le rendement quantique de fluorescence des biomolécules est souvent très faible, ce qui nécessite de les exciter avec des faisceaux intenses qui endommagent rapidement le milieu à étudier. Pour toutes ces raisons, il n’est donc pas possible de déterminer la conformation et les interactions d’une biomolécule avec son environnement extérieur directement à partir de ses propriétés de fluorescence.

Depuis plus d’une dizaine d’année, il est néanmoins devenu possible de sonder la structure, la dynamique et les interactions de systèmes biologiques molécule par molécule grâce aux progrès réalisés conjointement pour marquer les biomolécules à l’aide de fluorophores émettant dans le visible avec un rendement quantique élevé, et pour détecter individuellement ces fluorophores en microscopie optique. C’est alors par la mesure des propriétés d’émission d’un marqueur fluorescent qu’on accède à l’information biomoléculaire (pour une introduction : [129]).

Dans ce contexte, la mesure de l’orientation d’un fluorophore couplé à une biomolécule est importante, car la diffusion orientationnelle renseigne sur les processus d’interaction chimiques et électrostatiques à l’échelle nanométrique, ces derniers étant généralement fortement dépendants de l’orientation des molécules. Corrélée à la mesure de la position de l’émetteur, la mesure de son orientation pourrait alors permettre de savoir si la trajectoire de la molécule marquée est déterminée par sa diffusion au gré des obstacles qu’elle rencontre (“interactions stériques”) ou par des effets d’interaction spécifiques (“interactions affines”). En effet, pour

une molécule immobilisée par des interactions stériques, la diffusion en rotation persiste, alors que la diffusion en rotation s'arrête pour une molécule immobilisée par une interaction affine (par exemple parce que la molécule marquée se lie soudain à une autre molécule).

Or la microscopie défocalisée permet de mesurer simultanément l'orientation et les trois coordonnées de position de l'émetteur. En effet, les coordonnées transversales (x_0, y_0) de l'émetteur sont données par la position $(u_0, v_0) = (G_t x_0, G_t y_0)$ du centre de la tache défocalisée sur le détecteur fournie par l'ajustement des données par les deux modèles (numérique ou géométrique). Enfin, on a vu que dans l'approximation de l'optique géométrique, la coordonnée longitudinale $z_0 = \delta z$ par rapport au point focal objet s'exprime simplement en fonction du rayon r_0 de la tache défocalisée :

$$z_0 = \frac{n}{n'} \frac{r_0}{NG_t}. \quad (4.16)$$

La microscopie défocalisée est donc a priori une méthode d'observation capable de déterminer *à la fois* l'orientation et la position d'un émetteur unique. La microscopie défocalisée nécessite cependant d'acquérir une image étalée sur plusieurs dizaines de pixels, ce qui nécessite des temps de pose plus longs que ceux nécessaires à l'analyse de polarisation, où seuls quelques pixels sont mesurés. La microscopie défocalisée est donc a priori bien adaptée pour détecter les mouvements rotationnels lents, comme par exemple un arrêt de la rotation.

Enfin, les milieux biologiques possèdent un indice de réfraction très proche de celui de l'eau ($n_{\text{bio}} \simeq n_{\text{eau}} = 1.3$) et se comportent donc comme un milieu diélectrique homogène. Les méthodes de mesures d'orientation en milieu homogène présentées jusqu'ici peuvent donc être directement transposées au cas d'un émetteur en milieu cellulaire.

4.5.2 Etude expérimentale

Des nanocristaux de CdSe pour étudier les récepteurs de la glycine

Pour évaluer la possibilité de suivre à la fois les coordonnées de position et d'orientation d'un nanocristal en milieu biologique, nous avons choisi d'étudier des nanocristaux couplés à une protéine impliquée dans la transmission du signal nerveux : le récepteur de la glycine. Cette protéine est localisée dans la membrane neuronale et tire son nom du fait qu'elle peut se lier à la glycine, un neurotransmetteur inhibiteur, et laisser passer des ions chlore qui ont pour effet de dépolariser la membrane neuronale.

L'étude des mouvements de ces récepteurs est importante car elle doit permettre à terme de mieux comprendre la régulation de l'efficacité de la transmission synaptique (impliquée dans les processus de la mémoire) ainsi que les processus de formation du système nerveux. Dans ce contexte, il a été démontré récemment qu'il est possible de suivre les déplacements des récepteurs en leur attachant un nanocristal au moyen d'un anticorps, les nanocristaux ayant l'avantage d'être à la fois plus petits (et donc stériquement moins perturbants), plus brillants et plus photostables que certains marqueurs fluorescents utilisés jusque-là (billes fluorescentes) [16, 40].

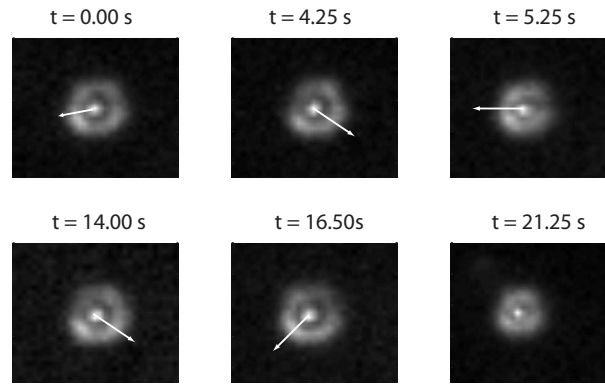


FIG. 4.12 – Dynamique orientationnelle d'un nanocrystal couplé à un récepteur de la glycine. La flèche représente la direction dans laquelle se trouve l'extrémité de l'axe du nanocrystal dirigée vers l'observateur, évaluée d'après l'allure de la tache de diffraction défocalisée mesurée (temps d'intégration : 250 ms).

Protocole expérimental

Le couplage des nanocristaux aux récepteurs de la glycine n'est envisageable que s'ils sont solubles, ce qui est réalisé en les enrobant d'une molécule amphiphile (c'est-à-dire possédant à la fois des parties hydrophiles et hydrophobes), la partie hydrophobe se liant à la coquille du nanocrystal alors que la partie hydrophile est exposée au solvant. Les nanocristaux utilisés dans cette partie sont des nanocristaux de CdSe commerciaux (pic d'émission à $\lambda = 655$ nm, QDot) solubilisés. Ces nanocristaux sont couplés *in vivo* aux récepteurs de la glycine d'un neurone par des techniques de bioconjugaison, puis observés au microscope (objectif Olympus, $\times 60$, $N=1.4$) sous excitation UV. La fluorescence des nanocristaux est détectée par une caméra CCD (MicroMax, Roper Scientific) avec un temps d'intégration de 250 ms.

Premières observations

L'examen des films ainsi réalisés révèle que la distribution azimuthale de l'intensité de la tache défocalisée d'un nanocrystal fluctue dans le temps (Figure 4.12), indiquant qu'il est donc a priori possible d'étudier la dynamique orientationnelle d'un nanocrystal couplé à un récepteur de la glycine par microscopie défocalisée. Les mouvements tridimensionnels des nanocristaux sont également visibles, la position transverse du centre (x_0, y_0) et le rayon r_0 de la tache défocalisée - relié à la position longitudinale z_0 du nanocrystal par la formule (4.16) - changeant au cours du film (Figure 4.13).

Mesures d'orientation

Les nanocristaux commerciaux que nous utilisons sont légèrement prolatés (ellipticité $\mu > 0$). Il est possible de montrer théoriquement que contrairement au cas des nanocristaux sphériques utilisés jusque-là, seule une fraction $f = 60$ % des photons de fluorescence proviennent d'un dipôle dégénéré, la fraction $1 - f = 40$ % restante provenant d'un dipôle

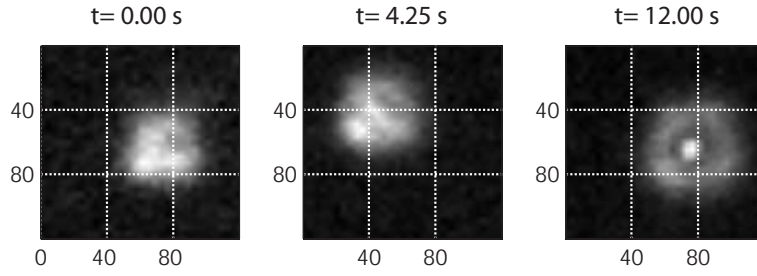


FIG. 4.13 – Suivi tridimensionnel d'un nanocristal individuel couplé à un récepteur de la glycine : les modifications du rayon r_0 de la tache de diffraction renseignent sur les mouvements longitudinaux de l'émetteur (z_0), les mouvements transverses (x_0, y_0) étant donnés par les déplacements du centre de la tache de diffraction (temps d'intégration : 250 ms).

linéaire parallèle à l'axe cristallin à température ambiante (cf. chapitre 2). D'après les formules (4.12) et (4.14), la tache défocalisée produite par de tels nanocristaux possède une distribution azimuthale d'intensité de la forme :

$$\mathfrak{J}_{f\sigma}(\phi) = \frac{I_0}{4\pi} [1 + \mathcal{A}_{f\sigma} \cos(\phi - \Phi) + \mathcal{B}_{f\sigma} \cos(2(\phi - \Phi))] \quad (4.17)$$

avec

$$\begin{cases} \mathcal{A}_{f\sigma} &= \left[\frac{3}{2}f - \frac{1}{2} \right] \sin \Theta \cos \Theta \\ \mathcal{B}_{f\sigma} &= \left[\frac{3}{2}f - \frac{1}{2} \right] \sin^2 \Theta \end{cases} \quad (4.18)$$

L'expression de l'inclinaison Θ du nanocristal par rapport à l'axe d'observation est indépendante de f , puisqu'elle est toujours donnée par le rapport des amplitudes des composantes anisotropes en $\cos(\phi - \Phi)$ et $\cos(2(\phi - \Phi))$ dans l'expression de $\mathfrak{J}(\phi)$, i.e. $\Theta = \tan^{-1}\{2\mathcal{B}_{f\sigma}/\mathcal{A}_{f\sigma}\}$.

Sur chaque image du film, la tache défocalisée d'un nanocristal est traitée comme suit :

1. Repérage des coordonnées transverses (x_0, y_0) du nanocristal par repérage du centre de sa tache défocalisée, selon la procédure déjà utilisée pour les nanocristaux sur une lame de verre.
2. Calcul de la position longitudinale z_0 du nanocristal par détermination du rayon r_0 de sa tache de diffraction défocalisée (à partir de l'image binarisée du spot de l'étape 1).
3. Calcul de la distribution d'intensité azimuthale $\mathfrak{J}(\phi)$ selon la procédure déjà utilisée pour les nanocristaux sur une lame de verre.
4. Ajustement de $\mathfrak{J}(\phi)$ par la formule (4.17) qui donne l'orientation (Θ, Φ) du nanocristal.

Aucune correction n'est appliquée à Θ (i.e. on suppose que $\hat{\Theta} = \Theta$).

L'analyse complète du film de microscopie défocalisée renseigne alors sur la dynamique de l'orientation et de la position d'un nanocristal utilisé comme marqueur fluorescent (Figure 4.14). Des points restent cependant à élucider pour pouvoir déduire d'une telle trajectoire des informations pertinentes sur les cinq coordonnées du récepteur synaptique auquel le nanocristal est accroché, comme par exemple l'effet d'une résolution temporelle insuffisante pour observer toutes les variations d'orientation ou encore la nature de la liaison (rigidité, élasticité) entre le nanocristal et la biomolécule étudiée.

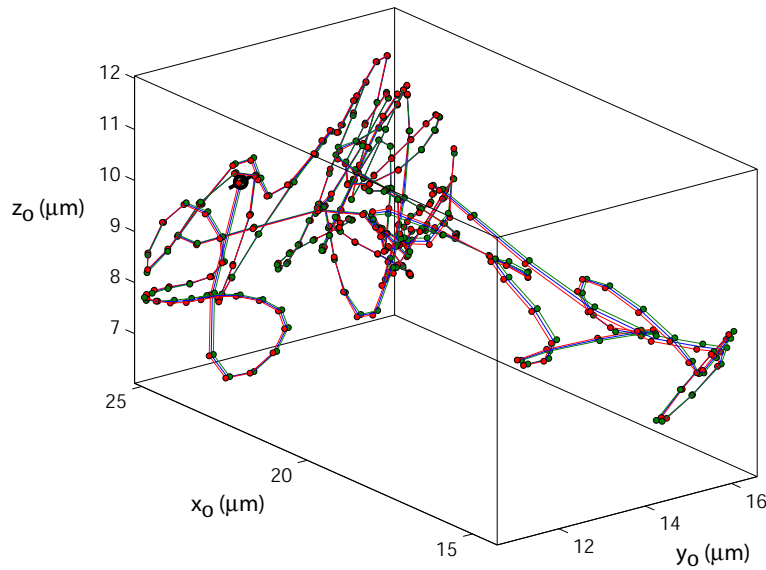


FIG. 4.14 – Reconstruction de la trajectoire en orientation (Θ, Φ) et en position (x_0, y_0, z_0) d'un nanocrystal unique couplé à un récepteur de la glycine à partir du traitement d'un film enregistré en microscopie défocalisée (cf. Fig. 4.12 et Fig. 4.13). Les doubles points donnent la direction de l'axe cristallin du nanocrystal. Le pas de la trajectoire est de 250 ms.

4.6 Conclusion

La méthode d'imagerie défocalisée que nous avons adaptée au cas d'un dipôle dégénéré permet de déterminer aisément l'orientation d'un nanocrystal individuel. Elle est aussi aisée à mettre en oeuvre que les méthodes de microscopie de polarisation et constitue une alternative intéressante pour étudier les effets orientationnels aussi bien en physique qu'en biologie. Les premières expériences menées montrent par exemple que cette méthode permet de suivre *in vivo* des effets de modification d'orientation et de position d'un nanocrystal pendant une durée de plusieurs minutes. Signalons enfin que cette méthode de mesure a également très récemment permis d'observer pour la première fois des effets orientationnels sur des nanocristaux de CdSe couplés à de la kinésine [130]. L'imagerie défocalisée, simple et peu onéreuse, constitue donc un outil prometteur en biologie pour sonder les effets orientationnels à l'échelle de la biomolécule unique en milieu vivant.

Chapitre 5

Modification d'émission spontanée et mesure du rendement quantique d'un nanocristal individuel



5.1 Introduction

Il est actuellement bien établi que la durée de vie radiative et le diagramme de rayonnement d'un émetteur dépendent fortement de son environnement électromagnétique. Ainsi, la durée de vie radiative d'un émetteur est modifiable de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'il est inséré dans une cavité résonnante [131, 132], ce qui permet, par exemple, de donner à l'interaction entre un atome et le champ électromagnétique un caractère réversible (oscillations de Rabi) [133], ou encore de générer des photons monomodes à partir d'un émetteur solide pour des expériences d'optique quantique [134].

Les modifications d'émission spontanée présentées dans ce chapitre sont autrement plus modestes que ces résultats spectaculaires, et se situent plutôt dans la continuité des expériences réalisées entre 1967 et 1980 sur des couches d'atomes placées au voisinage d'interfaces métalliques et diélectriques, et qui ont permis de démontrer pour la première fois que la durée de vie radiative d'un émetteur est déterminée par son environnement optique [135, 136, 137].

Dans ce chapitre, nous revisitons à l'échelle de l'émetteur individuel des expériences de modification d'émission spontanée par une interface diélectrique jusque-là effectuées sur des ensembles d'émetteurs. Nous étudions d'abord la modification du diagramme de rayonnement d'un nanocristal par l'interface. Nous montrons ensuite que, bien que petites, les modifications de durée de vie radiative induites par l'interface présentent l'avantage de pouvoir être calculées théoriquement avec précision et d'être expérimentalement faciles à contrôler. Nous utilisons ces modifications d'émission spontanée contrôlées pour mesurer des propriétés photophysiques d'un nanocristal individuel, comme par exemple son rendement quantique de fluorescence. Nous évaluons finalement l'intérêt de ces mesures pour l'étude des propriétés d'un émetteur unique quelconque.

5.2 Diagramme de rayonnement d'un nanocristal proche d'une interface diélectrique

Après une introduction théorique, nous présentons dans cette partie les expériences réalisées en microscopie défocalisée¹ pour observer la modification de la distribution angulaire du rayonnement d'un nanocristal en interaction avec une interface diélectrique air/verre. Nous montrons que ces mesures sont intimement liées à la structure du dipôle émetteur (linéaire, dégénéré), et qu'elles permettent d'évaluer l'efficacité de collection de la fluorescence de notre objectif de microscope, dont la connaissance est par exemple déterminante pour évaluer les performances des nanocristaux en tant que sources de photons uniques (cf. chapitre 6).

¹Le principe de la microscopie défocalisée est détaillé dans le chapitre 4.

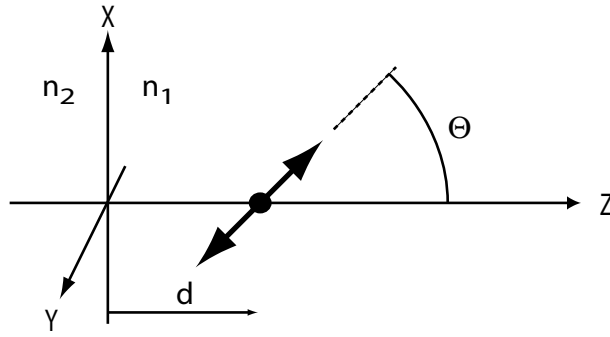


FIG. 5.1 – Dipôle au voisinage d’une interface diélectrique. L’interface - plane et localisée dans le plan xy - sépare un milieu d’indice n_1 ($z > 0$) contenant l’émetteur et un milieu d’indice n_2 ($z < 0$). L’orientation de l’émetteur est repéré par son inclinaison Θ par rapport à la normale à l’interface.

5.2.1 Etude théorique

Rayonnement d’un dipôle linéaire

Le calcul du diagramme de rayonnement d’un émetteur dipolaire d’orientation Θ placé dans un milieu 1 d’indice n_1 et situé à une distance d d’une interface plane (plan $z = 0$) avec un autre milieu 2 d’indice n_2 (Figure 5.1) a par exemple été détaillé par Lukosz [138, 139], et nous résumons ici les résultats nécessaires dans la suite de l’exposé.

Le calcul du diagramme de rayonnement de l’émetteur de part et d’autre de l’interface varie selon que l’émetteur est contenu dans le milieu d’indice fort ($n_1 > n_2$) ou le milieu d’indice faible ($n_1 < n_2$), car dans le cas où le dipôle est dans le milieu d’indice faible, le champ proche évanescent dans le milieu 1 est transmis par effet tunnel optique vers le milieu 2 lorsque $d \ll \lambda/2\pi$.

Dans notre cas, les nanocristaux sont déposés sur du verre et protégés de l’air par une couche de PMMA d’épaisseur e dont l’indice $n_{\text{PMMA}} = 1.49$ est proche de celui du verre ($n_{\text{verre}} = 1.52$), ce qui permet de considérer qu’ils sont dans un milieu d’indice $n_1 \simeq 1.5$ à une distance $d = e$ d’un milieu 2 (air) d’indice $n_2 = 1 < n_1$. Les nanocristaux sont donc situés dans le milieu d’indice le plus élevé, et le champ proche ne participe pas au rayonnement dans le milieu 2.

Soient θ_1 et θ_2 les angles d’incidence dans les milieux 1 et 2 respectivement. Les champs sont annotés s ou p selon que leur vecteur champ électrique est perpendiculaire ou parallèle au plan d’incidence. Le calcul du champ rayonné par le dipôle s’effectue en écrivant que :

- le champ émis par l’émetteur dans une direction (θ_1, ϕ) du milieu 1 est la somme du champ émis directement dans la direction (θ_1, ϕ) et du champ émis vers le milieu 2 dans la direction $(\theta_2 = \pi - \theta_1, \phi)$ puis réfléchi par l’interface dans la direction (θ_1, ϕ) avec un coefficient de réflexion $r_{1,2}^{(s,p)}(\theta_1, \phi)$,
- le champ émis dans une direction (θ_2, ϕ) du milieu 2 est donné par le champ émis dans la direction (θ_1, ϕ) (avec $n_2 \sin \theta_2 = n_1 \sin \theta_1$) et transmis dans la direction (θ_2, ϕ) par

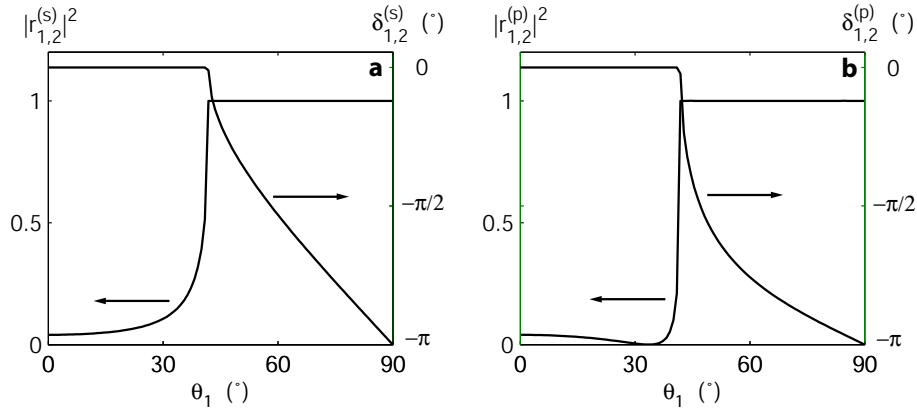


FIG. 5.2 – Coefficients de réflexion à une interface verre → air en fonction de l'angle d'incidence θ_1 d'une onde plane (a) en polarisation (s) et (b) en polarisation (p). Au-delà de l'angle critique, il y a réflexion totale interne, et la réflexion s'accompagne d'un déphasage $\delta_{1,2}^{(s,p)}$ dépend de l'angle d'incidence θ_1 .

l'interface avec un coefficient de transmission $t_{1,2}^{(s,p)}(\theta_2, \phi)$,
où les coefficients de réflexion et transmission $r_{1,2}^{(s,p)}(\theta_1, \phi)$ et $t_{1,2}^{(s,p)}(\theta_2, \phi) = 1 + r_{1,2}^{(s,p)}(\theta_1, \phi)$
s'obtiennent par les formules de Fresnel :

$$r_{1,2}^{(s)}(\theta_1, \phi) = \frac{\cos \theta_1 - n \cos \theta_2}{\cos \theta_1 + n \cos \theta_2} \quad r_{1,2}^{(p)}(\theta_1, \phi) = \frac{n \cos \theta_1 - \cos \theta_2}{n \cos \theta_1 + \cos \theta_2} \quad (5.1)$$

et où l'on a noté $n = n_2/n_1$ le contraste d'indice de l'interface, les angles d'incidence θ_1 et θ_2 étant lié par $n \sin \theta_2 = \sin \theta_1$. La dépendance en module et en phase des coefficients de réflexion $r_{1,2}^{(s)}$ et $r_{1,2}^{(p)}$ avec l'angle θ_1 est représentée Figure 5.2.

Dans le demi-espace sans émetteur (milieu 2)

Le rayonnement dans le domaine ne contenant pas l'émetteur est dû au seul champ réfracté par l'interface. Le diagramme de rayonnement complet est alors donné par $I(\theta_2, \phi) = I^{(s)}(\theta_2, \phi) + I^{(p)}(\theta_2, \phi)$ avec :

$$I^{(s)}(\theta_2, \phi) = \frac{3}{2\pi} \frac{n^3 \cos^2 \theta_2 \sin^2 \Theta \sin^2 \phi}{(\cos \theta_1 + n \cos \theta_2)^2} \quad (5.2)$$

$$I^{(p)}(\theta_2, \phi) = \frac{3}{2\pi} \frac{n^3 \cos^2 \theta_2 (\cos \Theta \sin \theta_1 - \sin \Theta \cos \phi \cos \theta_1)^2}{(n \cos \theta_1 + \cos \theta_2)^2} \quad (5.3)$$

où $\sin \theta_1 = n \sin \theta_2$, où l'amplitude \mathbf{p}_0 du dipôle émetteur correspond à un dipôle qui rayonne une puissance totale de 1 W en absence d'interface (i.e. $d \rightarrow \infty$).

Dans le demi-espace de l'émetteur (milieu 1)

La structure du diagramme de rayonnement dans le demi-espace 1 est plus complexe car elle résulte de la somme des champs direct et réfléchi qui interfèrent, l'état d'interférence

entre ces deux champs dépendant de la distance émetteur-interface d , de la phase $\delta_{1,2}^{(s,p)}(\theta_1)$ du coefficient de réflexion $r_{1,2}^{(s,p)}(\theta_1)$ de l'interface, et détermine finalement la distribution angulaire $I(\theta_1, \phi) = I^{(s)}(\theta_1, \phi) + I^{(p)}(\theta_1, \phi)$ du rayonnement dans le milieu de l'émetteur, avec :

$$I^{(s)}(\theta_1, \phi) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \Theta \sin^2 \phi \{1 + |r_{1,2}^{(s)}(\theta_1)|^2 + 2|r_{1,2}^{(s)}(\theta_1)| \cos(2k_{z1}d + \delta_{1,2}^{(s)}(\theta_1))\} \quad (5.4)$$

$$I^{(p)}(\theta_1, \phi) = \frac{3}{8\pi} [\cos^2 \Theta \sin^2 \theta_1 \{1 + |r_{1,2}^{(p)}(\theta_1)|^2 + 2|r_{1,2}^{(p)}(\theta_1)| \cos(2k_{z1}d + \delta_{1,2}^{(p)}(\theta_1))\} + \sin^2 \Theta \cos^2 \phi \cos^2 \theta_1 \{1 + |r_{1,2}^{(p)}(\theta_1)|^2 - 2|r_{1,2}^{(p)}(\theta_1)| \cos(2k_{z1}d + \delta_{1,2}^{(p)}(\theta_1))\} - \frac{1}{2} \sin 2\Theta \cos \phi \sin 2\theta_1 \{1 - |r_{1,2}^{(p)}(\theta_1)|^2\}] \quad (5.5)$$

où l'on a noté $k_{z1} = k_1 \cos \theta_1$ (avec $k_1 = n_1 \frac{2\pi}{\lambda}$). Les termes en $\cos(2k_{z1}d + \delta_{1,2}^{(s,p)}(\theta_1))$ correspondent aux termes d'interférence entre les champs direct et réfléchi responsables de la modification du diagramme de rayonnement du dipôle par l'interface². Les diagrammes de rayonnement dans chaque milieu sont calculés et tracés pour un dipôle linéaire d'orientation quelconque à une distance d d'une interface de contraste d'indice $n = n_2/n_1$ par un programme Matlab.

5.2.2 Analyse physique des résultats théoriques

Très loin de l'interface, l'émetteur rayonne comme s'il était en milieu homogène ($n_2/n_1 = n = 1$), et donc $r_{1,2}^{(s,p)}(\theta_1) = 0$. Les équations (5.3), (5.2), (5.5), (5.4) correspondent alors au diagramme de rayonnement d'un dipôle linéaire dans l'espace libre, i.e. un tore dont l'axe de symétrie est la direction d'oscillation du dipôle (Fig.5.3, courbes pointillées).

La situation est très différente lorsque l'émetteur est proche d'une interface, car alors le champ réfléchi par celle-ci est important et interfère avec le champ émis directement dans le milieu contenant le dipôle. Dans la limite $d \ll k_1^{-1}$ des très petites distance émetteur/interface, le déphasage des champs direct et réfléchi est simplement donné par les coefficients de réflexion $r_{1,2}^{(s)}$ et $r_{1,2}^{(p)}$. Le diagramme de rayonnement de l'émetteur est donc indépendant de d . La Figure 5.3 montre ainsi le diagramme de rayonnement obtenu à la limite $d = 0$ pour un émetteur dipolaire 1D perpendiculaire (Fig.5.3 a-c) ou parallèle à l'interface (Fig.5.3 d-f).

Interférences avec le champ réfléchi par l'interface : cas du dipôle linéaire

Tant que l'incidence est subcritique ($\theta_1 < \theta_c = \arcsin n$), la réflexion est faible et se fait sans déphasage pour les deux polarisations s et p . Le diagramme de rayonnement est alors peu perturbé par l'interface (Fig.5.3 b,d). En incidence supercritique ($\theta_1 > \theta_c$), le champ réfléchi par l'interface est de même intensité que le champ direct mais le déphasage à la réflexion varie

²Ici aussi, le diagramme de rayonnement correspond à un dipôle \mathbf{p}_0 rayonnant une puissance totale de 1 W en absence d'interface ($d \rightarrow \infty$).

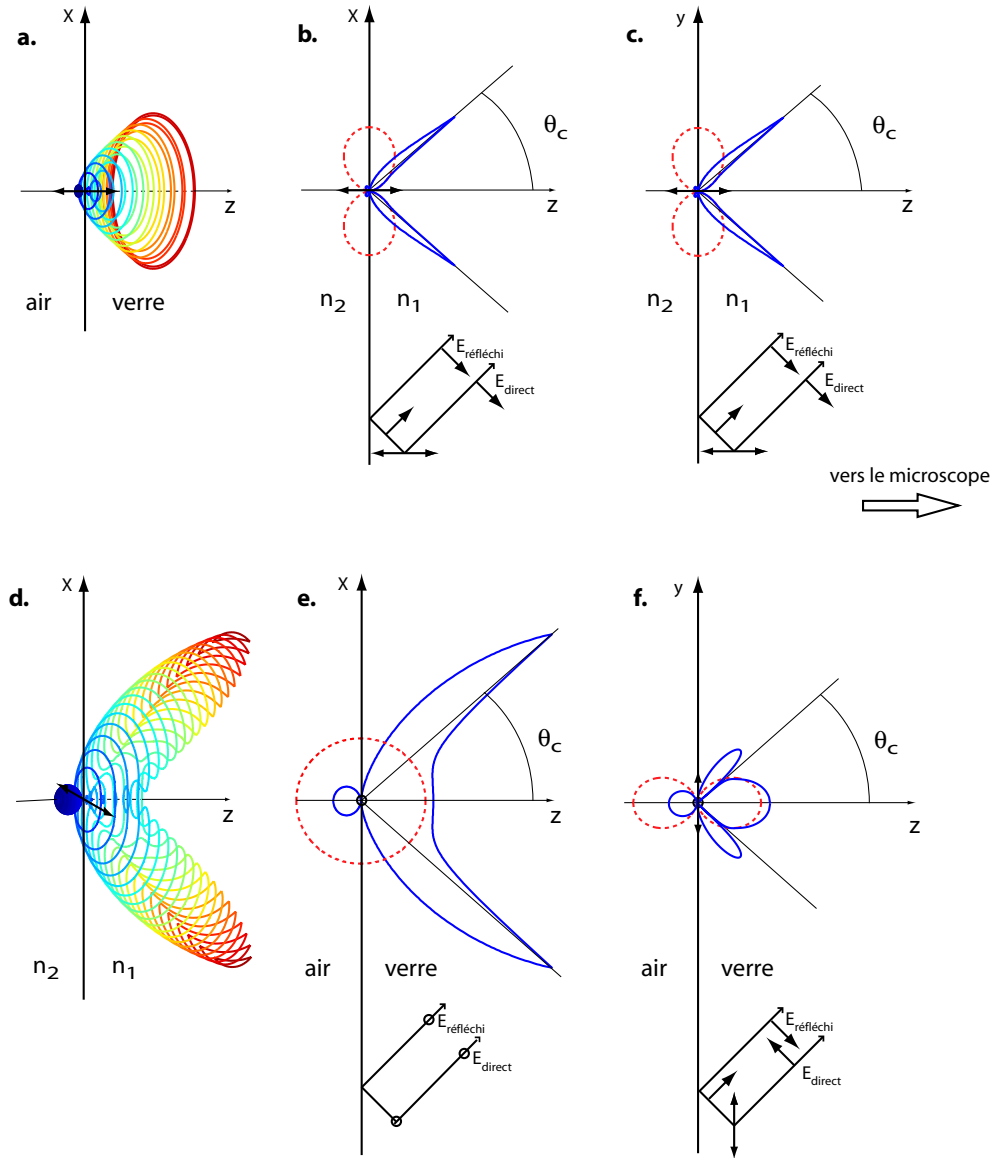


FIG. 5.3 – Modification du diagramme de rayonnement d'un dipôle linéaire par une interface air/verre. a) Représentation tridimensionnelle du diagramme de rayonnement d'un dipôle linéaire sur une interface air/verre donné par les équations (5.5) et (5.4) pour un dipôle d'orientation $\Theta = 0$. La double flèche indique l'orientation du dipôle linéaire. b,c) Vues en coupe du diagramme de rayonnement en (a) (trait plein). On a également tracé en pointillés à la même échelle le diagramme de rayonnement en milieu homogène, ainsi que les interférences des champs direct et réfléchi par l'interface. θ_c désigne l'angle d'incidence critique. d-f) Idem qu'en (a-c) mais pour un dipôle d'orientation ($\Theta = \Phi = \pi/2$). A l'angle critique ($\theta = \theta_c \simeq 42^\circ$), l'interférence des champs direct et réfléchi est totalement constructive (exaltation d'un facteur 4 en (b), (c) et (e)) ou totalement destructive (annulation d'intensité en (f)).

