N° d'ordre : 3278

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par Stéphane BERCIAUD

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASERS ET MATIÈRE DENSE

Détection photothermique et spectroscopie d'absorption de nano -objets individuels :

nanoparticules métalliques, nanocristaux semiconducteurs, et nanotubes de carbone.

Soutenue le : Vendredi 1er Décembre 2006

Après avis de :

M. Jean -Yves BIGOT	Directeur de Recherche (IPCMS, Strasbourg)	Rapporteur
M. Vahid SANDOGHDAR	Professeur (ETH, Zürich)	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. Michel ORRIT	Professeur (Université Leiden)	Président
M. Jean -Yves BIGOT	Directeur de Recherche (IPCMS, Strasbourg)	Rapporteur
M. Vahid SANDOGHDAR	Professeur (ETH, Zürich)	Rapporteur
M. Alexandre BOUZDINE	Professeur (Université Bordeaux 1)	Examinateur
M. R. Bruce WEISMAN	Professeur (Université Rice, Houston)	Examinateur
M. Brahim LOUNIS	Professeur (Université Bordeaux 1)	Directeur de Thèse

– 2006 –

Pour ma mère.

Remerciements

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, unité mixte de recherche du centre national de la recherche scientifique et de l'université Bordeaux 1. Je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, se sont intéressés à cette thèse et m'ont apporté leur soutien.

Je remercie MM. Fabrice Vallée, Jean-Marie Turlet et Eric Freysz, directeurs successifs du CPMOH, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie MM. Jean-Yves Bigot et Vahid Sandoghdar d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Merci également à MM. Alexandre Bouzdine, R. Bruce Weisman et Michel Orrit d'avoir pris part au jury de soutenance. Le soin et l'intérêt avec lesquels Michel Orrit a relu ce manuscrit m'ont particulièrement touché.

L'idée de ce retour à mes racines bordelaises m'a été soufflée par Jean François Roch. Merci à lui ainsi qu'à François Treussart, de m'avoir (re)mis sur de bons rails lors de mon stage de DEA à l'ENS Cachan.

Brahim Lounis a eu la lourde tâche de diriger cette thèse. Je lui dois une grande part du fruit de cette apnée dans le monde des nanosciences et de la physique expérimentale à flux tendu ! Qu'il soit ici remercié de m'avoir accordé sa confiance et d'avoir mis des moyens matériels idéaux à ma disposition.

Mes premiers tours de salle de manip' ont été guidés, avec patience et enthousiasme, par Laurent Cognet. Une fois les petites roues retirées, il a toujours su être disponible et à l'écoute de mes tergiversations parfois douteuses. J'ai découvert de nombreux aspects de la recherche « actuelle » grâce à lui et garderai un agréable souvenir de nos ateliers d'écriture à quatre mains.

Dès son arrivée au CPMOH, Gerhard Blab s'est avéré être un collègue hors pair dont l'humour et l'érudition ont pimenté les deux premières années de cette thèse. Grâce au réalisme blabiste, les PC du groupe Nanophotonique ronronnent sagement entre deux parties de chasse aux nanoparticules. Merci Gerhard, pour le temps précieux que j'ai pu économiser grâce à tes leçons de MATBLAB et BLABVIEW « for dummies ».

Je remercie David Lasne, le « pisteur matinal ». Sa bonne humeur proverbiale, et les innom-

brables causeries que nous avons partagées ont rendu cette thèse particulièrement agréable. Je lui souhaite bonne chance dans sa future carrière d'éleveur de champions.

Je remercie chaleureusement les autres membres actuels du groupe NanoPhotonique : Philippe Tamarat, Yann Louyer et Louis Biadala. J'ai également une pensée amicale pour Olivier Labeau et Catherine Tardin, dont j'ai apprécié la compagnie au cours des premières années de ma thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel technique et administratif du CPMOH pour sa convivialité et sa disponibilité. J'adresse un Merci tout particulier à Touati Douar et Eddie Maillard qui ont constamment réalisé des pièces mécaniques de très bonne qualité, ainsi qu'à William Benharbone, pour l'aide qu'il m'a apportée lors du développement de notre programme d'acquisition.

Le CPMOH m'a donné la chance de rencontrer quelques théoricien(ne)s d'exception dont le talent s'exprime aussi bien la balle au pied qu'un verre à la main ! Grand Merci pour ces héros que sont Le Père François et sa gagne légendaire, Dave Dulin, Peter & Julien - aka. les Blaireaux du 4$^{\text{ème}}$, Yann, Louis, Gilles, Amine, Luis, Younès, Hélène, Jean-Michel, Fanny, Jean-Baptiste, Arnaud Jr., mais aussi Matthias Rochy, les autres Mat(t)hieu, Christophe, Bruno, Emilie, François, ... Je remercie également tous les thésards et post-docs qui, de gré ou de force ont sacrifié au rituel du séminaire étudiant.

Enfin, je remercie Patrick Morin de la compagnie Coherent France. Nous avons fait un usage intensif du bâti de laser à colorant « vintage » dont il nous a généreusement fait cadeau !

Aux amis de Bordeaux, Paris, et d'ailleurs, qui ont suivi les aventures de mes nanobidules avec un sourire mi-amusé, mi-inquiet, et aux précieux moments passés ensemble.

A ma famille, qui a toujours cru en moi.

A Pauline et nos voyagess.

Bordeaux, le 15 Décembre 2006

Stéphane BERCIAUD

Table des matières

Introduction **7**

1 Détection optique de nano-objets individuels. **11**
1.1 Introduction . . . 11
1.2 Microscopie de Luminescence . . . 12
1.2.1 Nano-objets luminescents . . . 12
1.2.2 Principe et contraintes expérimentales . . . 13
1.2.3 Techniques expérimentales . . . 14
1.2.3.a Microscopie d'épifluorescence . . . 14
1.2.3.b Microscopie confocale . . . 15
1.2.4 Rapport signal à bruit . . . 15
1.2.5 Applications . . . 16
1.3 Détection de nano-objets individuels non-luminescents . . . 17
1.3.1 Introduction . . . 17
1.3.2 Méthodes utilisant la diffusion Rayleigh . . . 18
1.3.2.a Microscopie de champ proche . . . 18
1.3.2.b Techniques en champ lointain . . . 18
1.3.2.c Limitations et nouvelles approches . . . 19
1.3.3 Détecter un nano-objet individuel *via* son absorption . . . 21
1.3.3.a Généralités . . . 21
1.3.3.b Détection de l'absorption de nanoparticules métalliques individuelles 21
1.3.4 Détection de l'amplitude du champ diffusé . . . 22
1.4 Bilan du chapitre 1 . . . 23

2 Imagerie Photothermique Hétérodyne **25**
2.1 Introduction . . . 25
2.2 Détection photothermique . . . 25
2.2.1 Quelques travaux précurseurs . . . 25
2.2.2 Contraste interférentiel photothermique . . . 26
2.2.3 Imagerie photothermique hétérodyne . . . 28

2.3 Modélisation du signal photothermique hétérodyne 28
2.3.1 L'effet photothermique à l'échelle nanométrique 28
2.3.1.a Point source de chaleur 29
2.3.1.b Sphère source de chaleur 30
2.3.1.c Ordres de grandeur 31
2.3.2 Modèle électrodynamique 32
2.3.2.a Position du problème 32
2.3.2.b Calcul du signal photothermique hétérodyne 33
2.3.2.c Rapport signal à bruit 36
2.4 Dispositif expérimental 37
2.4.1 Montage optique 37
2.4.1.a Détection vers l'arrière. 39
2.4.1.b Détection vers l'avant. 39
2.4.2 Acquisition des données 39
2.4.3 Dispositif expérimental modifié 41
2.4.4 Préparation des échantillons 42
2.5 Résultats expérimentaux 42
2.5.1 Détection de nanoparticules d'or individuelles 42
2.5.1.a Echantillons utilisés 42
2.5.1.b Détection dans deux configurations 43
2.5.1.c Critère d'unicité 44
2.5.1.d Détection de nanoparticules d'or de 1.4 nm de diamètre 45
2.5.2 Résolution transverse 46
2.5.3 Amplitude et phase du signal photothermique 48
2.5.4 Amplitude du signal PHI en fonction de la fréquence 50
2.5.5 Comparaison des deux configurations 51
2.5.6 Amplitude du signal PHI en fonction de la taille des nanoparticules 53
2.6 Applications à la biologie 55
2.6.1 Utilisation des nanoparticules métalliques en milieu biologique 55
2.6.2 Lecture de puces à ADN 55
2.6.3 Suivi de nanoparticules d'or dans des cellules vivantes. 57
2.7 Bilan du chapitre 2 60

3 Spectroscopie de nanoparticules métalliques individuelles 61
3.1 Introduction 61
3.2 Présentation des métaux nobles massifs 62
3.2.1 Propriétés électroniques 62
3.2.2 Propriétés optiques des métaux nobles 63
3.2.2.a Réponse optique 63

3.2.2.b Transitions intrabande : Modèle de Drude 63
3.2.2.c Transitions interbandes : Constante diélectrique totale 64
3.2.2.d Constante diélectrique mesurée 65
3.3 Propriétés des nanoparticules métalliques 67
3.3.1 Constante diélectrique d'une nanoparticule métallique 67
3.3.1.a Approche phénoménologique 67
3.3.1.b Approche de Kubo 68
3.3.1.c Effet de *spill out* 69
3.3.1.d Rôle de l'interface 69
3.3.1.e Contribution interbandes 69
3.3.1.f Bilan 70
3.3.2 Réponse optique d'une nanoparticule métallique 70
3.3.2.a Modèle électrodynamique simple 71
3.3.2.b Approximation quasi-statique 72
3.3.2.c Théorie de Mie 73
3.4 Résonance plasmon de surface 74
3.4.1 RPS dans l'approximation dipolaire 74
3.4.1.a Cas d'un métal à électrons libres 76
3.4.1.b Cas des métaux nobles : Rôle des transitions interbandes 76
3.4.1.c Absorption et diffusion 79
3.4.2 Rôle de la matrice extérieure 79
3.4.3 Effets de taille 80
3.4.4 Effets de forme 82
3.4.5 Spectroscopie de nanoparticules métalliques : Etat de l'art 83
3.4.5.a Mesures d'ensemble 83
3.4.5.b Spectroscopie de nanoparticules individuelles 84
3.4.5.c Questions ouvertes. 85
3.5 Observation expérimentale d'effets de taille intrinsèques 85
3.5.1 Utilisation de la méthode PHI 85
3.5.2 Spectres d'absorption de nanoparticules individuelles 86
3.5.3 Evolution de E_R en fonction de D 87
3.5.4 Evolution de $\Gamma_{1/2}$ en fonction de D 89
3.6 Discussion 91
3.6.1 Quelle constante diélectrique utiliser ? 91
3.6.2 Valeur du paramètre A 95
3.6.3 Facteur de forme et valeur de ϵ_m 97
3.6.4 Amortissement et valeurs du temps de déphasage 98
3.7 Bilan du chapitre 3 100
3.7.1 Conclusion 100

3.7.2 Perspectives 100

4 Détection et Spectroscopie de nanocristaux de CdSe individuels 103

4.1 Introduction 103
4.2 Présentation des Nanocristaux semiconducteurs 104
4.2.1 Introduction 104
4.2.2 Synthèse chimique 104
4.2.3 Propriétés structurales 105
4.2.4 Confinement quantique 106
4.3 Structure électronique des nanocristaux de CdSe 108
4.3.1 Formalisme 108
4.3.2 Structure de bandes du CdSe massif 108
4.3.3 Niveaux excitoniques 109
4.3.3.a Confinement des électrons 110
4.3.3.b Confinement des trous 110
4.3.3.c Energie d'un état excitonique 111
4.3.3.d Transitions optiques 111
4.3.4 Structure fine de la transition excitonique fondamentale 112
4.3.4.a Levée de dégénérescence 112
4.3.4.b Mises en évidence expérimentales de la structure fine 114
4.3.4.c Décalage de Stokes 115
4.4 Processus de relaxation excitonique 115
4.4.1 Généralités 115
4.4.2 Processus à plusieurs corps : Effet Auger 116
4.4.3 Recombinaison radiative des états multiexcitoniques 117
4.4.4 Faible excitation : Observation de nanocristaux luminescents 118
4.4.5 Forte excitation : origine du signal photothermique 120
4.5 Imagerie optique de nanocristaux de CdSe individuels 121
4.5.1 Réalisation expérimentale 121
4.5.1.a Acquisition du signal de Luminescence 121
4.5.1.b Acquisition du signal photothermique 122
4.5.1.c Echantillons utilisés 122
4.5.2 Spectres d'ensemble 123
4.5.3 Microscopie de luminescence de nanocristaux individuels 124
4.5.4 Détection photothermique de nanocristaux individuels 125
4.5.4.a Comparaison des deux modes d'imagerie 125
4.5.4.b Stabilité et linéarité du signal photothermique 127
4.5.4.c Amplitude du signal photothermique 128
4.5.5 Discussion : Influence de l'échantillon 130

4.6 Spectroscopie d'absorption photothermique 131
4.6.1 Spectres d'absorption et spectres de luminescence 131
4.6.2 Etude du décalage de Stokes 131
4.6.3 Observation d'états excités 133
4.7 Bilan du chapitre 4 136

5 Détection et spectroscopie de nanotubes de carbone individuels 137
5.1 Introduction 137
5.2 Présentation des nanotubes de carbone 138
5.2.1 Propriétés structurales 138
5.2.1.a Structure d'un nanotube de carbone dans l'espace réel 138
5.2.1.b Structure d'un nanotube de carbone dans l'espace réciproque . . 141
5.2.2 Structure électronique 142
5.2.2.a Structure de bandes du graphite 142
5.2.2.b Nanotubes métalliques et nanotubes semiconducteurs 143
5.2.3 Densité d'états 144
5.2.4 Transitions optiques 146
5.2.4.a Transitions optiques dans l'approximation des liaisons fortes . . 146
5.2.4.b Effet de « Trigonal Warping » 146
5.2.4.c Effets excitoniques 147
5.2.5 Modes de vibration 149
5.3 Préparation de nanotubes de carbone 149
5.3.1 Découverte et méthodes de synthèse 149
5.3.1.a La méthode de l'arc électrique 149
5.3.1.b La méthode d'ablation laser 150
5.3.1.c La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) 150
5.3.1.d La méthode HiPco 151
5.3.2 Isolation des nanotubes de carbone 151
5.4 Etude optique de nanotubes de carbone isolés : Etat de l'art et questions ouvertes 152
5.4.1 Mesures d'ensemble 152
5.4.1.a Luminescence 152
5.4.1.b Spectroscopie Raman 153
5.4.2 Détection de nanotubes de carbone individuels 154
5.4.3 Peut-on détecter des nanotubes de carbone avec la méthode PHI ? 154
5.5 Dispositif expérimental 155
5.5.1 Détection du signal de luminescence 156
5.5.2 Détection du signal photothermique 156
5.5.3 Echantillons utilisés 157
5.5.3.a Préparation des échantillons 157

5.5.3.b Spectres d'ensemble 158
5.6 Luminescence de nanotubes semiconducteurs individuels 160
5.6.1 Spectres d'émission 161
5.6.1.a Position des transitions S_{11} 161
5.6.1.b Largeur homogène des transitions S_{11} 164
5.6.1.c Comparaison entre les échantillons RICE et CRPP 165
5.6.1.d Détection simultanée de deux nanotubes 166
5.6.2 Etude du signal de luminescence 167
5.6.2.a Trace temporelle 167
5.6.2.b Etude en fonction de la polarisation 169
5.6.2.c Linéarité 170
5.6.3 Excitation de la luminescence 171
5.7 Imagerie de nanotubes de carbone individuels 174
5.7.1 Imagerie photothermique et Imagerie de Luminescence 174
5.7.2 Observation de nanotubes de carbone résolus optiquement 176
5.8 Spectroscopie d'absorption de nanotubes de carbone individuels 177
5.8.1 Spectroscopie d'absorption de nanotubes semiconducteurs individuels . . . 177
5.8.1.a Absorption, Emission et décalage de Stokes 177
5.8.1.b Influence du faisceau sonde 179
5.8.1.c Influence de la chiralité 181
5.8.1.d Observation d'états liés exciton-phonon 181
5.8.1.e Spectroscopie d'absorption des transitions S_{22} 183
5.8.2 Spectroscopie d'absorption de nanotubes métalliques individuels 184
5.8.2.a Résultats expérimentaux 184
5.8.2.b Discussion 186
5.9 Bilan du chapitre 5 188

Conclusion et Perspectives **191**

Bibliographie **197**

Liste de publications **223**

Introduction

Contexte scientifique

Considérée comme une expérience de pensée au début du XX$^{\text{ème}}$ siècle, la détection et la manipulation d'objets individuels de taille nanométrique constitue actuellement un domaines de recherche scientifique extrèmement innovant, à l'interface entre physique, chimie et biologie.