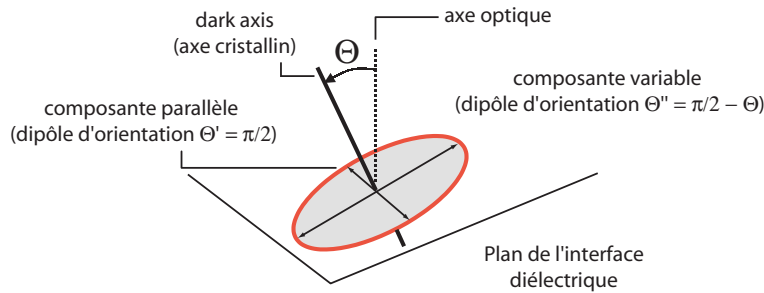


FIG. 5.4 – Décomposition du rayonnement d’un dipôle dégénéré suivant le rayonnement de deux dipôles linéaires. La décomposition en composantes parallèle/variable est celle que nous utilisons dans ce chapitre pour calculer la modification d’émission spontanée d’un nanocristal par une interface.

de 0 à π lorsque l’angle d’incidence croît de $\theta_1 = \theta_c$ à $\theta_1 = \pi/2$ (cf. Fig.5.2). Ce déphasage est nul en $\theta_1 = \theta_c$: pour un émetteur près de l’interface ($k_1 d < 1$) les interférences entre le champ direct et le champ réfléchi sont totalement constructives pour un dipôle perpendiculaire à l’interface, provoquant une exaltation d’un facteur 4 de l’intensité par rapport à sa valeur en milieu homogène³ à l’origine du pic d’émission en $\theta_1 = \theta_c$ (Fig.5.3 a-c). Pour un dipôle parallèle à l’interface (Fig.5.3 d-f), ces interférences sont constructives dans le plan perpendiculaire au dipôle, et destructives dans le plan du dipôle dans la direction $\theta_1 = \theta_c$. Enfin, en incidence rasante, le coefficient de réflexion tend vers -1 : les champs direct et réfléchi interfèrent alors destructivement, supprimant toute émission dans la direction parallèle au plan de l’interface. On voit donc que l’interface modifie profondément le diagramme de rayonnement d’un dipôle linéaire.

Interférences avec le champ réfléchi par l’interface : cas du dipôle dégénéré

L’analyse du paragraphe précédent se transpose directement au cas d’un dipôle dégénéré, puisqu’il a été vu au chapitre 4 qu’un tel dipôle rayonne comme une paire de dipôles perpendiculaires contenus dans le plan orthogonal à l’axe du dipôle dégénéré (Figure 5.4). Le choix de cette paire de dipôles est arbitraire. Il s’effectue donc simplement de façon à faciliter au maximum les calculs, ce qui conduit dans notre cas à décomposer le dipôle dégénéré d’orientation (Θ, Φ) suivant une paire de dipôles linéaires dont l’un est parallèle à l’interface, d’orientation $(\Theta' = \pi/2, \Phi' = \Phi + \pi/2)$ (composante parallèle), l’autre étant alors nécessairement d’orientation $(\Theta'' = \pi/2 - \Theta, \Phi'' = \Phi)$ (composante variable). Le diagramme de rayonnement d’un nanocristal d’orientation (Θ, Φ) arbitraire est donc une simple combinaison des diagrammes de rayonnement de dipôles linéaires étudiés dans la section précédente, pour aboutir aux diagrammes représentés Figure 5.5.

Les effets d’exaltation à l’angle critique sont donnés par la moyenne des effets d’exaltation sur les composantes linéaires parallèle et variables. Il en résulte que l’intensité est exaltée d’un

³Quand l’émetteur s’éloigne de l’interface, l’exaltation d’intensité maximale est toujours de 4, mais elle a lieu à un angle $\theta_1 > \theta_c$.

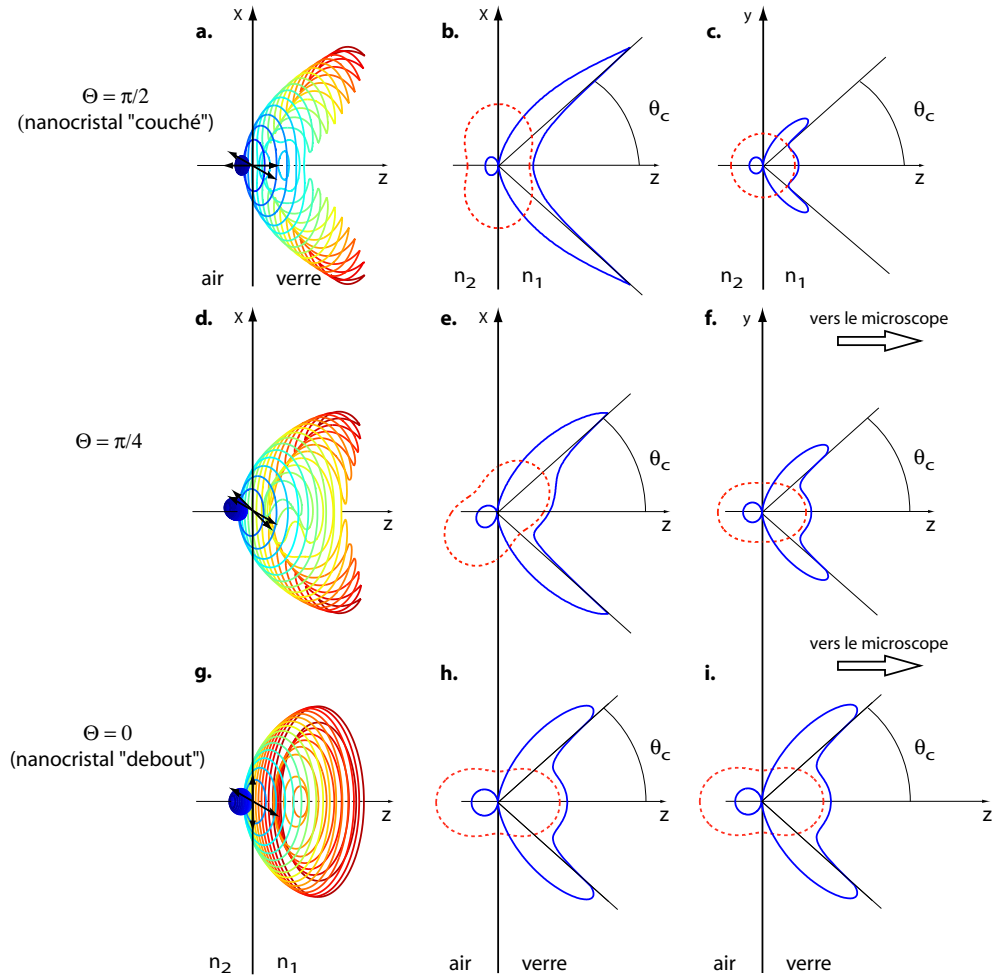


FIG. 5.5 – Modification du diagramme de rayonnement d'un dipôle dégénéré par une interface air/verre. a) Représentation tridimensionnelle du diagramme de rayonnement d'un dipôle dégénéré sur une interface air/verre pour un dipôle d'orientation ($\Theta = \pi/2, \Phi = 0$). Le diagramme de rayonnement est calculé à partir des diagrammes de rayonnement des dipôles linéaires sur lesquels ont été décomposés le dipôle dégénéré, indiqués par les deux doubles flèches. b,c) Vue en coupe du diagramme de rayonnement en (a) (trait plein). On a aussi tracé en pointillés à la même échelle le diagramme de rayonnement en milieu homogène. θ_c désigne l'angle d'incidence critique. d-f) Idem qu'en (a,b) mais pour un dipôle dégénéré d'orientation ($\Theta = \pi/4, \Phi = 0$). g-i) Idem, pour un dipôle dégénéré d'orientation ($\Theta = 0$).

facteur 2 en $\theta_1 = \theta_c$ pour un nanocristal debout (Fig.5.5 g-i) car chaque composante linéaire interfère constructivement lorsque l'autre interfère destructivement (cf. Fig.5.3 e-f). Pour un nanocristal parallèle à l'interface (Fig.5.5 a-c), l'émission est exaltée d'un facteur 4 en $\theta_1 = \theta_c$ dans le plan contenant l'axe du dipôle dégénéré, l'émission étant exaltée d'un facteur 2 dans le plan perpendiculaire à l'axe du dipôle dégénéré.

Redistribution du rayonnement de part et d'autre de l'interface

Les diagrammes de rayonnement des Figures 5.3 et 5.5 montrent également que l'interface redirige fortement le rayonnement de l'émetteur vers le milieu d'indice fort. Plus précisément, l'intégration numérique du diagramme de rayonnement d'un nanocristal (à partir des formules (5.2) à (5.5)) dans chaque demi-espace de l'interface montre que pour un émetteur 2D sur une interface air/verre ($d = 0$, $n = 0.66$), 86% des photons sont émis dans le verre et seulement 14% dans l'air⁴ - alors que ces proportions sont de 50%-50% sans interface.

5.2.3 Etude expérimentale (1/2) : redistribution du rayonnement

Nous montrons à présent qu'il est possible de mettre en évidence l'effet d'une interface sur le diagramme de rayonnement d'un émetteur individuel. Pour cela, nous étudions sur un nanocristal unique les deux principaux effets discutés dans la section précédente, à savoir les effets d'interférences avec le champ réfléchi d'une part, et l'effet de redistribution du rayonnement de part et d'autre de l'interface d'autre part⁵. Les effets d'interférence sont traités dans cette section, les effets d'interférences étant traités dans la section suivante.

Protocole expérimental

La méthode utilisée pour mettre en évidence ces deux effets d'interface consiste à comparer les propriétés de rayonnement d'un nanocristal successivement placé près ($d \ll \lambda$) puis loin ($d \gg \lambda$) d'une interface diélectrique. Ceci s'effectue en deux étapes :

1. Dans un premier temps, on mesure la fluorescence des nanocristaux déposés sur une lame de verre et couverts d'une couche de PMMA d'épaisseur $e \sim 50$ nm. Puisque l'indice du PMMA et du verre sont très proches ($n_{\text{PMMA}}=1.49$, $n_{\text{verre}}=1.52$), les nanocristaux sont enfouis dans un milieu diélectrique homogène d'indice $n_1 = 1.5$ et voient tous une interface air/verre plane à une distance $d = e \sim 50$ nm $\ll \lambda$.
2. La fluorescence des nanocristaux est ensuite re-mesurée après avoir posé sur l'échantillon une goutte de PDMS, un polymère très visqueux d'indice $n_{\text{PDMS}} = 1.45 \simeq n_1$. Comme l'épaisseur e' de la goutte est de l'ordre du millimètre, le dépôt de la goutte a pour effet

⁴Les simulations numériques montrent que cette proportion est indépendante à 5% près i) de l'orientation (Θ, Φ) du dipôle, ii) de sa structure (1D, 2D) et iii) de la distance interface-émetteur d si $0 < d < 100$ nm : sa valeur est donc essentiellement fixée par le contraste d'indice n .

⁵La modification du diagramme de rayonnement d'un émetteur individuel a déjà été observée en champ proche [124]. L'expérience réalisée ici constitue, à notre connaissance, la première observation de cet effet en microscopie de champ lointain.

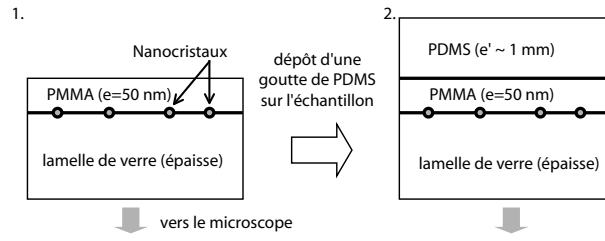


FIG. 5.6 – Mesure de la fluorescence d'un nanocristal placé successivement près d'une interface diélectrique (1) puis en milieu diélectrique homogène (2).

de placer les nanocristaux dans un milieu d'indice $n_1 = 1.5$ à une distance $d = e + e'$ de l'interface PDMS/air. Les nanocristaux sont alors plongés dans un milieu diélectrique homogène d'indice $n_1 = 1.5$ puisque $d \gg \lambda$.

L'expérience montre que le dépôt de la goutte de PDMS ne perturbe pas significativement les réglages optiques nécessaires à l'observation d'un émetteur donné (focalisation, pointage). L'acquisition continue des données pendant le dépôt de la goutte de PDMS permet donc de suivre directement, en temps réel, les modifications des propriétés de fluorescence d'un nanocristal placé successivement dans des environnements optiques différents et contrôlés.

Redistribution du rayonnement de part et d'autre de l'interface

La Figure 5.7 donne l'efficacité de collection Ω dans un cône d'angle θ_{\max} dans le milieu d'indice fort, calculée numériquement à partir des diagrammes de rayonnement théoriques de la section précédente en fonction du contraste d'indice n de l'interface diélectrique sur laquelle l'émetteur est posé. Comme le rayonnement dans le milieu d'indice fort (ici, le verre) est concentré au voisinage de l'angle critique θ_c , l'efficacité de collection croît rapidement dès lors que $\theta_{\max} > \theta_c = \arcsin n$. On voit ainsi sur la Figure 5.7 que l'objectif à immersion que nous utilisons (ouverture $\theta_{\max} = 70^\circ$) collecte la fluorescence d'un nanocristal sur une interface air/verre ($d = 0$) avec une efficacité de 77 %, alors que sans interface, il ne capte que 34% des photons émis. L'effet de redirection de l'émission spontanée par l'interface multiplie donc par 2.26 l'efficacité de collection Ω de notre objectif.

Ceci est directement confirmé par la mesure de l'évolution de l'intensité détectée sur un nanocristal au cours de la procédure décrite dans le paragraphe précédent. Les nanocristaux sont excités par un faisceau en incidence normale sur l'interface, où le coefficient de réflexion R de l'interface est suffisamment faible ($R = [(n - 1)/(n + 1)]^2 = 0.04 \ll 1$) pour que l'on puisse négliger l'influence de l'interface sur le champ d'excitation laser⁶. Leur fluorescence est collectée du côté du verre avec un objectif à immersion ($\times 100$, $N = 1.39$, $\theta_{\max} = 68^\circ$, Olympus). L'intensité collectée avant et après dépôt de la goutte de PDMS est mesurée avec une caméra CCD.

⁶En incidence super-critique (incidence forte), ceci n'est plus vrai car le champ excitateur subit une réflexion totale interne sur l'interface et donc les champs incident et réfléchi interfèrent, formant une onde stationnaire susceptible d'exalter ou d'inhiber l'excitation des émetteurs selon leur localisation par rapport à l'interface

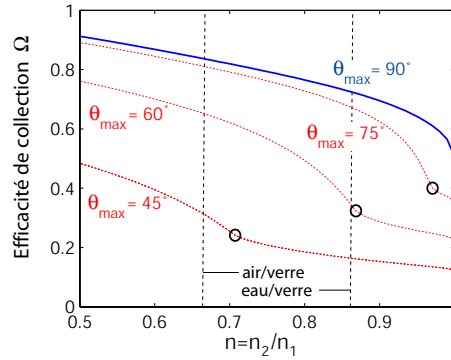


FIG. 5.7 – Calcul théorique de la répartition du rayonnement de part et d'autre de l'interface (courbe pleine) et efficacité de collection Ω pour un angle de collection θ_{\max} donné (pointillé) en fonction du contraste d'indice de l'interface n . L'émetteur est un dipôle 2D debout sur l'interface ($z_0 = 0$). Les cercles noirs correspondent à $\theta_{\max} = \theta_c$.

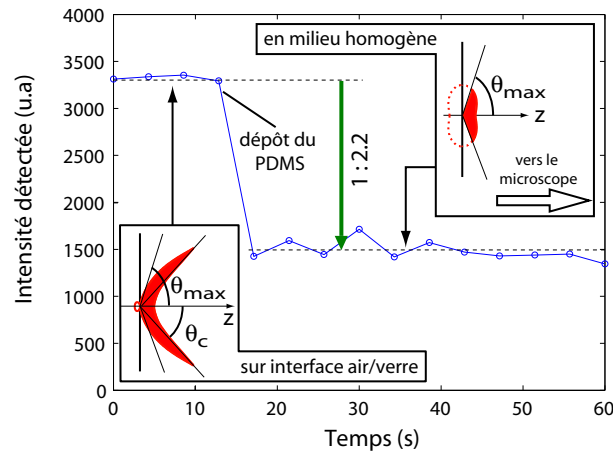


FIG. 5.8 – Evolution temporelle de l'intensité totale détectée sur un ensemble de nanocristaux lorsque l'interface diélectrique air/verre est supprimée. Lors de la suppression de l'interface, l'intensité totale détectée chute d'un facteur 2.2 car l'émission spontanée n'est plus redirigée dans le cône de collection d'ouverture θ_{\max} de l'objectif (encarts).

Mesurée sur 10 nanocristaux, la valeur expérimentale de l'atténuation est de 2.21 (0.27), en bon accord avec i) l'atténuation moyenne observée sur l'ensemble de l'échantillon (~ 2.2) et ii) l'atténuation théorique calculée plus haut (2.26). La fluorescence est donc bien réorientée par l'interface vers le milieu d'indice fort, ce qui permet de collecter la fluorescence des nanocristaux avec une efficacité élevée ($\Omega \simeq 80\%$ pour notre objectif à immersion) [140]. On verra plus loin (chapitre 6) qu'une efficacité de collection aussi élevée est un atout d'importance dans le contexte "source de photons uniques".

5.2.4 Etude expérimentale (2/2) : effets d'interférences

Intérêt des observations en microscopie défocalisée

Il a été démontré au chapitre 3 que la distribution d'intensité $I'(x', y')$ de la tache de diffraction défocalisée produite par une source ponctuelle constitue une représentation du diagramme de l'émetteur. L'observation défocalisée des nanocristaux sur la caméra CCD avant et après suppression de l'interface air/verre permet donc a priori d'étudier l'évolution du diagramme de rayonnement de chaque émetteur suite à une modification de son environnement optique.

L'étude de cette modification s'effectue en comparant les distributions azimuthales d'intensité $\mathcal{J}(\phi)$ avant et après dépôt de la goutte de PDMS. Le calcul de $\mathcal{J}_\sigma(\phi)$ (resp. $\mathcal{J}_\pi(\phi)$) pour un dipôle dégénéré (resp. linéaire) d'orientation (Θ, Φ) a déjà été effectué au chapitre 3 dans le cas d'un émetteur en milieu homogène. Au voisinage d'une interface, l'expression analytique du diagramme de rayonnement d'un dipôle est trop complexe pour aboutir à une expression analytique de $\mathcal{J}_{\pi,\sigma}(\phi)$ similaire à celle obtenue dans le cas d'un milieu homogène (équations (4.12) et (4.14)). Les distributions azimuthales d'intensité $\mathcal{J}_\pi(\phi)$ et $\mathcal{J}_\sigma(\phi)$ attendues pour des dipôles linéaires et dégénérés d'orientation (Θ, Φ) situés à une distance d d'une interface diélectrique de contraste n ont donc été calculées numériquement par un programme Matlab.

Influence de la structure linéaire ou dégénérée du dipôle émetteur

La Figure 5.9 montre la distribution d'intensité $\mathcal{J}_{\pi,\sigma}(\phi)$ ainsi simulée pour un dipôle d'orientation donnée selon qu'il est proche ($d \simeq 50 \text{ nm} \ll \lambda$) ou loin ($d \gg \lambda$) d'une interface air/verre. On y remarque que la modification de $\mathcal{J}(\phi)$ par l'interface suite aux interférences entre le champ direct et le champ réfléchi par l'interface n'est pas isotrope dans le plan d'observation (x', y') , en accord avec notre analyse théorique détaillée dans la section 5.2.2.

Plus précisément, $\mathcal{J}(\phi)$ se déforme symétriquement de part et d'autre de la direction $\phi = \Phi$ de l'émetteur, en accord avec le fait que la direction $\phi = \Phi$ de l'axe de l'émetteur est un axe de symétrie du système "émetteur + interface". Or, en milieu homogène, un dipôle linéaire rayonne un minimum d'intensité selon l'axe $\phi = \Phi$, contrairement à un dipôle dégénéré qui rayonne un maximum d'intensité dans cette direction. La modification du diagramme de rayonnement est donc intimement liée à la nature du dipôle émetteur, et doit donc permettre d'identifier directement si un émetteur donné est linéaire (1D) ou dégénéré (2D).

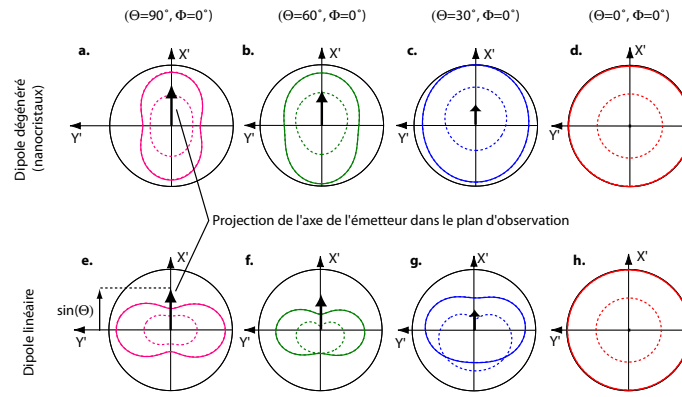


FIG. 5.9 – Calcul théorique de la distribution azimuthale d’intensité $\mathcal{J}(\phi)$ de la tache de diffraction défocalisée d’un émetteur sur une interface diélectrique. a-d) Evolution de la distribution d’intensité $\mathcal{J}_\sigma(\phi)$ d’un dipôle dégénéré selon son inclinaison sur l’interface (traits pleins). Les traits pointillés représente $\mathcal{J}_\sigma(\phi)$ en milieu homogène. e-h) Idem qu’en (a-d), mais pour une dipôle linéaire.

Pour tester cette analyse, nous avons enregistré les taches défocalisées d’un ensemble de nanocristaux avant, puis après dépôt du PDMS sur l’échantillon, la défocalisation de l’objectif étant fixe ($\delta z \sim 500$ nm) pendant toute la durée de l’expérience (Figure 5.10 a-b). La distribution d’intensité $\mathcal{J}(\phi)$ a ensuite été calculée (cf. chapitre 3) pour un nanocristal donné avant et après suppression de l’interface, donnant une représentation de la modification de son diagramme de rayonnement au cours de l’expérience (Figure 5.10 c-d). Pour les nanocristaux “C” ou “E” de la Figure 5.10, l’exaltation du champ est symétrique par rapport à l’axe suivant lequel un maximum d’intensité est rayonnée : ces deux nanocristaux ne sont donc pas des dipôles linéaires mais des dipôles dégénérés. Cet effet s’observe en fait sur tous les nanocristaux dont les diagrammes de rayonnement sont suffisamment asymétriques (i.e. $\Theta > 20^\circ$) pour repérer l’axe de symétrie des distributions d’intensité $\mathcal{J}(\phi)$ d’inclinaison.

Dépendance orientationnelle du diagramme de rayonnement

Cette expérience permet également d’étudier la dépendance orientationnelle de la redirection de l’émission spontanée par l’interface. En effet, une fois la goutte de PDMS déposée sur l’échantillon, l’émetteur est en milieu diélectrique homogène, ce qui permet de mesurer son orientation (Θ, Φ) suivant la procédure développée au chapitre 3. Notre modèle numérique de calcul de $\mathcal{J}_\sigma(\phi)$ détermine alors la distribution défocalisée attendue pour cet émetteur lorsqu’il est placé près de l’interface, qui peut être directement comparée à la modification de la distribution $\mathcal{J}(\phi)$ observée. Cette comparaison montre que la modification du diagramme de rayonnement est bien reproduite par notre modèle (Figure 5.10 c-d).

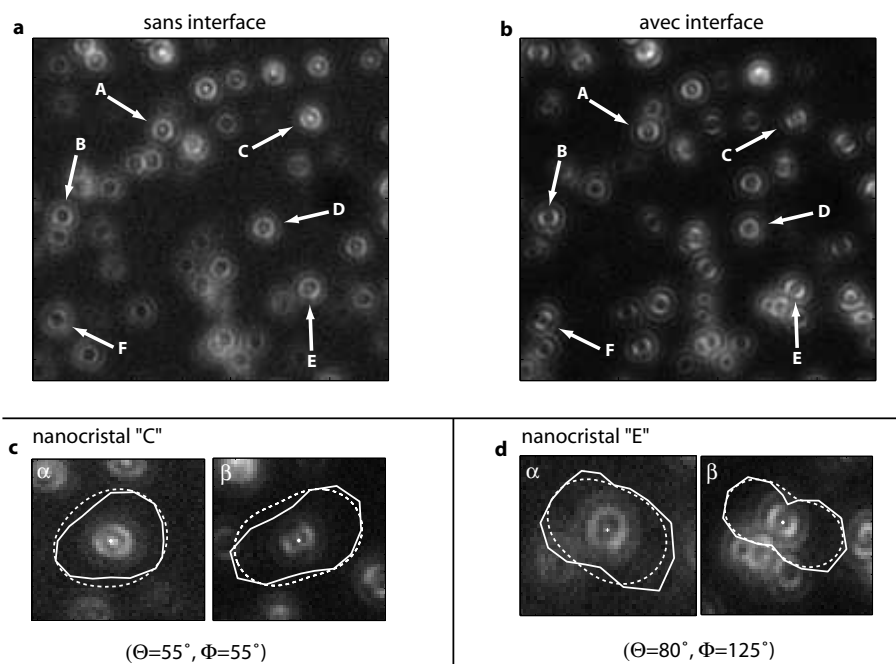


FIG. 5.10 – Modification des taches de diffraction défocalisées sur des nanocristaux individuels placés (a) en milieu homogène et (b) au voisinage d'une interface diélectrique. c,d) Comparaison des distributions azimuthales d'intensité du rayonnement $\mathcal{J}(\phi)$ de deux nanocristaux quelconques mesurée sans interface (α) et avec interface (β) (traits continus) et comparaison avec les calculs théoriques pour un dipôle dégénéré (pointillés). Le temps d'intégration de la caméra est de 100 ms.

5.2.5 Conclusion

Ces observations démontrent donc i) que chaque nanocristal est un dipôle dégénéré, conformément aux observations de Bawendi [39, 119], et ii) que son diagramme de rayonnement est modifié par l'interface conformément à la théorie de la fluorescence des émetteurs au voisinage d'une interface diélectrique, iii) que l'analyse du diagramme de rayonnement de l'émetteur permet de mesurer son orientation tridimensionnelle - qu'il soit ou non au voisinage de l'interface et enfin iv) que l'interface diélectrique permet d'augmenter significativement l'efficacité de collection d'un microscope ($\times 2.26$ pour notre objectif à immersion).

5.3 Modification contrôlée du taux de recombinaison radiatif d'un nanocristal

L'environnement optique d'un émetteur peut affecter son diagramme de rayonnement, mais aussi la durée de vie radiative de son état excité. L'illustration la plus simple de cette assertion est probablement que le fait de placer un émetteur dans un milieu d'indice n diminue d'un facteur n sa durée de vie radiative dans le vide τ_{rad}^0 [141], la démonstration de ce résultat étant donnée par la règle d'or de Fermi⁷. Bien que prédite et étudiée théoriquement depuis 1946 par Purcell [142] puis Casimir [143], l'influence de l'environnement optique d'un émetteur sur sa dynamique radiative n'a été observée pour la première fois qu'en 1967 par Drexhage qui étudiait l'évolution de la durée de vie de monocouches d'Europium lorsqu'elles étaient approchées d'un miroir métallique [135]. Ces observations ont ensuite été étendues en 1970 par Tews au cas d'émetteurs placés au voisinage d'une interface diélectrique [136]. L'approche présentée dans cette partie se situe dans la continuité de ces expériences antérieures, que nous étudions ici à l'échelle de l'émetteur isolé.

5.3.1 Recombinaison radiative d'un émetteur proche d'une interface diélectrique

Approche quantique, approche classique

Le traitement quantique de la modification de l'émission spontanée d'une transition atomique (d'énergie $E = h\nu$ et de largeur naturelle $\delta E = h\delta\nu$) par son environnement optique montre que si la densité $\rho(\nu)$ de mode du champ électromagnétique fluctue peu sur un voisinage $\delta\nu$ autour de la fréquence de la transition ν , alors la modification de durée de vie peut être calculée *exactement* dans le cadre de la théorie classique du rayonnement d'un dipôle oscillant (électron élastiquement lié) [144]. Les interfaces diélectriques ne présentant pas de phénomènes de résonance, la densité $\rho(\nu)$ dépend peu de ν . La condition ci-dessus étant satisfaite, les calculs de modification de la durée de vie radiative τ_{rad} d'un émetteur atomique

⁷Cette approche ne tient cependant pas compte des effets de champ local, qui peuvent être à l'origine de modifications significatives de la durée de vie radiative d'un émetteur dans un milieu diélectrique. Les effets de champs local sur un émetteur de taille a sont indépendants de la distance émetteur/interface d tant que $d \gg a$. Cette condition est vérifiée dans toutes les expériences présentées dans ce chapitre, et donc les effets de champ local n'ont pas été pris en compte dans les calculs qui suivent.

face à une interface se ramènent toujours au calcul de la modification de durée de vie classique $\tau_{\text{rad}}^{(\text{cl})}$ d'un électron élastiquement lié, définie comme la durée nécessaire pour que l'énergie mécanique de l'oscillateur classique s'amortisse d'un facteur $1/e$.

Soit $k_{\text{rad}}(d) = 1/\tau_{\text{rad}}(d)$ le taux de recombinaison radiatif d'un dipôle situé à la distance d de l'interface. Soit $\alpha = k_{\text{rad}}(d)/k_{\text{rad}}(d \rightarrow \infty)$ la modification de la dynamique de recombinaison radiative d'un émetteur lorsqu'il est approché depuis l'infini dans le milieu d'indice n_1 jusqu'à une distance d d'une interface avec un milieu diélectrique d'indice n_2 . D'après le paragraphe précédent, on peut écrire que :

$$\alpha = \frac{k_{\text{rad}}(d)}{k_{\text{rad}}(d \rightarrow \infty)} = \left[\frac{\tau_{\text{rad}}^{(\text{cl})}(d)}{\tau_{\text{rad}}^{(\text{cl})}(d \rightarrow \infty)} \right]^{-1} \quad (5.6)$$

Comme l'amortissement du dipôle est proportionnel à la puissance totale qu'il rayonne, le calcul de la modification durée de vie radiative par une interface se ramène simplement au calcul de la modification de la puissance totale moyenne L rayonnée par le dipôle, i.e. :

$$\alpha = \frac{L(d)}{L(d \rightarrow \infty)} \quad (5.7)$$

Le théorème de Poynting [120] montre que L est donnée indifféremment :

- par l'intégrale du diagramme de rayonnement $I(\theta, \phi)$ du dipôle émetteur (i.e. $L = \int_{4\pi} I(\theta, \phi) d\Omega$). La modification de durée de vie radiative d'un dipôle au voisinage d'une interface s'interprète alors comme une conséquence de la modification de son diagramme de rayonnement (calcul en *champ lointain*).
- par la puissance moyenne fournie par le champ électromagnétique au dipôle oscillant :

$$L = \frac{1}{2} \omega \mathbf{p}_0 \text{Im}\{\mathbf{E}(z = d)\}, \quad (5.8)$$

i.e. la puissance dissipée est donnée par la composante du champ à l'endroit du dipôle et en quadrature avec celui-ci. En absence d'interface ($d \rightarrow \infty$), le champ \mathbf{E}_∞ au niveau du dipôle est donné par $\mathbf{E}_\infty = \mathbf{p}_0 k_1^3 n_1^2 / 6\pi$. Près de l'interface, le champ à l'endroit du dipôle est fortement modifié car l'interface diélectrique réfléchit le rayonnement émis par celui-ci (effet dit de "réaction de rayonnement"). Le champ total vu par le dipôle s'écrit alors $\mathbf{E}(z = d) = \mathbf{E}_\infty + \mathbf{E}_r(z = d)$ où $\mathbf{E}_r(z = d)$ est le champ réfléchi par l'interface sur le dipôle, et donc :

$$\alpha = \frac{\text{Im}\{\mathbf{E}(z = d)\}}{\text{Im}\{\mathbf{E}_\infty\}} = 1 + \frac{\text{Im}\{\mathbf{E}_r(z = d)\}}{\text{Im}\{\mathbf{E}_\infty\}} \quad (5.9)$$

La détermination du facteur α consiste alors en un calcul en *champ proche*.

La première de ces deux approches - utilisée par exemple dans [145] - a l'avantage de ne pas faire intervenir explicitement les effets de champs proche, mais ne conduit pas à une expression analytique de α . La seconde approche ("réaction de rayonnement") est celle qui a été utilisée pour la première fois en 1977 par Lukosz [146] pour déterminer la première

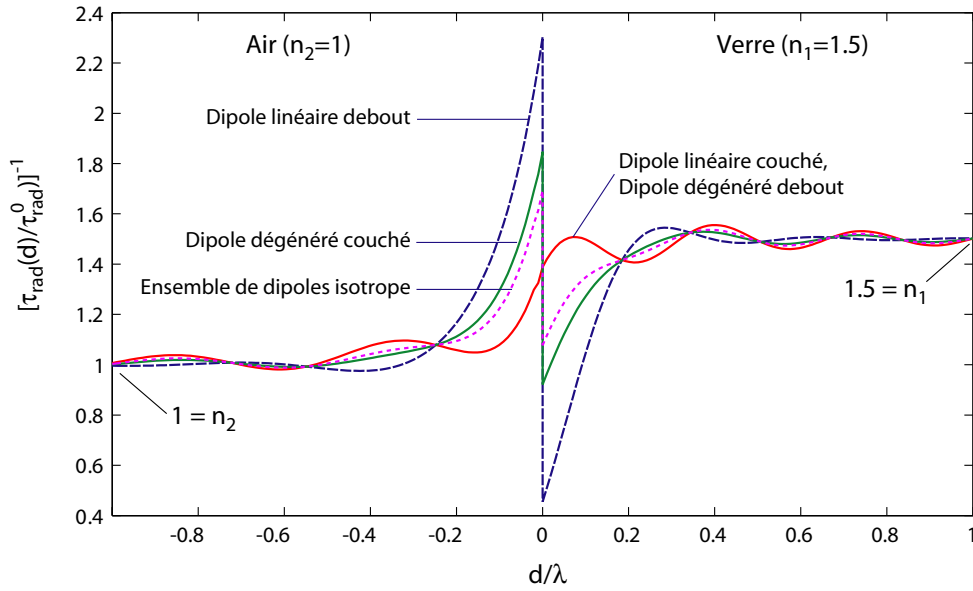


FIG. 5.11 – Calcul théorique de la modification de la durée de vie radiative $\tau_{\text{rad}}(d)$ d'un dipôle en fonction de sa distance d à une interface plane air/verre, et selon sa structure et son orientation par rapport à l'interface. λ désigne la longueur d'onde d'émission du dipôle dans le vide, et τ_{rad}^0 sa durée de vie radiative dans le vide.

expression exacte de α pour un dipôle parallèle (α_{\parallel}) ou perpendiculaire (α_{\perp}) à l'interface et donne⁸ :

$$\alpha_{\parallel} = 1 + \frac{3}{4} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} \left[r_{1,2}^{(p)}(u) + (u^2 - 1)r_{1,2}^{(s)}(u) \right] e^{2ik_1 d \sqrt{1-u^2}} du \quad (5.10)$$

$$\alpha_{\perp} = 1 + \frac{3}{2} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \frac{u^3}{\sqrt{1-u^2}} r_{1,2}^{(p)}(u) e^{2ik_1 d \sqrt{1-u^2}} du \quad (5.11)$$

où $r_{1,2}^{(s,p)}(u)$ sont les coefficients de Fresnel généralisés :

$$r_{1,2}^{(s)}(u) = \frac{\sqrt{1-u^2} - \sqrt{n^2-u^2}}{\sqrt{1-u^2} + \sqrt{n^2-u^2}} \quad r_{1,2}^{(p)}(u) = \frac{n\sqrt{1-u^2} - \sqrt{n^2-u^2}}{n\sqrt{1-u^2} + \sqrt{n^2-u^2}} \quad (5.12)$$

Résultats

Le calcul numérique de ces intégrales par un programme Matlab donne directement l'évolution de la durée de vie d'un émetteur dipolaire de part et d'autre d'une interface air/verre, représentée Figure 5.11 pour une durée de vie radiative $\tau_{\text{rad}}(d)$ normalisée à sa valeur dans le vide τ_{rad}^0 .

⁸Tews a aussi établi en 1970 une expression analytique de α pour un dipôle parallèle ou perpendiculaire à une interface diélectrique selon une approche de type réaction de rayonnement [136, 147], qui n'est cependant pas valable à la limite $d \rightarrow 0$.

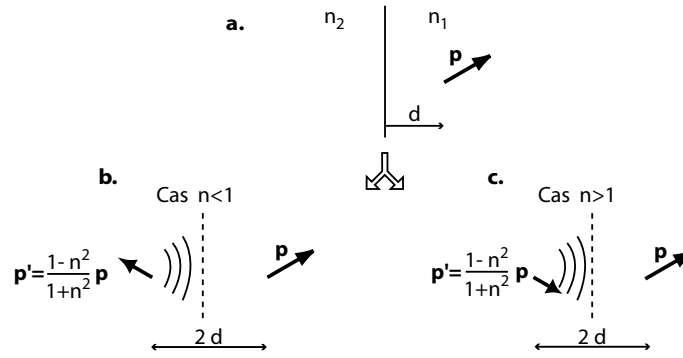


FIG. 5.12 – Méthode des images appliquée au cas d’un dipôle linéaire face à une interface diélectrique de contraste d’indice $n = n_2/n_1$. a) D’après la théorie des images, le champ créé par un dipôle \mathbf{p} face à une interface est donné par le champ créé par le dipôle \mathbf{p} et son image \mathbf{p}' en absence d’interface (b-c). Lorsque la distance d est très faible ($d \ll \lambda/2\pi$), le dipôle et son image sont en opposition de phase lorsque $n < 1$ (b). La présence de l’interface diminue le champ total créé par le dipôle, et donc l’émission spontanée est inhibée. Lorsque $n > 1$, on aboutit au contraire à une exaltation de l’émission spontanée par l’interface (c).

L’existence de variations de durée de vie au voisinage d’une interface diélectrique peut être comprise qualitativement en ayant recours à la théorie des images, qui consiste à introduire dans un système un petit nombre de charges dont la valeur et la position simulent les conditions aux limites d’un problème électrostatique [120]. La théorie des images⁹ montre que le champ créé par un dipôle \mathbf{p} dans le milieu d’indice n_1 ($z > 0$) lorsqu’il est situé à une distance d d’une interface avec un milieu d’indice n_2 est identique au champ créé en $z > 0$ par le dipôle \mathbf{p} en $z = d$ et un “dipôle image” \mathbf{p}' d’amplitude $\mathbf{p}' = \frac{1-n^2}{1+n^2}\mathbf{p}$ en $z = -d$ dans un milieu infini d’indice n_1 (i.e. interface avec n_2 supprimée). Le champ réfléchi par l’interface à l’endroit du dipôle $\mathbf{E}_r(z = d)$ est donc donné par le champ que crée le dipôle image \mathbf{p}' .

Loin de l’interface ($d \gg \lambda$), le champ \mathbf{E}_∞ au niveau du dipôle physique est peu perturbé par le champ $\mathbf{E}_r(z = d)$ créé par le dipôle image. La dynamique du dipôle oscillant n’est donc pas perturbée par la présence de l’interface, et la durée de vie radiative de l’émetteur $\tau_{\text{rad}}(d \rightarrow \infty)$ est donnée par son expression dans un milieu diélectrique homogène d’indice n_1 : $\tau_{\text{rad}}(d \rightarrow \infty) = n_1 \tau_{\text{rad}}^0$ (Figure 5.11). La formule (5.9) montre que les modifications de durée de vie apparaissent lorsque le champ réfléchi $\mathbf{E}_r(z = d)$ devient comparable à \mathbf{E}_∞ , c’est

⁹La méthode des images, exacte en électrostatique, n’est valable également en électrodynamique qu’à condition que l’environnement des émetteurs soit constitué uniquement d’éléments non polarisables, c’est à dire de vide et/ou d’interfaces parfaitement conductrices, comme c’est par exemple le cas pour un émetteur au voisinage d’un miroir métallique [148]. Son utilisation directe pour traiter le rayonnement en présence d’un milieu diélectrique est par contre impossible. En effet, le champ total rayonné n’est plus seulement donné par le rayonnement du dipôle et de son image, puisque les dipôles induits du milieu diélectrique participent également au rayonnement. Ce terme de rayonnement supplémentaire peut néanmoins être pris en compte en ajoutant des termes correctifs à la méthode des images [149]. Ces termes correctifs supplémentaires sont à l’origine de l’impossibilité d’interpréter simplement les effets de modification d’émission spontanée au voisinage d’une interface diélectrique par la méthode des images.

à dire lorsque le dipôle \mathbf{p} pénètre dans la zone de champ proche ($d \ll \lambda/2\pi n_1$) du dipôle image \mathbf{p}' , en accord avec le calcul théorique exact (Figure 5.11). De plus, le déphasage $2k_1 d$ entre les dipôles \mathbf{p} et \mathbf{p}' varie lorsque la distance d augmente, conduisant à un comportement oscillatoire de la modification de durée de vie radiative avec la distance à l'interface d , de période $\Delta z/\lambda \simeq 1/2n_1$, bien visible également sur la Figure 5.11.

La Figure 5.11 montre en outre que la continuité de la durée de vie radiative d'un dipôle de part et d'autre de l'interface dépend de son orientation. Ceci peut se comprendre comme une manifestation des problèmes de continuité inhérents au fait que l'interface est supposée discontinue en $z = 0$. En effet, pour un dipôle perpendiculaire à l'interface, le milieu auquel appartient l'émetteur n'est plus défini en $z = 0$ car le mouvement des charges s'effectue de part et d'autre de l'interface. La durée de vie radiative d'un dipôle perpendiculaire à l'interface n'est donc pas définie en $z = 0$, ce qui explique la discontinuité de durée de vie radiative en $z = 0$ sur la Figure 5.11. Par contre, cette singularité disparaît pour un dipôle parallèle à l'interface, car le milieu dans lequel les charges oscillent ($z < 0$ ou $z > 0$) - et donc la durée de vie radiative - est toujours bien défini¹⁰.

Dépendance orientationnelle

La modification de durée de vie d'un émetteur 1D ou 2D d'orientation quelconque à une distance d de l'interface se déduit simplement des valeurs de α_\perp α_\parallel à cette distance [146]. Pour un dipôle linéaire (1D) d'orientation (Θ, Φ) , on a :

$$\alpha^\pi(\Theta, \Phi) = \alpha_\perp \cos^2 \Theta + \alpha_\parallel \sin^2 \Theta, \quad (5.13)$$

alors que pour un dipôle 2D, la décomposition du dipôle dégénéré en somme de dipôles linéaires conduit à :

$$\alpha^\sigma(\Theta, \Phi) = \frac{1}{2}[\alpha_\perp \sin^2 \Theta + \alpha_\parallel(1 + \cos^2 \Theta)] \quad (5.14)$$

Ces formules montrent que pour un dipôle linéaire debout sur l'interface, la modification de durée de vie est $\alpha^\pi(\Theta = 0, \Phi) = \alpha_\perp$, alors que pour un nanocristal debout sur l'interface, on a $\alpha^\sigma(\Theta = 0, \Phi) = \alpha_\parallel$, car un dipôle dégénéré perpendiculaire à l'interface se décompose en deux dipôles linéaires parallèles à l'interface. Pour un nanocristal couché sur l'interface, $\alpha^\sigma(\Theta = \pi/2, \Phi) = \frac{1}{2}(\alpha_\perp + \alpha_\parallel)$ car le dipôle dégénéré peut se décomposer en somme d'un dipôle linéaire parallèle à l'interface, et d'un dipôle linéaire perpendiculaire à l'interface. Enfin, la modification d'émission spontanée sur un ensemble d'émetteurs identiques d'orientation aléatoire sur l'interface est indépendante de la nature du dipôle (1D ou 2D) et s'écrit :

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}\alpha_\perp + \frac{2}{3}\alpha_\parallel, \quad (5.15)$$

dont la dépendance en fonction de la position d de part et d'autre d'une interface air/verre est représentée Figure 5.11.

¹⁰En $z \simeq 0$, les effets de champ local peuvent devenir considérables, rendant finalement délicate l'étude détaillée du comportement de l'émetteur sur l'interface.

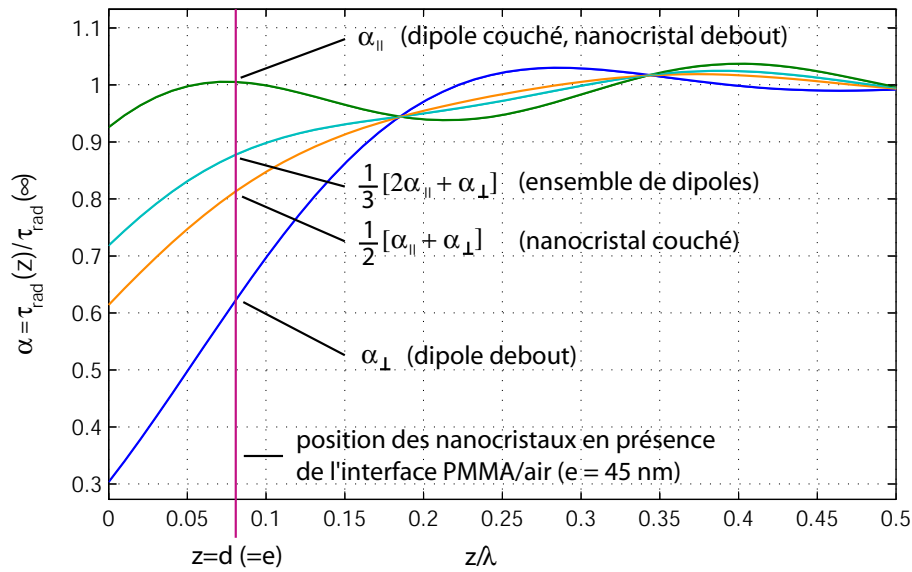


FIG. 5.13 – Modification $\alpha(z)$ du taux d'émission spontanée sur une interface air/verre en fonction de la distance z/λ des émetteurs à l'interface, selon leur structure dipolaire et leur orientation.

Preuves expérimentales de la théorie

L'évolution de la modification d'émission spontanée d'émetteurs avec leur distance par rapport à une interface diélectrique a été étudiée par Tews [136] en 1970 et par Lukosz en 1980 [137] sur des monocouches de complexes d'Europium, et leurs mesures sont en accord avec la dépendance prédite par la théorie présentée ci-dessus. Il a ensuite fallu attendre le développement des méthodes de détection et de mesure sur molécule individuelle pour que soient mis en évidence les effets de dépendance orientationnelle sur des molécules de colorant [150], qui sont en bon accord avec la dépendance théorique donnée par la formule (5.13).

5.3.2 Contrôle de la modification de durée de vie radiative

L'étude au profilomètre (Tencor Profiler, DekTak) de l'épaisseur des couches de PMMA déposées à la tournette (rotation 4000 tr.min^{-1}) sur des lamelles couvre-objet (verre BK7, diamètre 1', épaisseur $180 \mu\text{m}$, Menzel Gläser) montre que l'épaisseur au centre de la lame varie de moins de 5 nm d'un dépôt à l'autre pour une dilution PMMA/toluène donnée, et que cette épaisseur varie de moins de ± 3 nm au centre de la lame¹¹. La procédure détaillée dans la section 5.2.3 pour étudier la modification du diagramme de rayonnement d'un nanocristal permet de placer un émetteur à une distance $d = e = 45 \pm 3$ nm contrôlée, où il est en interaction avec l'interface PMMA/air ($n_1 = 1.5$, $n_2 = 1$) - car $d < \lambda/2\pi n_1 = 60$ nm, puis de le placer en milieu homogène infini ($d \gg \lambda$). Entre ces deux étapes, la durée de vie

¹¹La mesure de l'épaisseur de PMMA sur une lame de verre s'effectue simplement en rayant le PMMA avec une pointe qui ne raye pas le verre de la lamelle (pointe en plastique) et en mesurant la profondeur de cette rayure avec le profilomètre.

radiative varie donc d'un facteur $\alpha_{\parallel} = 1.005$ et $\alpha_{\perp} = 0.614$ pour un dipôle linéaire parallèle ou perpendiculaire à l'interface.

Sur un **ensemble d'émetteurs** d'orientation aléatoire, la modification de durée de vie radiative par l'interface $\langle\alpha\rangle$ est indépendante de la structure du dipôle émetteur (linéaire ou dégénéré), et donc $\langle\alpha\rangle$ ne dépend que de la distance d , connue. La suppression de l'interface fait donc varier l'émission spontanée d'un ensemble d'émetteurs d'une quantité $\langle\alpha\rangle = 0.875 \pm 0.006$: la modification d'émission spontanée est donc contrôlée à 1 % près.

La modification de durée de vie induite par l'interface sur un **émetteur individuel** est également contrôlée à condition que la structure dipolaire et l'orientation de l'émetteur soient connues (cf. formules (5.13) et (5.14)). Or, on sait que les nanocristaux de CdSe ont une structure dipolaire dégénérée, et on a montré au chapitre 4 qu'il est également possible de mesurer leur orientation tridimensionnelle par microscopie défocalisée. Corrélée à une mesure d'orientation, la modification de la durée de vie radiative de l'état excité des nanocristaux induite par l'interface est donc contrôlée à l'échelle de la particule individuelle. Ce contrôle est à la base de la méthode de mesure de rendement quantique présentée dans la section suivante.

5.4 Mesures de rendement quantique

Nous montrons dans cette partie que la modification contrôlée de la durée de vie radiative des nanocristaux par une interface diélectrique permet de mesurer le rendement quantique Q_{on} de l'état allumé d'un ensemble de dipôles d'orientation aléatoire et de structure dipolaire (1D ou 2D) quelconque. Couplée à une mesure de microscopie défocalisée, cette méthode est ensuite adaptée pour mesurer pour la première fois le rendement quantique d'un émetteur isolé et étudier les effets de dépendance orientationnelle et de structure du dipôle (linéaire ou dégénéré) décrits dans la théorie de la modification d'émission spontanée par une interface diélectrique.

5.4.1 Rendement quantique

Tous les processus de recombinaison d'une transition ne sont pas radiatifs. Un émetteur solide peut par exemple se désexciter en cédant son énergie de recombinaison aux vibrations de son réseau cristallin, ou aux charges présentes dans son environnement, par interaction coulombienne. Le taux de recombinaison total k de l'état excité est alors la somme de ses taux de recombinaison radiatif $k_{\text{rad}} = \tau_{\text{rad}}^{-1}$ et non-radiatif k_{nrad} , et la durée de vie de l'état excité est $\tau = [k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}}]^{-1}$.

La probabilité que la transition excitée se désexcite en émettant un photon définit le rendement quantique Q de la transition. Celui-ci est donnée par le rapport de branchement entre les processus de recombinaison radiatif et non-radiatif :

$$Q = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}}}. \quad (5.16)$$

La connaissance du rendement quantique d'une transition est importante pour l'étude de ses mécanismes de recombinaison, car c'est elle qui permet de déduire les taux de recombinaison radiatif $k_{\text{rad}} = Qk$ et non-radiatif $k_{\text{nr}} = (1 - Q)k$ d'une transition dont seul le taux de recombinaison total k est mesurable par les méthodes usuelles d'analyse de déclin de luminescence¹². Enfin, les mesures de rendement quantique guident l'optimisation des méthodes de synthèse pour la production d'émetteurs fluorescents les plus brillants possible. Les mesures de rendement quantique sont donc également déterminantes en physico-chimie pour évaluer la qualité des émetteurs produits.

Méthode de mesure "standard"

Le rendement quantique d'une transition est généralement déterminé en mesurant l'absorption \mathcal{A} et l'émission \mathcal{E} de l'émetteur à la longueur d'onde de la transition. L'absorption \mathcal{A} est proportionnelle à la probabilité d'excitation de l'émetteur, et l'émission \mathcal{E} proportionnelle à sa probabilité de désexcitation radiative, si bien que $Q = c\mathcal{E}/\mathcal{A}$. c est une constante dépendant des appareils de mesure utilisés, déterminée par calibration sur un émetteur dont le rendement quantique Q_{ref} est connu ($c = Q_{\text{ref}}\mathcal{A}_{\text{ref}}/\mathcal{E}_{\text{ref}}$). Q est donc donné par :

$$Q = Q_{\text{ref}} \frac{\mathcal{A}\mathcal{E}_{\text{ref}}}{\mathcal{E}\mathcal{A}_{\text{ref}}}. \quad (5.17)$$

La mesure de l'absorption d'un émetteur individuel n'est techniquement pas possible¹³, et donc la mesure de \mathcal{A} et \mathcal{E} s'effectue toujours sur un ensemble d'émetteurs.

Mesures de rendement quantique d'émetteurs clignotants

La méthode présentée ci-dessus ne s'applique qu'à des ensembles d'émetteurs. La mesure de Q correspondante peut donc être biaisée si tous les émetteurs ne sont pas identiques. C'est par exemple le cas des nanocristaux, dont on sait que la fluorescence est intermittente, commutant entre un état éteint où le nanocristal absorbe sans émettre de photons - son rendement quantique est alors $Q_{\text{off}} \simeq 0$ - et un état allumé, brillant, de rendement quantique $Q_{\text{on}} \gg Q_{\text{off}}$. A l'instant t , seule une fraction $\Phi(t) \sim 1/2$ des nanocristaux est dans l'état allumé, et donc le rendement mesuré est :

$$Q = \Phi(t)\langle Q_{\text{on}} \rangle + [1 - \Phi(t)]\langle Q_{\text{off}} \rangle \simeq \Phi(t)Q_{\text{on}} \quad (5.18)$$

¹²En effet, cette méthode consiste à mesurer la statistique des délais δ séparant l'excitation d'une transition par une impulsion laser de la détection des photons de fluorescence qu'elle émet ensuite. Soit $p(t)$ la probabilité d'observer un délai δ supérieur à t . Comme $\dot{p}(t) = -(k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}})p(t)$, le temps t mis par la transition pour se recombiner est distribué suivant la loi $p(t) = p_0 e^{-(k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}})t} = p_0 e^{-kt}$. Parmi ces recombinaisons, seule une fraction Q d'entre elles sont radiatives, et seule une fraction η des photons émis est détectée. Les photons détectés sont donc distribués suivant la loi (courbe dite de déclin de luminescence) $p_d(t) = Q \times \eta \times p(t)$, i.e. les temps d'arrivée sont distribués suivant une loi exponentielle dont la décroissance est donnée par le taux de recombinaison total k de l'état excité.

¹³Les méthodes de mesure d'absorption sur un émetteur individuel sont cependant actuellement en pleine évolution, puisqu'il a été démontré expérimentalement qu'il est possible de mesurer directement l'absorption d'une particule d'Or de 5 nm de diamètre [151]. Il semble de plus qu'il soit envisageable d'étendre ces mesures à des nanocristaux semiconducteurs individuels.

Or, on a vu au chapitre 3 que dans le cas des nanocristaux de CdSe, la fraction $\Phi(t)$ d'émetteurs allumés à un instant t donné dépend totalement des propriétés statistiques du clignotement des nanocristaux, qui dépendent elles-mêmes de la puissance d'excitation des nanocristaux et de leur environnement. $\Phi(t)$ est donc une quantité susceptible de varier significativement d'un échantillon à l'autre. Jusqu'à présent, la mesure de $\Phi(t)$ n'a pu être réalisée qu'en déposant les nanocristaux sur des lamelles de verre pour les repérer et compter quelle fraction d'entre eux est allumée, ce qui s'effectue en enregistrant leur fluorescence sur de longues durées (cf. chapitre 3), ou en repérant les nanocristaux avec un microscope à force atomique, un microscope optique permettant ensuite de repérer lesquels sont allumés [152]. La validité de ces procédures de mesure de $\Phi(t)$ n'est cependant pas évidente, car rien n'assure que les fractions de nanocristaux allumés en solution ou déposés sur la lamelle sont les mêmes.

5.4.2 Mesure du rendement quantique d'un émetteur individuel

Principe de la mesure

Le principe de la mesure de rendement quantique que nous proposons repose sur le fait que le taux de recombinaison non-radiatif d'un émetteur est déterminé par des processus d'interaction (interaction coulombienne avec l'environnement électrostatique du nanocristal, interaction avec les phonons) dont la portée (~ 1 nm) est très petite par rapport à la portée $\lambda/2\pi n_1$ ($\simeq 60$ nm à $\lambda = 600$ nm dans du verre) des interactions électromagnétiques en champ proche qui déterminent le taux de recombinaison radiatif d'un émetteur. Une modification de l'environnement optique situé à une distance $\lambda/2\pi n_1$ de l'émetteur modifie donc la zone de champ proche - et donc k_{rad} - sans modifier ses processus non radiatifs.

Lors du dépôt de la goutte de PDMS, k_{nrad} demeure donc constant alors que la durée de vie radiative varie d'un facteur $\alpha = k_{\text{rad}}(d)/k_{\text{rad}}^\infty$ connu, ce qui se traduit par une modification β de la durée de vie de l'état excité, évaluée par une mesure du déclin de luminescence des émetteurs. En présence de l'interface, le taux de recombinaison total est donné par $k = \alpha k_{\text{rad}}^\infty + k_{\text{nrad}}$. Après suppression de l'interface, il devient $k' = \beta k = k_{\text{rad}}^\infty + k_{\text{nrad}}$, et donc le rendement quantique Q de l'émetteur en milieu homogène s'écrit :

$$Q = \frac{k_{\text{rad}}^\infty}{k_{\text{rad}}^\infty + k_{\text{nrad}}} = \frac{\beta - 1}{\alpha - 1} \quad (5.19)$$

Nous démontrons dans les paragraphes suivants que cette méthode permet de mesurer le rendement quantique de l'état allumé d'un ensemble de nanocristaux ou d'un nanocristal individuel.

Dispositif expérimental

Des nanocristaux coeur/coquille de CdSe/ZnS sont déposés sur une lamelle de verre, et recouverts d'une couche de PMMA d'épaisseur $e = 45 \pm 3$ nm suivant le protocole décrit dans la section 5.2.3. La lamelle de verre est ensuite placée sur un microscope inversé. Les nanocristaux sont excités par une diode laser impulsionnelle (LDH440, PicoQuant - largeur

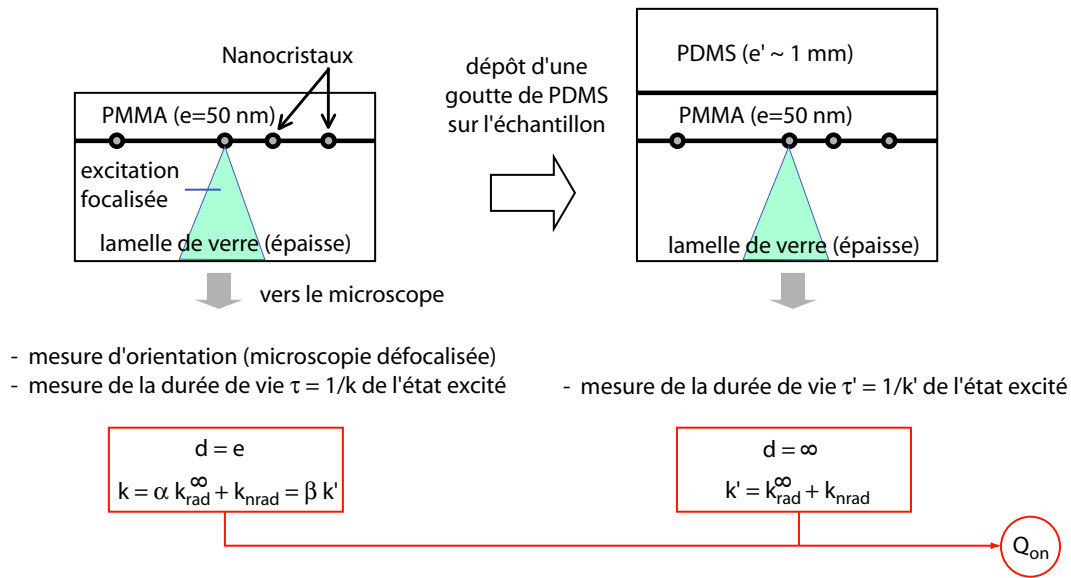


FIG. 5.14 – Schéma synoptique de la procédure de mesure du rendement quantique de l'état allumé des nanocristaux par modification de leur durée de vie radiative au voisinage d'une interface.

des impulsions : ~ 80 ps) focalisée sur les émetteurs par un objectif à immersion de grande ouverture numérique (ApoChromat, $N = 1.4$, $\times 100$, Olympus). Leur fluorescence, collectée par le même objectif, est détectée par une photodiode à avalanche (AQR13, EG&G). La durée de vie de leur état excité est mesurée à l'aide d'une carte (T3R TimeHarp, PicoQuant) qui enregistre la date d'arrivée de chaque photon ainsi que son retard par rapport à l'impulsion laser qui le précède. Il est ainsi possible d'effectuer une analyse *résolue en temps* de la courbe de déclin de luminescence, en groupant tous les photons détectés sur un intervalle de temps Δt . L'ensemble du traitement des données est effectué par un programme Matlab où le pas d'intégration Δt est choisi par l'utilisateur.

Mesure du rendement quantique d'un ensemble de nanocristaux

Appliquée à un ensemble d'émetteurs clignotants, cette méthode indique directement le rendement quantique Q_{on} de leur état allumé, puisque seuls participent à la mesure de durée de vie les émetteurs allumés.

La mesure de la durée de vie de l'état excité d'un ensemble de nanocristaux s'effectue en déposant sur la lamelle de verre une solution de nanocristaux suffisamment concentrée pour qu'il y ait typiquement une centaine de nanocristaux dans le spot d'excitation laser, de waist $w_0 \sim 200$ nm. Les nanocristaux étant excités, on démarre l'acquisition des temps d'arrivée et des délais des photons détectés. Après environ 7 secondes, on dépose sur le PMMA la goutte de PDMS (flèche sur la Figure 5.15), et on arrête l'acquisition quelques secondes plus tard. La suppression de l'interface s'accompagne d'une variation d'intensité (Fig. 5.15 a) due à la modification du diagramme de rayonnement des nanocristaux, comme cela a été démontré en

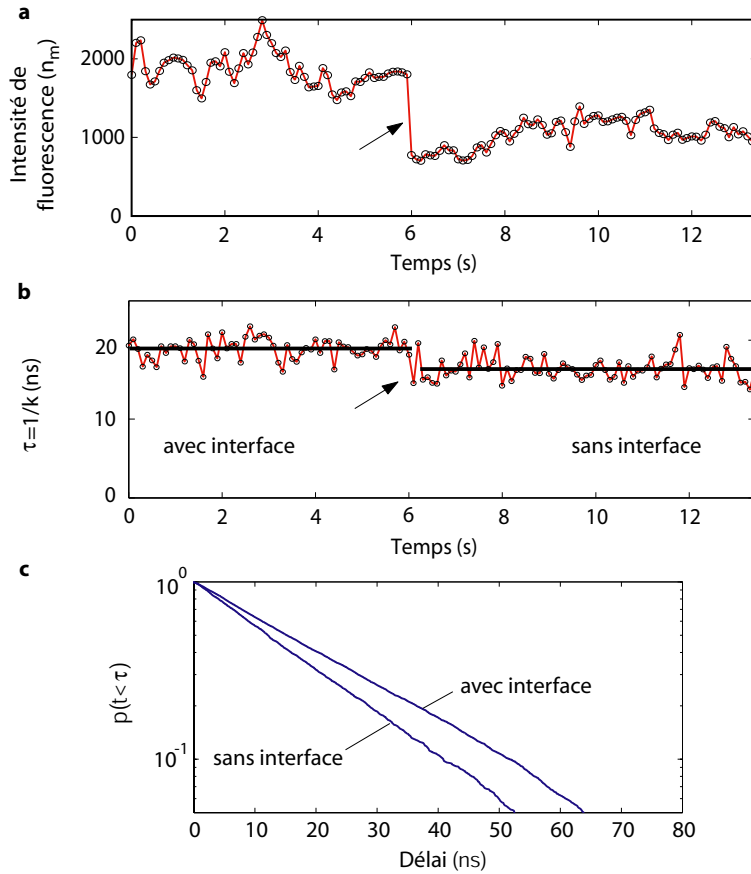


FIG. 5.15 – Mesures de modification de l'émission spontanée d'un ensemble de nanocristaux. a) Evolution temporelle de l'intensité totale détectée et (b) de la durée de vie moyenne de l'état excité d'un ensemble de nanocristaux suite à la suppression d'interface air/verre. Les durées de vie moyennes avant et après modification - calculées suite à l'ajustement toutes les 100 ms des courbes de déclin de luminescence (c) - sont indiquées par un trait noir en (b) et donnent $\beta = 0.88$.

première partie de ce chapitre.

Les courbes de déclin de luminescence sont calculées avec les photons détectés sur un intervalle de temps $\Delta t = 100$ ms et toujours mono-exponentielles (Fig. 5.15 c). Leur ajustement par une exponentielle $e^{-t/\tau}$ donne directement l'évolution temporelle de la durée de vie de l'état excité $\tau(t)$ des émetteurs (Fig. 5.15 b). Le calcul de la valeur moyenne de la durée de vie de l'état excité avant et après suppression de l'interface donne $\beta = 0.88 \pm 0.01$, la barre d'erreur correspondant à l'incertitude de mesure. Comme $\langle \alpha \rangle = 0.875 \pm 0.006$ pour l'épaisseur de PMMA $e = 45 \pm 3$ nm couvrant les nanocristaux, le rendement quantique de l'état allumé des nanocristaux est :

$$\langle Q_{\text{on}} \rangle = \frac{1 - \beta}{1 - \langle \alpha \rangle} = 0.96 \pm 0.15. \quad (5.20)$$

L'expérience, répétée sur des nanocristaux coeur/coquille de CdSe/ZnS de taille différentes

rayon du nanocrystal (Å)	longueur d'onde d'émission (nm)	$\langle Q_{on} \rangle$ (%)
1.4	535	98
1.9	585	95
2.2	600	100
2.4	610	95

TAB. 5.1 – Mesures du rendement quantique de l'état allumé $\langle Q_{on} \rangle$ d'ensembles de nanocristaux coeur/coquille de CdSe/ZnS de taille différentes.

(coeur de rayon 1.4, 1.9, 2.2 et 2.4 nm), indique que le rendement quantique $\langle Q_{on} \rangle$ de l'état allumé d'un ensemble de nanocristaux est toujours supérieur à 95 % (Tableau 5.1). La recombinaison de l'état excité d'un nanocrystal allumé est donc - aux incertitudes de mesure près - totalement radiative.

Mesure du rendement quantique de l'état allumé d'un nanocrystal individuel

Pour s'affranchir des effets de moyennage d'ensemble et étudier la dépendance orientationnelle de β , nous avons ensuite adapté la procédure détaillée dans le paragraphe précédent à l'étude de nanocristaux dont la goutte déposée sur le substrat de verre était suffisamment diluée pour permettre leur observation individuelle lors de la suppression d'interface.

La procédure de mesure se décompose en quatre étapes :

1. Enregistrement sur une caméra CCD d'une image défocalisée de l'émetteur dont on souhaite mesurer le rendement quantique. Cette étape permet de mesurer l'orientation (Θ, Φ) de l'émetteur sur la lame (cf. chapitre 4 et première partie du présent chapitre). Au cours de cette étape, les nanocristaux sont excités en champ large (lampe UV) afin de repérer la position du nanocrystal étudié par rapport aux autres nanocristaux.
2. Pointage du nanocrystal à mesurer avec le spot d'excitation focalisé. Le déroulement de cette étape est le suivant :
 - (a) Refocalisation de l'image. Redirection de la fluorescence détectée par la caméra CCD dans l'étape 1 vers la photodiode à avalanche. Remplacement de l'excitation à champ large par l'excitation impulsionnelle focalisée.
 - (b) Repérage du nanocrystal en cartographiant la zone repérée dans l'étape 1 par un balayage du faisceau d'excitation focalisé, puis pointage du nanocrystal avec le faisceau d'excitation. Les fonctions de balayage et de pointage sont réalisées en translatant l'objectif du microscope à l'aide d'une cale piézo-électrique (Tritor3D-102, PiezoSystem Jena) pilotée par une carte de sorties analogiques (DAQ 6713, National Instrument) et un programme Labview.
3. Début de l'acquisition de l'évolution temporelle de courbe de déclin de luminescence.
4. Dépôt de la goutte de PDMS, et arrêt de l'acquisition quelques secondes plus tard.