Historiquement, les techniques *à sonde locale* comme la microscopie à effet tunnel (STM pour *Scanning Tunnelling Microscopy*, 1982) [Binni:82], puis la microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*, 1986) [Binni:86] furent les premières techniques expérimentales capables de sonder la matière à l'échelle du nanomètre. Les microscopies à sonde locale reposent sur l'utilisation d'une pointe nanométrique dont on peut contrôler le mouvement au voisinage immédiat d'une surface avec une précision « atomique ». Aujourd'hui, ces « nanoscopies » permettent d'imager et d'étudier les propriétés physiques une grande variété de nano-objets (atomes, molécules) et de nano-dispositifs adsorbés sur une surface [Gimze:99]. La rencontre de techniques à sonde locale et de l'optique a eu lieu en 1984 avec le développement de la microscopie optique de champ proche (SNOM pour *scanning near field optical microscopy*) [Pohl:84]. La microscopie optique en champ proche a permis d'observer des molécules fluorescentes en 1993 [Betzi:93], puis des nanoparticules métalliques en 1998 [Klar:98]. Malgré leur excellente résolution spatiale, les techniques à sonde locale présentent l'inconvénient d'imposer une interaction considérable avec le substrat ou le nano-objet étudié.

A ce titre, les méthodes optiques en champ lointain, dont le principe repose sur l'interaction matière-rayonnement constituent une alternative moins invasive permettant de sonder « à distance » les propriétés photophysiques des nano-objets. Ainsi, en 1990 M. Orrit et J. Bernard ont utilisé la technique d'excitation de la fluorescence afin de réaliser la première détection des photons émis par des molécules individuelles [Orrit:90]. A l'origine détectées à température cryogénique dans une matrice solide, les molécules fluorescentes uniques sont désormais observables de manière routinière par microscopie confocale de luminescence à température ambiante, dans des environnements variés [Nie:94; Weiss:99].

Au cours des années 1990, L'essor des techniques de microscopie fut accompagnée de progrès constants en matière de synthèse chimique de nano-objets individuels (nanoparticules métalliques, nanocristaux semiconducteurs, nanotubes de carbone, ...) [Kreib:95; Klimo:03; Saito:98] et de procédés de croissance de systèmes nanométriques auto-assemblés [Golds:84; Bimbe:99; Petro:01].

Il est désormais possible de disposer de nanostructures semiconductrices dont les propriétés photophysiques sont assimilables à celles d'un « atome artificiel », mais aussi de nanostructures métalliques très prometteuses en vue d'application à des dispositifs « plasmoniques »susceptibles de guider ou de focaliser des champs électromagnétiques à l'échelle sub-longueur d'onde [Barne:03; Ditlb:02]. Par ailleurs, les propriétés physiques exceptionnelles de nouveaux matériaux unidimensionnels comme les nanotubes de carbone promettent des applications technologiques à l'interface entre l'électronique, l'optique et la mécanique [Chen:05].

Dans ces domaines scientifiques extrêmement dynamiques, désormais connus du grand public sous le nom de *nanosciences*, il est indispensable de disposer de méthodes de détection sensibles et simples à mettre en oeuvre afin de caractériser la photophysique de nano-objets de plus en plus complexes.

Cette thèse a été consacrée au développement d'une nouvelle méthode d'imagerie en champ lointain, appelée *Imagerie Photothermique Hétérodyne*, permettant de détecter des nano-objets individuels *via* leur absorption. Initialement destinée à l'imagerie de nanoparticules métalliques individuelles de très petit diamètre, cette technique s'est avérée suffisamment sensible pour réaliser la détection nanocristaux semiconducteurs de CdSe puis de nanotubes de carbone individuels. Comme le signal photothermique mesuré est proportionnel à la puissance absorbée, la détection photothermique hétérodyne peut aussi être utilisée pour des applications quantitatives à la spectroscopie d'absorption de nano-objets individuels.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Chaque chapitre est structuré de façon à permettre une lecture quasiment indépendante du reste du manuscrit.

Le chapitre 1 introduit le problème de la détection optique d'un nano-objet à travers l'exemple de plusieurs techniques optiques. Nous présentons les techniques classiques de microscopie de luminescence en champ lointain puis des techniques permettant de détecter des nano-objets *peu* ou *non*-luminescents grâce à la lumière qu'ils diffusent ou qu'ils absorbent. A la fin de ce chapitre, nous introduisons les motivations expérimentales qui ont abouti au développement de l'imagerie photothermique hétérodyne.

Le chapitre 2 est entièrement consacré à la description théorique et expérimentale de la méthode d'*Imagerie Photothermique Hétérodyne*. Après avoir introduit le principe de cette nouvelle microscopie optique en champ lointain, nous présentons un modèle électrodynamique fournissant une expression analytique du signal photothermique. Nous présentons ensuite le dispositif expérimental utilisé, et les images photothermiques hétérodynes de nanoparticules de très petite taille (jusqu'à 1.4 nm de diamètre). Une section est ensuite dédiée à la caractérisation expérimentale du signal photothermique. Les résultats obtenus sont comparés à des simulations utilisant

l'expression théorique du signal. La fin de ce chapitre introduit des applications de l'imagerie photothermique hétérodyne à la biologie.

L'étude quantitative de la réponse optique des nanoparticules métalliques individuelles fait l'objet du chapitre 3. La première moitié de ce chapitre passe en revue les propriétés optiques des nanoparticules de métaux nobles et insiste particulièrement les propriétés remarquables de *résonance plasmon de surface* en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules, ainsi que de leur environnement diélectrique. Ces différents effets sont discutés à l'aide de simulations fondées sur la théorie de Mie. Dans la deuxième moitié de ce chapitre, nous montrons que la méthode d'imagerie photothermique hétérodyne permet de mesurer le spectre d'absorption de nanoparticules d'or individuelles de diamètre compris entre 5 et 33 nm. Nous présentons une étude systématique de la position et de la largeur de la résonance plasmon de surface. Nous analysons ensuite les effets de taille *intrinsèques* observés dans le cadre de la théorie de Mie, en introduisant un terme additionnel dépendant du diamètre dans la réponse optique d'une nanoparticule individuelle. Nous concluons ce chapitre par une discussion détaillée de nos résultats, et signalons quelques pistes envisagées pour la poursuite immédiate de ce travail.

Le chapitre 4 est consacré à la détection et à la spectroscopie de nanocristaux semiconducteurs individuels de CdSe. Au cours des trois premières sections, nous introduisons la structure électronique ainsi que les propriétés photophysiques des nanocristaux. Nous accordons une attention particulière à la description des processus de *relaxation excitonique* dans les nanocristaux de CdSe. En effet, la photophysique complexe de ces nanocristaux permet, dans certaines conditions de les détecter individuellement par imagerie photothermique hétérodyne. Nous avons tiré profité du signal photothermique pour mesurer les spectres d'absorption de nanocristaux de CdSe individuels. L'ensemble des résultats obtenus par détection photothermique sont discutés en comparaison directe avec les images et des spectres de luminescence des mêmes nanocristaux. A la lumière de l'étude comparée des spectres d'absorption et des spectres de luminescence correspondants, nous discutons de l'origine physique du signal photothermique.

Dans la continuité de l'étude de nano-objets métalliques mais aussi semiconducteurs, nous nous intéressons, dans le chapitre 5, à la photophysique de nano-objets quasi-unidimensionnels susceptibles d'être métalliques ou semiconducteurs : les nanotubes de carbone. Nous présentons brièvement le lien étroit entre la structure des nanotubes de carbones et leur remarquables propriétés électroniques et optiques. Nous décrivons également les progrès expérimentaux récents qui ont conduit à l'observation optique de nanotubes de carbone individuels. Une section importante de ce chapitre, montre qu'il est possible de déduire la structure des nanotubes semiconducteurs individuels par microscopie de luminescence. Nous prouvons ensuite, à travers la comparaison d'images de luminescence et d'images photothermiques d'une même zone d'un échantillon, que les nanotubes de carbone sont détectés par imagerie photothermique hétérodyne, avec un excellent rapport signal à bruit. Enfin, nous complétons les résultats obtenus en microscopie de lumines-

cence, grâce à une étude systématique des spectres d'absorption et d'émission de nanotubes de carbone semiconducteurs individuels. La fin de ce chapitre est consacrée à la spectroscopie de nanotubes de carbone métalliques individuels.

A l'issue de ces cinq chapitres, une brève conclusion résume l'ensemble de ces travaux et propose plusieurs orientations possibles pour l'avenir de nos projets.

Chapitre 1

Détection optique de nano-objets individuels.

1.1 Introduction

Une distribution de nano-objets présente des variations de taille, de forme et d'état de surface qui constituent autant de sources d'inhomogénéités du point de vue des propriétés physiques. L'étude de nano-objets individuels a l'avantage de permettre la mesure des propriétés physiques *homogènes* d'un nano-objet. La valeur moyenne d'une quantité physique est alors déduite d'une distribution statistique et non d'une mesure d'ensemble moyennée sur un nombre macroscopique de nano-objets. La dispersion des valeurs mesurées autour de la moyenne statistique donne accès aux hétérogénéités au sein d'une collection de nano-objets. La plupart des techniques d'imagerie optique reposent sur la détection des photons émis par un nano-objet isolé (molécule fluorescente, nanocristal semi-conducteur, centre coloré du diamant,...). Dans le cas où le nano-objet n'émet pas de lumière (Nanosphères de latex, nanoparticules métalliques,...), d'autres techniques doivent être employées afin de détecter l'intensité diffusée ou absorbée. Actuellement, le développement de méthodes destinées à ces nano-objets non-luminescents est un domaine de recherche très actif.

Nous introduirons successivement les dispositifs conventionnels de microscopie de luminescence, puis des techniques optiques permettant de détecter l'intensité diffusée élastiquement par un nano-objet individuel. Après avoir signalé les limitations des techniques fondées sur la détection de l'intensité diffusée, nous mettrons en évidence l'intérêt de détecter l'absorption d'un nano-objet individuel ou l'amplitude du champ diffusé.

1.2 Microscopie de Luminescence

1.2.1 Nano-objets luminescents

On modélise un nano-objet luminescent par un système à trois niveaux électroniques (FIG. 1.1). Cette approche très générale permet d'appréhender la photothysique d'une grande variété de nano-objets luminescents et en particulier des nanocristaux de CdSe et des nanotubes de carbone semiconducteurs que nous étudions dans ce manuscrit. Par la suite, nous considérons uniquement des transitions dipolaires électriques. L'absorption a lieu vers un état excité $|e'\rangle$, à partir duquel les photons absorbés relaxent très rapidement vers le premier niveau excité le plus bas $|e\rangle$. La relaxation à partir du niveau $|e\rangle$ vers l'état fondamental $|f\rangle$ peut s'effectuer via émission d'un photon (recombinaison radiative) ou par l'intermédiaire de processus non radiatifs. On suppose que la relaxation non-radiative de $|e'\rangle$ vers $|e\rangle$ est suffisamment rapide pour considérer que seuls les niveaux $|e\rangle$ et $|f\rangle$ sont peuplés en régime stationnaire. Le taux de relaxation de l'état excité Γ_e, relié à sa durée de vie par $\tau_e = \Gamma_e^{-1}$ s'écrit :

$$\Gamma_e = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nr} \tag{1.1}$$

où Γ_{rad} et Γ_{nr} sont respectivement les taux de relaxation radiative et non radiative. Typiquement les durées de vie radiative Γ_{rad}^{-1} sont de l'ordre de la nanoseconde alors que les temps caractéristiques Γ_{nr}^{-1} des processus non radiatifs se situent dans le domaine picoseconde. Le rendement de luminescence s'en déduit selon :

$$\eta = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_e} = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nr}} \tag{1.2}$$

Nous introduisons également la largeur homogène du spectre d'émission :

$$\Gamma_{hom} = \frac{\Gamma_e}{2} + \gamma^* \tag{1.3}$$

La largeur homogène est déterminée par la durée de vie de la cohérence du dipôle de transition. Le terme γ^*, rassemble tous les processus déphasants couplant le nano-objet l'environnement extérieur. Il dépend fortement du couplage électron-phonon, donc de la température. Ainsi, à température cryogénique ($\lesssim 4K$), il est possible de disposer de systèmes pour lesquels la largeur homogène est limitée par la durée de vie de l'état excité. C'est le cas des molécules uniques, pour lesquelles la largeur homogène de la raie sans phonons est de l'ordre de $\sim 20\,MHz$ (soit 0.1 μeV) [Orrit:90; Moern:99]. En revanche, à température ambiante, les processus déphasants brouillent la cohérence optique en quelques femtosecondes. La largeur homogène est alors de l'ordre de quelques dizaines de nm (soit environ 0.1 eV).

Enfin, nous introduisons le taux d'absorption (nombre de photons d'énergie $\hbar\omega$ absorbés par seconde) du nano-objet :

$$N_{abs} = \frac{\sigma_{abs} I_0}{\hbar\omega} \tag{1.4}$$

Dans cette expression, I_0 est l'intensité d'excitation, correspondant au nombre de photons excitateurs par unité de temps et de surface au niveau d'un nano-objet individuel, et σ_{abs} est la section efficace d'absorption de l'état $|e'\rangle$.

La transition $|f\rangle \rightarrow |e\rangle$ est saturée dès que le taux d'absorption excède le taux de relaxation de l'état $|e\rangle$ (*i.e.* $N_{abs} \geq \Gamma_e$). L'intensité de saturation correspondante s'écrit[1].

$$I_{sat} = \frac{\hbar\omega\Gamma_e}{\sigma_{abs}} \tag{1.5}$$

L'intensité de saturation est donc d'autant plus élevée que le nano-objet est peu absorbant et qu'il relaxe rapidement.

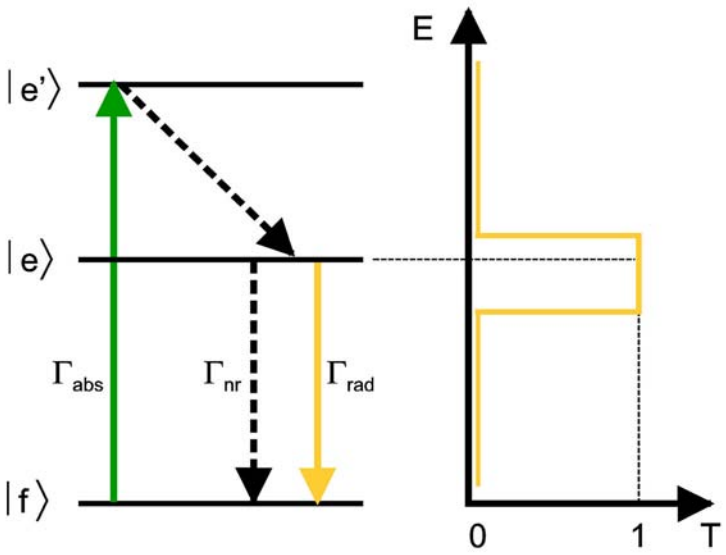


Fig. 1.1 : Diagramme d'énergie schématique d'un nano-objet individuel luminescent. La courbe de transmission du filtre passe bande utilisé en microscopie de luminescence est représentée.