L'expérience montre que pour des temps d'intégration Δt supérieurs à 1 s, le déclin de luminescence des nanocristaux est multi-exponentiel, ce comportement étant dû au fait que la durée de vie τ de l'état excité d'un nanocristal de CdSe fluctue dans le temps [97]. Sur des temps d'intégration suffisamment courts ($\Delta t < 1$ s), ces fluctuations sont cependant négligeables, et le déclin de luminescence d'un nanocristal est mono-exponentiel, en accord avec les observations de la référence [91]. On choisit donc typiquement $\Delta t = 100$ ms afin de pouvoir ajuster les courbes de déclin de luminescence par une simple décroissance exponentielle. On applique ensuite aux états allumés du nanocristal¹⁴ le même traitement des données que pour la mesure d'ensemble. Pour $\Delta t < 1$ s, la durée de vie τ de l'état excité est déterminée comme sur les mesures d'ensemble, i.e. par leur ajustement par une loi exponentielle $e^{-t/\tau}$. β est ici aussi calculé à partir des valeurs moyennes de τ avant et après suppression de l'interface.

Influence de la nature dégénérée du dipôle, dépendance orientationnelle

La première observation est que la modification de durée de vie β dépend directement de l'allure de la tache de diffraction défocalisée de l'émetteur étudié (Figure 5.16). Les nanocristaux dont les taches de diffraction sont à symétrie de révolution ont une durée de vie peu sensible à la suppression de l'interface ($\beta = 0.99 \pm 0.01$) (Fig. 5.16 a-b), contrairement à ceux dont la tache défocalisée est à symétrie axiale (Fig. 5.16 d-e) pour lesquels $\beta = 0.81 \pm 0.01$.

On sait qu'une tache défocalisée à symétrie axiale correspond à un nanocristal dont l'axe cristallin est parallèle à l'interface ($\Theta = \pi/2$) (cf. chapitre 4). Son dipôle dégénéré peut alors se décomposer en deux dipôles linéaires respectivement parallèle et perpendiculaire à l'interface et donc $\alpha = (\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp})/2 = 0.809$. La modification de durée de vie $\beta = 0.81 \pm 0.01$ à la suppression de l'interface indique alors que le rendement quantique dans l'état allumé de ce nanocristal (Fig. 5.16 a-b) est $Q_{\text{on}} = 0.99 \pm 0.15$.

Pour les nanocristaux dont la tache défocalisée est à symétrie de révolution ($\Theta = 0$), les dipôles linéaires composant le dipôle dégénéré sont parallèles à l'interface, et donc $\alpha = \alpha_{\parallel} = 1.005$: la durée de vie radiative n'est pas significativement modifiée par l'interface, et donc $\beta = 1$ (Fig. 5.16 c-d). Notre procédure expérimentale ne permet donc pas de mesurer le rendement quantique Q_{on} d'un nanocristal debout sur l'interface. Le comportement des nanocristaux possédant une tache de diffraction à symétrie de révolution confirme néanmoins clairement que l'émission provient d'un dipôle dégénéré. En effet, pour un dipôle linéaire, une tache défocalisée à symétrie de révolution correspondrait à un émetteur dont la durée de vie radiative (et donc β) varie maximalement au voisinage de l'interface, ce qui n'est pas le cas ici.

Enfin, la procédure de mesure d'orientation développée au début de ce chapitre permet d'étudier l'évolution de la modification de durée de vie β en fonction de leur orientation inclinaison Θ avec l'interface (Figure 5.17), donnée par la formule (5.14). Ici encore, on a $\beta \simeq \alpha$, indiquant que tous les nanocristaux ont un rendement quantique Q_{on} de l'ordre de l'unité, et la dépendance orientationnelle de α prédite par la théorie est bien résolue.

¹⁴Les états allumés sont repérés par une simple procédure de seuillage (cf. chapitre 3).

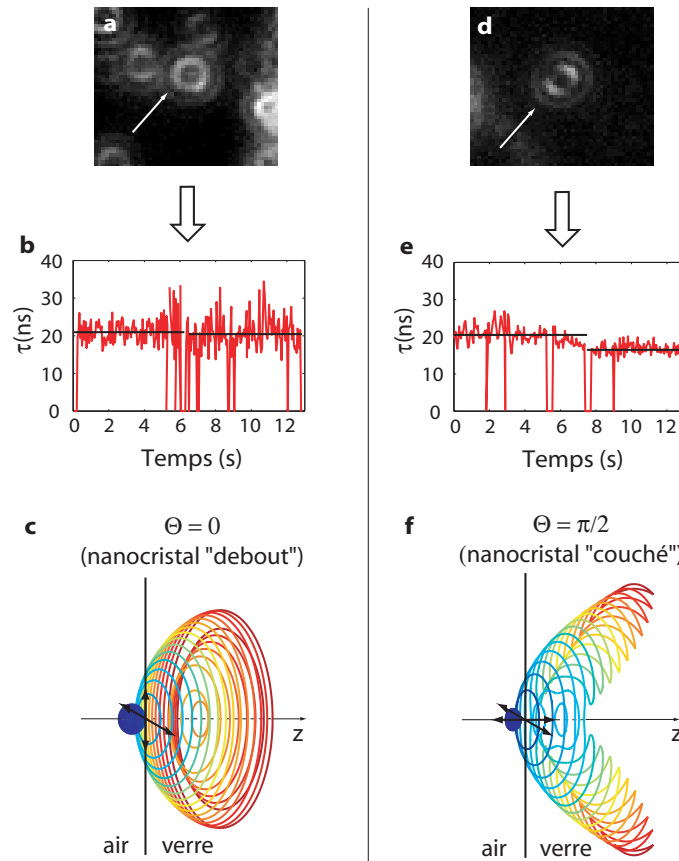


FIG. 5.16 – Corrélation entre la mesure de l'orientation d'un nanocristal et la mesure de la modification de durée de vie de son état excité suite à la suppression d'interface. La durée de vie de l'état excité d'un nanocristal dont la tache de diffraction défocalisée est à symétrie de révolution (a) est peu modifiée par la suppression de l'interface puisqu'on a $\beta = 0.99$ (b). Ceci est en accord avec le fait que le dipôle dégénéré d'un tel nanocristal se compose suivant deux dipôles linéaires parallèles à l'interface (c), pour lesquels on $\alpha = \alpha_{\parallel} = 1.00$, et donc $\beta = 0.99 \simeq 1$. d) Pour les nanocristaux possédant une tache de diffraction à symétrie axiale, la modification de durée de vie est par contre significative puisque $\beta = 0.81 \neq 1$ (e). La modification de durée de vie radiative est rendue possible car un tel nanocristal possède une composante dipolaire perpendiculaire à l'interface, pour laquelle $\alpha = \alpha_{\perp} < 1$.

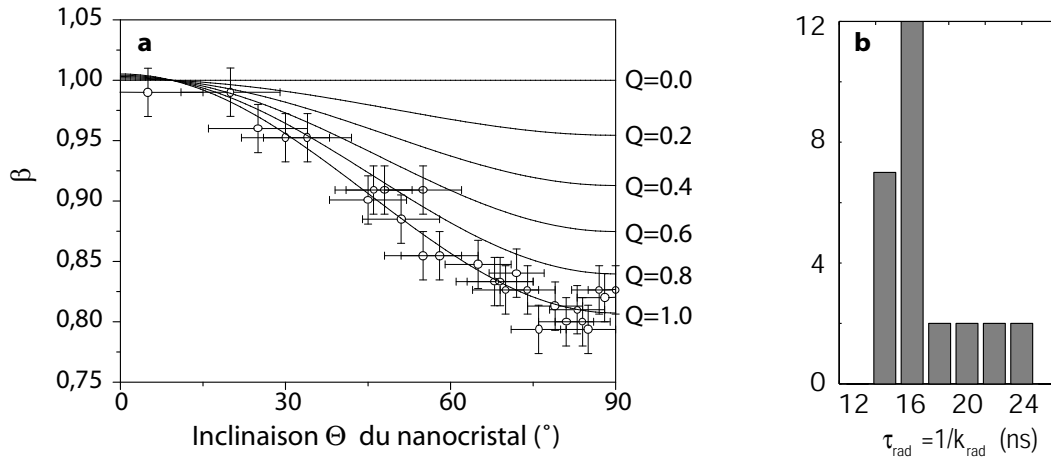


FIG. 5.17 – Mesure du rendement quantique de nanocristaux individuels. (a) Mesure de la modification β de la durée de vie de l'état excité de 27 nanocristaux selon leur inclinaison Θ sur l'interface (\circ). Les courbes en traits continus représentent la modification β calculée théoriquement pour un dipôle dégénéré en fonction de son inclinaison Θ pour différentes valeurs du rendement quantique de l'état excité. b) Histogramme des durées de vie radiatives en milieu diélectrique homogène mesurée à partir des 21 nanocristaux en (a) dont l'inclinaison Θ est supérieure à 45° .

5.4.3 Comparaison avec la méthode standard

Les mesures de rendement quantique $\langle Q_{\text{on}} \rangle$ données par notre méthode sur un ensemble de nanocristaux ont été comparées au rendement quantique Q mesuré par la méthode standard sur la solution mère d'un échantillon dont le rendement quantique de l'état allumé $\langle Q_{\text{on}} \rangle$ est supérieur à 95 %. L'expérience mesure que le rendement quantique Q est de l'ordre de 30 %, du même ordre de grandeur que les valeurs de rendement quantiques $Q \sim 0.5$ mesurées jusque-là.

Cet écart entre Q et $\langle Q_{\text{on}} \rangle$ démontre que les mesures de rendement quantique de nanocristaux sont biaisées par le phénomène de clignotement. Comme $\langle Q_{\text{on}} \rangle = 1$ (aux incertitudes expérimentales près), on a donc simplement $Q = \Phi(t)$. Les mesures en cuvette fourniraient donc en fait une mesure de la proportion $\Phi(t)$ des nanocristaux dans la cuvette qui sont dans l'état allumé.

5.4.4 Recombinaison de l'état excité d'un nanocristal

Comme on l'a déjà indiqué, le fait que l'on connaisse à la fois la durée de vie τ de l'état excité et le rendement quantique Q_{on} d'un nanocristal loin de l'interface déterminent son taux de recombinaison non radiatif $k_{\text{nr}} = k[1 - Q_{\text{on}}]$ ainsi que sa durée de vie radiative $\tau_{\text{rad}} = \tau/Q_{\text{on}}$. Dans cette partie, nous montrons que nos mesures de k_{nr} et τ_{rad} permettent de tirer un certain nombre de conclusions sur le couplage de l'état excité à son environnement, ainsi que sur le couplage radiatif de l'état excité à l'état fondamental.

Taux de recombinaison non-radiatif

Le fait que le rendement quantique de l'état allumé soit de 1 (aux incertitudes de mesure près) pour tous les nanocristaux coeur/coquille que nous avons étudiés suggère qu'il s'agit là d'une propriété intrinsèque à ces boîtes quantiques semiconductrices. Les nanocristaux de CdSe se recombinent toujours radiativement, exactement comme l'état excité d'un atome isolé, renforçant davantage leur description en tant qu'"atomes artificiels".

La recombinaison totalement radiative indique en particulier que l'état excité d'un nanocristal allumé est peu couplé aux pièges susceptibles de générer des recombinaisons non-radiatives (liaisons pendantes à la surface du coeur ou de la coquille), puisque $k_{\text{nr}} = (1 - Q_{\text{on}})k \sim 1 \mu\text{s}^{-1} \ll k_{\text{rad}}$.

Taux de recombinaison radiatif

Enfin, notre méthode de mesure fournit directement la durée de vie radiative des nanocristaux dont l'inclinaison Θ sur l'interface est suffisante pour que la mesure de leur rendement Q_{on} par notre méthode soit possible : sur les 21 nanocristaux dont $\Theta > 45^\circ$, la durée de vie radiative moyenne de l'état excité est $\langle \tau \rangle = 17.0 (2.0)$ ns loin de l'interface (i.e. dans un milieu diélectrique homogène d'indice $n_1 = 1.5$), ce qui correspond à une durée de vie radiative dans le vide de 25.5 ± 3 ns à température ambiante pour ces nanocristaux de 1.7 nm de rayon (émission à $\lambda = 560$ nm).

Cette durée de vie radiative peut être comparée à celle prédite théoriquement par le modèle de type masse effective exposé au chapitre 2 : pour des nanocristaux sphériques de rayon $a = 1.7$ nm avec une dispersion en taille de 5 %, cette théorie prédit une durée de vie radiative dans le vide de 26 ± 3 ns pour des émetteurs à une température de $25 \pm 3^\circ\text{C}$, en bon accord avec nos mesures.

5.5 Conclusion et perspectives

Les expériences détaillées dans ce chapitre montrent donc que les propriétés radiatives d'un émetteur sont fortement modifiées par son interaction avec une interface diélectrique. Outre une nouvelle confirmation de la nature dégénérée du dipôle d'émission des nanocristaux de CdSe, l'analyse par microscopie défocalisée de la modification du diagramme de rayonnement de ces émetteurs fournit aussi la preuve que l'efficacité de collection d'une expérience de microscopie de molécules uniques est fortement modifiée par l'interaction avec une interface air/verre, et conduit à une efficacité de collection élevée (70 %) pour un objectif à immersion standard. Nous avons également montré que l'interface diélectrique modifie la durée de vie radiative de l'état excité d'émetteurs placés dans son voisinage. Ces effets de modification d'émission spontanée - ici mis en évidence sur des nanocristaux de CdSe - concernent en fait tous les émetteurs déposés sur une surface (p.ex. lamelle de microscope) ou au voisinage d'une surface, par exemple lorsqu'ils sont recouverts d'une couche de protection (boîtes quantiques épitaxiées couvertes de leur couche de passivation, aussi appelée "capping layer").

La comparaison de la durée de vie de l'état excité d'un émetteur placé successivement à une distance contrôlée de l'interface air/verre puis en milieu diélectrique homogène permet aussi de mesurer les taux de recombinaison radiatif et non-radiatif d'un nanocristal isolé, montrant qu'aux incertitudes de mesure près, la recombinaison de l'état excité des nanocristaux est totalement radiative.

Cette méthode de mesure de rendement quantique ouvre plusieurs perspectives, car c'est une mesure de rendement quantique résolue en temps qui ne nécessite aucune calibration, applicable a priori à de nombreux autres émetteurs (nanocristaux, molécules de colorants). A terme, on pourrait d'abord envisager de rendre cette expérience réversible - en induisant par exemple la modification contrôlée de l'environnement optique de l'émetteur par dépôt sur l'interface air/verre d'un objet diélectrique solide (microsphère, pointe diélectrique [124, 153]) facile à retirer ultérieurement, ce qui permettrait de répéter ces mesures sur un émetteur isolé pour étudier, par exemple, les effets de fluctuations dynamiques (clignotement [97], effets d'environnement [96]) et de vieillissement (photoblanchiment) observés à l'échelle de la molécule individuelle.

Ne nécessitant aucune calibration avec un autre émetteur de rendement quantique connu, cette méthode pourrait également devenir un outil privilégié pour caractériser les propriétés de recombinaison d'un émetteur dont on souhaite modifier l'émission spontanée en vue d'une application donnée ("radiative decay engineering"), en jouant par exemple sur la structure de l'émetteur - forme, taille, composition et passivation d'un nanocristal - ou sur son couplage à d'autres structures (cristaux photoniques, particules métalliques).

Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission

X. Brokmann,¹ L. Coolen,¹ M. Dahan,^{1,*} and J. P. Hermier^{1,2,†}

¹Laboratoire Kastler Brossel, Ecole normale supérieure, CNRS et Université Pierre et Marie Curie, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

²Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Denis Diderot, 2 place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05, France

(Received 3 March 2004; published 2 September 2004)

We present a simple method to measure the radiative and nonradiative recombination rates of individual fluorescent emitters at room temperature. By placing a single molecule successively close and far from a dielectric interface and simultaneously measuring its photoluminescence decay and its orientation, both the radiative and nonradiative recombination rates can be determined. For CdSe nanocrystals, our results demonstrate that the fluorescence quantum efficiency, determined at the single-molecule level, is 98% in average, far above the value expected from conventional ensemble experiments. The bidimensional nature of the transition dipole is also directly evidenced from a single-particle measurement.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.107403

PACS numbers: 78.67.Bf, 33.50.-j, 78.55.Et

Among the variety of nanoscopic fluorescent emitters, colloidal CdSe nanocrystals have attracted growing attention. The spectral properties and the photostability at room temperature of these quantum dots (QDs) make them promising light sources for a wide range of applications, including quantum cryptography [1], optoelectronic devices [2], or biological detection [3]. The study of their optical properties has greatly benefited from the advent of single-molecule techniques. When observed individually, QDs have, indeed, proved to be more complex than ensemble-averaged studies could have inferred. Striking phenomena such as fluorescence intermittency [4], spontaneous spectral shifts [5], and fluorescence-lifetime fluctuations [6] have been observed. The causes of these processes are not well established yet and, in light of the number of potential applications of QDs, a more detailed understanding of their emission properties remains necessary.

In this Letter, we present a simple method to obtain new information on the time-resolved fluorescence properties of single nanocrystals. Inspired by experiments on the fluorescence of layers of europium atoms placed on a dielectric interface [7], we modified the electromagnetic interaction between a single CdSe QD and its optical environment while measuring the photoluminescence (PL) decay rate of the particle. It resulted in a controlled modification of the spontaneous emission from which both the radiative and the nonradiative decay rates (k_{rad} and k_{nrad}) were determined at the single-QD level. From these data, we derived for the first time a single-particle measurement of the emitting state *quantum efficiency* $Q = k_{\text{rad}}/(k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}})$, i.e., the probability for a QD in its lowest-excited state to relax by emitting a photon.

In our experiments, CdSe/ZnS core-shell nanocrystals (1.7 nm core radius, $\lambda_0 = 560$ nm peak emission) were spin coated on a glass cover slip and covered by a layer

of polymethyl(methacrylate) (PMMA) (Fig. 1). Profilometry measurements indicated that the PMMA layers were uniform over the sample with a thickness $d = 45 \pm 3$ nm. Since the glass cover slip and the PMMA layer have a similar index of refraction ($n_{\text{glass}} = 1.52$ and $n_{\text{PMMA}} = 1.49$), the QDs were considered as embedded in a homogeneous medium with a refractive index $n = 1.50$ and located at a distance $z = d$ from a glass-air interface. To modify the QD fluorescence properties, a thick ($> 200 \mu\text{m}$) drop of polydimethylsiloxane (PDMS, $n_{\text{PDMS}} = 1.45$) could be placed at any time on the sample. The effect of this additional optical medium is to remove the glass-air interface and to place the QDs in an unbounded medium with an index n approximately equal to 1.5 [8]. The experiment thus consists in measuring the PL decay rate $k = k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}}$ before and after deposition of the PDMS droplet. Since the QD is protected by the layer of PMMA, its immediate environment is not affected by the PDMS and k_{nrad} can be assumed to remain constant. Consequently, changes in k result only from modifications of k_{rad} .

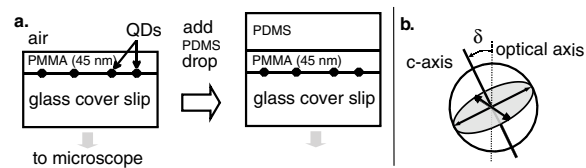


FIG. 1. Experimental layout. (a) The PL decay rate is first measured when QDs are close ($d \approx 45$ nm) to a glass-air interface (left panel). A PDMS drop is then added on the sample to move the glass-air interface far from the emitter (right panel). (b) Degenerate structure of the dipole of a single QD.

The key point is that k_{rad} depends on the optical environment of the emitters. For an emitter in an unbounded dielectric medium with a refractive index n , the Fermi golden rule indicates that the radiative decay k_{rad} is enhanced by a factor n compared to $k_{\text{rad}}^{\text{vac}}$, its value in vacuum. This result holds as long as the emitter is at a distance $z > \lambda$ from any dielectric interface. When $z < \lambda$, detailed theoretical investigations [9] indicate that the spontaneous emission rate k_{rad} strongly depends on d , on the dipole orientation, and on the refractive indexes at the interface. Experiments performed on layers of europium atoms [7] successfully resolved the predicted z dependence of k_{rad} . Recently, single-molecule experiments in far field microscopy also observed the expected orientational dependence of k_{rad} at a given distance [10,11]. In the following, we note $\alpha = k_{\text{rad}}(d)/k_{\text{rad}}^{\infty}$ the ratio of the radiative recombination rate of the emitter at distance $z = d$ from the interface to $k_{\text{rad}}^{\infty} = nk_{\text{rad}}^{\text{vac}}$, its value in an unbounded medium.

In general, approaching an emitter close to an interface with a medium having a lower refractive index results in a decrease of k_{rad} , i.e., $\alpha < 1$ [9,12]. In our case, adding a thick droplet of PDMS on the sample amounts to changing the emitter-interface distance from $z = d$ to $z = \infty$ and thus increasing k_{rad} by a factor α^{-1} . This factor α translates into a change $\beta = k(d)/k^{\infty}$ of the PL decay rate (Fig. 2) which is experimentally obtained by successively measuring $k(d) = \alpha k_{\text{rad}}^{\infty} + k_{\text{nrad}}$ and $k^{\infty} = k_{\text{rad}}^{\infty} + k_{\text{nrad}}$. These measurements, combined with the computation of

α , directly provide the values of k_{rad}^{∞} , k_{nrad} , and the quantum efficiency of the emitter far from the interface $Q = k_{\text{rad}}^{\infty}/(k_{\text{rad}}^{\infty} + k_{\text{nrad}}) = (\beta - 1)/(\alpha - 1)$.

The method was first tested on an ensemble of QDs excited at 400 nm by a pulsed laser diode (LDH400 PicoQuant). The fluorescence photons were collected by a microscope objective (1.4 NA, 100 \times Olympus Apochromat) and sent to an avalanche photodiode followed by a time-resolved photon counting card (TimeHarp200, PicoQuant). The PL intensity and decay were recorded before and after the PDMS droplet deposition in the time-tagged time-resolved acquisition mode. The PL decay curve in each 100 ms time bin was found to be monoexponential [13] and was fitted accordingly using a Gauss-Newton method [Figs. 2(a) and 2(b)]. The droplet deposition caused an increase of the PL decay rate k by a factor $\beta^{-1} = 1.14$ ($k^{\infty} = 55 \mu\text{s}^{-1}$).

The computation of α , necessary to deduce the value of Q , requires one, in principle, to take into account the nature of the transition dipole of QDs. For CdSe nanoparticles, the two degenerate emitting excitonic states have an angular momentum projection $\pm \hbar$ along the c axis of their hexagonal crystal structure [14]. In contrast to most fluorophores which have linear emission dipoles, the QD transition dipole is therefore circular (2D degenerate) and located in a plane perpendicular to its c axis, as demonstrated both at low and room temperature [15].

Using expressions given in [9], we numerically computed α for a dipole perpendicular or parallel to the interface and obtained $\alpha_{\perp} = 0.61$ and $\alpha_{\parallel} = 1.00$ for an emitter at a distance $d = 45$ nm from the interface [16]. However, averaging α over uniformly oriented 1D or 2D dipoles leads to the same value $\langle \alpha \rangle = (\alpha_{\perp} + 2\alpha_{\parallel})/3 = 0.87$. An ensemble measurement cannot discriminate between 1D or 2D dipoles, but it can nevertheless provide an estimate for Q . For this sample, we deduced $\langle k_{\text{rad}}^{\infty} \rangle = (\beta - 1)k^{\infty}/(\langle \alpha \rangle - 1) = 52 \mu\text{s}^{-1}$, $\langle k_{\text{nrad}} \rangle = 3 \mu\text{s}^{-1}$, and $Q = 0.94 \pm 0.15$, the uncertainty resulting from the uncertainties over both d and β ($\beta = 0.88 \pm 0.01$).

To avoid ensemble averaging and to probe the orientational dependence of α and β , further investigations were conducted on single emitters. For each QD, its orientation was determined by defocused imaging, a technique previously introduced for linear dipoles [17]. This technique consists in moving the microscope objective, originally in focus, toward the sample by $1 \mu\text{m}$ and then recording a fluorescence image. This defocused image is an expression of the emitter radiation pattern, which for CdSe QDs results from the sum of the patterns corresponding to two orthogonal 1D dipoles with equal amplitudes. From the anisotropy of the defocused image [17], one unambiguously deduces the 3D orientation of the nanoparticle and, in particular, the value of the angle δ between the QD c axis and the sample plane (with an accuracy of $\sim 10^{\circ}$) [Fig. 1(b)] [18]. For a ‘‘horizontal’’ QD with its c axis

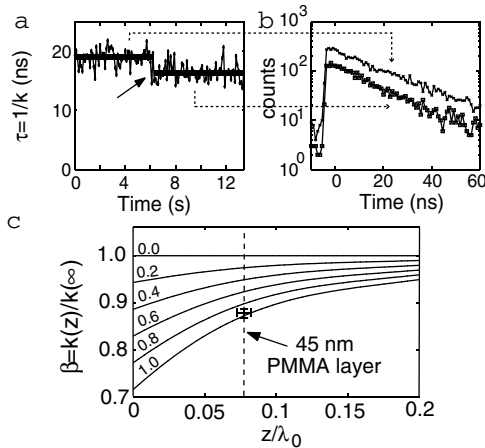


FIG. 2. Ensemble measurement of the quantum efficiency. (a) Time trace of PL lifetime $1/k$ (time bin: 100 ms). The arrow indicates the time at which the PDMS droplet was added. (b) Monoexponential PL decay before and after the deposition of PDMS (time bin: 100 ms). (c) Solid lines: $\beta = k(z)/k^{\infty}$ calculated for uniformly oriented dipoles as a function of the distance z from the interface and for values of Q equal to 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1.0. The experimental data yield a value of Q greater than 0.9.

parallel to the cover slip ($\delta = 90^\circ$), the defocused spot has an axial symmetry along a direction perpendicular to the c axis [Fig. 3(a)]. In contrast, a “vertical” QD ($\delta = 0^\circ$) leads to a defocused pattern with a circular symmetry around the optical axis [Fig. 3(d)].

In single-QD measurements, the fluorescence intensity was recorded for each particle before and after the deposition of PDMS. To account for the fluorescence intermittency of individual QDs, the PL decay rate was calculated during bright periods for which the intensity is high. Here again the decay is well described by a monoexponential curve, consistent with previous observations [Figs. 3(b)–3(e)] [13]. We first studied the change of PL decay rate for horizontal QDs for which $\alpha = (\alpha_\perp + \alpha_\parallel)/2 = 0.8$. Upon droplet deposition, the mean k increased by a factor $\beta^{-1} = 1.24$ [Fig. 3(c)]. For this QD, we therefore deduce $Q = 0.95 \pm 0.15$. When averaged over eight horizontal QDs, the mean value of Q was 0.97 with a standard deviation (SD) 0.08.

For vertical QDs, the deposition of a PDMS droplet did not modify the PL decay rate ($\beta = 0.99$ on Fig. 3(e) and

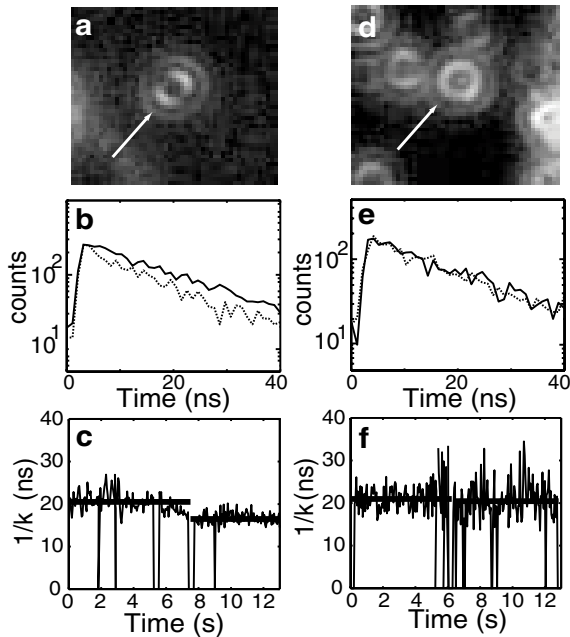


FIG. 3. Single-QD measurements of the quantum efficiency. (a) Defocused image for a horizontal QD. (b) PL decay before (solid line) and after (dotted line) the droplet deposition (time bin: 1 s). (c) Trace of the PL decay time (time bin: 50 ms). The horizontal solid line indicates the average lifetime measured before and after adding the droplet deposition showing a reduction of $1/k$ by a factor $\beta = 0.81$. (d) Defocused image for a vertical QD. (e),(f) PL decay time and trace of the lifetime. $1/k$ was unchanged when the PDMS was added ($\beta = 0.99$).

3(f)]. This observation is consistent with both linear components of the 2D dipole being aligned within the sample plane. In this case, $\alpha = \alpha_\parallel$ is very close to 1 and no significant change in k is expected. Although measurements for vertical QDs do not allow for a measurement of Q , they provide a simple demonstration of the 2D nature of the emitting dipole. For a linear dipole, a circularly symmetric defocused pattern is obtained when the dipole is perpendicular to the sample plane. In this case, $\alpha = \alpha_\perp$ is maximum and $\beta = 1 + Q(\alpha - 1)$ should be significantly lower than 1, in contrast with the experimental result. Previous experiments demonstrating the 2D nature of the transition dipole in CdSe nanocrystals were based on polarization measurements [15]. The distribution of the polarization anisotropy in the QD emission was compared to the one for DiI molecules which have a linear dipole. Assuming that the orientations of the particles were uniformly distributed, disagreement between the two distributions led to the conclusion that QDs had a 2D degenerate emission dipole. In comparison, our method does not require any assumption on the orientational distribution, and the nature of the transition dipole is directly deduced from a measurement on a single QD.

Further data were taken to probe the value of Q for QDs with an orientation intermediate between $\delta = 0^\circ$ and $\delta = 90^\circ$. The results indicated that all individual QDs had a very high quantum efficiency (Fig. 4). The homogeneity of the measured quantum efficiencies was actually consistent with the value of Q inferred from the ensemble measurement. When averaged over 21 particles (all with $\delta > 45^\circ$ to allow a precise determination of Q), the mean quantum efficiency was equal to 0.98 (SD 0.11).

The dependence of Q with the core radius was also investigated using other samples of CdSe/ZnS QDs having a peak emission at 535, 585, 600, and 610 nm (corresponding to core radii of 1.4, 1.9, 2.2, and 2.4 nm, respectively). For each of these samples, we performed an ensemble measurement using the procedure described

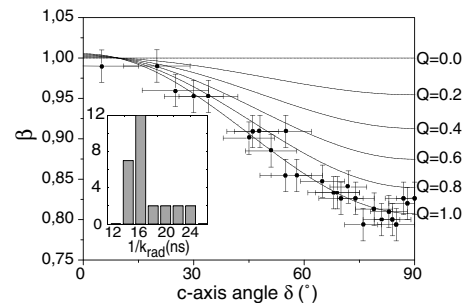


FIG. 4. Orientational dependence of β observed on 27 single QDs (\circ). The solid lines correspond to β calculated for different values of Q at $d = 45$ nm. Inset: histogram of the radiative lifetime.

above, and values of Q higher than 95% were systematically found. This observation confirms that quantum efficiencies close to 1 are a common property of CdSe/ZnS QDs, as recently suggested (but not demonstrated) on the basis of the homogeneity of the single-QD lifetimes [13].

The brightness of a QD sample is conventionally characterized with a cuvette measurement of the *quantum yield* χ . In these measurements, χ is obtained by comparing the PL intensity between a solution of QDs and a solution (having the same absorption) of reference molecules (such as rhodamine in ethanol). For our samples, χ was on the order of 30%, comparable to values typically reported for CdSe/ZnS core-shell quantum dots [19] but well below the values of Q that we measured. Several factors can account for this discrepancy. First, χ corresponds to the probability of emitting a fluorescence photon given that a pump photon has been absorbed. It can thus differ from Q if the electron-hole pair can recombine nonradiatively during its rapid transfer from the highly excited state after pumping to the lowest-excited (emitting) state. Second, in a cuvette measurement the fluorescence intermittency of individual QDs is not taken into account and the fraction F of QDs that indeed emit photons is not evaluated. All the QDs are assumed to be fluorescent and, as a result, the value of χ tends to be underestimated. The fraction F has been determined using different experimental techniques [20–22], and values of F on the order of 20%–50% have been reported, possibly explaining the difference between Q and χ .

Our findings unambiguously demonstrate that the recombination process of the emitting state in CdSe QDs is almost entirely radiative, reinforcing the image of QDs as artificial atoms. From our data, one deduces $k_{\text{nr}} \approx 1 \mu\text{s}^{-1}$ which, considering the accuracy of our single-molecule measurements, should be considered only as an upper bound. This value was compared to the result of a simple particle-in-a-box model in which the first quantum confined state is coupled by resonant tunneling to a surface trap state [23]. For a 1.7 nm core radius CdSe nanocrystal coated with a 1 nm ZnS shell, k_{nr} as low as $1 \mu\text{s}^{-1}$ implies that no resonant trap can be located closer than the outer ZnS surface of the QD. This suggests that the ZnS passivation layer efficiently removes all nonradiative traps from the CdSe core surface.

Finally, our experiments provide a value of 17.0 (SD 2.0) ns for the average radiative lifetime $1/k_{\text{rad}}^{\infty}$ (Fig. 4), corresponding to a lifetime of 25.5 ns in vacuum. We calculated the radiative lifetime at room temperature based on the electronic structure of CdSe nanoparticles described in [14] and found, for spherical QDs emitting at 560 nm in vacuum, a value of 31 ns, in reasonable agreement with the experimental result. This discrepancy might be explained by the strong theoretical dependence of $1/k_{\text{rad}}^{\infty}$ on both the ellipticity and the emission wavelength of the particle.