1.2.2 Principe et contraintes expérimentales

Il existe à l'heure actuelle plusieurs stratégies permettant de détecter des nano-objets individuels luminescents. A température ambiante, il n'est pas possible de profiter de la finesse des raies d'excitation pour sélectionner *spectralement* un nano-objet individuel [Tamar:00]. Ainsi, il est nécessaire d'effectuer une sélection *spatiale*. La distance moyenne séparant les nano-objets

[1] Nous avons considéré ici une excitation *non-résonante* avec la transition $|f\rangle \rightarrow |e\rangle$. Dans le cas d'une excitation *résonante*, l'intensité de saturation est définie à partir de la section efficace d'absorption de l'état $|e\rangle$.

doit être supérieure à la limite de résolution optique du dispositif d'imagerie. Comme nous allons le voir, la résolution transverse des microscopies optiques en champ lointain est de l'ordre de $\lambda/2$ où λ est la longueur d'onde d'excitation. Ceci impose une densité surfacique de l'ordre de $1\mu m^{-2}$ pour les échantillons utilisés[2].

Dans le cadre de ce manuscrit, nous considérons une excitation *non-résonante* de la luminescence par l'intermédiaire d'un état excité $|e'\rangle$ (FIG. 1.1). Les photons émis ont donc une énergie plus faible que les photons absorbés. Il est donc possible de les séparer spectralement à l'aide d'un miroir dichroïque.

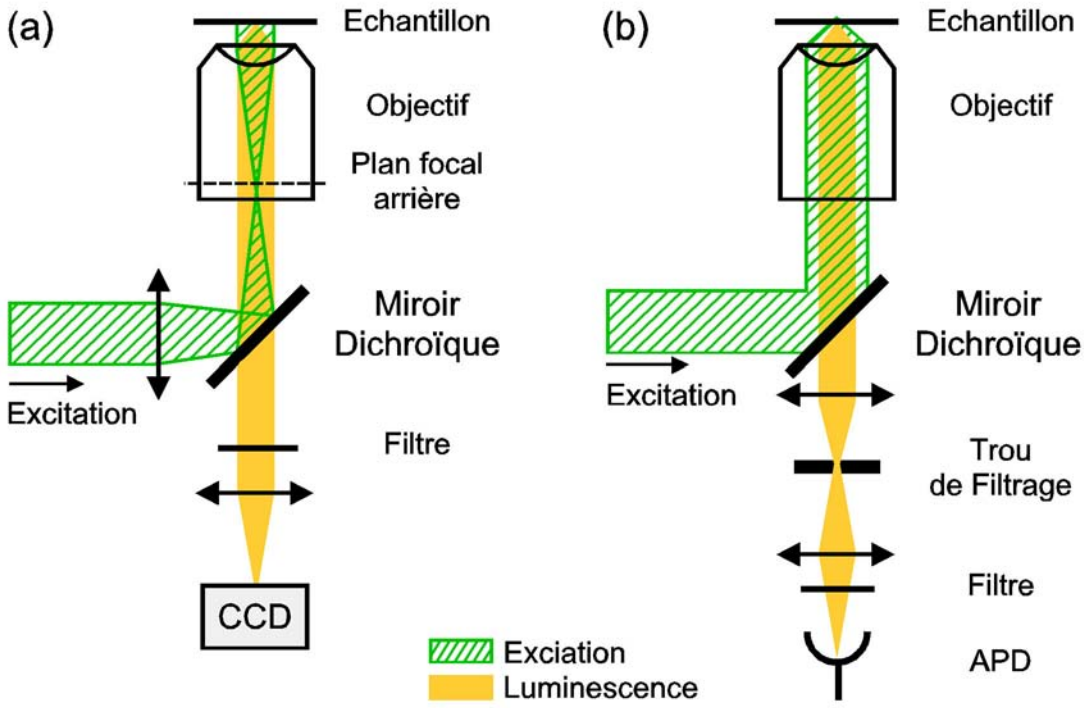


FIG. 1.2 : Microscopie de luminescence. (a) Montage d'épifluorescence. (b) Montage de microscopie confocale.

1.2.3 Techniques expérimentales

1.2.3.a Microscopie d'épifluorescence

Il s'agit de la technique de détection de la luminescence la plus simple à mettre en oeuvre. L'excitation est réalisée *en champ large* avec un faisceau collimaté (FIG. 1.2 (a)). Pour cela, on focalise le faisceau excitateur dans le plan focal arrière de l'objectif. Les photons émis *vers l'arrière* sont alors collectés avec le même objectif de microscope et traversent le miroir dichroïque, alors

[2]Les solutions de nano-objets correspondantes ont des concentrations de l'ordre de 10^{-9} mol/L.

que le faisceau excitateur réfléchi par l'échantillon subit une nouvelle réflexion au niveau du miroir dichroïque. Le faisceau de luminescence est filtré spectralement à l'aide d'un filtre passe-bande (ou éventuellement d'un filtre coloré), puis focalisé sur une caméra équipée d'une barrette CCD (Charge Coupled Device) $2D$ refroidie. Le plan image de l'objectif est ainsi conjugué avec la surface du détecteur. Le champ large éclairé (typiquement $25 \times 25\ \mu m^2$) est ensuite visualisé à cadence vidéo à l'aide d'un logiciel d'acquisition.

La résolution de la microscopie d'épifluorescence est identique à celle des techniques de microscopie *classique*. Elle est donnée par la limite de diffraction d'un émetteur ponctuel [Born:99] :

$$R_e = \frac{1.22\lambda}{2\,ON} \tag{1.6}$$

où ON désigne l'ouverture numérique de l'objectif utilisé.

1.2.3.b Microscopie confocale

Au contraire de la microscopie d'épifluorescence, la microscopie confocale est une technique *ponctuelle*. Un dispositif classique de microscopie confocale utilise un faisceau (le plus souvent un faisceau laser) fortement focalisé sur un faible volume d'excitation limité par diffraction (volume confocal) à l'aide d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique. Le faisceau de luminescence est recueilli avec le même objectif et séparé du faisceau excitateur réfléchi par un miroir dichroïque (Fig. 1.2 (b)). Afin de détecter uniquement les photons issus du volume confocal, le signal de luminescence est filtré spatialement à l'aide d'un diaphragme (trou d'épingle) de faible diamètre (30 à 100 μm) conjugué avec le point d'excitation, puis focalisé sur un détecteur ponctuel également conjugué avec le volume confocal. Le diamètre du trou d'épingle est optimisé, de façon à avoir la meilleure sélection axiale possible. Les détecteurs le plus fréquemment utilisés sont des photodiodes à avalanche (APD). Dans beaucoup de cas, la surface active du détecteur est suffisamment faible pour réaliser le filtrage spatial sans avoir recours à un trou d'épingle. Afin d'acquérir des images confocales, l'échantillon est généralement placé sur un scanner piezoélectrique permettant un balayage à 2 voire 3 dimensions sur plusieurs dizaines de μm.

La résolution de la microscopie confocale est sensiblement meilleure que celle de la microscopie d'épifluorescence. Elle s'écrit [Wilso:84] :

$$R_c = \frac{0.87\lambda}{2\,ON} \tag{1.7}$$

1.2.4 Rapport signal à bruit

On considère un régime de faible de *faible excitation*, tel que le temps moyen entre deux absorptions successives soit plus faible que le temps de relaxation du système étudié (*i.e.* $N_{abs} \ll \Gamma_e$). Le nombre de photons émis par le nano-objet dépend linéairement de l'intensité d'excitation. Le nombre de photons détectés pendant une durée δt est la somme de trois termes :

- Le signal de luminescence S émis par l'échantillon : $S = \eta_d \, \eta \, N_{abs} \delta t$, où η_d est le rendement de détection du dispositif optique et du système de détection.
- Le signal de fond diffusé élastiquement par l'échantillon, $n_f \delta t$ proportionnel à l'intensité d'excitation.
- Le signal d'obscurité du détecteur $n_d \, \delta t$.

Le bruit accompagnant le signal détecté contient les contributions du bruit de photons (ou *shot noise* en anglais), mais aussi du signal de fond (fond diffusé élastiquement par l'échantillon) et du signal d'obscurité du détecteur.

$$B = \sqrt{\eta_d \, \eta \, N_{abs} \delta t + n_f \delta t + n_d \delta t} \tag{1.8}$$

Le rapport signal à bruit (RSB) s'écrit donc :

$$\frac{S}{B} = \frac{\eta_d \, \eta \, N_{abs} \delta t}{\sqrt{\eta_d \eta \, N_{abs} \delta t + n_f \delta t + n_d \delta t}} \tag{1.9}$$

Dans le cas optimal d'une détection limitée par le bruit de photons, nous avons :

$$\frac{S}{B} \approx \sqrt{\eta_d \, \eta \, N_{abs} \delta t} \tag{1.10}$$

Le niveau d'obscurité des détecteurs actuels est extrêmement faible ($n_d \sim 50 \; s^{-1}$ pour les meilleures photodiodes à avalanche). Ainsi la microscopie de luminescence est une détection sur fond *noir* qui permet d'obtenir des RSB très élevés. A titre d'exemple, pour $\eta = 1$, $\eta_d = 0.02$, $N_{abs} = 10^6$, on obtient un RSB de 10 avec un temps d'intégration de $5 \, ms$.

Dans le cas d'une détection limitée par le bruit de photons, le RSB est proportionnel au produit $\sqrt{Q \, N_{abs}}$. Ainsi, il est possible qu'un nano-objet peu luminescent mais très absorbant soit détecté avec le même RSB qu'un nano-objet moins absorbant, mais dont le rendement de luminescence est proche de 100%.

1.2.5 Applications

NanoPhotonique et Optique quantique

Un nano-objet individuel luminescent immobilisé en phase dense constitue une véritable « nanosource » de lumière. Ainsi, plusieurs nano-objets (molécules, boîtes quantiques,...) sont désormais utilisées en tant de sources de photons individuels [Brune:99; Kim.J:99; Louni:00a]. A l'heure actuelle, il est possible de déclencher l'émission en cascade de plusieurs photons corrélés [Morea:01], voire même de générer des photons indiscernables [Santo:02; Kiraz:05] (pour une revue, voir la référence [Louni:05]). Comme l'ont montré expérimentalement Beveratos *et al.*, les sources de photons uniques constituent des dispositifs de base pour des applications dans le domaine de la cryptographie *quantique* [Bever:02] . L'utilisations de ces « pistolets à photons » est également très prometteuse en vue de la réalisation de processeurs quantiques [Knill:01].

Optique et Biologie

Au cours des dix dernières années, de nombreuses collaborations scientifiques se sont développées à l'interface entre optique et biologie. Plusieurs équipes de biologistes ont su tirer profit des techniques de microscopie optique afin d'apporter des éléments de réponse à des questions d'intérêt essentiellement biologique. Dans ce contexte, l'utilisation de nano-objets individuels en tant que nano-sondes locales d'un environnement biologique constitue une thématique très prometteuse [Weiss:99; Cogne:06].

A ce jour, grâce à la simplicité de son dispositif optique, la microscopie de d'épifluorescence est la technique la plus largement adoptée par la communauté biologiste. En particulier, notre groupe entretient depuis 2000 une collaboration active avec le groupe *Physiologie cellulaire de la synapse* de l'Institut Magendie (Université de Bordeaux II) animé par Daniel Choquet. L'un des axes de recherche de cette équipe est l'étude de l'organisation dynamique des synapses dans des neurones vivants. Afin de comprendre le fonctionnement d'une synapse à l'échelle moléculaire, des fluorophores individuels (molécules fluorescentes ou nanocristaux semi-conducteurs de CdSe [Dahan:03]) sont conjuguées à des récepteurs post-synaptiques individuels, spécifiques d'un neurotransmetteur donné. Le signal de luminescence émis par le fluorophore permet d'observer, à cadence vidéo, les mouvements latéraux de récepteurs membranaires individuels à l'intérieur et à l'extérieur de la synapse [Tardi:03; Groc:04]. En enregistrant le mouvement d'un grand nombre de fluorophores, il est possible d'obtenir des informations quantitatives sur les différents régimes de diffusion spatiale. Néanmoins, les nano-sondes fluorescentes présentent certains inconvénients majeurs :

- Les molécules fluorescentes ont l'avantage d'être des marqueurs de très petite taille ($\sim$ 1 nm). En revanche, le photoblanchiment irréversible après seulement quelques secondes d'illumination limite sévèrement la durée d'observation [Tardi:03].
- Les nanocristaux semiconducteurs de CdSe/ZnS sont moins sujets au blanchiment et plus brillants que les molécules fluorescentes. Néanmoins, leur signal de luminescence est perturbé par le phénomène de clignotement (« blinking »). Par ailleurs, la taille d'un nanocristal fonctionnalisé en milieu biologique reste élevée ($\sim$ 20 nm), ce qui est susceptible de limiter les application de ces nano-objets dans des milieux confinés tels que la fente synaptique [Groc:04].

Ces limitations ont motivé le développement de nouvelles techniques d'imagerie, capables de détecter des nano-objets photostables sur des temps très longs.

1.3 Détection de nano-objets individuels non-luminescents

1.3.1 Introduction

L'existence de voies de désexcitation radiative et par conséquent d'un signal de luminescence est une carctéristique spécifique de certains nano-objets (molécules fluorescentes, nanocristaux

semiconducteurs, boîtes quantiques, etc...). En revanche, l'absorption et la diffusion élastique d'une onde électromagnétique par un nano-objet sont des phénomènes « universels » . Pour l'étude de nano-objets *non* ou *peu*-luminescents, il est donc naturel de songer à des méthodes tirant parti de la diffusion Rayleigh ou à des mesures de l'absorption à l'échelle de la particule individuelle. Afin d'unifier l'organisation de cette section, nous nous intéresserons uniquement au problème de la détection d'un système « modèle » : une nanoparticule métallique individuelle de diamètre $D \ll \lambda$ insérée dans un milieu diélectrique uniforme. Cette approche fera mieux ressortir les intérêts et les limitations des techniques expérimentales décrites par la suite.

1.3.2 Méthodes utilisant la diffusion Rayleigh

Une approche simple consiste à extraire le signal de diffusion élastique (diffusion Rayleigh) issu d'un objet de taille nanométrique du fond diffusé par l'échantillon. Dans ce cas, la principale contrainte expérimentale provient du fait que les photons diffusés ont la même énergie que les photons excitateurs. En 1988, à l'aide d'un microscope à contraste interférentiel différentiel (DIC) couplé à un système d'exaltation vidéo, Gelles *et al.* sont parvenus à détecter l'intensité diffusée par des nanoparticules métalliques individuelles de 40 nm de diamètre[3] [Gelle:88].

A la suite de ces résultats précurseurs, plusieurs techniques ont été utilisées afin de séparer spatialement la lumière diffusée de la lumière excitatrice, autrement dit de détecter la lumière diffusée sur un fond *noir*.

1.3.2.a Microscopie de champ proche

En microscopie optique de champ proche, l'excitation est réalisée localement en utilisant le champ proche laser en sortie d'une fibre optique étirée. La lumière diffusée est alors détectée en champ lointain. La résolution spatiale est essentiellement limitée par la taille de la sonde (ouverture de la fibre étirée). Cette technique à permis d'enregistrer les premiers spectres de diffusion de nanoparticules d'or individuelles dès 1998 [Klar:98]. Néanmoins, son utilisation demeure techniquement délicate et les signaux recueillis sont très faibles. Actuellement, en raison de leur sensibilité et leur commodité d'utilisation, les techniques d'imagerie en champ lointain sont préférées à la microscopie en champ proche.

1.3.2.b Techniques en champ lointain

Nous présentons brièvement la microscopie par réflexion totale et la microscopie en champ *noir*. Ces deux techniques permettent de détecter en champ lointain la lumière diffusée par une nanoparticule individuelle[4]. Comme dans le cas de la microscopie d'épifluorescence et de la microscopie confocale de luminescence, la résolution est limitée par la diffraction. Ces méthodes

[3] Ces nanoparticules étaient utilisées comme nanosondes afin étudier le fonctionnement de moteurs protéiques dans des cellules *in vitro*.

[4] Bien entendu ces techniques peuvent être utilisées pour détecter des nano-objets luminescents.

nécessitent donc l'utilisation d'échantillons dilués. On utilise généralement une caméra CCD pour imager *en champ large* la zone de l'échantillon illuminée.

Microscopie par réflexion totale

Les nanoparticules sont placées dans un champ évanescent (non-propagatif en champ lointain), généralement issu de la réflexion totale d'un faisceau lumineux à la surface d'un prisme (Fig. 1.3 (a)). Les modes propagatifs du champ diffusé se propagent jusqu'à un détecteur. De par sa très bonne résolution axiale (due à l'atténuation du champ évanescent), cette technique est particulièrement utile pour étudier des processus dynamiques au niveau d'une interface.

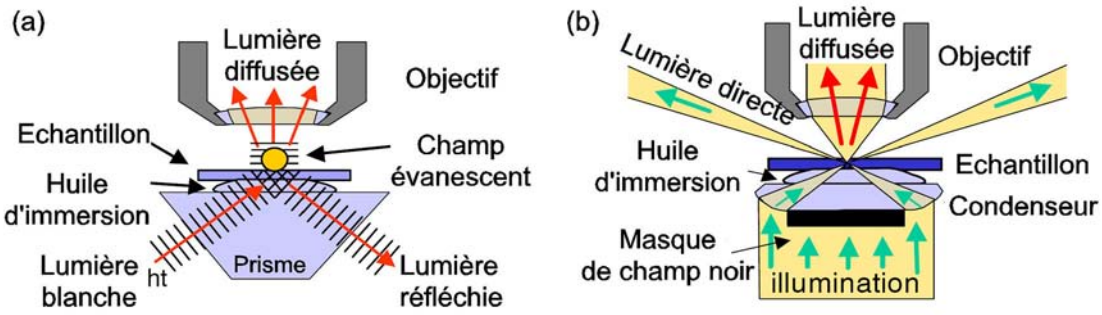


Fig. 1.3 : (a) Dispositif de microscopie par réflexion totale. (b) Dispositif de microscopie en champ noir. Cette figure est adaptée de la référence [Sönni:01].

Microscopie en champ noir

Le faisceau excitateur est séparé spatialement du faisceau diffusé en utilisant un masque adapté pour le condenseur d'un microscope classique (Fig. 1.3 (b)). La lumière diffusée est alors collectée *vers l'avant* avec un objectif de forte ouverture numérique. Il est également possible de détecter la lumière diffusée *vers l'arrière* en utilisant un objectif conçu spécialement pour ce type de microscopie. Les plus petites nanoparticules détectées par cette méthode ont des diamètres de l'ordre de 20 nm.

1.3.2.c Limitations et nouvelles approches

Dans la limite $D \ll \lambda$, nous pouvons considérer que la réponse optique d'une nanoparticule soumise à un champ extérieur est dominée par la contribution du dipôle induit. Ce dipôle est proportionnel au nombre d'électrons contenus par la nanoparticule, donc à son volume.

La section efficace de diffusion varie comme le carré de l'amplitude du champ diffusé, elle même proportionnelle au dipôle induit de la nanoparticule. Elle est donc proportionnelle à D^6. En revanche, la puissance absorbée est proportionnelle au dipôle de la nanoparticule donc à D^3.

Par conséquent la section efficace de diffusion des nanoparticules de petite taille, atteint donc rapidement des valeurs trop faibles pour permettre une détection de l'intensité diffusée. Comme en témoigne la figure 1.4, la réponse optique est très largement dominée par l'absorption dès que $D < 20\ nm$. C'est à partir de ce constat que notre groupe a songé à développer une méthode reposant sur l'absorption plutôt que sur la diffusion. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la « barrière psychologique » des 20 nm fut franchie en 2002 grâce au développement de la microscopie de contraste interférentiel photothermique. Avec cette méthode, il a été possible d'observer des nanoparticules individuelles de $\sim 5\ nm$ de diamètre sur un fond *noir* [Boyer:02].

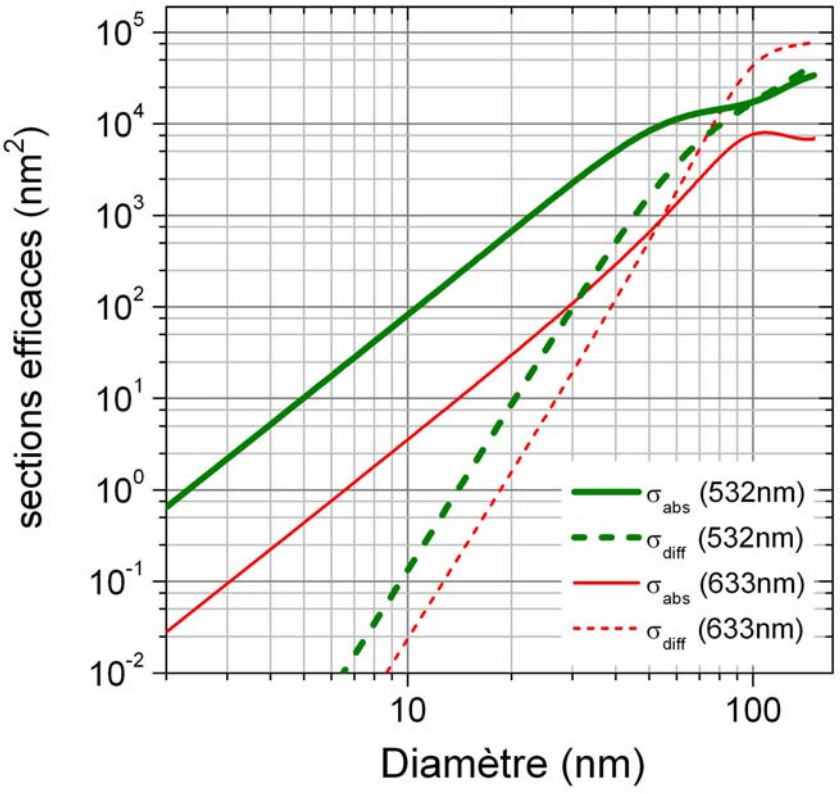


FIG. 1.4 : Sections efficaces d'absorption et de diffusion de nanoparticules d'or insérées dans un milieu d'indice $n_m = 1.5$ (constante diélectrique $\epsilon_m = 2.25$) en fonction du diamètre. Les valeurs sont calculées d'après la théorie de Mie [Mie:08; Bohre:83] à 532 nm et 633 nm, deux longueurs d'onde laser usuelles.

Suite à l'apparition du contraste interférentiel photothermique, plusieurs voies ont été suivies afin de détecter optiquement des nanoparticules de diamètre $D < 20\ nm$ avec un signal proportionnel à D^3.

1.3.3 Détecter un nano-objet individuel *via* son absorption

1.3.3.a Généralités

Un bon candidat pour une méthode de détection fondée sur l'absorption doit évidemment avoir section efficace d'absorption élevée. Toutefois, cette condition n'est pas suffisante, et il est nécessaire de considérer le temps caractéristique N_{abs}^{-1} séparant deux évènements d'absorption consécutifs. Pour ne pas saturer l'absorption à un photon, ce temps caractéristique doit être inférieur au temps de relaxation du nano-objet à détecter. Ainsi, d'après la section 1.2.1, les nano-objets fortement *absorbants* et possédant un très faible rendement de luminescence sont les meilleurs candidats pour des méthodes de détection utilisant l'absorption.

La détection *directe* de l'absorption optique d'un nano-objet individuel est délicate à réaliser expérimentalement, essentiellement car il s'agit d'une mesure sur fond *brillant* où σ_{abs} est déduite d'une mesure différentielle du coefficient de transmission.

On note N_0, le nombre de photons excitateurs par unité de temps. Pour une détection limitée par le bruit de photons et un temps d'intégration δt, le rapport signal à bruit s'écrit :

$$\frac{S}{B} = \frac{N_{abs}\delta t}{\sqrt{N_0 \delta t}} \tag{1.11}$$

Le faible signal d'absorption issu d'un nano-objet individuel est le plus souvent noyé dans le bruit du faisceau excitateur. Afin de s'affranchir du bruit électronique basse fréquence, l'intensité du faisceau excitateur est généralement modulée. Le signal de transmission différentielle à la fréquence de modulation est alors extrait par un amplificateur à détection synchrone. Malgré un gain important en sensibilité, la limite du bruit de photons est difficile à atteindre expérimentalement. Par ailleurs, ce type de technique ne permet pas de discriminer le signal absorbé du signal diffusé par l'échantillon.

Historiquement, Wineland *et al.* furent les premiers à détecter directement l'absorption d'un ion individuel confiné dans une piège de Paul quadrupolaire [Winel:87]. En phase dense, la première détection de l'absorption d'un nano-objet individuel fut réalisée en 1989 par Moerner et Kador [Moern:89]. Il s'agit de la détection optique d'une molécule individuelle à l'aide d'une technique de double modulation de l'absorption. En ce qui concerne les molécules individuelles, cette technique pionnière fut rapidement surclassée par la microscopie de luminescence [Orrit:90].

1.3.3.b Détection de l'absorption de nanoparticules métalliques individuelles

Les nanoparticules métalliques ont des sections efficaces d'absorption particulièrement élevées, en particulier au voisinage de leur *résonance plasmon de surface* qui se manifeste autour de 530 nm pour des nanoparticules d'or de diamètre $D \ll \lambda$ (voir chapitre 3). Ainsi, à 532 nm, la section efficace d'absorption d'une nanoparticule de 10 nm de diamètre vaut $\sim 8.10^{-13}$ cm^{-2}. A titre de comparaison, la section efficace d'absorption d'une molécule fluorescente à température ambiante est de l'ordre de 10^{-16} à 10^{-15} cm^2. Dans une nanoparticule métallique, la relaxation

électronique est régie par des processus d'interaction électron-électron et électron-phonon. Les temps caractéristiques mis en jeu ont pu être déterminés expérimentalement à partir de mesures de type *pompe-sonde* résolues en temps [Bigot:95].

L'énergie absorbée est transférée aux électrons de conductions qui subissent des collisions avec un temps caractéristique de l'ordre de la dizaine de femtosecondes. Le gaz d'électrons hors équilibre se thermalise en quelques centaines de femtosecondes [Link:99a; Voisi:00]. Les collisions électron-phonon assurent la thermalisation du gaz d'électrons avec le réseau ionique après environ 1 ps [Arbou:03; Link:99a]. La nanoparticule atteint ensuite l'équilibre thermique avec la matrice extérieure avec un temps caractéristique plus long variant entre 1 à 100 ps [Bigot:00; Link:03]. Ces temps caractéristiques dépendent de la taille des nanoparticules et de l'environnement diélectrique[Halte:99; Voisi:00; Arbou:03].

En outre, le rendement de luminescence des nanoparticules métalliques est extrêmement faible[5], de l'ordre de 10^{-6} [Wuelf:98; Dulke:04].

D'après ces considérations, les nanoparticules métalliques constituent un système modèle pour une détection via l'absorption.

Expérimentalement, les groupes de F. Vallée (CPMOH, Bordeaux) et M. Broyer (LASIM, Lyon) ont réussi à mesurer directement la section efficace d'absorption de particules d'or individuelles jusqu'à $\lesssim 10$ nm de diamètre en modulant la position d'une nanoparticule individuelle par rapport à un faisceau laser excitateur [Arbou:04]. Cette technique fournit une mesure directe de l'absorption d'un nano-objet unique sur fond *brillant*. Néanmoins, sa sensibilité est limitée par le fond diffusé par l'échantillon et le bruit électronique. Par ailleurs, cette méthode ne permet pas de surclasser les techniques déjà existantes pour des applications à la spectroscopie de nanoparticules métalliques (cf. chapitre 3).

1.3.4 Détection de l'amplitude du champ diffusé

Une approche alternative consiste à détecter le *champ* diffusé $\left(\propto D^3\right)$ plutôt que l'*intensité* diffusée $\left(\propto D^6\right)$. Quelques techniques astucieuses ont été développées à cet effet. En 2004, l'équipe de Vahid Sandoghdar à l'ETH Zurich est parvenue à détecter l'interférence entre un champ laser de référence[6] (E_{ref}) et le champ diffusé (E_{diff}) par des nanoparticules individuelles d'environ 5 nm de diamètre [Lindf:04; Jacob:06]. Le signal détecté peut s'écrire :

$$S \propto \left|E_{ref} + E_{diff}\right|^2 = |E_i|^2 \left(r^2 + |s|^2 - 2\, r\, |s| \sin\theta\right) \tag{1.12}$$

où r est le coefficient de réflexion du champ incident $|s| \sin\theta$ désigne l'amplitude du champ

[5] Certains groupes ont récemment observé un signal de luminescence intense issu de nanoparticules d'or individuelles excitées par des impulsions femtoseconde [Bever:03; Farre:05; Bouhe:05]. L'origine de l'émission, dont les caractéristiques spectrales sont proches de celles de la résonance plasmon de surface (voir chapitre 3) a été attribuée à des processus d'absorption multiphotonique. Dans le cadre de cette thèse nous avons exclusivement utilisé des excitations continues, d'intensité bien trop faible pour engendrer de tels processus.

[6] En l'occurrence, le champ réfléchi par l'échantillon.

diffusé.

Le premier terme dans cette expression correspond au fond réfléchi. Le deuxième terme est proportionnel à l'intensité diffusée et varie comme D^6. Il s'agit de la contribution dominante du signal pour des nanoparticules volumineuses. Le troisième terme, proportionnel à $|s|$ (donc à D^3), amplifiée par le coefficient de réflexion r. Pour des nanoparticules suffisamment petites ($D < 20\ nm$), ce terme l'emporte sur l'intensité diffusée. Cette technique permet de travailler en champ large avec un montage optique simple [Jacob:06], ce qui est un atout considérable pour étudier des processus dynamiques.

Notons que d'après (1.12), nous avons affaire à une détection sur fond *brillant*. L'obtention d'un signal mesurable suppose donc que le détecteur (généralement une caméra CCD) a une dynamique suffisamment élevée pour ne pas être saturé par le fond.

Il y a quelques mois, l'équipe de Lukas Novotny à Rochester a publié la détection *en temps réel* de nanoparticules de 10 nm de diamètre en écoulement dans un canal microfluidique avec une technique similaire [Ignat:06]. A la différence du montage de Lindfors *et al.*, ce dispositif utilise un détecteur à deux quadrants permettant de mesurer l'amplitude du champ diffusé sur un fond *noir*.

Il est important de signaler que dans le cas d'une détection limitée par le bruit de photons, les rapports signal à bruit de ces deux méthodes sont identiques. Le RSB est alors simplement proportionnel à l'amplitude du champ diffusé.