In conclusion, we used a simple method to modify in a controlled manner the spontaneous emission rate of individual QDs. Combined with a determination of the QD orientation, this method yielded the values of both the radiative and nonradiative decay rates of individual nanocrystals. The resulting quantum efficiency was found to be close to unity for all the QDs. Our method is not restricted to QDs and should find applications for the study of other fluorescent species.

We are grateful to H. Rigneault for valuable discussion. This work has been supported by the “S4P” project from the European Union IST/FET/QIPC program and by ACI Cryptologie from Ministere de la Recherche.

*Electronic address: maxime.dahan@lkb.ens.fr

†Electronic address: hermier@spectro.jussieu.fr

- [1] P. Michler *et al.*, Nature (London) **406**, 968 (2000).
- [2] S. Coe *et al.*, Nature (London) **420**, 800 (2002).
- [3] A. P. Alivisatos, Nat. Biotechnol. **22**, 47 (2004).
- [4] M. Nirmal *et al.*, Nature (London) **383**, 802 (1996).
- [5] S. A. Empedocles *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3873 (1996).
- [6] G. Schelgel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 137401 (2002).
- [7] R. E. Kunz and W. Lukosz, Phys. Rev. B **21**, 4814 (1980); K. H. Tews *et al.*, Nature (London) **228**, 276 (1970).
- [8] Numerical simulations confirmed that the slight differences between the values of n_{glass} , n_{PMMA} , and n_{PDMs} could be neglected.
- [9] W. Lukosz and R. E. Kunz, J. Opt. Soc. Am. **67**, 1607 (1977).
- [10] J. J. Macklin *et al.*, Science **272**, 255 (1996).
- [11] M. Kreiter *et al.*, J. Chem. Phys. **117**, 9430 (2002).
- [12] For some particular values of d and of the dipole orientation, α can actually be slightly greater than 1 (see Fig. 4 and [9]).
- [13] B. Fisher *et al.*, J. Phys. Chem. **108**, 143 (2004).
- [14] A. L. Efros *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996).
- [15] S. A. Empedocles *et al.*, Nature (London) **399**, 126 (1999); I. Chung *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **100**, 405 (2003).
- [16] The change in lifetime can be viewed as the effect on the dipole of its own field reflected by the dielectric interface. While this effect is very modest for a parallel dipole ($\alpha_{\parallel} = 1.004$), it is more significant for a perpendicular dipole and, the field being out of phase with the dipole for $d = 45$ nm, the radiative lifetime is increased close to the interface ($\alpha_{\perp} = 0.613 < 1$) [9].
- [17] J. Jasny and J. Sepiol, Chem. Phys. Lett. **273**, 439 (1997); M. Bohmer and J. Enderlein, J. Opt. Soc. Am. B **20**, 554 (2003).
- [18] X. Brokmann, J. P. Hermier, and M. Dahan (to be published).
- [19] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, J. Phys. Chem. **100**, 468 (1996).
- [20] Y. Ebenstein *et al.*, Appl. Phys. Lett. **80**, 4033 (2002).
- [21] X. Brokmann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003).
- [22] J. Yao and W.W. Webb (private communication).
- [23] B. O. Dabbousi *et al.*, J. Phys. Chem. B **46**, 9463 (1997).

Chapitre 6

Les nanocristaux comme sources de photons individuels



6.1 Introduction

Envisagée depuis longtemps par de nombreux physiciens (Démocrite, Newton [154], et, il y a bientôt un siècle, Einstein [155]), la nature corpusculaire du champ électromagnétique fut longtemps étudiée théoriquement sans pouvoir être confirmée expérimentalement, et ce n'est qu'en 1977 que Kimble, Dagenais et Mandel réussirent à démontrer expérimentalement que la lumière de fluorescence d'un atome isolé présente des anti-corrélations d'intensité de part et d'autre d'une lame séparatrice qui sont incompatibles avec un traitement purement ondulatoire du champ électromagnétique [156].

Les développements de l'optique quantique se concentrent actuellement principalement sur l'utilisation des propriétés quantiques du rayonnement pour améliorer le transport et le traitement de l'information. De nombreux protocoles de traitement quantique de l'information reposent sur le codage de chaque bit d'information sur un et un seul photon à la fois, par exemple pour réaliser la distribution de clés secrètes pour la cryptographie (cryptographie quantique) [157, 158]. Dans cette perspective, il est primordial de disposer de sources capables de générer un photon unique sur commande.

Les expériences présentées dans ce chapitre étudient l'émission de photons uniques par les nanocristaux semiconducteurs de CdSe. Nous rappelons tout d'abord l'intérêt d'un système quantique individuel à deux niveaux pour générer des photons uniques sur commande. Nous présentons ensuite nos résultats expérimentaux, qui illustrent le dégroupement parfait des photons de fluorescence d'un nanocristal excité en continu ou par impulsion. La source de photons uniques déclenchée ainsi obtenue est caractérisée en détail, et nous expliquons également le rapport entre nos mesures et certains effets propres au confinement quantique des porteurs dans ces nanosources de lumière (discrétisation des niveaux d'énergie, exaltation de l'effet Auger).

6.2 Comment émettre des photons un à un ?

6.2.1 Flux de Poisson

La solution la plus simple pour réaliser une source de photons uniques consiste à atténuer suffisamment une source laser pulsée afin que les photons dans le faisceau atténué arrivent un à un sur le détecteur (Figure 6.1 a). Pour un faisceau poissonien contenant en moyenne μ photons, la statistique de comptage des photons suit par définition une loi de Poisson de paramètre μ , i.e. la probabilité de trouver n photons dans une impulsion s'écrit :

$$\mathcal{P}(n, \mu) = \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu} \quad (6.1)$$

La probabilité qu'une partie du faisceau contenant des photons en contienne plus qu'un seul est donc :

$$\begin{aligned} P(n > 1 | n > 0, \mu) &= \frac{1 - (1 + \mu)e^{-\mu}}{1 - e^{-\mu}} \\ &\cong \mu/2 \end{aligned} \quad (6.2)$$

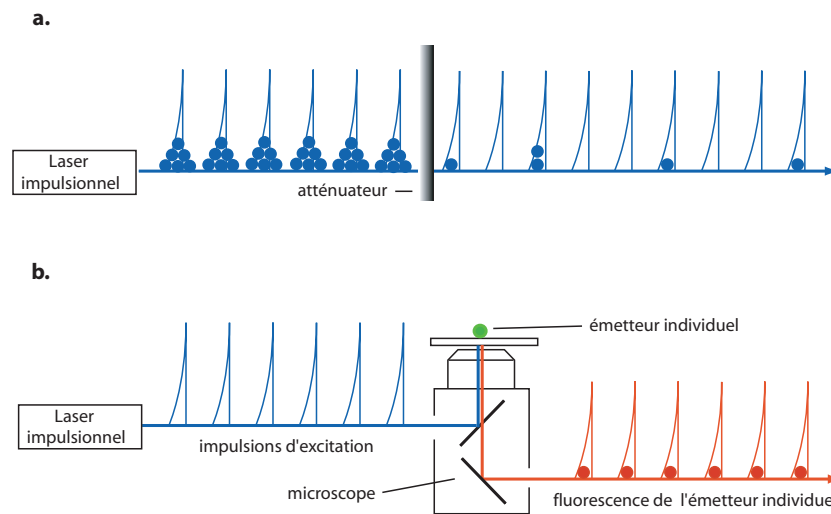


FIG. 6.1 – Deux méthodes envisageables pour produire des photons individuels à la demande. a) Génération de photons uniques par atténuation d’une source impulsionnelle. b) Génération de photons uniques par excitation impulsionnelle d’un émetteur individuel se comportant comme un système à deux niveaux.

Cette probabilité, aussi appelée taux de fuite d’information (*fractional information leakage*) dans le contexte de la cryptographie quantique [22], peut être rendue arbitrairement petite en faisant tendre μ vers 0. Pour obtenir ces photons uniques à la demande, le faisceau poissonien est en général un état cohérent : une impulsion laser. Cette solution très simple pour obtenir des photons uniques présente néanmoins l’inconvénient de n’être efficace que si le nombre moyen de photon par impulsion est très petit, ce qui signifie que plus la source émet des photons *uniques*, moins elle les émet *à la demande*.

6.2.2 Fluorescence d’une transition unique

Dégroupement de photons

Pour générer des photons uniques à la demande, une autre solution consiste à réaliser l’excitation impulsionnelle d’un système à deux niveaux [159]. Celui-ci, initialement dans son état fondamental, est porté dans son état excité par l’impulsion. Il y reste jusqu’à ce qu’il se désexcite en émettant éventuellement un photon. Sans une autre impulsion, aucun autre photon ne peut être émis : un et un seul photon est émis par impulsion si la désexcitation est purement radiative (Figure 6.1 b). Cette solution permet donc de réaliser un pistolet à photons (*photon gun*), les photons uniques étant générés sur commande. Contrairement à la source poissonienne atténuée, l’émission de plusieurs photons en même temps est impossible pour une transition unique : les photons arrivent un à un, bien séparés les uns des autres. C’est le phénomène de *dégroupement de photons*. Il y a cependant quatre difficultés à surmonter pour réaliser un tel système :

- l’impulsion doit être assez courte pour que le dipôle n’ait pas le temps d’effectuer plus

- d'un cycle absorption émission pendant la durée τ_p de l'impulsion.
- l'impulsion doit être assez intense pour porter le système dans l'état excité avec une probabilité unité.
- la désexcitation de l'émetteur doit être purement radiative.
- le photon émis doit être collecté avec une efficacité unité.

Ces conditions étant réalisées, le système émet sur commande un et un seul photon.

Etude expérimentale

Cet effet de dégroupement sur une transition optique unique est observé pour la première fois en 1977 par Kimble, Dagenais et Mandel en observant la fluorescence résonnante d'un jet d'atomes de sodium dont le flux est suffisamment faible pour que les atomes passent un à un dans l'appareil (flux de Poisson atténué ; cf. section 6.2.1 de ce chapitre) [156]. Des paires de photons subsistent cependant car la probabilité d'exciter deux atomes à la fois sur le jet n'est pas nulle ; le dégroupement observé n'est donc pas complet, mais les anticorrélations d'intensité recherchées sont bien visibles. En 1987, Diedrich et Walther contournent le problème de la statistique des flux d'atomes en menant des expériences analogues sur un ion de magnésium isolé dans un piège de Paul et observent un dégroupement de photons complet sur un émetteur unique [160]. L'attention se porte ensuite vers des émetteurs plus gros et plus facile à isoler : les molécules de colorant. En 1992, Moerner et Orrit démontrent qu'une molécule individuelle de Pentaène émet des photons un par un [161]. Les molécules sont observées à froid (< 10 K) pour limiter leur photo-destruction, très rapide à température ambiante.

L'émission de photons uniques sort du domaine de la physique atomique et moléculaire en 1999, lorsque Yamamoto utilise la répulsion coulombienne entre électrons (blocage de Coulomb) pour injecter un à un les porteurs dans un puits quantique [162] : la recombinaison (radiative) s'effectue alors exciton par exciton, les photons étant émis un à un [163]. La contrainte cryogénique est ici encore plus forte que pour les molécules de colorant : l'énergie d'interaction coulombienne doit être nettement supérieure à l'énergie thermique des porteurs ce qui impose de travailler à 50 mK. Le dégroupement est mis en évidence sur divers émetteurs en 2000 : les centres colorés dans le diamant [164, 165] et les boîtes quantiques semiconductrices d'InAs [166], qui émettent des photons uniques à température ambiante et cryogénique respectivement ($T < 10$ K).

C'est aussi en 2000 qu'est observé l'effet de dégroupement de photons dans l'émission des nanocristaux de CdSe à température ambiante, sous excitation continue [21]. L'étude du dégroupement de photons des nanocristaux de CdSe sous excitation continue montre ensuite que leur émission multiphotonique est si faible qu'elle n'est pas observable [167, 168], renforçant l'image du nanocristal en tant qu'atome artificiel, déjà suggérée en 1996 par la mise en évidence de leur spectre d'émission très étroit [31]. Les photons uniques émis par un nanocristal sous excitation continue ont cependant des temps d'arrivée aléatoires, alors que les applications en information quantique nécessitent de disposer de photons uniques générés sur commande.

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord les méthodes expérimentales nécessaires à la ca-

ractérisation de la statistique des photons émis par un nanocrystal individuel dans le cas d'une excitation continue. Ces méthodes sont ensuite transposées au cas de l'excitation impulsionnelle, et nous étudions dans la seconde partie de ce chapitre la génération sur commande de photons uniques par un nanocrystal de CdSe à température ambiante.

6.3 Fonction d'autocorrélation d'intensité

6.3.1 Définition, propriétés

L'étude de la statistique de détection des photons d'un faisceau peu intense s'effectue généralement à l'aide de la fonction d'autocorrélation de l'intensité instantanée I_i du flux de photons détecté, définie par :

$$g^{(2)}(t_0, t) = \frac{\langle I_i(t_0)I_i(t_0 + t) \rangle}{\langle I_i(t_0) \rangle \langle I_i(t_0 + t) \rangle}. \quad (6.3)$$

La fonction d'autocorrélation est généralement utilisée pour caractériser l'évolution d'un système par les relations de dépendance qui existent entre son état à un instant t_0 et son état à un instant ultérieur $t_0 + t$.

Pour un champ classique, l'intensité instantanée $I_i(t)$ est une fonction continue du temps. Elle vérifie donc l'inégalité de Cauchy-Schwartz, i.e. $\langle I_i(t_0)I_i(t_0 + t) \rangle^2 < \langle I_i^2(t_0) \rangle \langle I_i^2(t_0 + t) \rangle$. Si les moyennes statistiques sont indépendantes du temps (processus stationnaire), alors $g^{(2)}(t_0, t) = g^{(2)}(t)$ et $\langle I_i^2(t_0) \rangle = \langle I_i^2(t_0 + t) \rangle$. L'inégalité de Cauchy-Schwartz s'écrit alors $\langle I_i(t_0)I_i(t_0 + t) \rangle < \langle I_i^2(t_0) \rangle$, i.e. $g^{(2)}(t) \leq g^{(2)}(0)$. Elle implique également que $\langle I_i(t)^2 \rangle \leq \langle I_i(t) \rangle^2$, et donc que $1 \leq g^{(2)}(t)$. La fonction d'autocorrélation d'un champ classique vérifie donc toujours la double inégalité :

$$1 \leq g^{(2)}(t) \leq g^{(2)}(0) \quad (6.4)$$

Dans le cas d'un rayonnement de nature corpusculaire (champ quantique), l'intensité $I_i(t)$ est un flux de photons. La quantité $\langle I_i(t_0)I_i(t_0 + t) \rangle / \langle I_i(t_0) \rangle$ est alors la densité de probabilité conditionnelle $G(t_0, t) = p(t_0 + t|t_0)$ de détecter un photon à l'instant $t_0 + t$ sachant qu'un photon a été détecté à l'instant t_0 . Pour un état poissonien, les photons sont indépendants les uns des autres, et donc sa densité conditionnelle G_0 s'écrit $G_0(t_0, t) = p(t_0 + t|t_0) = p(t_0 + t) = \langle I_i(t_0 + t) \rangle$. La fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(t_0, t)$ du flux de photon se réécrit alors comme la probabilité conditionnelle de détection normalisée par sa valeur dans le cas d'un flux poissonien de même intensité :

$$g^{(2)}(t_0, t) = \frac{G(t_0, t)}{G_0(t_0, t)}, \quad (6.5)$$

Pour un flux de photons stationnaire, on a $\langle I_i(t_0 + t) \rangle = I$, et donc $g^{(2)}(t) = G(t)/I$: la forme de la fonction d'autocorrélation est donc déterminée par la seule probabilité conditionnelle $p(t_0 + t|t_0)$ dont la dépendance avec t peut être a priori quelconque. La fonction d'autocorrélation d'un flux de photons n'est donc pas astreinte aux inégalités (6.4) imposées aux champs classiques.

6.3.2 Groupement, dégroupement de photons

Si $g^{(2)}(t_0, t) > 1$, c'est que le faisceau présente un excès de corrélation par rapport à un faisceau poissonien : le faisceau est alors dit super-poissonien ; les photons qu'il contient arrivent "par paquets". Le rayonnement produit par un corps noir est typiquement super-poissonien, l'émission stimulée favorisant l'apparition de nombreux photons dans un même état, ce qui produit des corrélations d'intensité. Un émetteur dont l'intensité fluctue est également super-poissonien (cf. section suivante).

Au contraire, si $g^{(2)}(t_0, t) < 1$, c'est un effet de dégroupement de photons et le flux de photons est dit sub-poissonien. Les photons sont anti-corrélés (i.e. ils arrivent les uns après les autres), et proviennent d'un état du champ non-classique. C'est par exemple le cas d'une source de photons qui n'émet jamais plus d'un photon à la fois (source de photons unique idéale), car alors $p(t_0|t_0) = G(t_0, t = 0) = 0$, i.e. $g^{(2)}(t_0, t = 0) = 0 < 1$.

L'un des principaux intérêts de la fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(t_0, t)$ pour l'étude des flux de photons est qu'elle est indépendante de l'efficacité α avec laquelle les photons sont détectés. Si chaque photon a une probabilité α d'être détecté, la densité conditionnelle $p_\alpha(t_0 + t|t_0)$ du faisceau atténué s'écrit $p_\alpha(t_0 + t|t_0) = \alpha p_{\alpha=1}(t_0 + t|t_0)$, et donc $g_\alpha^{(2)}(t) = g_{\alpha=1}^{(2)}(t)$. Enfin, il est possible de montrer que la fonction $g^{(2)}(t)$ est directement reliée dans le domaine de Laplace à la distribution $d(t)$ des intervalles de temps entre deux photons consécutifs par :

$$\mathcal{L}d = \frac{I\mathcal{L}g}{1 + I\mathcal{L}g}. \quad (6.6)$$

où I est l'intensité moyenne du faisceau, $\mathcal{L}f$ désignant la transformée de Laplace d'une fonction f [169]. La fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(t)$ contient donc toute l'information sur la distribution $d(t)$ des photons d'un faisceau dont l'intensité I est connue.

6.3.3 Fluorescence d'une transition unique

L'excitation et la désexcitation radiative d'un émetteur faiblement couplé au champ électromagnétique sont bien décrites par la règle d'or de Fermi. Celle-ci indique que le temps mis par la transition pour passer de l'état fondamental à l'état excité (resp. de l'état excité à l'état fondamental) suit une statistique exponentielle de paramètre k_p (resp. k_{rad}), où k_p et k_{rad} sont le taux de pompage et de relaxation radiatif de la transition. k_p et k_{rad} sont donnés respectivement par l'intensité I du champ d'excitation ($k_p = I\sigma_e\lambda_e/hc$, où σ_e est la section efficace d'absorption de la transition à la longueur d'onde λ_e du champ d'excitation) et la densité de mode du champ électromagnétique de l'espace libre [170].

Dans la suite, la fluorescence d'un système à deux niveaux est simplement décrite par un *flux d'événements*, les événements étant ici l'absorption d'un photon de pompe ou l'émission d'un photon de fluorescence (Figure 6.2).

Fonction délai

La statistique d'émission des photons de la transition est complètement caractérisée par la distribution $d(t)$ des temps mis par le système pour effectuer un et un seul cycle absorption-

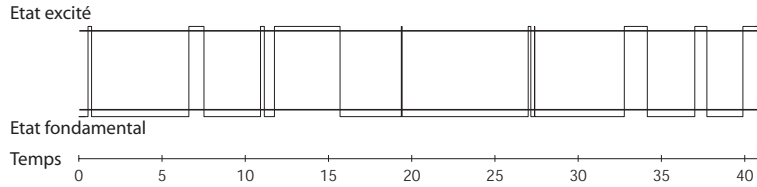


FIG. 6.2 – Sauts quantiques d'un système à deux niveaux de taux de recombinaison radiatif k_{rad} excité avec un taux de pompage $k_p = 1/3k_{\text{rad}}$. Un photon est émis à chaque transition de l'état excité vers l'état fondamental.

émission ou émission-absorption dans l'intervalle de temps t . $d(t)$ est appelée *la fonction délai* du flux d'événements. D'abord introduite pour décrire la fluorescence intermittente d'un atome individuel, la fonction délai est actuellement utilisée pour l'étude des sauts quantiques de nombreux systèmes quantiques individuels [171, 172, 77]. Dans notre cas, la fonction délai $d(t)$ s'écrit simplement comme le produit de convolution des distributions de temps de pompage et de temps de relaxation, ce qui donne :

$$d(t) = \frac{k_p k_{\text{rad}}}{k_p - k_{\text{rad}}} \left[e^{-k_{\text{rad}} t} - e^{-k_p t} \right], \quad (6.7)$$

La densité correspondante est représentée Figure 6.3. L'intensité moyenne I de la fluorescence s'écrit alors :

$$I = \frac{k_{\text{rad}}}{1 + k_{\text{rad}}/k_p} \quad (6.8)$$

Il est bien connu que pour un émetteur poissonien de débit I , la fonction délai s'écrit $d(t) = Ie^{-It}$, et donc la densité de probabilité $d(t=0) = I$ d'émettre plusieurs photons à la fois est non-nulle. Ceci n'est plus le cas pour une transition à deux niveaux car alors $d(t=0) = 0$. La transition unique émet donc toujours des photons dégroupés.

En régime de pompage faible ($k_p \ll k_{\text{rad}}$), l'expression de la fonction délai devient $d(t) \simeq k_p e^{k_p t}$ pour $t \gg k_{\text{rad}}^{-1}$: le faisceau peut donc être considéré comme poissonien aux temps longs devant la durée de vie $1/k$ de l'état excité. L'intensité émise par la transition est proportionnelle à l'excitation ($I = k_p$) : c'est le régime de pompage dit linéaire. Si au contraire $k_p \gg k_{\text{rad}}$ (pompage fort), alors $d(t) = k_{\text{rad}} e^{k_{\text{rad}} t}$ pour $t \gg k_p^{-1}$, et l'intensité I est indépendante de la puissance d'excitation ($I = k_{\text{rad}}$) : le système à deux niveaux est dit saturé. En conclusion, le faisceau est poissonien aux échelles de temps supérieures à $t_c = \min(k_{\text{rad}}^{-1}, k_p^{-1})$.

Fonction de corrélation

Le calcul théorique de la fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(t)$ du flux de photons émis par une transition unique s'effectue par transformation de Laplace, en inversant la relation (6.6), et donne :

$$g^{(2)}(t) = 1 - e^{-(k_p + k_{\text{rad}})|t|} \quad (6.9)$$

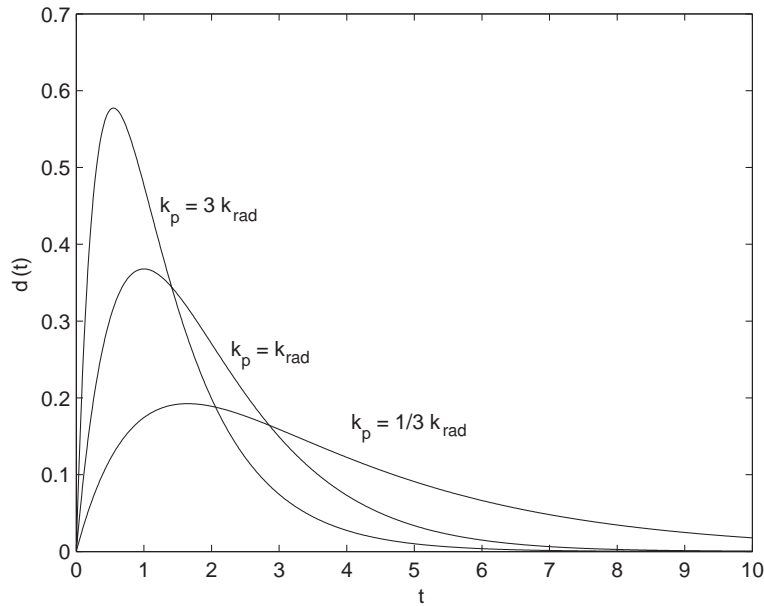


FIG. 6.3 – Allure de la densité de probabilité $d(t)$ suivant laquelle est distribuée la durée séparant l'émission de deux photons successifs en fonction du taux de pompage de la transition (fonction délai).

On a bien $g^{(2)}(t = 0) = 0$, en accord avec le fait qu'une transition unique n'émet aucune paire de photon. Le champ demeure dégroupé (i.e. $g^{(2)}(t) < 1$) jusqu'aux temps de l'ordre de $1/(k_p + k_{\text{rad}})$, et au-delà, $g^{(2)}(t) = 1$, i.e. la statistique des photons redevient poissonnienne.

6.3.4 Rendement quantique, transitions multiples, bruit, clignotement

Rendement quantique

On a supposé jusque-là que la recombinaison de l'état excité de la transition était purement radiative. En pratique, de nombreuses transitions peuvent également se recombiner non-radiativement (avec un taux k_{nrad}). Lors d'une recombinaison, la transition possède alors une probabilité $Q = k_{\text{rad}}/(k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}}) < 1$ (appelée rendement quantique de la transition, cf. chapitre 5) d'émettre un photon de fluorescence.

Le point important est qu'un rendement quantique imparfait introduit des pertes de photons aléatoires, exactement de la même façon qu'une efficacité de collection $\alpha < 1$ imparfaite : la fonction d'autocorrélation du champ n'est donc pas modifiée par un rendement quantique inférieur à 1, à condition évidemment de remplacer k_{nrad} par le taux de recombinaison *total* de l'état excité $k = k_{\text{rad}} + k_{\text{nrad}}$.

Plusieurs transitions

Si N transitions de dégénérescence g_i et d'intensité μ_i chacune sont excitées en même temps, $g^{(2)}(t = 0)$ s'exprime en fonction de la probabilité $p_i = \mu_i / \sum \mu_j$ qu'a la i -ème transition

d'émettre un photon :

$$g_{\mathbb{N}}^{(2)}(t=0) = \frac{G(t)}{G_0(t)} = 1 - \sum_i \frac{p_i^2}{g_i}. \quad (6.10)$$

Ce cas de figure correspond par exemple à un émetteur qui rayonne par plusieurs transitions non résolues optiquement (transition dégénérée, par exemple) ou encore lorsqu'on collecte la fluorescence de plusieurs émetteurs dont le dégroupement individuel est parfait.

Effet d'un fond poissonien

En pratique, le signal de fluorescence d'une transition unique est contaminé par du bruit qui provient soit d'un signal de fluorescence parasite (poussières, fluorescence de l'huile d'immersion ou du substrat, réflexion des optiques), soit des photodiodes, qui délivrent des coups noirs dont la statistique est poissonienne. Il en résulte que le signal de fluorescence d'un émetteur unique est toujours contaminé par un fond de fluorescence poissonien.

Si un fond poissonien d'intensité μ_f est superposé à un signal de fluorescence μ_s d'autocorrélation $g_s^{(2)}(t)$, on montre facilement que l'autocorrélation $g_m^{(2)}(t)$ mesurée en présence d'un bruit poissonien est reliée à l'autocorrélation $g^{(2)}(t)$ de l'émetteur seul par :

$$g_m^{(2)}(t) = \eta^2 g^{(2)}(t) + (1 - \eta^2) \quad (6.11)$$

avec $\eta = \varsigma/(1 + \varsigma)$ où $\varsigma = \mu_s/\mu_f$ est le rapport signal sur bruit de la mesure [173]. On retiendra de cette expression que pour un signal détecté avec un faible bruit ($\varsigma \gg 1$), la fonction d'autocorrélation mesurée se simplifie :

$$g_m^{(2)}(t) = (1 - 2/\varsigma)g^{(2)}(t) + 2/\varsigma \quad (6.12)$$

La fonction d'autocorrélation mesurée descend donc au mieux à $g_m^{(2)}(0) = 2/\varsigma \neq 0$ pour une transition unique, le flux poissonien ajoutant alors au faisceau dégroupé des photons qui ne sont anti-corrélés ni entre eux, ni avec les photons de la transition unique.

Effet de clignotement

La fluorescence de nombreux émetteurs (molécules, centres colorés, nanocristaux ; cf chapitre 3) est intermittente, i.e. leur intensité commute aléatoirement entre un état allumé d'intensité constante et un état éteint où un nombre négligeable de photons sont émis. Le clignotement est décrit comme un signal $S(t)$ commutant aléatoirement entre 0 (état éteint) et 1 (état allumé) qui module l'intensité instantanée $I_i(t)$ de l'état allumé. La fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(t_0, t)$ s'écrit alors :

$$g^{(2)}(t_0, t) = \frac{\langle S(t_0)I_i(t_0)S(t_0+t)I_i(t_0+t) \rangle}{\langle S(t_0)I_i(t_0) \rangle \langle S(t_0+t)I_i(t_0+t) \rangle}. \quad (6.13)$$

Le point important est que le processus d'émission des photons dans l'état allumé et le processus de clignotement sont deux phénomènes aléatoires *indépendants*, ce qui permet d'exprimer la fonction d'autocorrélation de l'émetteur sous la forme factorisée suivante :

$$g^{(2)}(t_0, t) = \frac{\langle I_i(t_0)I_i(t_0+t) \rangle}{\langle I_i(t_0) \rangle \langle I_i(t_0+t) \rangle} \times \frac{\langle S(t_0)S(t_0+t) \rangle}{\langle S(t_0) \rangle \langle S(t_0+t) \rangle} = g_{\text{on}}^{(2)}(t_0, t)g_s^{(2)}(t_0, t). \quad (6.14)$$

où $g_{\text{on}}^{(2)}(t_0, t)$ et $g_s^{(2)}(t_0, t)$ sont les fonctions d'autocorrélation de l'émetteur dans l'état allumé et de la modulation $S(t)$ respectivement. $S(t)$ étant une fonction continue, $g_s^{(2)}(t_0, t)$ vérifie les propriétés usuelles des fonctions d'autocorrélation [174]. Pour un émetteur qui passe une fraction de temps Φ dans l'état allumé, on a $g_s^{(2)}(0) = 1/\Phi$, i.e. $g_s^{(2)}(0) > 1$, ce qui illustre que le clignotement (et plus généralement toute modulation $S(t)$) produit un effet de groupement de photons.

Stationnarité, ergodicité

Les moyennes ($\langle \dots \rangle$) de la formule (6.3) sont des moyennes d'ensemble : en toute rigueur, la mesure de la fonction d'autocorrélation devrait donc être effectuée en moyennant les propriétés statistiques de l'émetteur sur un grand nombre d'observations indépendantes, ce qui n'est pas réalisable en pratique du fait des grands temps de mesure et de la masse de données que cela impliquerait.

La fonction d'autocorrélation d'intensité du champ est donc toujours calculée en remplaçant les moyennes d'ensemble par des moyennes temporelles, ce qui nécessite d'avoir affaire à un champ dont les propriétés statistiques sont i) stationnaires et ii) ergodiques sur la durée Θ d'intégration des mesures. Or, l'étude du scintillement au chapitre 3 montre que le clignotement des nanocristaux est intrinsèquement non-stationnaire et non-ergodique. Il en résulte que la fonction d'autocorrélation d'intensité calculée par moyennage d'ensemble $g^{(2)}(t_0, t)$ diffère généralement de la fonction d'autocorrélation d'intensité calculée par moyennage temporel, que l'on notera $\overline{g^{(2)}}(t)$ dans la suite de ce paragraphe.

Ceci s'illustre par exemple sur la valeur à l'origine de la fonction d'autocorrélation du clignotement. En effet, $\overline{g_s^{(2)}}(0) = 1/\Phi^{(i)}(\Theta)$ dépend de la fraction de temps $\Phi^{(i)}(\Delta t = \Theta)$ passée par le nanocristal dans l'état allumé pendant la durée Θ . Or il a été démontré au chapitre 3 que $\Phi^{(i)}(\Theta)$ ne converge vers aucune limite même pour des temps d'intégration Θ longs. La valeur de $\overline{g^{(2)}}(t)$ à l'origine dépend donc du temps d'intégration Θ et fluctue considérablement d'une mesure à l'autre [167, 175, 176]. L'autocorrélation calculée par moyennage temporel $\overline{g^{(2)}}(t)$ est donc aléatoire, contrairement à l'autocorrélation d'ensemble $g_s^{(2)}(t, 0) = 1/\Phi(t)$, définie de façon univoque à tout instant.

Il est cependant possible de mesurer directement la fonction d'autocorrélation $g_{\text{on}}^{(2)}(t)$ d'un nanocristal allumé à partir d'une mesure d'autocorrélation $\overline{g^{(2)}}(t)$, car *un clignotement en loi large présente un temps de corrélation comparable à la durée totale d'acquisition Θ* puisqu'il existe toujours des états de durée comparable au temps total d'acquisition Θ [76, 167, 175, 176]. Aux temps t courts devant la durée d'acquisition Θ , on peut alors considérer que la fonction de corrélation mesurée est indépendante de t , donnée par : $\overline{g_s^{(2)}}(t) = 1/\Phi^{(i)}(\Theta)$, et donc la formule (6.14) se réécrit :

$$g_{\text{on}}^{(2)}(t) = \overline{g_{\text{on}}^{(2)}}(t) = \overline{g^{(2)}}(t) \times \Phi^{(i)}(\Theta) \quad (6.15)$$

La fonction de corrélation de l'intensité de fluorescence de l'état allumé $g_{\text{on}}^{(2)}(t)$ est donc identique (à un facteur d'échelle près donné par la fraction de temps passé dans l'état allumé) à la fonction de corrélation d'intensité "brute".

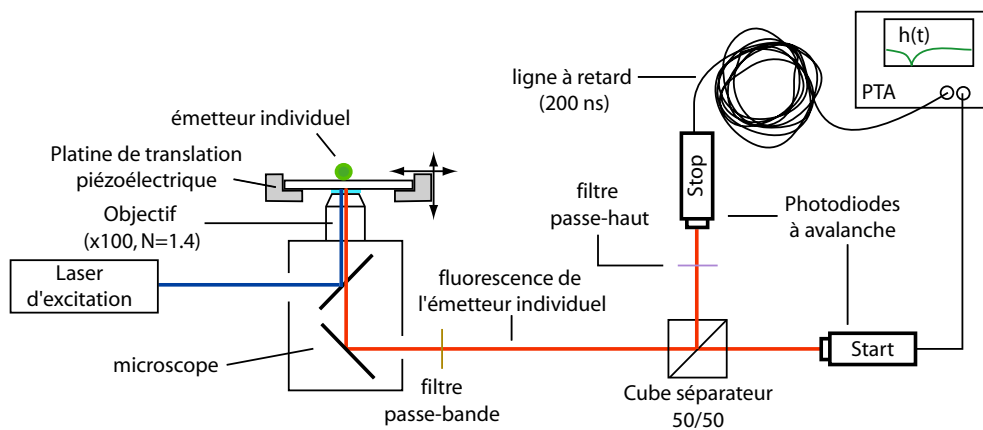


FIG. 6.4 – Schéma du dispositif expérimental de type Hanbury-Brown Twiss pour l'étude du dégrouperement de photons de nanocristaux de CdSe isolés.

Les résultats théoriques présentés dans cette section sont directement illustrés dans la partie suivante pour la caractérisation de la statistique des photons émis par un nanocristal excité en régime continu.

6.4 Dégrouperement sous excitation continue

6.4.1 Dispositif expérimental

Pour étudier la statistique d'émission des photons par un nanocristal individuel, ceux-ci sont déposés sur une lamelle de verre et couverts d'une couche protectrice de PMMA d'environ 50 nm d'épaisseur. Leur concentration sur la lamelle est suffisamment faible - de l'ordre de deux ou trois nanocristaux sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}$ - pour pouvoir les exciter individuellement avec un laser focalisé sur l'émetteur par un objectif de grande ouverture numérique (objectif à immersion Plan Apochromat $\times 100$, $N = 1.4$, Olympus - spot d'excitation de waist $w_0 \simeq 300 \text{ nm}$). L'intensité de fluorescence est collectée par le même objectif sur un cône de 60° d'ouverture, puis passe dans un filtre passe-bande qui sélectionne spectralement la fluorescence du nanocristal, éliminant toute la fluorescence parasite provenant de l'huile d'immersion et de la lamelle de verre. Les photons de fluorescence du nanocristal situé sous le spot d'excitation sont détectés par des photodiodes à avalanche qui génèrent une impulsion TTL à chaque événement de photodétection. L'étude de la statistique d'émission des photons de fluorescence d'un nanocristal s'effectue ensuite en mesurant la fonction d'autocorrélation du signal électrique fourni par les photodiodes.

Détection Start-Stop

Les photodiodes à avalanche capables de détecter individuellement les photons présentent toutes un temps mort durant lequel elles sont aveugles. Pour nos photodiodes (AQR13, EG&G), le temps mort est de 50 ns. Or on a vu dans la section précédente que l'effet de

dégrouper de photons s'observe aux échelles de temps de l'ordre de la durée de vie de l'état excité de l'émetteur, de l'ordre de 20 ns pour les nanocristaux de CdSe : il n'est pas possible de mettre en évidence le dégrouper avec une seule photodiode. On utilise donc deux photodiodes disposées de part et d'autre d'une lame séparatrice placée dans le faisceau à étudier et on mesure le délai entre la détection d'un photon sur l'une d'elle (appelée photodiode Start) et le photon suivant détecté sur l'autre photodiode (photodiode Stop). La mesure du délai entre un photon Start et un photon Stop n'est alors plus limitée par le temps mort des détecteurs quand $t \rightarrow 0$. Enfin, la détection d'un photon par une photodiode provoque une avalanche d'électrons dans la photodiode qui génère des photons infrarouges susceptibles d'être détectés par l'autre photodiode, créant ainsi un faux signal de corrélation de photons (diaphonie optique). Pour supprimer cet effet, un filtre passe-haut à 700 nm est placé sur l'une des photodiodes pour découpler leurs émissions de post-détection.

Un retard de 200 ns est introduit sur la photodiode Stop avec un câble BNC de 40 m afin de pouvoir étudier la corrélation entre un photon Start et les photons Stop qui le précèdent de 200 ns. Les délais entre photons sont enregistrés et accumulés par un appareil dédié (Picosecond Time Analyzer, appelé aussi "PTA", ORTEC) qui effectue l'histogramme $h(t)$ des délais t entre un photon Start et tous les photons Stop suivant compris dans une fenêtre temporelle donnée. L'histogramme $h(t)$ est une mesure (à une normalisation près) de la densité de probabilité $G(t)$ de détecter un photon Stop à l'instant $t_0 + t$ sachant qu'un photon Start a été détecté à l'instant t_0 . Le dispositif expérimental ainsi constitué est un montage de mesure de corrélation d'intensité de Hanbury-Brown Twiss¹.

L'échantillon est d'abord balayé par le faisceau d'excitation sur une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}$ avec une platine de translation piézo-électrique (Tritor3D-102, PiezoSystem Jena) pilotée par une carte de sorties analogiques (DAQ 6713, National Instrument) et un programme Labview afin d'obtenir une cartographie en fluorescence de la zone pointée. Le nanocristal à étudier est ensuite placé sous le faisceau laser focalisé (toujours avec la platine piézo-électrique) et on démarre alors l'acquisition de l'histogramme de coïncidence par le PTA.

Calcul de la fonction d'autocorrélation

La probabilité conditionnelle $G(t)$ est donnée par une renormalisation de l'axe des ordonnées de l'histogramme de coïncidence $h(t)$ enregistré par le PTA. L'histogramme $h(t)$ est renormalisé par i) la largeur temporelle τ des boîtes utilisées pour le constituer, ii) par le nombre de réalisations de l'expérience - donné par le nombre N_{start} de photons Start détectés pendant la durée de l'expérience et iii) par la transmission de la séparatrice vers chacune

¹En 1956, Robert Hanbury-Brown et Richard Twiss montrent pour la première fois qu'il existe des corrélations d'intensité dans un champ électromagnétique. Un peu plus tard, ils utilisent ces corrélations pour mesurer le diamètre apparent d'objets célestes, de la même façon qu'Albert Michelson et Francis Pease utilisèrent les corrélations de phase pour mesurer le diamètre apparent de supergéantes dans les années 20. La méthode - insensible à la turbulence atmosphérique et moins exigeante en stabilité mécanique que l'interférométrie d'amplitude - leur a permis ensuite de mesurer le diamètre apparent de 32 étoiles de la séquence principale et d'établir la première classification empirique en température d'étoiles chaudes. Elle a depuis été abandonnée, principalement à cause de son manque de sensibilité.

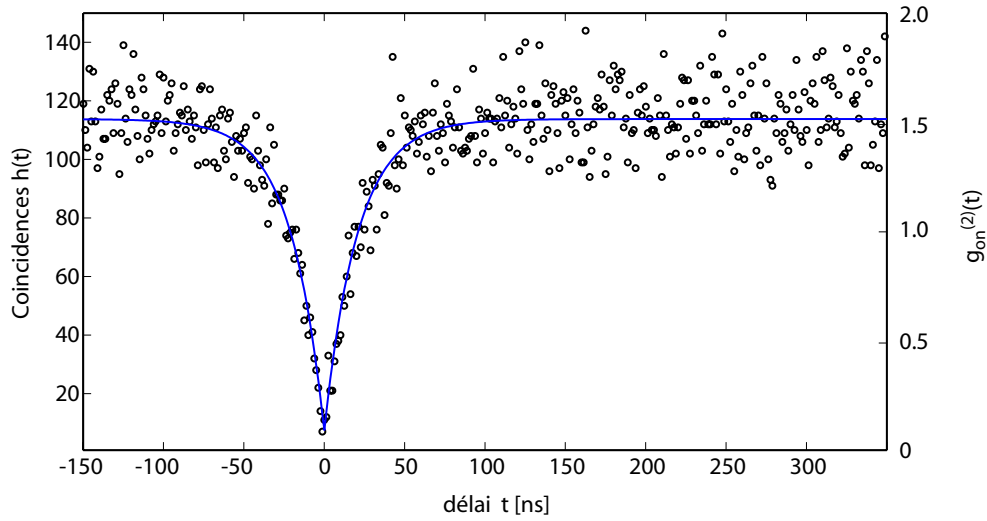


FIG. 6.5 – Histogramme de coïncidences (\circ) d'un nanocristal individuel sous excitation laser continue (axe gauche) et sa fonction d'autocorrélation normalisée (axe droit). Le trait plein est un ajustement par la formule (6.20) avec $\Phi=0.65$, $1/k_t = 17.5$ ns et $\zeta \simeq 20$.

des photodiodes. La probabilité conditionnelle $G(t)$ du faisceau avant la paire de photodiodes s'écrit alors :

$$G(t) = \frac{1}{1-T} \times \frac{h(t)}{\tau N_{\text{start}}}. \quad (6.16)$$

où T est la transmission de la lame séparatrice vers la voie Start. De même, $g^{(2)}(t)$ s'obtient expérimentalement à partir de $h(t)$ par la relation :

$$g^{(2)}(t) = \frac{T}{1-T} \frac{\Theta}{\tau} \frac{h(t)}{N_{\text{start}}^2} \quad (6.17)$$

où Θ est le temps total d'acquisition de l'histogramme, et l'équation (6.15) donne alors l'autocorrélation $g_{\text{on}}^{(2)}(t)$ de l'état allumé du nanocristal :

$$g_{\text{on}}^{(2)}(t) = \frac{T}{1-T} \frac{\Theta_{\text{on}}}{\tau} \frac{h(t)}{N_{\text{start}}^2} \quad (6.18)$$

où Θ_{on} est le temps total passé dans l'état allumé pendant l'acquisition ($\Theta_{\text{on}} = \Theta \times \Phi^{(i)}(\Theta)$).

Pour déterminer les conditions permettant d'effectuer la meilleure mesure possible de $g_{\text{on}}^{(2)}(t)$, il suffit de réécrire :

$$h(t) = T(1-T) \times \tau \times \Theta_{\text{on}} \times \mu^2 \times g_{\text{on}}^{(2)}(t), \quad (6.19)$$

L'histogramme contient donc un maximum de coïncidences, lorsque $T=50\%$ et que l'intensité totale μ détectée par les deux photodiodes est maximale, la vitesse de remplissage de $h(t)$ évoluant quadratiquement avec μ . Toutes les mesures présentées dans la suite ont été réalisées suivant ces conditions.

Enfin, la mesure du temps total Θ_{on} passé dans l'état allumé s'effectue en enregistrant tout au long de l'expérience les photodétections en provenance des photodiodes à l'aide d'une carte de comptage (DAQ6603, National Instruments) suivie d'un programme Labview qui calcule l'intensité détectée avec une résolution temporelle ajustable entre 1 ms et 1 s.

6.4.2 Dégrouperement de photons d'un nanocristal sous excitation continue

Dégrouperement de photons

La Figure 6.5 montre l'histogramme de coïncidence $h(t)$ obtenu pour un nanocristal coeur/coquille de CdSe/ZnS émettant à 580 nm (rayon du coeur : 1.7 nm) après un temps d'intégration de 300 secondes. L'histogramme $h(t)$ est construit à partir de boîtes (aussi appelées canaux) de 10 ps de largeur. On voit qu'aux délais courts ($|t| \lesssim 20$ ns), le nombre de coïncidences tend vers 0 : les photons détectés sont donc bien séparés les uns des autres dans le temps. Le nanocristal émet donc des photons anticorrélés, contrairement aux sources poissonniennes dont les photons arrivent indépendamment les uns des autres (absence de corrélation) : il y a dégroupement de photons.

La normalisation de $h(t)$ pour obtenir la fonction d'autocorrélation $g_{\text{on}}^{(2)}(t)$ est effectuée par un programme Matlab suivant la procédure décrite dans la section précédente. Les données sont ensuite ajustées par l'expression de la fonction d'autocorrélation attendue pour une transition unique allumée pendant une fraction Φ du temps de mesure, avec un rapport signal à bruit ς :

$$g_{\text{on}}^{(2)}(t) = \Phi^{-1}(1 - e^{-k_t|t|}) + 2/\varsigma, \quad (6.20)$$

les paramètres Φ , ς et k_t étant libres. La Figure 6.5 montre que l'histogramme de coïncidences est bien ajusté par cette formule, et donne : $\Phi=0.65$, $k_t = k_p + k = 1/17.5 \text{ ns}^{-1}$ et $\varsigma = 20$, respectivement en bon accord avec i) le fait que le nanocristal clignote ($\Phi < 1$), ii) avec la durée typique de vie de l'état excité d'un nanocristal (~ 20 ns) et iii) avec le rapport signal/bruit de la mesure (25 ± 5). Sous excitation continue, le nanocristal se comporte donc comme une transition unique.

Outre son intérêt concernant les propriétés de fluorescence d'un nanocristal isolé, remarquons enfin que ce résultat a une signification importante en électrodynamique puisqu'il montre qu'il n'est pas possible de "couper un photon en deux" (la photodétection a lieu d'un côté ou de l'autre de la séparatrice, mais jamais des deux côtés à la fois) prouvant la nature corpusculaire du champ électromagnétique, comme cela fut démontré la première fois en 1977 [156].

Etude systématique

L'étude du comportement de dégroupement de photon a été effectuée sur plus de 130 nanocristaux de CdSe/ZnS, et indique les propriétés suivantes :

► **Taux de dégroupement.** Le dégroupement de photon observé n'est limité que par le rapport signal/bruit de la mesure. Après correction du bruit, le nombre de coïncidences aux délais nuls tombe toujours à 0. Ce dégroupement parfait est observable quelle que soit la

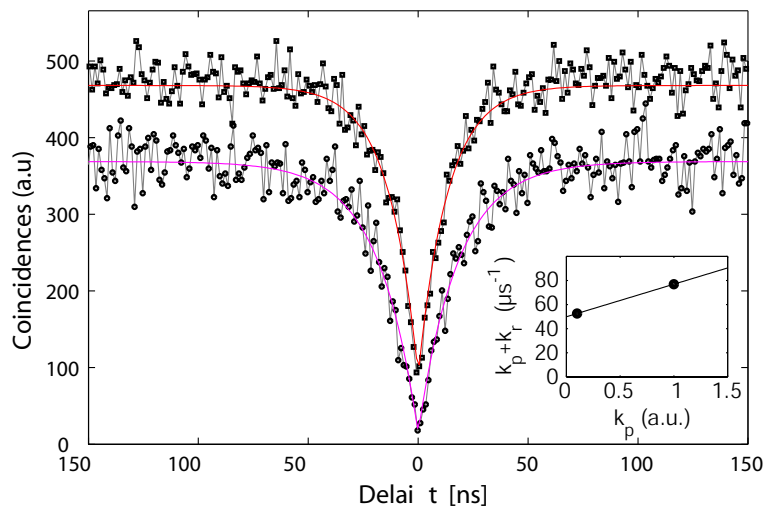


FIG. 6.6 – Histogrammes des coïncidences des photons émis par un nanocrystal sous pompage faible (\circ) et fort (\square) et leurs ajustements par le modèle de la transition unique (traits pleins). On a décalé verticalement l’histogramme de coïncidence sous pompage fort (\square) pour plus de clarté. L’insert donne l’évolution de la pente $k_p + k$ de l’histogramme à l’origine en fonction de l’intensité de pompage k_p , ce qui donne la durée de vie $1/k$ de l’état excité à la limite $k_p \rightarrow 0$; ici $1/k = 19.9$ ns.

puissance à laquelle les nanocristaux sont pompés, en accord avec les résultats antérieurs [168, 167].

► **Temps typique de dégroupement.** La théorie indique que pour une transition unique, la pente de l’histogramme de coïncidence en $t = 0$ est donnée par $k_t = k_p + k$ et dépend donc de l’intensité de pompage du nanocrystal. Cette dépendance est observable expérimentalement en excitant le même nanocrystal faiblement, puis à une puissance comparable à son intensité de saturation (Figure 6.6) : plus la puissance est forte, plus le trou de dégroupement est étroit. En régime d’excitation faible ($k_p \rightarrow 0$, la pente à l’origine donne la durée de vie de l’état excité de la transition (insert Figure 6.6). Pour les nanocristaux de CdSe sous pompage faible, l’échelle de temps du dégroupement est de l’ordre de 20 ns, en accord avec les mesures de durée de vie de l’état excité de ces émetteurs [91, 32].

► **Groupement de photons.** On observe toujours $g_{\text{on}}^{(2)} \sim 1.5 > 1$ pour des temps suffisamment courts mais néanmoins supérieurs au temps typique de dégroupement. Ceci indique que le nanocrystal clignote également à des échelles de temps plus courtes que le temps d’intégration (10 ms) du programme de mesure de Θ_{on} , en accord avec les mesures de clignotement disponibles [65].

6.4.3 Le nanocrystal : un système à deux niveaux ?

On a vu au chapitre 2 que le niveau fondamental $1S_e1S_{3/2}$ des nanocristaux est constitué d’une structure fine possédant trois niveaux d’énergie correspondants à des transitions auto-

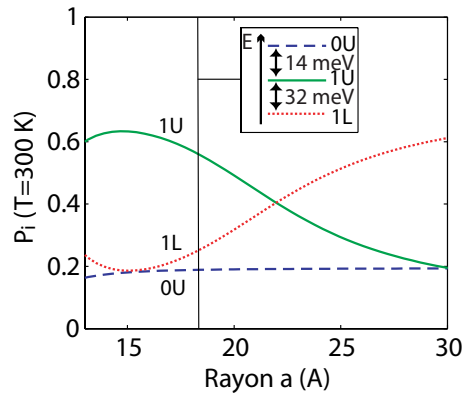


FIG. 6.7 – Probabilité de désexcitation radiative des trois transitions autorisées du niveau fondamental à $T = 25^\circ\text{C}$ en fonction du rayon du nanocristal - supposé sphérique. L’insert indique la séparation des niveaux d’énergie pour un nanocristal sphérique de 17 \AA de rayon.

risées. A température ambiante, les porteurs ont une énergie thermique suffisante pour peupler appréciablement ces trois niveaux, si bien que la recombinaison radiative d’un nanocristal ne provient pas d’un authentique système à deux niveaux. La Figure 6.7 représente les probabilités de recombinaison p_i de chaque transition, qui permettent d’évaluer le dégroupement maximal attendu pour ce groupe de trois transitions² (formule 6.10). Pour un nanocristal de rayon $a = 17 \text{ \AA}$, ce raisonnement indique que la structure spectrale du niveau fondamental n’autorise pas de dégroupement supérieur à 78 % : elle n’est pas approximable par une transition unique à température ambiante comme le suggérait le modèle de l’atome artificiel. C’est en fait un mécanisme d’interaction coulombienne entre paires électron/trou (l’effet Auger) qui explique pourquoi la statistique des photons émis par les nanocristaux est néanmoins celle d’un système à deux niveaux.

6.4.4 Effet Auger

L’effet Auger consiste simplement à transférer l’énergie d’une charge à une autre charge par interaction coulombienne. D’abord découvert sur les atomes à plusieurs électrons, il fut ensuite également observé dans les semiconducteurs où il permet par exemple de recombinaison non-radiativement une paire électron/trou si celle-ci est en présence d’une ou plusieurs charges spectatrices auxquelles la paire transfère son énergie de recombinaison (“recombinaison Auger”).

Le confinement modifie l’effet Auger d’un semiconducteur massif car i) il exalte l’interaction coulombienne entre porteurs et ii) il discrétise la densité d’état d’énergie des porteurs, ce qui rend la condition de conservation de l’énergie plus difficile à satisfaire et conduit donc à

²Les degrés de dégénérescence g_i des transitions sont 2, 2 et 1 pour les états 1L, 1U et 0U respectivement (cf. chapitre 2). Une autre approche peut consister à considérer le niveau fondamental comme un ensemble de 5 transitions non-dégénérées identiques. Pour N transitions non dégénérées d’égale intensité, l’autocorrélation s’écrit donc $g_N^{(2)}(0) = 1 - \frac{1}{N}$ ce qui donne $g_{N=5}^{(2)}(0) = 0.80$, en bon accord avec le calcul du texte (pour un grand nombre de transitions, on retrouve bien le cas poissonien, i.e. $g_{N=\infty}^{(2)}(0)=1$).

son inhibition. Du point de vue théorique, la situation est trop complexe pour être traitée en toute généralité, et se restreint le plus souvent à l'analyse des données fournies par l'expérience (dans le cas des nanocristaux de CdSe, voir par exemple [177]).

Un mécanisme de relaxation...

Les premières données concernant l'influence du confinement sur l'effet Auger dans les nanocristaux de CdSe ont été obtenues en 1998 grâce à des expériences de type pompe/sonde en régime transitoire pour observer la relaxation des états de la bande de conduction d'un ensemble de nanocristaux triés en taille [178]. Le temps de relaxation des électrons mesuré (~ 100 fs) est plus rapide que dans le massif, et d'autant plus rapide que les nanocristaux sont petits [178, 179, 180], en contradiction avec l'effet de phonon bottleneck attendu pour les systèmes très confinés [178]. Le taux de relaxation des électrons est indépendant de l'état de la passivation de la surface des nanocristaux, indiquant que le mécanisme de relaxation des électrons est intrinsèque au nanocristal [179].

En 1999, des expériences analogues montrent que l'interaction électron/trou intervient dans la relaxation des électrons [181], celle-ci étant dix fois plus lente pour des nanocristaux dont les trous sont piégés hors du coeur dans une coquille de pyridine. L'ensemble de ces données indique que c'est l'effet Auger qui rend possible la relaxation rapide des électrons malgré la distance énergétique importante entre les états quantifiés de la bande de conduction : l'électron cède son énergie au trou par effet Auger, puis le trou relaxe comme dans un continuum³ jusqu'au bas de la bande de valence où le phonon bottleneck ralentit sa relaxation [182].

...et de recombinaison très efficace

Outre son rôle clé dans la relaxation, l'effet Auger affecte aussi la recombinaison des porteurs dans les nanocristaux : le taux de recombinaison de la population de l'état fondamental $1S_e1S_{3/2}$ est d'autant plus élevé qu'il y a de paires électron/trou dans le nanocristal [84], indépendamment de sa passivation. L'expérience indique qu'ici aussi c'est l'effet Auger qui est à l'oeuvre pour recombiner non-radiativement les paires électrons/trou d'un nanocristal multi-excité de 1.7 nm de rayon en moins de 20 ps, ce temps de recombinaison τ_A étant proportionnel au volume du nanocristal⁴.

La probabilité d'observer la recombinaison radiative d'un multiexciton dans un nanocristal est de l'ordre de $\tau_A k_r = 10^{-3}$. Ceci implique qu'un nanocristal multi-excité se désexcite donc non-radiativement par recombinaison Auger jusqu'à ce qu'il ne contienne plus qu'une seule paire électron-trou, celle-ci émettant au plus un seul photon de fluorescence. Les nanocristaux

³Les états de trous sont beaucoup plus denses que les états d'électrons car i) leur masse effective est supérieure à celle des électrons ($m_h > 5m_e$) et ii) la bande de valence se compose de trois bandes au lieu d'une pour les électrons.

⁴L'expérience montre même que le temps de recombinaison Auger τ_{N+1} d'une paire dans un nanocristal excité $N + 1$ fois ($N \geq 1$) s'écrit $\tau_{N+1} = \tau_2/N^2$. Le temps mis par le nanocristal pour passer d'un état très excité ($N \gg 1$) à l'état monoexcité est donc $\tau_A = \pi^2/6\tau_2 \sim \tau_2$.

sont donc des systèmes à deux niveaux effectifs : leurs photons de fluorescence sont émis un par un, bien que la recombinaison se fasse par plusieurs transitions.

Le nanocristal a cependant une probabilité non-nulle d'émettre deux photons à la fois avec un dégroupement donné par $g_{\text{on}}^{(2)}(0) = g_{N=5}^{(2)}(0) \times \tau_A k \simeq \times 10^{-3}$, en accord avec nos mesures ($g_{\text{on}}^{(2)}(0) < 10^{-2}$). Ce mécanisme est d'autant plus efficace pour supprimer toute émission multiphotonique que l'excitation est intense (excitation saturante, laser impulsionnel), car les paires se recombinaison non-radiativement d'autant plus rapidement qu'elles sont nombreuses.

6.5 Dégroupement sous excitation impulsionnelle

6.5.1 Fonction d'autocorrélation en régime impulsionnel

Sous excitation impulsionnelle, la comparaison des performances d'un nanocristal avec une source basée sur des impulsions atténuées se fait ici encore au moyen de la fonction d'autocorrélation d'intensité normalisée. Dans le cas d'une excitation impulsionnelle, celle-ci est donnée par la probabilité conditionnelle $G(i, j)$ d'avoir un photon dans l'impulsion $i + j$ sachant qu'un photon est dans l'impulsion i suivant l'expression :

$$g^{(2)}(i, j) = \frac{G(i, j)}{G_0(i, j)} \quad (6.21)$$

où $G_0(i, j)$ est la probabilité conditionnelle $G(i, j)$ de la source poissonnienne de même intensité que la source étudiée. Pour un système à l'état stationnaire, l'expression de $g^{(2)}(i, j)$ se simplifie comme dans la partie précédente :

$$g^{(2)}(i, j) = g^{(2)}(j) = \frac{G(0, j)}{G_0(0, j)} \quad (6.22)$$

Soient P_1 la probabilité de détecter un seul photon dans une impulsion, et P_{2+} la probabilité d'en détecter deux ou plus. Aux délais nuls, $G(j = 0)$ s'exprime en fonction de P_1 et P_{2+} :

$$G(j = 0) = \frac{2P_{2+}}{P_1 + P_{2+}}, \quad (6.23)$$

Comme pour une source de photons uniques, on a toujours $P_1 \gg P_{2+}$, l'équation ci-dessus se simplifie en $G_0(0) = 2P_{2+}/P_1$. Pour une source poissonnienne atténuée contenant en moyenne μ photons par impulsion, la formule de Poisson donne $P_1 = \mu$ et $P_{2+} = \mu^2/2$, et donc $G_0(j = 0) = \mu$. Pour une autre impulsion $j > 0$ arrivant après un délai δ_j , la probabilité qu'elle contienne un photon sachant que l'impulsion $j = 0$ en contient un est simplement $G_0(j) = \mu$. Une impulsion crée donc autant de coïncidences avec elle-même qu'avec n'importe quelle autre impulsion, i.e. $g^{(2)}(j) = 1$.

Comme $G_0(j) = \mu = P_1$, la fonction d'autocorrélation aux délais nuls d'une source de photons unique dont chaque impulsion contient un photon exactement avec une probabilité P_1 , et deux photons ou plus avec une probabilité P_{2+} , la fonction d'autocorrélation aux délais nuls est donc :

$$g^{(2)}(j = 0) = \frac{2P_{2+}}{P_1^2} \quad (6.24)$$

La situation est différente pour une transition unique. Dans le cas idéal où la transition ne donne aucune paire de photons, la probabilité que deux impulsions différentes donnent une coïncidence est toujours P_1^2 et donc $G(j) = G_0(j) = \mu$, mais la probabilité qu'une impulsion contienne un photon supplémentaire sachant qu'elle en contient au moins un est nulle, et donc :

$$g^{(2)}(j) = \begin{cases} 0 & \text{si } j = 0 \\ 1 & \text{si } j \neq 0 \end{cases} \quad (6.25)$$

Si la source est imparfaite et émet parfois plusieurs photons par impulsion, son nombre de paires de photons par rapport à la source poissonnienne équivalente est donné par $g^{(2)}(j = 0)$, exactement comme dans le cas de l'excitation continue. Plus généralement, toutes les considérations concernant l'effet d'un clignotement, d'un bruit poissonnien développées dans le régime d'excitation continue s'appliquent ici.

6.5.2 Excitation impulsionnelle

Intensité et durée de l'impulsion

Dans la limite d'une impulsion parfaite (Dirac d'intensité) une transition unique émet bien un photon et un seul après chaque impulsion d'excitation. En pratique cependant, l'impulsion peut générer plusieurs photons car sa durée n'est pas nulle, et la transition n'est pas forcément excitée par chaque impulsion car l'intensité de pompage reste finie. Dans la suite, on supposera simplement que l'impulsion est courte, i.e. $\tau_p \ll 1/k$.

La probabilité σ qu'a une impulsion d'exciter la transition est donnée par :

$$\sigma = 1 - e^{-k_p \tau_p} \quad (6.26)$$

Chaque impulsion porte l'émetteur dans son état (i.e. $\sigma \simeq 1$) à condition que $k_p \gg 1/\tau_p \gg k$. D'un autre côté, plus le pompage est intense, plus la probabilité que la transition soit excitée plus d'une fois (et donc émette deux photons ou davantage) est grande. Dans la limite des taux de pompage qui nous intéressent (i.e. $k_p \gg k$), le délai entre deux absorptions est donné par une loi exponentielle de paramètre k (formule (6.7)), et donc la probabilité que la transition émette plus de un photon s'écrit pour une transition de rendement quantique unité :

$$P_{n \geq 2} = 1 - e^{-k \tau_p}, \quad (6.27)$$

Dans la limite des impulsions courtes, on a donc $P_{n \geq 2} = k \tau_p$. Soient Q et α le rendement quantique et l'efficacité de collection des photodiodes détectant les coïncidences : chaque impulsion a alors la probabilité $Q^2 \alpha^2 k \tau_p$ de donner au moins deux photons.

On a vu que la durée de vie de l'état excité des nanocristaux est de l'ordre de $1/k = 20$ ns et que le rendement quantique Q_{on} de leur état allumé est de l'ordre de l'unité. La source laser impulsionnelle que nous utilisons (diode laser à 400 nm, LDH 400 de PicoQuant) produit des impulsions de durée $\tau_p = 80$ ps. On s'attend donc à ce que 0.4 % des impulsions génèrent au moins deux photons, cette probabilité étant du même ordre de grandeur que celle d'avoir une recombinaison multi-excitonique de l'état excité du nanocristal (0.1 %). Le

$g_{\text{on}}^{(2)}(0)$ correspondant se calcule facilement, car $P_1 = \eta$ et $P_2 = \eta^2 k \tau_p$ juste avant le système de photodiode, ce qui donne, d'après la formule (6.24) :

$$g_{\text{on}}^{(2)}(0) = 2k\tau_p \sim 8.10^{-3} < 1\%. \quad (6.28)$$

Taux de répétition

Le taux de répétition F des impulsions de la diode laser impulsionnelle est ajusté de façon à limiter le chevauchement des photons émis par deux impulsions différentes, ce qui impose $F/k < 1$. Comme la durée de vie de l'état excité des nanocristaux est d'environ 20 ns, un taux de répétition inférieur à 10 MHz convient pour réaliser cette condition ($F/k = 0.2$).

6.5.3 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour étudier l'émission déclenchée de photons uniques est globalement identique à celui utilisé pour mettre en évidence le dégroupement de photons sous excitation continue, la source laser continue étant simplement remplacée par la diode laser impulsionnelle.

Mesure de la saturation

La transition unique n'agit comme une source déclenchée que si chaque impulsion excite l'émetteur, c'est à dire si la source impulsionnelle sature le nanocristal ($\sigma = 1$). Pour déterminer le paramètre de saturation σ de l'émetteur, il suffit de mesurer l'évolution de l'intensité détectée I en fonction du taux de pompage k_p , car $I \propto \sigma$. L'ajustement des données par la formule (6.26) donne alors directement la valeur de σ pour un taux de pompage k_p donné.

Cette mesure s'effectue en enregistrant simultanément l'évolution de l'intensité de pompage et la fluorescence de l'émetteur I . L'intensité de la pompe est mesurée par une photodiode à avalanche (AQR 13, EG&G) sur laquelle on dirige une petite fraction (1 %) du faisceau pompe avec un cube séparateur suivi d'une densité suffisante pour ne pas saturer la photodiode quand la pompe est à son intensité maximale. La fluorescence est détectée par une photodiode de modèle identique à la voie pompe et placée en aval du microscope. Les temps d'arrivée des photons détectés sur chacune des deux photodiodes sont enregistrés par une carte d'acquisition (TimeHarp, PicoQuant utilisée en mode résolu en temps T3R - Time Tagged Time Resolved) et munie d'un routeur (PRT400, PicoQuant) qui enregistre simultanément les flux de photons sur chaque photodiode. L'intensité de la pompe et de l'émetteur sont obtenues en intégrant les flux de photons correspondants sur une durée τ .