1.4 Bilan du chapitre 1

Ce chapitre a passé en revue diverses stratégies employées pour imager des nano-objets individuels qu'ils soient luminescents ou non. Malgré leur sensibilité, les méthodes utilisant la microscopie de luminescence sont limitées par la photostabilité du nano-objet étudié. Des nano-objets *non*-luminescents, comme des nanoparticules métalliques de très petite taille, sont susceptibles de pallier les inconvénients des fluorophores, à condition de pouvoir être détectés avec une sensibilité satisfaisante. De nombreux efforts ont été consacrés afin de détecter un signal proportionnel au volume de la nanoparticule.

L'objectif du chapitre suivant est de montrer qu'une mesure indirecte de l'absorption utilisant l'effet photothermique constitue à ce jour l'approche la plus sensible en vue de l'étude de nano-objets individuels non-luminescents.

Chapitre 2

Imagerie Photothermique Hétérodyne

2.1 Introduction

Le Chapitre d'introduction précédent nous a permis de passer en revue diverses méthodes optiques de détection de nano-objets individuels. Les microscopies utilisant la luminescence sont apparues comme une solution efficace permettant non seulement de détecter un nano-objet unique sur un fond « noir » mais aussi de comprendre un certain nombre de ses propriétés physiques. Néanmoins, si la microscopie de luminescence et les techniques qui en dérivent ont démontré de grandes potentialités, des efforts restent à fournir en ce qui concerne la détection et l'étude de nano-objets *non-luminescents*. Nous décrivons ici un nouvelle méthode de détection optique reposant sur une mesure indirecte de l'absorption d'un nano-objet individuel. Tout au long de ce chapitre, les nanoparticules de métaux nobles sont prises pour exemple de système modèle détectable par cette méthode.

2.2 Détection photothermique

2.2.1 Quelques travaux précurseurs

Dans certains milieux, l'absorption d'une onde lumineuse incidente, suivie par des processus de relaxation non-radiatifs est à l'origine d'une élévation de température, laquelle induit un gradient d'indice de réfraction[1] n au voisinage de la région chauffée. Dans les années 1970-1980, de nombreuses techniques optiques ont tiré profit de cet *effet photothermique* afin de mesurer de très faibles absorptions dans des solides ou des liquides mais aussi à la surface d'échantillons non transparents et dans des échantillons biologiques. Parmi les dispositifs existants nous pouvons citer des méthodes interférométriques [Stone:72; Stone:73], la spectroscopie par lentille thermique [Hu:73; Long:76] ou encore la technique de déflection photothermique

[1] De manière équivalente nous pouvons définir cette perturbation en termes de la susceptibilité diélectrique χ du milieu. Ces deux quantités sont liées par la relation $\Delta\chi \approx 2n\ \Delta n$. Comme nous le verrons dans la section 2.3, il est plus pratique de faire intervenir la susceptibilité pour calculer le signal photothermique.

[Bocca:80; Murph:80; Fourn:80; Jacks.W:81] qui fut développée en 1980 à l'ESPCI par l'équipe de C. Boccara et D. Fournier. Cette technique utilise la combinaison d'un faisceau de chauffage fortement absorbé par l'échantillon et d'un faisceau peu absorbé utilisé pour *sonder* le gradient d'indice engendré par effet photothermique. Ces approches sont tout à fait adaptées à des mesures de spectroscopie d'ensemble ou à la caractérisation locale de nouveaux matériaux et/ou composants électroniques dont les dimensions caractéristiques sont supérieures aux longueurs d'onde des faisceaux utilisés. Les résultats obtenus avec de telles expériences sont susceptibles d'être interprétés à l'aide de considérations issues de l'optique géométrique (effet de « lentille » thermique ou détection de l'effet « mirage »). Les travaux présentés dans la suite de ce manuscrit ont été consacrés à la détection optique de l'effet photothermique issu de nano-objets individuels. Ils s'inscrivent donc dans la lignée de ces travaux précurseurs dont ils sont le pendant à l'échelle *sub-longueur d'onde*.

Nous présentons par la suite deux méthodes de détection photothermique de nano-objets individuels développées dans notre équipe.

2.2.2 Contraste interférentiel photothermique

Cette microscopie photothermique en champ lointain, baptisée PIC pour « Photothermal Interference Contrast » , fut développée en 2002 dans le groupe nanophotonique [Boyer:02], au cours des travaux de thèse de David Boyer. Il s'agit de la première détection d'un effet photothermique à l'échelle nanométrique. Son développement fut en grande partie motivé par les limitations actuelles de certaines microscopies. D'une part, il semblait nécessaire de fournir une alternative à la microscopie de fluorescence. Par ailleurs, une technique utilisant l'absorption était susceptible de surpasser la sensibilité des techniques d'imagerie reposant sur la diffusion Rayleigh.

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.1 (a)). Il utilise la combinaison d'un faisceau laser excitateur fortement absorbé (Nd :Yag doublé : 532 nm)[2] modulé temporellement à la pulsation Ω et d'un faisceau laser sonde peu absorbé (HeNe 632.8 nm)[3] polarisé horizontalement. Le faisceau sonde est séparé en deux faisceaux de polarisation orthogonale par un prisme de Wollaston. Un des deux faisceaux est superposé avec le faisceau excitateur, alors que l'autre est légèrement décalé. Les trajets de ces deux faisceaux constituent les deux bras d'un interféromètre. Ces faisceaux sont focalisés, à l'aide d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique, sur un échantillon contenant une faible densité surfacique($< 1\ \mu m^{-2}$)de nano-particules d'or insérées dans une fine ($< 100nm$) matrice polymère. L'échantillon est monté sur un scanner piezo électrique et peut être déplacé par rapport aux faisceaux avec une précision proche du nanomètre. Lorsque le faisceau excitateur est focalisé au voisinage d'une nanoparticule métallique, l'absorption partielle de ce faisceau induit un gradient local de température (Eq. (2.3)), et le profil d'indice résultant se comporte comme un objet de phase à travers lequel un seul des deux

[2] Cette longueur d'onde est voisine de la résonance plasmon de surface des nanoparticules d'or.

[3] A cette longueur d'onde une nanoparticule d'or de 10 nm absorbe environ 10 fois moins qu'à résonance (FIG. 1.4).

faisceaux sonde se propage (Eq. (2.4)). Il existe alors une différence de marche entre les chemins optiques parcourus par les deux faisceaux sonde. Après réflexion au niveau de l'échantillon, les deux faisceaux sonde parcourent le même chemin optique qu'à l'aller et se recombinent au niveau du prisme de Wollaston à l'aide d'un système télécentrique. La composante polarisée verticalement est réfléchie par un cube séparateur de polarisations puis focalisée sur une photodiode rapide. Celle-ci contient un signal d'interférence à la pulsation Ω qui est extrait par détection synchrone. En utilisant des intensités d'excitation de l'ordre de 10 MW/cm^2, le contraste interférentiel photothermique a permis de détecter pour la première fois des nanoparticules d'or individuelles de 5 nm avec un rapport signal à bruit (RSB) de l'ordre de 10 (Fig. 2.1 (b)). Il est important de signaler que l'imagerie PIC est totalement insensible au fond de lumière diffusée par l'échantillon. Le signal photothermique fournit une cartographie des objets absorbants présents dans un échantillon. L'amplitude du signal photothermique est proportionnelle à la puissance absorbée par le nano-objet.

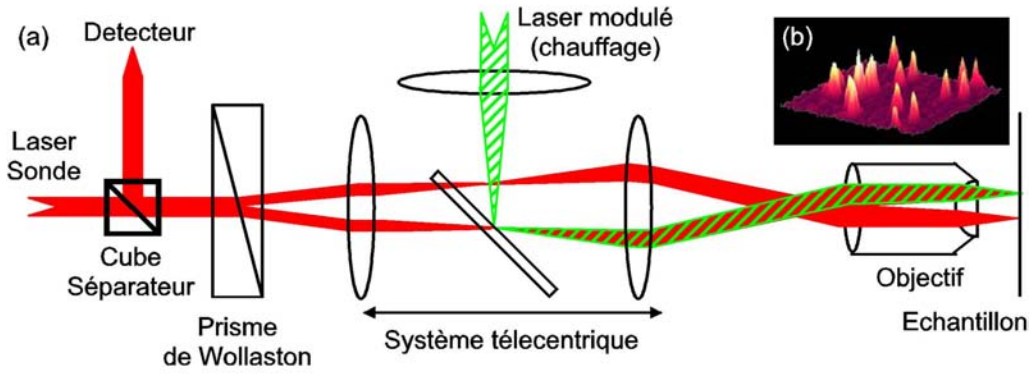


Fig. 2.1 : Contraste interférentiel photothermique. (a) Dispositif expérimental. (b) Image photothermique ($10 \times 10 \mu m^2$)de nanoparticules d'or de 5nm de diamètre. Chaque pic correspond à une nanoparticule individuelle.

Le contraste interférentiel photothermique autorise en principe l'étude de très petites nanoparticules métalliques et de manière plus générale de tout nano-objet non ou peu luminescent. Toutefois, sa sensibilité est intrinsèquement limitée par le recouvrement des deux faisceaux sonde dont les fronts d'onde et surtout la polarisation peuvent être modifiés après avoir traversé un objectif de forte ouverture numérique. Ainsi, les intensités d'excitation nécessaires pour détecter de petites nanoparticules sont proches des valeurs limites estimées (cf. 1.3.3.b) et sont susceptibles d'induire des élévations de température trop importantes à la surface des plus petites nanoparticules. La section suivante est consacrée à une nouvelle méthode de détection photothermique développée au cours de cette thèse, dont la sensibilité surclasse de deux ordres celle la méthode PIC. Toute la suite de ce manuscrit est consacrée au développement et à des applications de cette méthode.

2.2.3 Imagerie photothermique hétérodyne

L'imagerie photothermique hétérodyne (baptisée « PHI » comme acronyme de « Photothermal Heterodyne Imaging »[4]) est une technique proche mais néanmoins beaucoup plus sensible que la méthode PIC présentée précédemment. Comme la méthode PIC, elle permet de détecter l'absorption sur un fond *noir*. Nous considérons toujours un faisceau laser excitateur modulé focalisé sur un échantillon contenant des nano-objets absorbants. Un unique faisceau sonde est maintenant superposé au faisceau excitateur. Lorsque les faisceaux sont focalisés au voisinage d'un nano-objet absorbant, le profil d'indice de réfraction dû à l'absorption partielle du faisceau excitateur diffuse partiellement le faisceau sonde. Le champ diffusé contient des bandes latérales à la pulsation $\omega \pm \Omega$, où ω est la pulsation du faisceau sonde. Le signal photothermique est alors le battement à Ω entre ce champ diffusé et le champ sonde qui joue le rôle d'*oscillateur local* présent dans toute technique de détection hétérodyne. Le recouvrement entre l'oscillateur local et le champ diffusé ne nécessite aucune recombinaison. Ce recouvrement optimal est à l'origine de la sensibilité accrue de la méthode PHI.

Le signal photothermique peut être extrait par détection synchrone dans deux configurations différentes :

- « Vers l'avant » : On détecte le battement à Ω entre le champ diffusé *vers l'avant* et le champ sonde transmis par l'échantillon. Nous utiliserons souvent l'indice F (de l'anglais *forward*) pour faire référence à cette configuration.
- « Vers l'arrière » : On détecte le battement à Ω entre le champ diffusé *vers l'arrière* et le champ sonde réfléchi au niveau de l'échantillon. Nous ferons souvent référence à cette configuration en utilisant l'indice B (de l'anglais *backward*).

2.3 Modélisation du signal photothermique hétérodyne

2.3.1 L'effet photothermique à l'échelle nanométrique

Afin de décrire quantitativement le signal photothermique issu d'objets nanométriques, nous considérons une nanoparticule de diamètre $D = 2a$ et de section efficace d'absorption σ_{abs} illuminée par faisceau laser d'excitation de longueur d'onde λ. L'intensité modulée du laser s'écrit $I(t) = I_0 \left[1 + \cos(\Omega t)\right]$.
Nous supposerons que D est très petit devant le col du faisceau focalisé ($\approx \lambda/2$). L'intensité au voisinage de la nanoparticule peut être considérée comme uniforme et la puissance absorbée s'écrit :

$$P_{abs}(t) = \sigma_{abs} I_0 \left[1 + \cos(\Omega t)\right] \tag{2.1}$$

Nous notons $P_{abs} = \sigma_{abs} I_0$, la puissance moyenne absorbée.

[4]Cette méthode est également connue sous le nom de « LISNA » pour Laser Induced Scattering around a Nano Absorber [Blab:06; Lasne:06]. Nous utiliserons uniquement l'acronyme PHI dans ce manuscrit.

2.3.1.a Point source de chaleur

On suppose dans un premier temps que la nanoparticule interagissant avec le faisceau absorbé se comporte comme un point source de chaleur modulé temporellement. Il s'agit d'un problème à symétrie sphérique où la source de chaleur diffuse dans un milieu isotrope, d'indice de réfraction n, de diffusivité thermique $\widetilde{D} = \kappa/C$, où κ est la conductivité thermique et C la capacité calorifique par unité de volume. L'équation de la chaleur s'écrit dans ce cas [Carsl:59] :

$$\widetilde{D}\nabla^2 T(r,t) - \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{P_{abs}(t)}{C}\delta\left(r\right) \tag{2.2}$$

où $\delta\left(r\right)$ désigne la distribution de Dirac. Le profil spatio-temporel de température résultant est calculé en résolvant (2.2) :

$$T(r,t) - T_0 = \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa r}\left[1 + \exp\left(-\frac{r}{r_{th}}\right)\cos\left(\frac{r}{r_{th}} - \Omega t)\right)\right] \tag{2.3}$$

où nous avons introduit $T_0 = T(\infty, t)$. Dans cette équation, $r_{th} = \sqrt{\frac{2\widetilde{D}}{\Omega}}$ est la profondeur de pénétration de l'onde thermique dans le milieu (c'est aussi sa longueur d'onde, à un facteur 2π près). Le gradient de température induit un profil d'indice de réfraction du milieu qui s'écrit :

$$\Delta n(r,t) = \frac{\partial n}{\partial T}\left[T(r,t) - T_0\right] \tag{2.4}$$

où $\partial n/\partial T$ désigne les variations de l'indice de réfraction en fonction de la température (typiquement $\approx 10^{-4}\ K^{-1}$ dans les milieux que nous considérons). Nous notons $\Delta T_\Omega\left(r\right)$ (*resp.* $\Delta n_\Omega\left(r\right)$) la composante modulée du profil de température (*resp.* d'indice), à l'origine du signal photothermique.