Comme les nanocristaux clignotent pendant l'acquisition, la courbe de saturation est modulée par les périodes d'allumage et d'extinction. Pour s'affranchir de cette modulation, la mesure de saturation est répétée de nombreuses fois en modulant l'intensité de pompe avec une densité variable (densité 0-3, Edmund Scientific) en rotation rapide (30 Hz) pendant l'acquisition. L'enveloppe de la superposition de toutes les courbes de saturation modulées

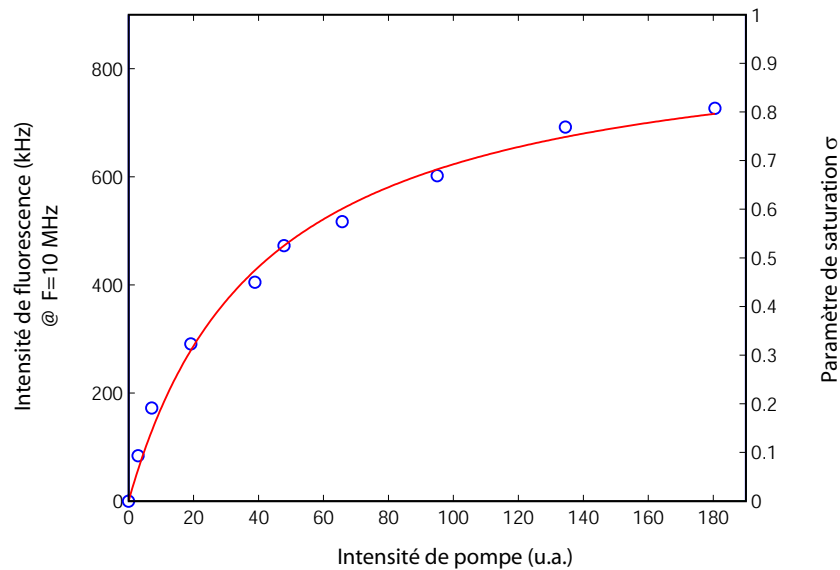


FIG. 6.8 – Mesure de l’intensité détectée sur un nanocristal en fonction de la puissance d’excitation k_p par une source impulsionnelle de taux de répétition $F=10$ MHz (\circ ; axe des ordonnées de gauche). L’évolution de l’intensité émise par le nanocristal avec la puissance d’excitation est bien ajustée par la formule (6.26) (courbe en trait continu). L’ajustement donne le paramètre de saturation σ du nanocristal (axe des ordonnées à droite) en fonction de la puissance d’excitation k_p .

donne alors la courbe de saturation non découpée, à condition évidemment que la résolution temporelle de la mesure soit suffisante pour résoudre les périodes d’allumage de l’émetteur. L’acquisition dure typiquement 30 secondes, ce qui permet de mesurer environ 900 courbes de saturation dont on tire la courbe de saturation (Figure 6.8). On constate que la saturation est bien atteinte ($\sigma \sim 1$) lorsque la diode est à pleine puissance (5 pJ par impulsion) : chaque impulsion laser excite donc le nanocristal.

Dégrouperment à saturation

La diode laser étant à sa puissance maximale, on procède alors à l’enregistrement de l’histogramme de coïncidence du nanocristal étudié. La mesure est effectuée exactement comme sous excitation continue. Pour un émetteur à deux niveaux, les photons sont émis après l’impulsion avec un délai distribué selon une loi exponentielle de paramètre k_r (décroissance de la population de l’état excité), ce qui étale les coïncidences entre deux impulsions différentes selon la densité :

$$C(t) = G(j) \times \frac{k}{2} e^{-|t|k} \quad (6.29)$$

si bien que l’histogramme $h(t)$ est de la forme :

$$h(t) = \frac{1-T}{T} \frac{N_{\text{start}}^2}{\mathcal{N}} \times \tau \sum_{j=-\infty}^{+\infty} g_{\text{on}}^{(2)}(j) \times \frac{k}{2} e^{-|t-\delta_j|k} \quad (6.30)$$

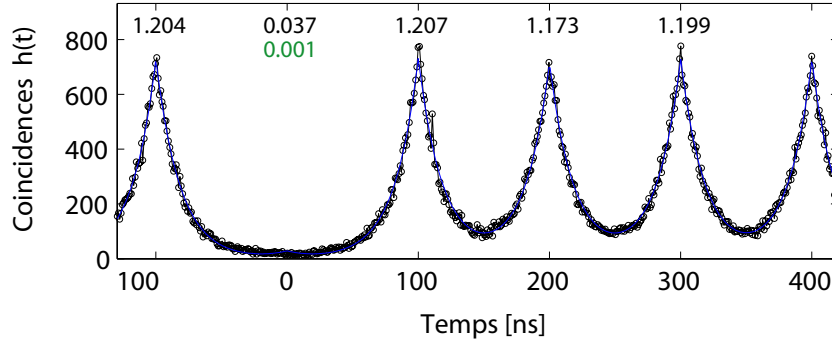


FIG. 6.9 – Histogramme des coïncidences de photodétection mesuré sur un nanocristal individuel excité à saturation en régime impulsionnel. Les données (\circ) sont ajustées par la formule (6.30) (courbe en trait continu). Cet ajustement fournit la valeur de la fonction d'autocorrélation impulsienne $g_{\text{on}}^{(2)}(j)$ ($j = -1 \dots 4$) indiquée au-dessus de chaque pic. Une fois corrigé du bruit de fond des photodiodes, le pic à 0 disparaît complètement ($g_{\text{on}}^{(2)}(0) \simeq 0.001$).

où $g_{\text{on}}^{(2)}(k)$ étant la fonction d'autocorrélation normalisée du nanocristal dans son état allumé, \mathcal{N} est le nombre d'impulsions laser émises pendant la durée totale Θ_{on} passée par le nanocristal dans l'état allumé au cours de l'acquisition, et $\delta_j = j/F$ est la date des impulsions d'excitation.

Les données (Figure 6.9) sont ajustées par la formule (6.30) par un programme Matlab avec pour paramètres fixes τ , N_{start} (donnés par le pTA), le nombre \mathcal{N} d'impulsions durant la mesure (donné par la durée Θ_{on} et le taux de répétition F du laser) et la valeur de T ($T = 50\%$). L'ajustement obtenu est toujours excellent (Figure 6.9), et fournit les valeurs de k et $g_{\text{on}}^{(2)}(j)$.

Résultats

La saturation ($\sigma \geq 0.7$) est atteinte pour 23 des 27 nanocristaux que nous avons observés, et le dégroupement est toujours $g_{\text{on}}^{(2)}(j = 0) < 4\%$ sans correction du bruit de mesure. Cela signifie qu'un nanocristal émet $g_{\text{on}}^{(2)}(j = 0)^{-1} = 25$ fois moins de paires de photons qu'un état poissonien atténué. L'intensité détectée à saturation est de l'ordre de $I_{\text{sat}} = 700$ kHz pour un taux de répétition de $F = 10$ MHz. Chaque impulsion d'excitation a donc une probabilité $P_1 = I_{\text{sat}}/F = 7\%$ de donner un clic de photodiode. La fraction $f = P_{2+}/P_1$ de ces clics correspondant à la réception de plus d'un photon par impulsion est :

$$f = \frac{P_1 g_{\text{on}}^{(2)}(0)}{2} \simeq 1.4\% \quad (6.31)$$

Le flux de paires de photons détecté est donc de $I_{2+} = f I_{\text{sat}} = 980$ Hz, comparable au bruit de coups noirs des photodiodes (environ 300 Hz). Sur l'ensemble des 27 nanocristaux, cette expérience montre qu'on a systématiquement à un dégroupement $g_{\text{on}}^{(2)}(k = 0) < 1\%$ après correction par le rapport signal à bruit ζ limité, en accord i) avec nos estimations théoriques

$(g_{\text{on}}^{(2)}(k=0) \sim 8.10^{-3})$ et ii) avec le dégroupement complet observé en régime de pompage continu⁵.

Par ailleurs, la probabilité de photodétection P_1 pour une impulsion d'excitation s'écrit $P_1 = \sigma \times Q_{\text{on}} \times \Omega \times \Delta$ où Ω est l'efficacité avec laquelle sont collectés les photons émis par le nanocristal, Δ leur efficacité de détection par les photodiodes à avalanche, et Q_{on} le rendement quantique des nanocristaux dans leur état allumé. Le chapitre 5 montre que l'objectif ouvert à $N = 1.4$ que nous utilisons collecte la fluorescence des nanocristaux avec une efficacité $\Omega_1 \simeq 70\%$. L'ensemble des optiques (4 lentilles, 2 hublots, 2 filtres, le cube séparateur, le prisme de renvoi du microscope) a une transmission totale à la longueur d'onde des nanocristaux évaluée à $\Omega_2 \simeq 20\%$ pour notre montage : l'efficacité de collection totale des photons est donc $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2 = 15\%$. Les données constructeurs indiquent que les photodiodes à avalanches ont une efficacité de détection $\Delta = 60\%$ à 570 nm. Enfin, le chapitre précédent montre également que les nanocristaux ont un rendement quantique de fluorescence $Q_{\text{on}} \simeq 1$: dans l'état allumé, la recombinaison d'une paire électron trou génère donc un photon qui doit être détecté par les photodiodes avec une efficacité $\Omega \times \Delta = P_1 = 9\%$, en accord correct avec nos mesures.

6.6 Conclusion

L'étude de la fluorescence d'un nanocristal aux temps courts montre que leurs photons de fluorescence sont émis un par un, à température ambiante. Sous excitation continue ou impulsionnelle, le dégroupement des photons est parfait, puisque l'émission multiphotonique est si faible qu'elle n'est pas détectable. Cet effet provient de la discrétisation des niveaux électroniques et de l'efficacité importante de l'effet Auger, très exalté par le confinement fort des porteurs dans le coeur du nanocristal. Ces deux caractéristiques rendent l'émission de photons uniques par un nanocristal équivalente à celle d'un système quantique à deux niveaux.

La mesure de l'efficacité de déclenchement P_1 de la source à un photon ainsi réalisée indique que P_1 est de l'ordre de $\simeq 7\%$. L'analyse détaillée des différentes sources de pertes de photons de notre montage montre que ce chiffre très élevé résulte à la fois i) du bon rendement quantique des nanocristaux et ii) de la redirection de l'émission spontanée (vers l'objectif de collection) par l'interface sur laquelle les nanocristaux sont déposés et enfin de leur stabilité à température ambiante, compatible avec l'utilisation d'objectifs à immersion de très grande ouverture numérique ($N > 1$) impossibles à mettre en oeuvre dans un cryostat [183]. Ces différentes propriétés placent les nanocristaux de CdSe parmi les meilleures sources de photons uniques déclenchées en terme d'efficacité de déclenchement et de qualité de dégroupement de photons.

⁵Notons que l'excitation impulsionnelle est plus utile que l'excitation continue pour mesurer précisément la valeur de $g_{\text{on}}^{(2)}(0)$ sous un pompage saturant. En effet, en régime continu, plus le taux de pompage est élevé, plus le trou de dégroupement est piqué, ce qui rend délicat la mesure de sa profondeur exacte. Le régime impulsionnel présente l'avantage de produire un histogramme de coïncidence car un dégroupement imparfait se signale par un pic sur un fond plat, facile à mesurer.

Un premier défaut des nanocristaux est qu'ils émettent des photons uniques peu ou pas polarisés, ce qui est un inconvénient dans le domaine de la cryptographie quantique, qui nécessite de disposer de photons de polarisation déterminée. Le second défaut des nanocristaux est leur scintillement de fluorescence, dont les périodes d'allumage raccourcissent lorsque la puissance d'excitation augmente, aboutissant à des états allumés dont la durée n'excède pas... la centaine de microsecondes lorsque le nanocristal est excité à saturation (!). Cependant, les résultats concernant la réduction du scintillement par voie chimique montre que la résolution de ce défaut est envisageable [99].

Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals

X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan,^{a)} and J. P. Hermier^{b)}

Laboratoire Kastler Brossel, École normale supérieure, Université Pierre et Marie Curie et CNRS,
24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received 24 February 2004; accepted 2 June 2004)

We demonstrate the realization of a highly efficient triggered source of single photons emitted by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals at room temperature. Under pulsed excitation, the fluorescence of single nanocrystals excited close to saturation exhibits a perfect antibunching and the probability to detect a single emitted photon per excitation pulse reaches 3%, comparable to the best values reported for other emitters. Without any correction, the probability of simultaneously emitting two photons is 25 times lower than for a faint pulsed laser. Combined with recent reports on the reduction of fluorescence intermittency, these results indicate that CdSe/ZnS nanocrystals are promising single-photon sources. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1775280]

The realization of single-photon sources is of great interest in quantum information processing, especially in the field of quantum cryptography. To ensure perfectly secure transmission, an ideal single-photon source should emit on demand one and only one photon. The easiest idea is to use the fluorescence of a single two-level quantum system. Antibunching of the fluorescence has thus been demonstrated with a variety of emitters, such as atoms,¹ ions,² molecules,³ nitrogen vacancy centers,⁴ or semiconductor quantum dots (QDs).⁵⁻⁷

The main practical challenge for the realization of a high-performance single-photon source remains to increase the probability P to detect a photon per excitation pulse.⁸ P depends on both the optical properties of the emitter and on the collection efficiency of the optical setup. Atoms, ions, and organic molecules are not considered as good candidates for the realization of efficient single-photon sources because of the low collection efficiency of the photons or their poor photostability. Nitrogen vacancy centers are more appealing and full single-photon quantum cryptography experiment has already been performed⁹ with a probability to detect a single emitted photon per excitation pulse equal to 1.3%. However, they suffer from their broad emission spectra [full width at half maximum (FWHM) of about 60 nm at room temperature] which increases the bit error rate in polarization encoding.

Solid-state systems have also attracted much attention. QDs grown by epitaxy have very narrow and stable emission lines at low temperature but P is limited to about 0.1%.¹⁰ Semiconductor QDs can also be prepared in a colloidal form by chemical synthesis.¹¹ Due to their high quantum yield and photostability, colloidal nanocrystals are finding a wide range of applications, from optoelectronic devices^{12,13} to biological labelling and imaging.¹⁴ At room temperature, they exhibit relatively narrow emission spectra (FWHM of about 15 nm)¹⁵ and partial or complete antibunching of their fluo-

rescence has been previously demonstrated for continuous excitation^{6,16,17} but not under pulsed excitation.

In this letter, we study the triggered emission by individual CdSe/ZnS nanocrystals at room temperature. We demonstrate that single photons can be obtained with high efficiency and that values of P as high as 3% are measured. First, we prove that individual nanocrystals can be excited close to saturation. Next, we show that the emitted photons are efficiently collected. Then, we demonstrate that nearly perfect antibunching of the fluorescence is obtained. Finally, we discuss the implications of a recent report showing that the intermittency,¹⁸ i.e., the alternation of bright and dark emission periods in the fluorescence of individual QDs, can be significantly reduced by chemical passivation of their surface.¹⁹

In order to collect the fluorescence of single nanocrystals, a drop of a nanomolar solution of QDs (radius 1.8 nm, peak emission 570 nm) in butanol was spin cast on a clean glass coverslip and covered by a thin layer (~ 40 nm) of poly(methylmethacrylate) (PMMA). Individual QDs were excited by a pulsed laser diode at 400 nm (PDL 800B, Picoquant), with a pulse duration $\tau_p = 50$ ps much shorter than the fluorescence lifetime $\tau_{\text{rad}} \sim 20$ ns of the nanocrystals. The pulse energy could be varied between 0 and 5 pJ, and the pulse repetition period was set to 100 ns, longer than τ_{rad} to avoid overlap of triggered photons generated by consecutive pulses. The excitation beam was focused to the diffraction limit (waist ~ 250 nm) by a high numerical aperture (NA) oil immersion objective (Olympus $\times 100$ Apochromatic, NA = 1.4) also used to collect the subsequent fluorescence emission. The fluorescence photons were then sent to a standard high sensitivity Hanbury-Brown and Twiss setup, described elsewhere.¹⁷

First, we investigated the probability σ to excite the emitter at each pulse. For this purpose, we determined the saturation curve of individual nanocrystals by varying the excitation intensity. To eliminate the effect of the fluorescence intermittency of the individual QDs, the emission intensity was determined during the bright periods. For a two-level system and a given pump rate k_p , σ at the end of a pulse of duration τ_p is given by

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: maxime.dahan@lkb.ens.fr

^{b)} Author to whom correspondence should be addressed; also at: Fédération de Recherche Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Denis Diderot, 2, place Jussieu, 75251 Paris Cedex 05, France; electronic mail: hermier@lkb.ens.fr

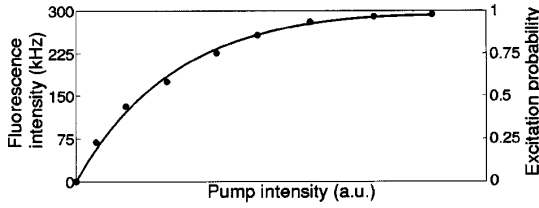


FIG. 1. Saturation curve of a single QD. The fluorescence intensity of the QD is plotted versus the power of individual excitation pulse (●). The solid line is a adjustment of the experimental data [given by Eq. (1)] with $\tau_{\text{rad}} = 20$ ns. The right-hand side scale represents the excitation probability at the end of the pulse.

$$\sigma(k_p) = \frac{k_p}{k_p + k_r} (1 - e^{-\tau_p(k_p + k_r)}), \quad (1)$$

where $k_r = 1/\tau_{\text{rad}}$ is the relaxation rate of the radiative transition. The results, shown in Fig. 1, demonstrate that an excitation probability of the nanocrystal greater than 0.95 can be achieved.

For $\sigma \geq 0.95$, count rates as high as 150 kHz per detector were routinely recorded. This result means that, for our setup (Fig. 2), the probability to detect a photon per pulse is equal to 3%, comparable to the best values previously reported. Several factors need to be taken into account to explain this figure. P is equal to the product $\eta\sigma\Phi C$ where η is the fluorescence quantum yield ($\eta \sim 40\%$ for our sample), Φ is the detection efficiency of the photodiodes ($\Phi \sim 60\%$), and C the collection efficiency of the setup. Note that η as high as 85% have recently been obtained in CdSe/ZnSe nanocrystals,²⁰ meaning that, in principle, P could be two-fold increased.

The value of C , deduced from the numbers above, is equal to 12.5%. This high value results not only from the use of high-quality optical elements (objective and filters) but also from the emission properties of the dipole. To quantitatively determine the fraction of fluorescence light collected by the objective, we have calculated the radiation pattern of a QD located close to dielectric interfaces using standard methods.^{21,22} At such an interface, most of the fluorescence emission is directed into the medium with the higher index of refraction. Our calculation, which includes the two-dimensional degenerate structure of the emission dipole²³ shows that the fraction of photons collected in the glass ranges between 82% and 88%²⁴, depending on the orienta-

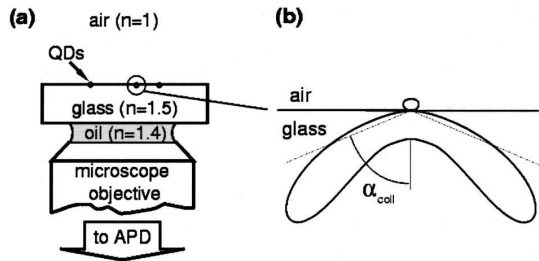


FIG. 2. Collection of the fluorescence of a single QD. (a) Schematic overview of the optical setup for collecting the QDs fluorescence. (b) Radiation pattern of a single QD as computed for an emitter placed on a glass coverslip and covered by a 40 nm PMMA layer. Most of the power is radiated in the glass (85%), which allows to collect 72% of the single QDs fluorescence within the collection angle α_{coll} .

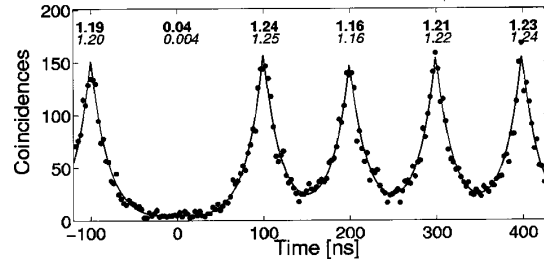


FIG. 3. Histogram of coincidence counts of a single QD fluorescence (●) ($\sigma=0.95$). Above each peak is given its area normalized to Poissonian photon statistics, without background correction (bold) and with background correction (italic). The solid line is a fit of the data, yielding a 19.9 ns excited-state lifetime.

tion of the QD. Taking into account the 1.4 NA of the objective, this means that approximately 72% of the fluorescence is collected.

Light excitation in solid-state systems can lead to the creation of multiple electron-hole pairs, susceptible to simultaneously emit photons. However, due to the small size of the CdSe/ZnS colloidal nanoparticles, multiple electron-hole pairs relax to a single pair by nonradiative Auger processes in times (~ 20 ps) that are much shorter than τ_{rad} .²⁵ This means that, even at a high excitation rate, the probability to simultaneously emit two or more photons remains negligible. This is experimentally demonstrated by the antibunching of the photon source. For all accessible pumping power ($\sigma=0.1-1$), the autocorrelation function of the fluorescence (displayed in Fig. 3 for $\sigma=0.95$) shows a dip at zero delay with an area $A(0)$ of the peak less than 0.05. When subtracting the background due to the dark counts of the photodiodes, $A(0)$ is even lower with a value of 0.004 (Fig. 3). In other words, no detectable multiphoton emission occurs in our experiments, in agreement with measurements under continuous excitation.^{16,17} The observation of Fig. 3 differs from the result obtained with an attenuated pulsed Poissonian light source for which all of the peaks, including the peak at zero delay, have the same area equal to 1. Compared to a faint pulsed laser having the same count rate, the number of pulses containing two photons is now reduced by $1/A(0)=25$ (Fig. 3). Moreover, the normalized area of the peaks at nonzero delays goes up to 1.2, reflecting an additional bunching of the fluorescence due to emission intermittency, as explained for continuous wave excitation in Ref. [17].

The near-perfect antibunching of the source is consistent with P_2 , the probability of emitting two photons per pulse due to two consecutive excitation-emission cycles. P_2 and P_1 , the probability of emitting only one photon, can be calculated using rate equations for a two-level system.²⁶ In our case, the upper level is pumped with a rate k_p by pulses of duration $\tau_p = 2.5 \times 10^{-3} \tau_{\text{rad}}$. We also take into account the limited rate of detected photons per pulse ($P=3\%$). We find that $P_2/P_1 = 5 \times 10^{-5}$ meaning that, for a count rate of 150 kHz per photodiode, the number of pulses for which two photons are detected is about 8 per second, much lower than the dark count rate (~ 100 Hz) of the photodiodes.

Colloidal nanocrystals present specific advantages. They can be easily isolated at the single-particle level and never exhibit multiexcitonic emission. In contrast to epitaxially

grown QDs, they do not require the use of a monochromator to spectrally isolate the first exciton emission of a single QD from the biexcitonic emission or from the fluorescence of other QDs and of the wetting layer.¹⁰ In addition, as colloidal CdSe QDs have a high quantum yield at room temperature, high-NA immersion optics can be used, making the light collection both simple and efficient.

The main problem of semiconductor nanocrystals comes from their fluorescence intermittency. The existence of dark periods with a random duration is a serious limitation for their practical use as single-photon sources. For a long time, this process, attributed to the transient ionization of the nanoparticle under light excitation,^{18,27} has been considered as an intrinsic property of the nanocrystals. Recent results have however shown that the blinking rate of individual nanocrystals could be modified by chemical processes.¹⁹ The fluorescence intermittency was almost entirely suppressed by surrounding the particles with a solution containing a high concentration of molecules thiol groups. This observation was attributed to the passivation of surface traps by thiol groups. Although further work is necessary to fully understand how to control the fluctuating emission of nanocrystals, their intermittency no longer seems seem unavoidable.

In conclusion, we have investigated in detail the triggered single-photon generation by colloidal CdSe/ZnS quantum dots at room temperature. At 10 MHz repetition rate, without any background correction, we showed that multiphotonic emission is reduced by 25 compared to a faint pulsed laser. Moreover, this decrease is only limited by the photodiode dark counts and does not come from a true multiphotonic emission. We also demonstrated that fluorescence photons could be collected with an efficiency as high as 12.5%. The perfect fluorescence antibunching combined to the efficiency of the optical setup and the simplicity of their manipulation makes semiconductor nanocrystals very promising devices in the field of optical quantum information.

The authors thank P. Desbiolles for valuable comments on the manuscript. This work has been supported by the "S4P" project from the European Union IST/FET/QIPC program and by ACI Cryptologie from Ministère de la Recherche.

- ¹H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 691 (1977).
- ²F. Diedrich and H. Walther, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 203 (1987).
- ³B. Lounis and W. E. Moerner, *Nature (London)* **407**, 491 (2000).
- ⁴C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290 (2000).
- ⁵C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale, and Y. Yamamoto, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1502 (2001).
- ⁶P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, *Nature (London)* **406**, 968 (2000).
- ⁷K. Sebald, P. Michler, T. Passow, D. Hommel, G. Bacher, and A. Forchel, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2920 (2002).
- ⁸N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, and H. Zbinden, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 145 (2002).
- ⁹A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187901 (2002).
- ¹⁰E. Moreau, I. Robert, J. M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2865 (2001).
- ¹¹B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463 (1997).
- ¹²S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Nature (London)* **420**, 800 (2002).
- ¹³H.-J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, and V. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4614 (2002).
- ¹⁴A. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **22**, 47 (2004).
- ¹⁵U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss, and D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **110**, 1195 (1999).
- ¹⁶B. Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, and W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 399 (2000).
- ¹⁷G. Messin, J. P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, and M. Dahan, *Opt. Lett.* **26**, 1891 (2001).
- ¹⁸M. Nirmal, B. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Nature (London)* **383**, 802 (1996).
- ¹⁹S. Hohng and T. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1324 (2004).
- ²⁰P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron, *Nano Lett.* **2**, 781 (2002).
- ²¹W. Lukosz, and R. E. Kunz, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 1607 (1978).
- ²²W. Lukosz, and R. E. Kunz, *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 1615 (1978).
- ²³S. A. Empedocles, R. Neuhauser, and M. G. Bawendi, *Nature (London)* **399**, 126 (1999).
- ²⁴X. Brokmann, J.-P. Hermier, and M. Dahan (unpublished).
- ²⁵V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, and M. G. Bawendi, *Science* **287**, 1011 (2000).
- ²⁶R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Phys. Rev. A* **62**, 063817 (2002).
- ²⁷M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **115**, 1028 (2001).

Chapitre 7

Conclusion générale et perspectives



7.1 Conclusion

Nous avons exposé dans ce manuscrit nos mesures concernant la caractérisation des propriétés de fluorescence de nanocristaux semiconducteurs de CdSe individuels. Nous avons d'abord étudié la relation entre les propriétés de fluorescence d'un ensemble des nanocristaux et leurs propriétés de clignotement à l'échelle individuelle. Nos observations ont conduit à la première mise en évidence expérimentale du caractère profondément non-ergodique et non-stationnaire de la fluorescence des nanocristaux de CdSe. Nous avons montré que ces effets statistiques inhabituels sont directement reliés aux distributions en loi large (lois de Lévy) de la statistique du clignotement de ces émetteurs. Ce résultat montre aussi que les propriétés du clignotement nécessitent d'interpréter avec prudence les propriétés mesurées sur un ensemble de nanocristaux : ainsi, nous avons pu montrer que la diminution d'intensité de fluorescence d'un ensemble de nanocristaux sous pompage modéré - attribuée auparavant à un effet de photoblanchiment - est totalement réversible, et constitue une manifestation directe des propriétés des processus de renouvellement gouvernés par des lois larges. A l'échelle de la molécule individuelle, le clignotement est à l'origine d'une réorganisation permanente de l'environnement du nanocristal, et s'accompagne de phénomènes de fluctuation bien observables sur ces émetteurs (diffusion spectrale, fluctuations de la durée de vie de l'état excité) dont le comportement dynamique demeure encore souvent mal compris.

Nous avons ensuite examiné théoriquement et expérimentalement comment il est possible de déterminer l'orientation d'un nanocristal à partir de son observation en imagerie défocalisée (chapitre 4). Nos résultats montrent qu'il existe un lien très étroit entre la structure bidimensionnelle (dipole dégénéré) des transitions à l'origine de la fluorescence et le diagramme de rayonnement d'un nanocristal dans un milieu homogène. Cette méthode présente une grande souplesse et peut être utilisée pour de nombreuses applications mettant en jeu l'orientation d'un nanocristal individuel, ce que nous avons illustré en mesurant l'évolution temporelle de l'orientation d'un nanocristal couplé à un récepteur de la glycine.

Dans le chapitre 5, il a été montré que le couplage d'un émetteur à une interface diélectrique permet de mesurer son rendement quantique à l'échelle de la particule individuelle. Appliquée aux nanocristaux, la méthode permet d'établir que le rendement quantique d'un nanocristal dans l'état allumé est de 100% aux incertitudes de mesures près (10 %). Cette valeur, supérieure à toutes les valeurs actuellement publiées, montre que les méthodes de mesure d'ensemble en cuvette sont généralement biaisées par les effets de clignotement. Ce résultat montre que la recombinaison d'un nanocristal, puisqu'elle est totalement radiative, est similaire à celle d'un atome isolé. Outre son intérêt pour l'étude des propriétés photophysiques des nanocristaux de CdSe, la modification contrôlée de l'émission spontanée nous a également permis d'étudier les effets d'interférence dans le rayonnement d'un émetteur isolé placé suffisamment près d'une interface pour interagir avec le champ réfléchi par l'interface.

Au chapitre 6, nous avons réalisé une expérience de mesure du dégroupement des photons de fluorescence d'un nanocristal isolé. Excités en régime impulsif, les nanocristaux s'avèrent être des sources de lumière qui émettent des photons parfaitement dégroupés. Ces données nous permettent de conclure que l'efficacité de déclenchement observée est très élevée

($\sim 7\%$) et corroborent les résultats du chapitre 5.

7.2 Quelques perspectives

Atome artificiel et temps de décohérence d'un nanocristal unique

Depuis la mise en évidence en 1996 du caractère discret de leur spectre de fluorescence [31], la similitude entre les nanocristaux de CdSe et les systèmes atomiques a considérablement été renforcée par l'observation du dégroupement de leurs photons de fluorescence [21] et la recombinaison totalement radiative de leur état excité [32]. Une prochaine étape dans la comparaison des propriétés des nanocristaux à celle d'un système atomique serait de déterminer la largeur spectrale d'émission minimale $\Delta\nu_{\min}$ qu'il est possible d'atteindre sur un nanocristal individuel¹. Il est possible de montrer que cette largeur minimale est fondamentalement limitée par le taux de recombinaison radiatif k_{rad} de la transition émettrice suivant l'inégalité $\Delta\nu_{\min} \geq k_{\text{rad}}$. Cette limite est atteinte pour une transition atomique unique, contrairement au cas de la plupart des émetteurs solides. En effet, ces derniers sont toujours en interaction avec leur environnement ou avec les vibrations de leur réseau cristallin, ce qui conduit à une perte de la cohérence de leur dipôle d'émission après une durée finie T_{dec} , la largeur $\Delta\nu$ étant alors donnée par $\Delta\nu = k_{\text{rad}} + T_{\text{dec}}^{-1} \geq k_{\text{rad}}$.

La mesure de $\Delta\nu_{\min}$ nécessite i) de placer les émetteurs à basse température ($T < 10$ K) pour réduire la décohérence due à l'agitation thermique de leur environnement, ii) d'étudier la largeur spectrale à l'échelle de l'émetteur individuel pour s'affranchir des effets d'in-homogénéité qui brouillent les mesures d'ensemble et iii) d'effectuer une mesure suffisamment rapide pour qu'elle ne soit pas biaisée par des effets de fluctuations moyennés dans le temps. Une telle mesure n'a pour l'instant jamais été réalisée sur les nanocristaux de CdSe, puisque les seules données disponibles proviennent d'expériences d'ensemble (qui indiquent que $\langle \Delta\nu_{\min} \rangle < 50 \mu\text{eV}$ [184]) ou d'expériences sur nanocristal individuel limitées par la résolution du spectromètre ($\Delta\nu_{\min} < 180 \mu\text{eV}$ [31]). La compréhension des processus de décohérence - déjà bien avancée pour les boîtes quantiques épitaxiées [185] - demeure à ce jour très limitée pour les nanocristaux de CdSe.

La mesure de la largeur $\Delta\nu_{\min}$ d'un émetteur unique présente cependant un intérêt considérable en physique du solide car elle permet l'étude des processus de décohérence qui affectent la transition émettrice comme le couplage aux phonons [186] ou le couplage à un continuum d'état par interaction coulombienne [187]. L'enjeu d'une telle mesure est aussi conséquent en optique quantique, car si l'inégalité $\Delta\nu_{\min} < 2k_{\text{rad}}$ est vérifiée, alors les photons émis par le dipôle sont indiscernables, ce qui ouvre la voie à leur manipulation cohérente pour le calcul quantique [188]. En matière condensée, cette condition n'est vérifiée que pour les émetteurs possédant des temps de cohérence exceptionnellement longs ($T_{\text{dec}} \sim 15$ ns pour les molécules de terrylenediimide à 1.4 K [189]). Le faible taux de recombinaison radiatif des nanocristaux à basse température ($k_{\text{rad}}^{-1} \sim 1 \mu\text{s}$ [51]) limite cependant sérieusement les chances

¹ $\Delta\nu_{\min}$ désigne la largeur minimale totale à mi-hauteur.

qu'ils ont d'émettre des photons cohérents en absence de toute exaltation de leur émission spontanée.

Modification et contrôle de l'émission spontanée

La modification des propriétés radiatives d'un fluorophore - outre son intérêt pour la caractérisation de celui-ci (chapitre 6) - est souvent souhaitable, voire indispensable en vue de son utilisation pour une application donnée. La modification du diagramme de rayonnement d'un émetteur permet par exemple d'améliorer l'efficacité de collection de sa fluorescence (chapitres 5 à 6, [183]). De même, les modifications de durée de vie radiative présentent un intérêt considérable dans des domaines allant du traitement quantique de l'information au développement de nanosondes en biologie moléculaire [129, 190].

Dans cette perspective, il semble prometteur de faire interagir les nanocristaux de CdSe avec des structures placées dans leur voisinage. Ainsi, le couplage d'un nanocristal à une nanoparticule métallique permettrait d'accroître significativement sa section efficace d'absorption, le taux de relaxation radiatif de son état excité (d'un facteur > 10 ou plus) et de rediriger son émission spontanée [191]. Le couplage d'un nanocristal à une structure diélectrique (cavité de type micropilier, microsphère [192] ou microtore [193]; cristal photonique [14]) est également envisageable. Enfin, le couplage à des nanobâtonnets métalliques pourrait permettre d'exciter les nanocristaux électriquement [194].