Afin d'avoir une image plus intuitive de ce profil, nous pouvons modéliser celui-ci par une sphère d'indice uniforme modulé à Ω. Le rayon équivalent $\langle r\rangle$ de cette sphère s'écrit : .

$$\langle r\rangle = \frac{\int_0^\infty r\ \Delta T_\Omega\left(r\right)\ d^3r}{\int_0^\infty \Delta T_\Omega\left(r\right) d^3r} = r_{th} \tag{2.5}$$

La profondeur de pénétration de l'onde thermique correspond bien à la taille caractéristique de l'extension spatiale du gradient de température autour du nano-objet absorbant. Ainsi, la valeur numérique de r_{th} permet de définir la fréquence de modulation Ω pour laquelle le rapport signal à bruit est optimal. Enfin, l'amplitude de la modulation de température dans la sphère s'écrit :

$$\langle\Delta T\rangle = \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa}\ \frac{\int_0^\infty \Delta T_\Omega\left(r\right)\ d^3r}{\int_0^{r_{th}} d^3r} \approx 0.6\frac{P_{abs}}{4\pi\kappa\ r_{th}} \tag{2.6}$$

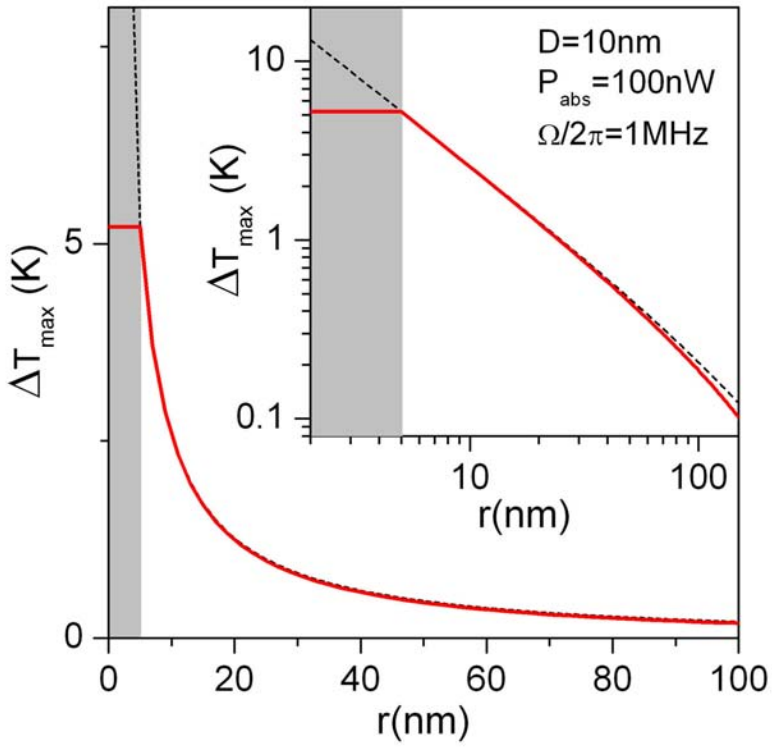


FIG. 2.2 : Profil de température autour d'une nanoparticule de 10 nm de diamètre dans l'eau à température ambiante pour $P_{abs} = 100\ nW$ et $\Omega/2\pi = 1\ MHz$. Les simulations issues du modèle de la sphère source de chaleur (traits pleins) sont comparées aux résultats du modèle de la source ponctuelle (traits pointillés). La nanoparticule est matérialisée par l'aire grisée. Les résultats sont présentés en échelle linéaire et en échelle logarithmique (insert).

2.3.1.b Sphère source de chaleur

Dans les conditions des expériences présentées par la suite, r_{th} sera systématiquement plus petit que la longueur d'onde du laser sonde. Pour des nanoparticules telles que $r_{th} \gtrsim a$, il est nécessaire de reconsidérer l'hypothèse d'une source ponctuelle de chaleur. Dans ce paragraphe, nous prenons donc en compte la taille finie de la nanoparticule, supposée sphérique de rayon a. Etant donné que la conductivité thermique des métaux nobles $\left(\kappa_{Au} \approx 320\ W\ K^{-1}m^{-1}\right)$ est largement supérieure à celle des milieux hôtes considérés (cf. TAB. 2.1), nous pouvons considérer que la température à l'intérieur de la nanoparticule est uniforme et égale à sa température de surface $T_s(t) = T(r = a, t)$. Cette température peut être calculée en effectuant un bilan d'énergie au niveau de la nanoparticule. La somme de la puissance absorbée par la nanoparticule et de la puissance quittant sa surface est égale au taux de variation de la chaleur qu'elle a emmagasinée [Fluck:85]. Nous supposons pour l'instant que le terme source (puissance absorbée) est

indépendant du temps.

$$P_{abs} = -4\pi a^2 \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=a} + \frac{4}{3}\pi a^3 C_{np} \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{r=a} \tag{2.7}$$

Cette équation peut être récrite selon :

$$\Delta T_s = -a \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=a} + t_0 \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{r=a} \tag{2.8}$$

$$\Delta T_s = \frac{P_{abs}}{4\pi\kappa a} \tag{2.9}$$

$$t_0 = \frac{a^2 C_{np}}{3\kappa} \tag{2.10}$$

où C_{np} désigne la capacité calorifique volumique de la nanoparticule, assimilée à celle du métal massif ($C_{np} \approx 2.5\ 10^7\ JK^{-1}m^{-3}$ pour l'or massif). Dans ces équations, ΔT_s désigne l'élévation de température à la surface de la particule et t_0 le temps caractéristique de son établissement. Pour une nanoparticule d'or de 10 nm de diamètre, nous pouvons estimer $t_0 \approx 35\ ps$. Les fréquences typiques sont de l'ordre de 1 MHz Ainsi, même pour les plus grosses particules considérées par la suite ($D \approx 70\ nm$), nous aurons toujours $t_0 \ll 2\pi/\Omega$. Nous pouvons donc négliger les régimes transitoires conduisant à l'établissement du gradient de température. Par la suite, nous considérerons que la température suit adiabatiquement la modulation temporelle de la puissance absorbée.

Dans le cas où la puissance absorbée est modulée à Ω, la résolution de l'équation de la chaleur donne l'expression du gradient de température autour de la nanoparticule [Carsl:59] :

$$T(r,t) - T_0 = \frac{P_{abs}}{8\pi\kappa\, C\sqrt{\pi D}\, r\, a} \int_0^t \left[\exp\left(-\frac{(r-a)^2}{4D(t-t')}\right) - \exp\left(-\frac{(r+a)^2}{4D(t-t')}\right)\right] \frac{1+\cos(\Omega t)}{\sqrt{(t-t')}} dt' \tag{2.11}$$

La figure 2.2 représente l'amplitude des profils de température $\Delta T_{max}(r)$ calculés en utilisant les modèles du point et de la sphère source de chaleur pour une particule de $D = 10\ nm$ immergée dans de l'eau. Le modèle du point source donne une très bonne approximation du profil réel pour $r > a$. Etant donné que nous nous intéressons à la détection de petites nanoparticules, nous retiendrons l'approximation du point source de chaleur pour le calcul du signal photothermique (cf. 2.3).

2.3.1.c Ordres de grandeur

Le tableau 2.1 donne les caractéristiques thermiques et les valeurs des principaux paramètres introduits précédemment pour une nanoparticule de 10 nm de diamètre avce $P_{abs} = 100\ nW$ et

$\Omega/2\pi = 1\ MHz$ dans quatre milieux différents. Ces données mettent en évidence l'influence du milieu hôte sur r_{th} et ΔT_s. L'intérêt d'un milieu dense (eau, polymère ou huile de silicone) apparaît évident afin d'obtenir un profil d'indice relativement peu étendu tout en limitant l'échauffement local à la surface de la nanoparticule. Pour les trois milieux denses considérés, nous avons $a \ll r_{th} < w_s$ où w_s désigne le col du faisceau laser sonde. Pour une même valeur de P_{abs}, les plus faibles valeurs de ΔT_s ainsi que les valeurs les plus élevées de r_{th} sont obtenues dans l'eau, qui est un bon conducteur de chaleur mais aussi le meilleur réservoir thermique. En revanche, des milieux tels que l'huile de silicone ou le poly-vinyl alcool (PVA) permettent d'obtenir des profils de température d'amplitude plus élevée, mais plus localisés autour de la nanoparticule. Le signal photothermique est directement lié à la valeur moyenne de l'élévation de température autour de la nanoparticule. D'après l'équation (2.6), $\langle \Delta T \rangle$ varie comme $(\kappa r_{th})^{-1}$. Ainsi, pour une même valeur de P_{abs}, et en supposant des valeurs identiques de $\partial n/\partial T$, nous attendons un signal photothermique environ 6 fois plus élevé dans de l'huile de silicone que dans un milieu aqueux.

Milieu	$C\left(J/Km^3\right)$	$\kappa\,(W/Km)$	$\widetilde{D}\left(m^2/s\right)$	$r_{th}\,(nm)$	$\Delta T_s\,(K)$	$\langle \Delta T \rangle\,(K)$
Air	$1.29\ 10^3$	0.026	$2.1\ 10^{-5}$	2600	61	0.12
Eau	$4.18\ 10^6$	0.6	$1.4\ 10^{-7}$	210	2.5	0.06
PVA	$2\ 10^6$	0.2	10^{-7}	183	8	0.13
Huile	$2\ 10^6$	0.1	$5\ 10^{-8}$	130	16	0.37

TAB. 2.1 : Paramètres thermiques et grandeurs caractéristiques pour quatre milieux différents.

2.3.2 Modèle électrodynamique

2.3.2.a Position du problème

La géométrie du problème est schématisée sur la figure 2.3 Afin de modéliser le signal photothermique détecté, nous devons dans un premier temps calculer le champ diffusé par le profil d'indice de réfraction donné par les équations (2.3) et (2.4). Pour cela nous considérons que le front d'onde du faisceau sonde incident est plan au niveau de son col. Etant donné que $r_{th} < w_s$, nous devons calculer le champ diffusé à l'aide d'un modèle électrodynamique. Le calcul présenté par la suite s'inspire du formalisme de l'ouvrage de B. Chu [Chu:74] et les travaux de thèse de J.B. Lastovska [Lasto:67].

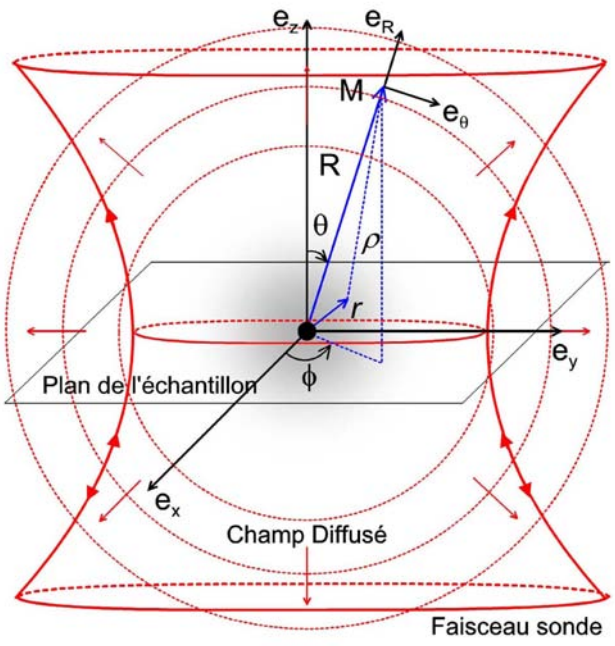


Fig. 2.3 : Positions relatives du faisceau sonde et de la nanoparticule par rapport au point d'observation **M** considéré. La surface grisée correspond au gradient d'indice de réfraction. Le faisceau d'excitation n'est pas représenté.

2.3.2.b Calcul du signal photothermique hétérodyne

Le champ sonde polarisé circulairement se propage selon $\mathbf{e_z}$ et s'écrit (voir 2.3) :

$$\mathbf{E_i}(\mathbf{r},t) = E_0\, e^{i(\mathbf{k_i}\cdot\mathbf{r}-\omega_s t)}\mathbf{e}_+ \tag{2.12}$$

où nous avons introduit $\mathbf{e}_+ = \left(\mathbf{e_x} + i\mathbf{e_y}\right)/\sqrt{2}$. L'interaction entre ce champ et le gradient de susceptibilité diélectrique $\Delta\chi(r,t) = 2n\,\Delta n(r,t)$ est à l'origine d'une variation de la polarisation du milieu qui s'écrit :

$$\widetilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t) = \frac{\epsilon_0\,\Delta\chi(r,t)}{n^2}\,\mathbf{E_i}(\mathbf{r},t) \tag{2.13}$$

où ϵ_0 désigne la permittivité diélectrique du vide. L'expression du champ diffusé en un point **M** (avec $\mathbf{OM} = \mathbf{R}$) s'obtient à l'aide du potentiel de Hertz $\mathbf{\Pi}(\mathbf{R},t)$ [Jacks.J:98], qui obéit à une équation d'onde inhomogène dont le terme source est la variation de polarisation $\widetilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t)$.

$$\mathbf{\Pi}(\mathbf{R},t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\int d^3r \int dt'\,\frac{\widetilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r},t)\,\delta\left(t'-t+|\mathbf{R}-\mathbf{r}|/c_m\right)}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} \tag{2.14}$$

où c_m est la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. Les variations de la polarisation $\widetilde{\mathbf{P}}$ sont localisées au voisinage immédiat de la nanoparticule. Par conséquent, au niveau d'un point d'observation **M** situé dans la zone de radiation (ou de champ lointain), le champ électrique *total* diffusé s'obtient simplement à partir du potentiel de Hertz selon :

$$\mathbf{E}(\mathbf{R},t) = \nabla \times (\nabla \times \mathbf{\Pi}(\mathbf{R},t)) \tag{2.15}$$

Le champ $\mathbf{E}(\mathbf{R},t)$ contient une forte composante à la pulsation du champ sonde, ainsi que des bandes latérales situées à $\omega \pm \Omega$. Seules ces dernières composantes contribuent au signal photothermique hétérodyne. En champ lointain, nous pouvons établir une expression analytique de $\mathbf{E}_\Omega(\mathbf{R},t)$, le champ diffusé modulé à Ω.

Comme l'extension de $\Delta\chi(r,t)$ est de l'ordre de r_{th}, les points **M** de la zone de champ lointain sont tels que $\rho = |\mathbf{R}-\mathbf{r}| \approx R - \mathbf{r}\cdot\mathbf{e_R}$. Dans l'équation (2.14) nous utiliserons l'approximation $|\mathbf{R}-\mathbf{r}| \approx R$ au dénominateur de l'intégrand. A partir de l'équation (2.15) et après avoir défini le vecteur $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k_i} - \mathbf{k_s} = 2\pi\, n/\lambda\left(\mathbf{e_z} - \mathbf{e}_R\right)$, nous pouvons écrire l'expression du champ diffusé selon :

$$\mathbf{E}_\Omega(\mathbf{R},t) = \frac{1}{2}\left[\mathbf{E}_\Omega^+(\mathbf{R},t) + \mathbf{E}_\Omega^-(\mathbf{R},t)\right] \tag{2.16}$$

avec

$$\mathbf{E}_\Omega^\pm(\mathbf{R},t) = 2n\frac{\partial n}{\partial T}\frac{P_{abs}}{(4\pi)^2\kappa}\frac{\epsilon_0}{n^2}\frac{1}{R}\,\nabla\times\left[\nabla\times\mathbf{e}_+\, I^\pm(\theta,\Omega)\;E_0\, e^{i(\mathbf{k_i}\cdot\mathbf{r}-\omega_s t)}\right] \tag{2.17}$$

et

$$I^\pm(\theta,\Omega) = \int \exp\left[-\frac{r}{r_{th}} + i\left(\Delta\mathbf{k}.\mathbf{r} \pm \frac{r}{r_{th}}\right)\right]\frac{d^3r}{r} \tag{2.18}$$

Après intégration de l'équation (2.18), on obtient :

$$I^\pm(\theta,\Omega) = 2\pi\, r_{th}^2\;\left[f(\theta,\Omega) \pm i\, g(\theta,\Omega)\right] \tag{2.19}$$

Nous introduisons le paramètre $u(\theta,\Omega) = |\Delta\mathbf{k}|\;r_{th} = 4\pi n/\lambda\sqrt{2\widetilde{D}/\Omega}\,\sin(\theta/2)$. Les fonctions f et g s'écrivent alors :

$$f(u) = \frac{2u^2}{u^4+4} \tag{2.20}$$

$$g(u) = \frac{-4}{u^4+4} \tag{2.21}$$

Nous ne tenons compte que de la composante rayonnée (variant en $1/R$) du champ électrique diffusé. Après avoir éliminé les termes non-propagatifs ($\propto 1/R^n$ avec $n \geq 2$) issus du calcul du double rotationnel, celle-ci s'écrit :

$$\mathbf{E}_{\Omega}(\mathbf{R},t) = -2\pi\, n\frac{\partial n}{\partial T}\frac{P_{abs}}{C\,\lambda^2}\left[\frac{f(\theta,\Omega)\,\cos(\Omega t)+g(\theta,\Omega)\,\sin(\Omega t)}{\Omega}\right]\frac{E_0}{R}\,e^{i(k_s r-\omega_s t)}\,\mathbf{e}_R\times\left(\mathbf{e}_R\times\mathbf{e}_+\right) \quad (2.22)$$

A partir de cette expression, nous pouvons évaluer le signal photothermique modulé à Ω en considérant le battement entre $\mathbf{E}_{\Omega}(\mathbf{R},t)$ et un oscillateur local proportionnel au champ sonde. Nous supposons que loin du foyer de l'objectif (*i.e.* dans la zone de radiation) le champ sonde peut être considéré comme une onde sphérique. La distribution de la puissance du signal photothermique hétérodyne par unité d'angle solide dans la direction repérée par les angles (θ,φ) s'écrit :

$$\frac{d^2P_{PHI}(\theta,\Omega)}{\sin\theta\,d\theta\,d\varphi} = \sqrt{2}\,n\frac{\partial n}{\partial T}\frac{P_{abs}}{C\,\lambda^2\,w_s}\sqrt{P_iP_{LO}}\left[\frac{f(\theta,\Omega)\,\cos(\Omega t)+g(\theta,\Omega)\,\sin(\Omega t)}{\Omega}\right][1+|\cos\theta|] \quad (2.23)$$

avec P_i la puissance du champ sonde incident au foyer de l'objectif et P_{LO} la puissance de l'oscillateur local. Le terme $\sqrt{P_i\ P_{LO}}$ traduit le battement hétérodyne entre le champ diffusé modulé à Ω et l'oscillateur local non modulé.

Selon la configuration expérimentale choisie (voir section 2.2.3), l'oscillateur local est le champ sonde transmis ou réfléchi par l'échantillon. Plus précisément $P_{LO} = \alpha_{B/F}P_i$, où $\alpha_B = R$ et $\alpha_F = T$ sont les coefficients de réflexion et de transmission[5] à l'interface verre/échantillon.

La puissance du signal photothermique oscillant à Ω s'obtient en intégrant l'équation (2.23) sur l'intervalle $[\theta_{min},\theta_{max}]$ correspondant à la collection des faisceaux par l'objectif de microscope utilisé. Comme le signal ne dépend pas de φ, l'intégration sur l'angle azimutal est évidente.

En considérant que les objectifs de microscope utilisés assurent une collection optimale (avec un angle solide de 2π dans les deux configurations expérimentales), nous avons $\theta_{min} = 0$ et $\theta_{max} = \pi/2$ pour une détection *vers l'avant*. Respectivement, $\theta_{min} = \pi/2$ et $\theta_{max} = \pi$ pour une détection *vers l'arrière*.

Nous obtenons :

$$P_{B/F}(\Omega,t) = \eta_{B/F}\sqrt{\alpha_{B/F}}P_i\ \left[2\pi\,\sqrt{2}\,n\frac{\partial n}{\partial T}\frac{P_{abs}}{C\,\lambda^2\,w_s}\right]\left[F_{B/F}(\Omega)\,\cos(\Omega t)+G_{B/F}(\Omega)\,\sin(\Omega t)\right] \quad (2.24)$$

où η_B *et* η_F sont les rendements de transmission optique dans les deux configurations (en pratique $\eta_B \approx \eta_F$) et

[5] Définis par rapport à l'intensité des champs.

$$F_{B/F}(\Omega) = \frac{1}{\Omega}\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} f(\theta,\Omega)\,[1+|\cos\theta|]\sin\theta d\theta \tag{2.25}$$

$$G_{B/F}(\Omega) = \frac{1}{\Omega}\int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} g(\theta,\Omega)\,[1+|\cos\theta|]\sin\theta d\theta \tag{2.26}$$

Notons que les deux composantes $F_{B/F}(\Omega)$ et $G_{B/F}(\Omega)$ sont respectivement en phase et en quadrature avec la commande de modulation. Enfin, après démodulation du signal par la détection synchrone, nous obtenons le signal photothermique hétérodyne dont l'amplitude est directement proportionnelle à $P_{B/F}(\Omega)$, la valeur efficace de $P_{B/F}(\Omega,t)$:

$$P_{B/F}(\Omega) = \eta_{B/F}\sqrt{\alpha_{B/F}}P_i \left[2\pi\sqrt{2}\,n\frac{\partial n}{\partial T}\frac{P_{abs}}{C\,\lambda^2\,w_s}\right]\sqrt{F_{B/F}(\Omega)^2 + G_{B/F}(\Omega)^2} \tag{2.27}$$

Nous pouvons aussi définir le déphasage $\phi_{B/F}(\Omega)$ entre le signal de modulation et le signal photothermique selon :

$$\tan\Big(\phi_{B/F}(\Omega)\Big) = \frac{G_{B/F}(\Omega)}{F_{B/F}(\Omega)} \tag{2.28}$$

2.3.2.c Rapport signal à bruit

La puissance totale incidente sur le détecteur peut s'écrire de manière formelle :

$$P_{totale,\,B/F} = \eta_{B/F}\left[\alpha_{B/F} + 2\sqrt{\alpha_{B/F}}\,S_{B/F}(\Omega) + \Big(S_{B/F}(\Omega)\Big)^2\right]P_i \tag{2.29}$$

où

$$S_{B/F}(\Omega) = \frac{P_{B/F}(\Omega)}{\sqrt{\alpha_{B/F}}P_i} \tag{2.30}$$

Cette quantité sans dimension[6] est proportionnelle au Signal photothermique hétérodyne. Elle correspond à l'amplitude du champ diffusé par le gradient d'indice de réfraction, normée par celle du champ incident. Nous la réutiliserons par la suite pour comparer les configurations B et F.

Dans l'équation (2.29), le premier terme est proportionnel à la puissance de l'oscillateur local (réflexion ou transmission du champ sonde). Le deuxième terme, d'amplitude plus faible est le signal photothermique hétérodyne oscillant à Ω. Le dernier terme est proportionnel au carré du champ diffusé. Son amplitude est très faible par rapport à celle des deux premiers termes et il donc sera négligé. En considérant que $\eta_B \approx \eta_F$, le rapport des signaux dans les deux configurations

[6] Typiquement $S_{B/F}(\Omega) \approx 10^{-6}$ à 10^{-4} selon les valeurs de P_{abs} et de Ω.

expérimentales s'écrit :

$$\frac{P_F(\Omega)}{P_B(\Omega)} = \sqrt{\frac{\alpha_F}{\alpha_B}}\frac{S_F(\Omega)}{S_B(\Omega)} \tag{2.31}$$

Idéalement, la détection est limitée par le bruit de photons dont l'amplitude varie comme $\sqrt{P_{LO}} = \sqrt{\alpha_{B/F}\, P_i}$. Dans ce cas, d'après (2.31), le rapport signal à bruit est donc proportionnel à l'amplitude de diffusion $S_{B/F}$. La constante de proportionnalité est indépendante de la configuration expérimentale, et ne dépend que de la puissance absorbée et de celle du faisceau sonde incident. Par conséquent, dans l'hypothèse d'une diffusion du champ sonde symétrique par rapport au plan focal, le RSB est identique dans les deux configurations, quelles que soient les valeurs de coefficients $\alpha_{B/F}$.

2.4 Dispositif expérimental

2.4.1 Montage optique

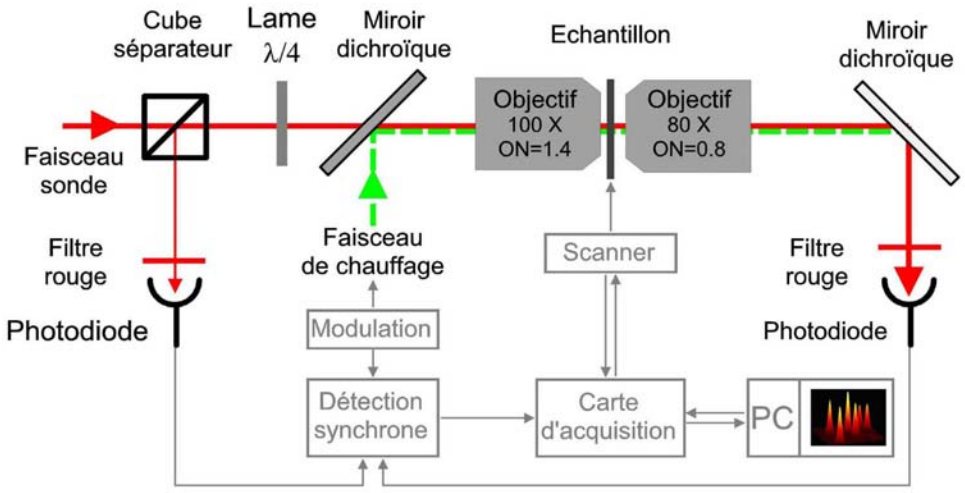


Fig. 2.4 : Dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne.

Le montage optique (cf. Fig. 2.4) reprend les éléments essentiels du montage PIC. Il s'inspire d'un dispositif confocal à deux couleurs. Le faisceau excitateur est le faisceau diffracté dans l'ordre 1 par un modulateur acousto-optique dont l'onde acoustique est modulée en amplitude à une fréquence $\Omega/2\pi$ comprise entre 100 kHz et 20 MHz. Ce faisceau est superposé au faisceau sonde à l'aide d'un miroir dichroïque et les deux faisceaux sont focalisés sur l'échantillon par un objectif à immersion de forte ouverture numérique ($\times 100$, $ON = 1.4$). Le faisceau excitateur est issu d'un laser Nd :YAG doublé émettant à 532 nm. Le laser de sonde est un laser He :Ne émettant à 632.8 nm. L'échantillon est monté sur un scanner piezo électrique qui permet de

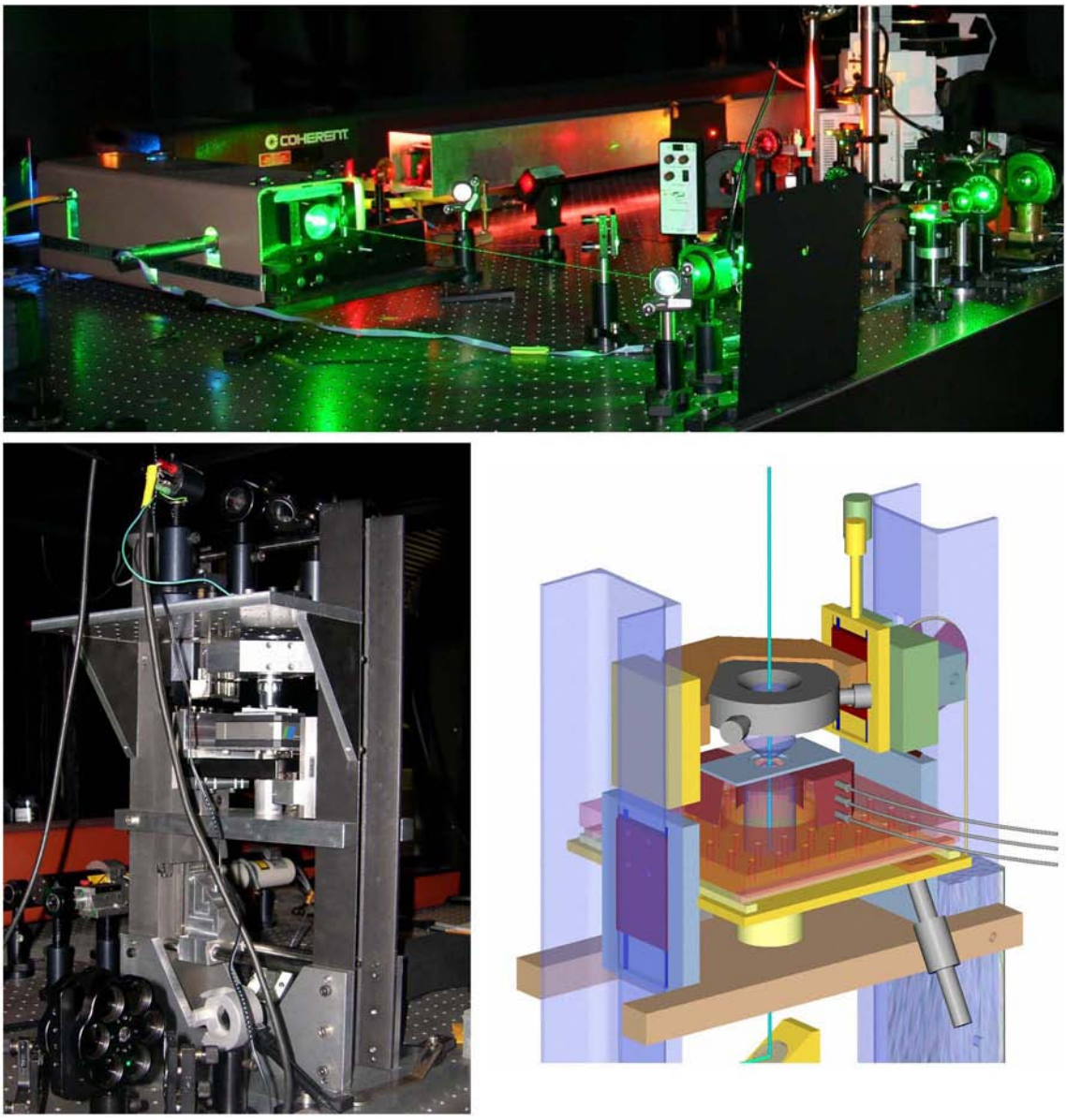


FIG. 2.5 : Dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne (PHI) : Montage optique (en haut). Microscope conçu par l'atelier de mécanique (en bas).

déplacer l'échantillon avec une précision de l'ordre de 10 nm par rapport à l'objectif de microscope, dont la position est fixe. Une boucle d'asservissement limite toute dérive du scanner au cours de l'acquisition d'une image, et *a fortiori* lorsque l'on mesure le signal en un point fixé de l'échantillon.

2.4.1.a Détection vers l'arrière.

Pour détecter le signal photothermique vers l'arrière (configuration B) on utilise la combinaison d'une lame quart d'onde et d'un cube séparateur de polarisations. Le champ sonde, initialement polarisé horizontalement, est transmis par le cube séparateur de polarisations. A la sortie de la lame quart d'onde, sa polarisation est circulaire. Après réflexion au niveau de l'échantillon et une seconde traversée de la lame quart d'onde, le champ sonde (polarisé verticalement) est réfléchi par le cube vers une photodiode rapide reliée à une détection synchrone. La bande passante de la photodiode est de [30 kHz, 80 MHz]. Un filtre coloré « passe-haut » ou un filtre laser adapté à la longueur d'onde de la sonde est utilisé pour rejeter toute trace du faisceau excitateur modulé. Sauf mention du contraire, il s'agit de la configuration utilisée pour les expériences présentées dans ce manuscrit.

2.4.1.b Détection vers l'avant.

La configuration F est particulièrement intéressante pour détecter des nano-objets qui ne se situent pas au voisinage d'une interface solide, capable de réfléchir efficacement le champ sonde, et en particulier pour des applications à des nano-objets situés dans le volume d'un échantillon épais. Afin de recueillir le signal photothermique vers l'avant, un second objectif de microscope à air ($\times 40$, $ON = 0.8$) est placé au dessus de l'échantillon. Un miroir dichroïque réfléchit uniquement le faisceau sonde contenant le signal photothermique vers une photodiode rapide reliée à une détection synchrone. Un bâti rigide, conçu et usiné à l'atelier de mécanique du CPMOH par Mr. Touati Douar (cf. Fig. 2.5), assure le déplacement micrométrique de cet objectif de collection indépendamment du premier objectif et du scanner supportant l'échantillon. Ce microscope, qui permet de travailler dans les deux configurations précitées est essentiellement utilisé pour des applications à la biologie dans le cadre de la thèse de David Lasne.