Effets d'environnement sur les propriétés d'émission d'un nanocristal

Les nanocristaux ont des propriétés d'émission (durée de vie de l'état excité, intensité et spectre d'émission) qui fluctuent dans le temps. Ces fluctuations sont attribuées à des modifications de l'environnement électrostatique du nanocristal causé par des mouvements de charges (chapitre 3). Elles contiennent donc des informations sur l'environnement du nanocristal dont l'extraction permettrait de sonder les effets électriques à l'échelle nanométrique, par exemple pour la mesure du potentiel membranaire d'une cellule. Dans cette perspective, la caractérisation de la réponse d'un nanocristal à un champ électrique intense [92] ou l'étude de leurs propriétés d'absorption à l'échelle de la particule individuelle sont déterminantes, et l'apparition de nouvelles méthodes de mesure à l'échelle de la particule individuelle, prometteuse [195, 196].

Bibliographie

- [1] M.A. Reed, J.N. Randall, R.J. Aggarwal, R.J. Matyi, T.M Moore, and A.E. Wetsel. Observation of discrete electronic states in a dimensional semiconductor nanostructure. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 535 (1988).
- [2] M. Faraday. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145–181 (1857).
- [3] A.I. Ekimov, A.L. Efrös, and A.A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Comm.* **56**, 921–924 (1985).
- [4] C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706–8715 (1993).
- [5] M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 468–471 (1996).
- [6] A.P. Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science* **271**, 933–937 (1996).
- [7] J. Hu, L. Li, W. Yang, L. Manna, L. Wang, and A.P. Alivisatos. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science* **292**, 2060–2063 (2001).
- [8] D. Milliron, S.M. Hughes, Y. Cui, L. Manna, J. Li, L.-W. Wang, and A.P. Alivisatos. Colloidal nanocrystals heterostructures with linear and branched topology. *Nature* **430**, 190–195 (2004).
- [9] Y. Yin, R.M. Rioux, C.K. Erdonnez, S. Hughes, G.A. Somorjai, and A.P. Alivisatos. Formation of hollow nanocrystals through the nanoscale kirkendall effect. *Science* **304**, 711–714 (2004).
- [10] X. Peng, M. C. Schlamp, A.V. Kadavanich, and A.P. Alivisatos. Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS Core/Shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 7019–7029 (1997).
- [11] S. Coe, W.K. Woo, J.S. Steckel, M. Bawendi, and V. Bulovic. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature* **420**, 800–803 (2002).
- [12] V. Klimov, A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. Hollingsworth, C. Leatherdale, H. Eisler, and M. Bawendi. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science* **300**, 1434–1437 (2000).

- [13] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, M. G. Bawendi, and V. I. Klimov. From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1303–1305 (2002).
- [14] P. Lodahl, A. Van Driel, I.S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, and W.L. Vos. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature* **430**, 654–657 (2004).
- [15] M.E. Akerman, W.C.W. Chan, P. Laakkonen, S.N. Bhatia, and E. Ruoslahti. Nanocrystal targeting in vivo. *Proc. Natl. Ac. Sci. USA* **99**, 12617–12621 (2002).
- [16] M. Dahan, S. Lévi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau, and A. Triller. Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single quantum dot tracking. *Science* **302**, 442–445 (2003).
- [17] S. Kim, Y.T. Lim, E.G. Soltesz, A.M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J.A. Parker, T. Mihaljevic, R.G. Laurence, D.M. Dor, L.H. Cohn, M.G. Bawendi, and J.V. Frangioni. Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping. *Nature Biotechnology* **22**, 93–97 (2004).
- [18] S. Empedocles and M. Bawendi. Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites. *Acc. Chem. Res.* **32**, 389–396 (1999).
- [19] M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris, and L.E. Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* **383**, 802–804 (1996).
- [20] T. Ha, T.A. Laurence, D.S. Chemla, and S. Weiss. Polarization spectroscopy of single fluorescent molecules. *J. Phys. Chem. B* **103**, 6839–6850 (1999).
- [21] P. Michler, A. Imamoglu, M.D. Mason, P.J. Carson, G.F. Strouse, and S.K. Buratto. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature. *Nature* **406**, 968–970 (2000).
- [22] N. Gisin, G.G. Ribordy, W. Tittel, and H. Zbinden. Quantum cryptography. *Rev. Mod. Phys.* **74**, 145–195 (2002).
- [23] L.D. Landau and E. Lifschitz. *Physique Statistique*. Mir, Moscou (1967).
- [24] S.V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [25] M.P. Pileni. Nanocrystals : Fabrication, organization and collective properties. *Comptes rendus de Chimie* **6**, 965–978 (2003).
- [26] D. Talapin, A. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylaminetriocetylphosphine oxide-triocetylphosphine mixture. *Nano Lett.* **1**, 207–211 (2001).
- [27] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron. Highly luminescent CdSe/ZnSe Core/Shell nanocrystals of low size dispersion. *Nano Lett.* **2**, 781–784 (2002).

- [28] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, and M.G. Bawendi. (cdSe)ZnS core-shell quantum dots : Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463–9475 (1997).
- [29] H.C. Van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover, New York (1981).
- [30] C.A. Leatherdale, W.-K. Woo, F.V. Mikulec, and M.G. Bawendi. On the absorption cross section of CdSe nanocrystals quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7619–7622 (2002).
- [31] S.A. Empedocles, D.J. Norris, and M.G. Bawendi. Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873–3876 (1996).
- [32] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J.-P. Hermier. Measurement of the radiative and non-radiative decay rates of single CdSe nanocrystals through controlled modification of their spontaneous emission. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107403–1–4 (2004). à paraître dans *Phys. Rev. Lett.*
- [33] G. Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Editions de Physique, Paris (1988).
- [34] M. Bawendi. Synthesis and spectroscopy of II-VI quantum dots : An overview. In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, *Confined Electrons and Photons - New Physics and Applications*, pages 339–356, New York (1995). Plenum Press.
- [35] M. Dib. *Structure Électronique Au Voisinage de la Bande Interdite Des Nanocristaux de CdSe et CdS*. PhD thesis, Université Paris VII (1999).
- [36] A.I. Ekimov, F. Hache, M.C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I.A. Kudryavtsev And T.V. Yazeva, and A.V. Rodina. Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : Assignment of the first electronic transitions. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 100–107 (1993).
- [37] J.M. Luttinger and W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Phys. Rev.* **97**, 869–883 (1955).
- [38] L. Novotny. <http://www.optics.rochester.edu/workgroups/novotny/index.html> (2002).
- [39] S.A. Empedocles, R. Neuhauser, and M.G. Bawendi. Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy. *Nature* **399**, 126–130 (1999).
- [40] X. Brokmann, J.-P. Hermier, P. Desbiolles, and M. Dahan. Des nanosources de lumières pour l’optique et la biologie. *Images de la physique* **00**, 00–00 (2004).
- [41] M. Nirmal, D.J. Norris, M. Kuno, M.G. Bawendi, A.L. Efros, and M. Rosen. Observation of the “dark exciton” in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3728–3731 (1995).
- [42] A.L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D.J. Norris, and M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B* **54**, 4843–4856 (1996).

- [43] S.V. Gupalov and E. Ivchenko. The fine structure of excitonic levels in CdSe nanocrystals. *Phys. Sol. St.* **42**, 2030–2038 (2000).
- [44] M.G. Bawendi, P.J. Carroll, W.L. Wilson, and L.E. Brus. Luminescence properties of cadmium selenide quantum crystallites : Resonance between interior and surface localized states. *J. Chem. Phys.* **96**, 946–954 (1992).
- [45] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique (Tome 2)*. Hermann, Paris (1998).
- [46] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, and A.I. Ekimov. Enhancement of electron-hole exchange interaction in CdSe nanocrystals : A quantum confinement effect. *Phys. Rev. B* **53**, 1336–1342 (1996).
- [47] U. Banin, J.C. Lee, A.A. Guzelian, A.V. Kadavanich, and A.P. Alivisatos. Exchange interaction in InAs nanocrystals quantum dots. *Superlattices Microst.* **22**, 559–568 (1997).
- [48] L.-W. Wang. Calculating the influence of external charges on the photoluminescence of a CdSe quantum dot. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2360–2364 (2001).
- [49] A. Franceschetti and A. Zunger. Direct pseudopotential calculation of exciton coulomb and exchange energies in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 915–918 (1997).
- [50] A. Franceschetti and A. Zunger. Optical transitions in charged CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B* **62**, 16287–16290 (2000).
- [51] S.A. Crooker, T. Barrick, J.A. Hollingsworth, and V.I. Klimov. Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2793–2795 (2003).
- [52] D.J. Norris, A.L. Efros, M. Rosen, and M.G. Bawendi. Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B* **53**, 16347–16354 (1996).
- [53] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis. Temperature dependance of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257404–1 – 257404–4 (2003).
- [54] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Brauchle, and T. Basche. Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl. *Nature* **387**, 688–691 (1997).
- [55] D.A. VandenBout, W.T. Yip, D.H. Hu, D.K. Fu, T.M. Swager, and P.F. Barbara. Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules. *Science* **277**, 1074–1077 (1997).
- [56] M.A. Bopp, Y.W. Jia, L.Q. Li, R.J. Cogdell, and R.M. Hochstrasser. Fluorescence and photobleaching dynamics of single light-harvesting complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **94**, 10630–10635 (1997).
- [57] K.T. Shimizu, R.G. Neuhauser, C.A. Leatherdale, S.A. Empedocles, W.K. Woo, and M.G. Bawendi. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Phys. Rev. B* **63**, 205316–1–205316–5 (2001).

- [58] M-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J.A. Prieto, and L. Samuelson. Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots. *Phys. Rev. B* **59**, 10725–10729 (1999).
- [59] M.D. Mason, G.M. Credo, K.D. Weston, and S.K. Buratto. Luminescence of individual porous si chromophores. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5405–5408 (1998).
- [60] F. Cichos, J. Martin, and C. Von Borczyskowski. Characterizing the non-stationary blinking of silicon nanocrystals. *J. Lum.* **107**, 160–165 (2004).
- [61] R.M. Dickson, A.B. Cubitt, R.Y. Tsien, and W.E. Moerner. On/Off blinking and switching behavior of single green fluorescent protein molecules. *Nature* **388**, 355–358 (1997).
- [62] H. Htoon, M. J. O’Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes : Multiplicity of subspecies within single-species nanotube ensembles. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 27401 (2004).
- [63] A.P. Alivisatos. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 13226–13239 (1996).
- [64] D. Pelat. *Bruits et Signaux : Introduction Aux Méthodes de Traitement Des Données*. Cours de l’Ecole Doctorale d’Ile de France (2000).
- [65] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt. Nonexponential ‘blinking’ kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior. *J. Chem. Phys.* **112**, 3117–3120 (2000).
- [66] I. Chung and M. Bawendi (2004). Communication privée.
- [67] G.M. Zaslavsky. Chaotic dynamics and the origin of statistical laws. *Physics Today* **52**, 39–45 (1999).
- [68] M. Boguna and A. Corral. Long-tailed trapping times and lévy flights in a self-organized critical granular system. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4950–4953 (1997).
- [69] P. Bak and C. Tang. Earthquakes as a self organized critical phenomenon. *J. Geophys. Res.-Solid* **94**, 15635–15637 (1989).
- [70] J. Klafter, M.F. Schlesinger, and G. Zumofen. Beyond brownian motion. *Physics Today* **49**, 33–39 (1996).
- [71] T. Geisel, J. Nierwetberg, and A. Zacherl. Accelerated diffusion in josephson junctions and related chaotic systems. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 616–620 (1985).
- [72] M. Leadbeater, V.I. Falko, and C.J. Lambert. Lévy flights in quantum transport in quasiballistic wires. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1274–1277 (1998).
- [73] D.R. Cox. *Renewal Theory*. Chapman and Hall, London (1962).
- [74] D.R. Cox and H.D. Miller. *The Theory of Stochastic Processes*. Chapman and Hall, London (1965).
- [75] W. Feller. *An Introduction to Probability and its Applications*. Wiley, New-York (1968).

- [76] C. Godrèche and J.M. Luck. Statistics of the occupation time of renewal processes. *J. Stat. Phys.* **104**, 489–524 (2001).
- [77] F. Bardou, J.-P. Bouchaud, A. Aspect, and C. Cohen-Tannoudji. *Lévy Statistics and Laser Cooling : How Rare Events Bring Atoms at Rest*. Cambridge University Press (2001).
- [78] P. Lévy. *Théorie de L'addition Des Variables Aléatoires*. Gauthiers-Villars, Paris (1937,1954).
- [79] R.N. Mantegna and H.E. Stanley. Stochastic process with ultraslow convergence to a gaussian - the truncated lévy flight. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2946–2949 (1994).
- [80] I. Koponen. Analytic approach to the problem of convergence of truncated lévy flights towards the gaussian stochastic process. *Phys. Rev. E* **52**, 1197–1199 (1995).
- [81] A. Papoulis. *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*. McGraw-Hill, New-York (1981).
- [82] F. Reif. *Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill, New York (1985).
- [83] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Physique Statistique*. Hermann, Paris (1989).
- [84] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, and M.G. Bawendi. Quantization of multiparticle auger rates in semiconductor quantum dots. *Science* **290**, 314–317 (2000).
- [85] T.D. Krauss and L.E. Brus. Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4840–4843 (1999).
- [86] O. Cherniavskaya, L. Chen, and L. Brus. Imaging the photoionization of individual CdSe/CdS core-shell nanocrystals on n- and p-type silicon substrates with thin oxides. *J. Phys. Chem. B* **108**, 4946–4961 (2004).
- [87] K.T. Shimizu, W.K. Woo, B.R. Fisher, H.J. Eisler, and M.G. Bawendi. Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 117401–117404 (2002).
- [88] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt. On/Off fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *J. Chem. Phys.* **115**, 1028–1040 (2001).
- [89] J.T. Randall and M.H.F. Wilkins. The phosphorescence of various solids. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **184**, 366 (1945).
- [90] R. Verberk, A.M. Van Oijen, and M. Orrit. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B* **66**, 233202–1–23320–3 (2002).
- [91] B.R. Fisher, H.-J. Eisler, N.E. Stott, and M.G. Bawendi. Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes. *J. Phys. Chem. B* **108**, 143–148 (2004).

- [92] S.A. Empedocles and M.G. Bawendi. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots. *Science* **278**, 2114–2117 (1997).
- [93] S.A. Empedocles and M.G. Bawendi. Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **103**, 1826–1830 (1999).
- [94] R.G. Neuhauser, K.T. Shimizu, W.K. Woo, S.A. Empedocles, and M.G. Bawendi. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3301–3304 (2000).
- [95] L. A. Deschenes and D.A. Vanden Bout. Single-molecule studies of heterogeneous dynamics in polymer melts near the glass transition. *Science* **292**, 255–258 (2001).
- [96] R.A.L. Vallée, N. Tomczak, L. Kuipers, G.J. Vancso, and N.F. Van Hulst. Single molecule lifetime fluctuations reveal segmental dynamics in polymers. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 038301–1–038301–4 (2003).
- [97] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, and A. Mews. Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 137401–1–4 (2002).
- [98] M. Kuno. Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B* **67**, 125304–1 – 15 (2004).
- [99] S. Hohng and T. Ha. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1324–1325 (2004).
- [100] S.R. Cordero, P.J. Carson, R. A. Estabrook, G.F. Strouse, and S.K. Buratto. Photoactivated luminescence of CdSe quantum dot monolayers. *J. Phys. Chem. B* **104**, 12137–12142 (2000).
- [101] A. Javier and G.F. Strouse. Activated and intermittent photoluminescence in thin CdSe quantum dot films. *Chem. Phys. Lett.* **391**, 60–63 (2004).
- [102] N. Y. Morgan, C. A. Leatherdale, M. Drndic, M. Jarosz, M.A. Kastner, and M. Bawendi. Electronic transport in films of colloidal CdSe nanocrystals. *Phys. Rev. B* **66**, 075339–1–9 (2002).
- [103] R. Zondervan, F. Kulzer, S.B. Orlinskii, and M. Orrit. Photoblinking of rhodamine 6g in poly(vinyl alcohol) : Radical dark state formed through the triplet. *J. Phys. Chem. A* **107**, 6770–6776 (2003).
- [104] R. Zondervan, F. Kulzer, M.A. Kol’chenko, and M. Orrit. Photobleaching of rhodamine 6g in poly(vinyl alcohol) at the ensemble and single-molecule levels. *J. Phys. Chem. A* **108**, 1657–1665 (2003).
- [105] J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris, and L.E. Brus. Imaging the time-resolved spectroscopy of single molecules at an interface. *Science* **272**, 255–258 (1996).
- [106] L. Stryer. Fluorescence energy-transfer as a spectroscopic ruler. *Ann. Rev. Biochem* **47**, 819–846 (1978).
- [107] W. Trabesinger, A. Renn, B. Hecht, U.P. Wild, A. Montali, P. Smith, and C. Weder. Single-molecule imaging revealing the deformation-induced formation of a molecular polymer blend. *J. Phys. Chem. B* **104**, 5221–5224 (2000).

- [108] K. Kinoshita. Real time imaging of rotating molecular machines. *FASEB J.* **13**, S201–S208 (1999).
- [109] K. Kinoshita. Linear and rotary molecular motors. *Adv. Exp. Med. Biol.* **453**, 5–14 (1998).
- [110] D.M. Warshaw and E. Hayes, D. Gaffney, A.M. Lauzon, J.R. Wu, G. Kennedy, K. Trybus, S. Lowey, and C. Berger. Myosin conformational states determined by single fluorophore polarization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **95**, 8034–8039 (1998).
- [111] M. Lax, W.H. Louisell, and W.B. McKnight. From maxwell to paraxial wave optics. *Phys. Rev. A* **11**, 1365–1370 (1975).
- [112] B. Sick, N. Hecht, and L. Novotny. Orientational imaging of single molecules by annular illumination. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4482–4485 (2000).
- [113] L. Novotny, M.R. Beversluis, K. S. Youngworth, and T. G. Brown. Longitudinal field modes probed by single molecules. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5251–5254 (2001).
- [114] R.M. Dickson, D. J. Norris, and W. E. Moerner. Simultaneous imaging of individual molecules aligned both parallel and perpendicular to the optic axis. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5322–5325 (1998).
- [115] J. Jasny and J. Sepiol. Single molecules observed by immersion mirror objective. a novel method of finding the orientation of a radiating dipole. *Chem. Phys. Lett.* **273**, 439–443 (1997).
- [116] M. Böhmer and J. Enderlein. Orientation imaging of single molecules by wide-field epifluorescence microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 554–559 (2003).
- [117] J. Sepiol, J. Jasny, J. Keller, and U.P. Wild. Single molecules observed by immersion mirror objective. the orientation of terrylene molecules via the direction of its transition dipole moment. *Chem. Phys. Lett.* **273**, 444–448 (1997).
- [118] J.H. Callomon, T. Dunn, and I.M. Mills. Rotational analysis of the 2600 Å absorption system of benzene. *Phi. Trans. R. Soc. Lond. A* **259**, 499–532 (1966).
- [119] I. Chung, K.T. Shimizu, and M.G. Bawendi. Room temperature measurements of the 3d orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **100**, 405–408 (2003).
- [120] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York (1962).
- [121] H. Rigneault, S. Robert, C. Begon, B. Jacquier, and P. Moretti. Radiative and guided wave emission of Er³⁺ atoms located in planar multilayered structures. *Phys. Rev. A* **55**, 1497–1502 (1997).
- [122] S. Robert, H. Rigneault, and F. Lamarque. Spontaneous emission properties of Pr ions located in planar dielectric microcavities. *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 1773–1779 (1998).
- [123] S. Robert. *Contrôle de L'émission Spontanée D'atomes d'Erbium et de Praséodyme Implantés Dans Des Microcavités Multidiélectriques*. PhD thesis, Université de droit, d'économie et de sciences d'Aix-Marseille (1998).

- [124] H. Gersen, M.F. García-Parajó, L. Novotny, J.A. Veerman, L. Kuipers, and N.F. Van Hulst. Influencing the angular emission of a single molecule. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5312–5315 (2000).
- [125] C.P. Shillaber. *Photomicrography In Theory and Practice*. Wiley, New York (1944).
- [126] M. Born, E. Wolf, A.B. Bhatia, P.C. Clemmow, D. Gabor, A. R. Stokes, A.M. Taylor, P.A. Wayman, and W.L. Wilcock. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press, New York (1999).
- [127] A. Maréchal and M. Françon. *Diffraction et Structure Des Images*. Masson, Paris (1970).
- [128] B. Richards and E. Wolf. Electromagnetic diffraction in optical systems. 2. structure of the image field in an aplanatic system. *Proc R. Soc. Lon. Ser. A* **253**, 358–379 (1959).
- [129] S. Weiss. Fluorescence spectroscopy of single molecules. *Science* **283**, 1676–1683 (1999).
- [130] J. Enderlein. The electrodynamics of fluorescing molecules in solution and on surfaces : From basics to applications. In *10th International Workshop Single Molecule Detection and Ultrasensitive Analysis in Life Sciences*, Berlin (2004). PicoQuant GmbH.
- [131] P. Goy, J.M. Raimond, M. Gross, and S. Haroche. Observation of cavity-enhanced single atom spontaneous emission. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1903 (1983).
- [132] R.G. Hulet, E.S. Hilfer, and D. Kleppner. Inhibited spontaneous emission by a rydberg atom. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2137–2140 (1985).
- [133] M. Brune, F. Schmidt-Kaler, A. Maali, J. Dreyer, E. Hagley, J.M. Raimond, and S. Haroche. Quantum rabi oscillation : A direct test of field quantization in a cavity. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1800–1803 (1996).
- [134] C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G.S. Solomon, and Y. Yamamoto. Indistinguishable photons from a single-photon device. *Nature* **419**, 594–597 (2002).
- [135] K.H. Drexhage, H. Kuhn, and F.P. Schäfer. Variation of the fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror. *BundenChose* **72**, 329 (1968).
- [136] K.H. Tews, O. Inacker, and H. Kuhn. Variation of the luminescence lifetime of a molecule near an interface between different polarizable dielectrics. *Nature* **228**, 276 (1970).
- [137] R.E. Kunz and W. Lukosz. Changes in fluorescence lifetimes induced by variable optical environments. *Phys. Rev. B* **21**, 4814–4828 (1980).
- [138] W. Lukosz and R.E. Kunz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. II. Radiation patterns of perpendicular oriented dipoles. *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 1615–1619 (1977).
- [139] W. Lukosz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. III. Radiation patterns of dipoles with arbitrary orientation. *J. Opt. Soc. Am.* **69**, 1495–1503 (1979).

- [140] J. Enderlein, T. Ruckstuhl, and S. Seeger. Highly efficient optical detection of surface-generated fluorescence. *Appl. Opt.* **38**, 724 (1999).
- [141] G. Nienhuis and C.T.J. Alkemade. Atomic radiative transition-probabilities in a continuous medium. *Physica C* **81**, 181–188 (1976).
- [142] E.M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
- [143] H. B. G. Casimir and D. Polder. The influence of retardation on the london-van der waals forces. *Phys. Rev.* **73**, 360 (1948).
- [144] J.-Y. Courtois, J.-M. Courty, and J.C. Mertz. Internal dynamics of multilevel atoms near a vacuum-dielectric interface. *Phys. Rev. A* **53**, 1862–1878 (1996).
- [145] J. Mertz. Radiative absorption, fluorescence, and scattering of a classical dipole near a lossless interface : A unified description. *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1906–1913 (2000).
- [146] W. Lukosz and R.E. Kunz. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. i Total radiated power. *J. Opt. Soc. Am.* **67**, 1607–1614 (1977).
- [147] K.H. Tews, O. Inacker, and H. Kuhn. Variation of the luminescence lifetime of a molecule near an interface between different polarizable dielectrics - erratum. *Nature* **228**, 791 (1970).
- [148] S. Haroche. Cavity quantum electrodynamics. In J. Dalibard, , J.M. Raimond, and J. Zinn-Justin, editors, *Système Fondamentaux en Optique Quantique*, page L3, Rotterdam (1992). Elsevier.
- [149] R.R. Chance, A. Prock, and R. Silbey. Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface. *J. Chem. Phys.* **60**, 2744–2748 (1974).
- [150] M. Kreiter, M. Prummer, B. Hecht, and U.P. Wild. Orientation dependance of fluorescence lifetimes near an interface. *J. Chem. Phys.* **117**, 9430–9433 (2002).
- [151] A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, L. Arnaud an P. Billaud, and M. Broyer. Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 127401–1–4 (2004).
- [152] Y. Ebenstein, T. Mokari, and U. Banin. Fluorescence quantum yield of CdSe/ZnS nanocrystals investigated by correlated atomic-force and single-particle fluorescence microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4033–4035 (2002).
- [153] W. Trabesinger, A. Kramer, M. Kreiter, B. Hecht, and U.P. Wild. Single-molecule near-field optical energy transfer microscopy with dielectric tips. *Journal of Microscopy* **209**, 249–253 (2003).
- [154] I. Newton. *Optiks*. Dover, New-York, 4th edition edition ((1704) 1952).
- [155] A. Einstein. Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light. *Ann. Phys.* **17**, 132–147 (1905).
- [156] H.J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 691–695 (1977).

- [157] C.H. Bennett, F. Bessette, G. Brassard, L. Salvail, and J. Smolin. Experimental quantum cryptography. *J. Crypt.* **5**, 3–28 (1992).
- [158] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Single-photon quantum cryptography. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187901 (2002).
- [159] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Single photon generation by pulsed excitation of a single dipole. *Phys. Rev. A* **62**, 063817–1–7 (2000).
- [160] F. Diedrich and H. Walther. Non classical radiation from a single stored ion. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 203–206 (1987).
- [161] T. Basché, W.E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1516–1519 (1992).
- [162] J. Kim, O. Benson, H. Kan, and Y. Yamamoto. A single-photon turnstile device. *Nature* **397**, 500–503 (1999).
- [163] A. Immamoğlu and Y. Yamamoto. Turnstile device for heralded single photons : Coulomb blockade of electron and hole tunneling in quantum confined p-i-n heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 210–213 (1994).
- [164] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290–293 (2000).
- [165] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Opt. Lett.* **25**, 1294–1296 (2000).
- [166] P. Michler, A. Immamoglu, A. Kiraz, C. Becher, M.D. Mason, P.J. Carson, G.F. Strouse, S.K. Buratto, W.V. Schoenfeld, and P.M. Petroff. Nonclassical radiation from a single quantum dot. *Phys. Stat. Sol.* **229**, 399–405 (2002).
- [167] G. Messin, J.P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, and M. Dahan. Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals. *Opt. Lett.* **26**, 825–827 (2001).
- [168] B. Lounis, H.A. Bechtel, D.Gerion, P. Alivisatos, and W.E. Moerner. Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. *Chem. Phys. Lett.* **329**, 399–404 (2000).
- [169] S. Reynaud. La fluorescence de résonance : étude par la méthode de l’atome habillé. *Ann. Phys. Fr.* **8**, 315–370 (1983).
- [170] G. Grynberg, A. Aspect, and C. Fabre. *Introduction Aux Lasers et À L’optique Quantique*. Ellipses, Paris (1997).
- [171] C. Cohen-Tannoudji and J. Dalibard. Single-atom laser spectroscopy - looking for dark periods in fluorescence light. *Europhys. Lett.* **1**, 441–448 (1986).
- [172] M.B. Plenio and P.L. Knight. The quantum-jump approach to dissipative dynamics in quantum optics. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 101–143 (1998).

- [173] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Phys. Rev. A* **64**, 061802–1–4 (2001).
- [174] L. Mandel and E. Wolf. *Optical Coherence and Quantum Optics*. Cambridge University Press, New-York (1995).
- [175] R. Verberk and M. Orrit. Photon statistics in the fluorescence of single molecules and nanocrystals : Correlation functions versus distribution of on- and off-times. *J. Chem. Phys.* **119**, 2214–2222 (2003).
- [176] G. Margolin and E. Barkai. Non-ergodic intensity correlation functions for blinking nanocrystals (2004). arXiv :cond-mat/0406381.
- [177] L.-W. Wang, M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti. Pseudopotential theory of auger processes in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056404–1–4 (2003).
- [178] V. Klimov and D.W. Mc Branch. Femtosecond 1P-to1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett* **80**, 4028–4031 (1998).
- [179] V.I. Klimov, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, and M.G. Bawendi. Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev.B* **60**, 13740–13749 (1999).
- [180] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, D.W. McBranch, C.A. Leatherdale, and M.G. Bawendi. Mechanisms for intraband energy relaxation in semiconductor quantum dots : The role of electron-hole interactions. *Phys. Rev. B* **61**, R13349–R13352 (2000).
- [181] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga, and M. Hines. Intraband relaxation in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B* **60**, R2181–R2184 (1999).
- [182] S. Xu, A.A. Mikhailovsky, J.A. Hollingsworth, and V.I. Klimov. Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots : Revisiting the “phonon bottleneck” problem. *Phys. Rev. B* **65**, 045319–1–045319–5 (2002).
- [183] W.L. Barnes, G. Björk, J.M. Gérard, P. Jonsson, J.A.E. Wasey, P.T. Worthing, and V. Zwiller. Solid-state single photon sources : Light collection strategies. *Eur. Phys. J. D* **18**, 197–210 (2002).
- [184] P. Palinginis, S. Tavenner, M. Lonergan, and H. Wang. Spectral hole burning and zero phonon linewidth in semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B* **67**, 201307R–1–4 (2003).
- [185] C. Kammerer, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, F. Klopff, J. P. Reithmaier, A. Forchel, and J. M. Gérard. Line narrowing in single semiconductor quantum dots : Toward the control of environment effects. *Phys. Rev. B* **66**, 041306–1–4 (2002).
- [186] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, C. Delalande, Ph. Roussignol, A. Lemaître, and J. M. Gérard. Efficient acoustic phonon broadening in single self-assembled InAs/GaAs quantum dots. *Phys. Rev. B* **65**, 033313–1–4 (2002).
- [187] W.W. Chow, H.C Schneider, and M.C. Phillips. Theory of quantum-coherence phenomena in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. A* **68**, 053802–1–10 (2003).

- [188] E. Knill, R. Laflamme, and G.J. Milburn. A scheme for efficient quantum computation with linear optics. *Nature* **409**, 46–52 (2001).
- [189] A. Kiraz, M. Ehrl, C. Bräuchle, and A. Zumbuscha. Ultralong coherence times in the purely electronic zero-phonon line emission of single molecules. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 920–922 (2004).
- [190] J. R. Lakowicz, J. Malicka, I. Gryczynski, Z. Gryczynski, and C.D. Geddes. Radiative decay engineering : The role of photonic mode density in biotechnology. *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36**, R240–R249 (2003).
- [191] Z. Gryczynski. Radiative decay engineering : The use of metallic structures to control fluorophore emission. In *10th International Workshop on Single Molecule Detection and Ultrasensitive Analysis in Life Sciences*, Berlin (2004). PicoQuant GmbH.
- [192] S. Götzinger, L. de S. Menezes, O. Benson, D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Weller, A. L. Rogach, and V. Sandoghdar. Confocal microscopy of nanocrystals on a high-q microsphere resonator. *J. Opt. B* **6**, 154–158 (2004).
- [193] V.S. Ilchenko, M.L. Gorodetsky, X. S. Yao, and L. Maleki. Microtorus : A high finesse microcavity with whispering-gallery modes. *arXiv physics* **0009092**, 11 pages (2000).
- [194] M.G. Bawendi. Communication privée (2004).
- [195] D. Boyer, P. Tamarat, A. Maali, M. Orrit, and B. Lounis. Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers. *Science* **297**, 1160–1163 (2003).
- [196] S. Berciaud, L. Cognet, G.A. Blab, and B. Lounis. Détection photothermique hétérodyne de nano-objets individuels. Nancy (2004). 9èmes Journées de la Matière Condensée.

Illustrations : Chapitre 1 : “Red 8-11” (détail) - Robert Motherwell (1971). Chapitre 2 : “Beautiful Fruit IV (Orange)” - Anonyme. Chapitre 3 : “Blinking Billy Light” - Navigation light on River Derwent, Hobart, Tasmania - Geofferey Hook (2000). Chapitre 4 : “Farbstudie Quadrate Mit Konzentrischen Ringen” - Wassily Kandinsky (1913). Chapitre 5 : “Sundown” - Laura Knight (1947). Chapitre 6 : “Monocle” - Robert Blanchon (1998). Conclusion : “Waves” - Lana Citowski (2002).

Résumé

Nous étudions les propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels. Nous montrons expérimentalement que le clignotement de fluorescence de ces nanosources rend leur fluorescence non ergodique, et génère un phénomène de vieillissement statistique.

Nous montrons que l'observation par microscopie défocalisée de nanocristaux de CdSe individuels permet de mesurer leur position et leur orientation tridimensionnelle.

Nous prouvons expérimentalement que l'interaction d'un nanocristal avec une interface diélectrique modifie son diagramme de rayonnement ainsi que la durée de vie radiative de son état excité. Ces modifications d'émission spontanée sont ensuite utilisées pour mesurer le rendement quantique de l'état allumé d'un nanocristal de CdSe.

Enfin, nous montrons que l'excitation impulsionnelle d'un nanocristal permet de réaliser une source de photons uniques déclenchée, en vue d'applications en traitement quantique de l'information.

Mots clés : nanocristaux, semiconducteurs II/VI, intermittence, molécule unique, photons uniques, atome artificiel.

Abstract

We study the fluorescence properties of single CdSe nanocrystals. We show experimentally that the fluorescence intermittency of these nanoscale emitters induces non ergodicity and statistical aging in their fluorescence properties.

We show that defocused microscopy enables the measurement of the 3D orientation of a single nanocrystal. The applicability of this measurement for tracking the orientation of a single biomolecule is demonstrated.

We prove that the interaction between a single nanocrystal and a dielectric surface changes both its radiation pattern and its excited state radiative lifetime. We take advantage of these spontaneous emission modifications to measure the bright state quantum efficiency of single nanocrystals.

We finally demonstrate that a single CdSe nanocrystal under pulsed excitation is a triggered single photon emitter. We analyze in detail the performances of this “photon gun” for potential applications in quantum information processing.

Keywords : nanocrystals, II/VI semiconductors, intermittency, single molecule, single photons, artificial atom.