2.4.2 Acquisition des données

Le dispositif expérimental est piloté par une interface utilisant le logiciel Labview et une carte d'acquisition de données (NIDAQ de National Instruments) permettant le traitement rapide et la numérisation du signal photothermique analogique sortant de l'amplificateur à détection synchrone[7]. Cette carte dispose d'entrées et de sorties et permet de commander le scanner piezoélectrique *via* Labview en appliquant des tensions continues variables comprises entre 0 et $10V$.

[7]La détection synchrone extrait l'amplitude mais également la phase du signal photothermique. Sauf mention contraire, nous nous intéresserons par la suite uniquement à l'amplitude et non à la phase du signal photothermique.

Une première version du programme d'acquisition de données a été développée par William Benharbonne, technicien du service d'électronique du CPMOH. Ce programme permet d'acquérir le signal photothermique *point par point* au cours du scan à deux dimensions d'une zone de l'échantillon (mode imagerie). Typiquement, les images sont acquises avec une résolution de 10 à 200 nm par pixel et un temps d'intégration de 10 ms par pixel. Il est également possible d'enregistrer la trace temporelle du signal en un point donné (mode trace temporelle).

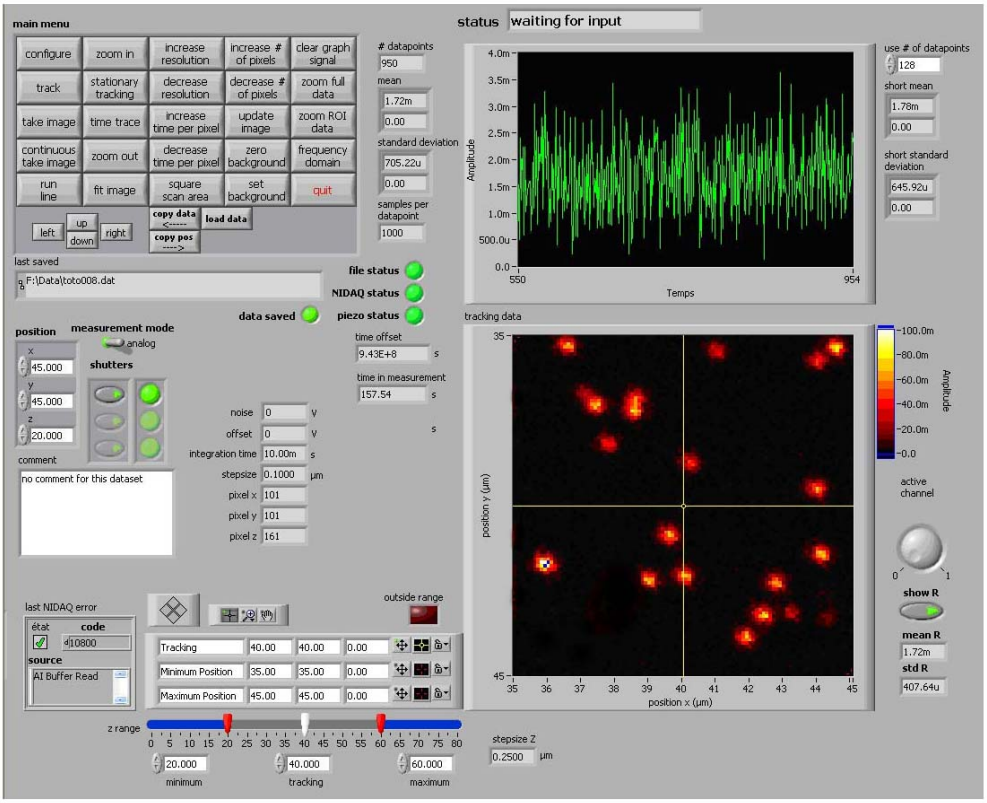


FIG. 2.6 : Panneau avant de l'interface LABVIEW.

Au cours de son séjour post-doctoral (fin 2003 à fin 2005), Gerhard Blab a conçu une nouvelle interface, considérablement plus rapide et conviviale. En plus des modes d'acquisitions cités plus haut, cette nouvelle interface permet de détecter une nanoparticule diffusant dans un milieu quelconque (par exemple une cellule vivante) et de suivre son mouvement en asservissant la position de la nanoparticule au niveau de la tache focale des faisceaux lasers (cf. 2.6.3). Le panneau avant du programme d'acquisition est représenté sur la figure 2.6.

2.4.3 Dispositif expérimental modifié

Pour des applications à la spectroscopie, nous avons développé un dispositif expérimental modifié, utilisant un laser d'excitation accordable (laser à colorant ou Laser Ti :Sa). Ces lasers accordables sont pompés par un laser à Argon ou un laser Nd :Yag doublé. Au cours de l'acquisition d'un spectre, le programme LABVIEW pilote une vis micrométrique assurant la rotation du filtre de Lyot du laser accordable. L'amplitude du signal photothermique est ainsi enregistrée *point par point* en fonction de la longueur d'onde du laser d'excitation (voir les chapitres 3, 4 et 5). L'écart entre deux longueurs d'ondes consécutives, le nombre de points total et le temps d'intégration par point sont des paramètres ajustables.

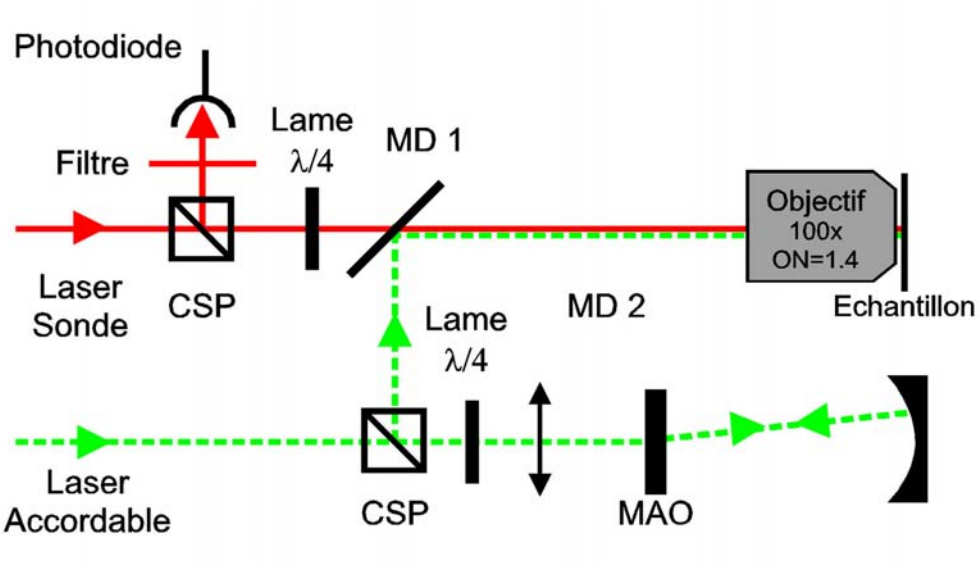


FIG. 2.7 : Dispositif expérimental modifié.

Afin de limiter les variations de la puissance excitatrice au cours de l'acquisition d'un spectre, la puissance en sortie du laser excitateur est asservie à l'aide d'un modulateur électro-optique. Au cours d'un balayage de la longueur d'onde du laser, les variations de la puissance d'excitation[8] sont enregistrées sur un autre canal de la carte d'acquisition, afin de normer le signal photothermique. Au cours d'un balayage, les variations de la longueur d'onde du laser excitateur induisent une dérive systématique de la direction du faisceau modulé diffracté à l'ordre 1. La déviation (de l'ordre de 10%) est suffisante pour complètement décaler le faisceau excitateur par rapport au faisceau sonde, et donc fausser les mesures expérimentales de l'absorption. Pour éliminer cet effet gênant, nous utilisons une configuration en double passage dans le modulateur acousto-optique (cf. FIG. 2.7).

[8] Elles n'excèdent pas un facteur 2 à 3.

2.4.4 Préparation des échantillons

La méthode PHI est une technique de microscopie en champ lointain. Sa résolution spatiale est donc limitée par diffraction (cf. 2.5.2). Par conséquent, les échantillons utilisés sont relativement peu concentrés (densité surfacique $\lesssim 1\,\mu m^{-2}$). En pratique on dépose une fine goutte de solution colloïdale de nano-objets à détecter sur une lamelle de microscope préalablement nettoyée par un plasma. Le solvant le plus utilisé est une solution aqueuse de poly-vinyl alcool (PVA) à $\approx 1\%$ en masse. La goutte est ensuite étalée à la tournette (*spin coating*) durant environ $1min$ à ~ 1000 tours/min. Après évaporation de l'eau, l'échantillon contient les nano-objets déposés sur la lamelle et insérés dans une fine matrice polymère dont l'épaisseur($\sim 100\ nm$) est en général plus faible que r_{th}. Afin d'optimiser la diffusion de la chaleur dans le mileu hôte, les échantillons sont ensuite recouverts d'une goutte d'huile de silicone de forte viscosité ($\nu = 30\,000\ Pa.s$).

2.5 Résultats expérimentaux

2.5.1 Détection de nanoparticules d'or individuelles

2.5.1.a Echantillons utilisés

Les nanoparticules d'or que nous avons étudiées sont toutes issues d'échantillons commerciaux distribués par Sigma-Aldrich (nanoparticules de 5, 10, 20 et 33 nm de diamètre moyen), British Biocell International (2 nm) ou Nanogold (1.4 nm). Il s'agit de solutions aqueuses colloïdales de nanoparticules d'or synthétisées par voie chimique selon la méthode de Turkevitch modifiée [Enüst:63; Slot:85]. La croissance de nanoparticules s'effectue à partir de la réduction d'ions or (issus de la dissolution de $HAuCl_4$) par une solution de citrate ou de borohydrure de sodium. Les ions Au^{3+} réduits coalescent au cours de leur diffusion dans le liquide, et forment des nano-agrégats dont la taille et la forme finale dépendent de la température et de l'agent réducteur utilisé. De l'acide tannique en faible concentration est utilisé afin de stabiliser les agrégats en solution. Les nanoparticules utilisées ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (TEM) en collaboration avec Olivier Lambert (IECB, Université Bordeaux 1). Les clichés de TEM ont été analysés à l'aide du logiciel METAMORPH afin d'extraire la taille et le facteur de forme moyens[9] des nanoparticules. Le tableau 2.2 récapitule les valeurs moyennes et écarts types mesurés à partir. La deuxième colonne correspond aux diamètres commerciaux des nanoparticules.

L'accord entre les données du fournisseur et nos mesures est relativement bon, malgré une différence significative pour les plus grandes particules. La dispersion en taille de chaque type d'échantillons est relativement faible (de l'ordre de 5 à 20%). Notons que cette dispersion est d'autant plus importante que la taille des nanoparticules est faible. Ces nanoparticules sont quasiment sphériques, avec un facteur de forme moyen de l'ordre de 1.1, quelle que soit la taille des nanoparticules.

[9] En considérant une nanoparticule ellipsoïdale de révolution, de forme prolate, cette quantité désigne le rapport a/b où a et b sont respectivement le grand et le petit axe de l'ellipsoïde.

Solution #	$D(nm)$	$\langle D \rangle_{TEM}\,(nm)$	$\langle a/b \rangle_{TEM}$
1	1.4	-	-
2	2	2.0 ± 0.5	-
3	5	4.8 ± 1.0	1.12 ± 0.07
4	10	9.2 ± 1.0	1.10 ± 0.06
5	20	20.2 ± 1.2	1.10 ± 0.06
6	40	33.0 ± 2.2	1.08 ± 0.05
7	80	70.6 ± 4.0	1.08 ± 0.05

Tab. 2.2 : Taille et facteur de forme des nanoparticules d'or ultilisées.

2.5.1.b Détection dans deux configurations

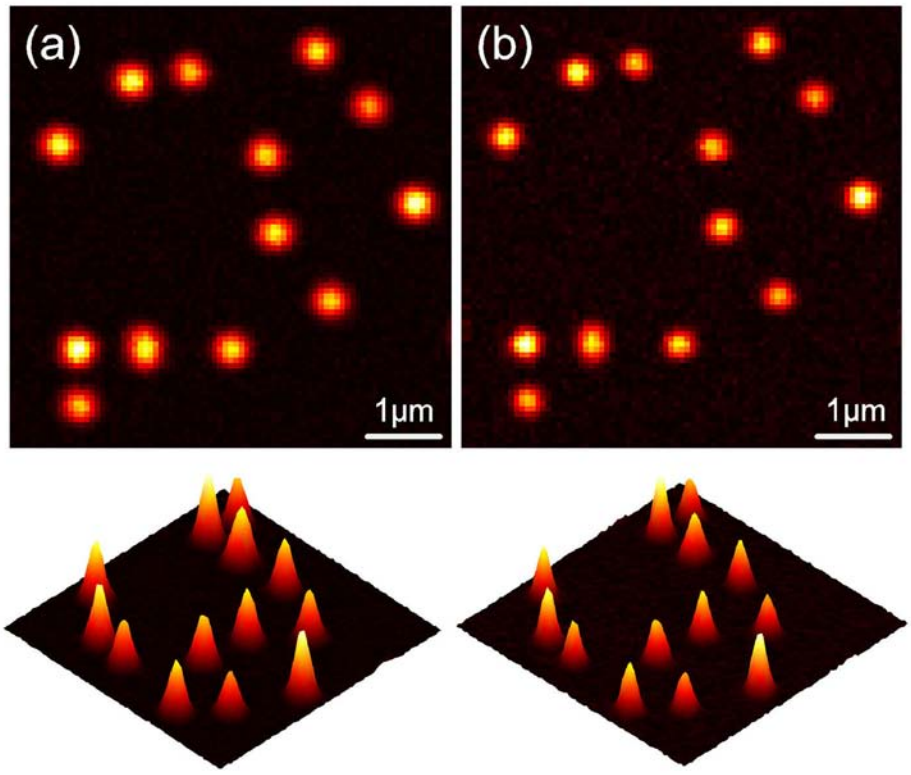


Fig. 2.8 : Représentations $2D$ et $3D$ d'images photothermiques hétérodynes de la même zone d'un échantillon contenant des nanoparticules d'or de 10 nm de diamètre, dans la configuration expérimentale B (a) et F (b).

La figure 2.8 représente des images photothermiques ($6 \times 6\ \mu m^2$) acquises dans les deux configurations citées plus haut avec les mêmes paramètres expérimentaux (Fréquence de modulation

est $\Omega/2\,\pi = 700\ kHz$ et intensité d'excitation moyenne $\sim 500\ kW/cm^2$. Le temps d'intégration est de $10\,ms$ par pixel.). Sur ces images, chaque « spot » limité par diffraction correspond à un pic de signal photothermique, et donc à la présence de nanoparticules métalliques. Dans les deux configurations, les RSB sont proches et atteignent des valeurs très élevées (~ 100). D'autre part, tous les spots photothermiques ont des intensités voisines. Cette observation est à l'origine du critère d'unicité que nous avons retenu pour des échantillons monodisperses de nanoparticules.

2.5.1.c Critère d'unicité

Dans le cadre de la détection de nano-objets luminescents, le dégroupement de photons, signature de l'émission de photons *l'un après l'autre* par un nano-objet, est une preuve très robuste de son unicité. De tels critères ne peuvent évidemment pas être retenus pour prouver l'unicité d'un nano-objet non-luminescent.

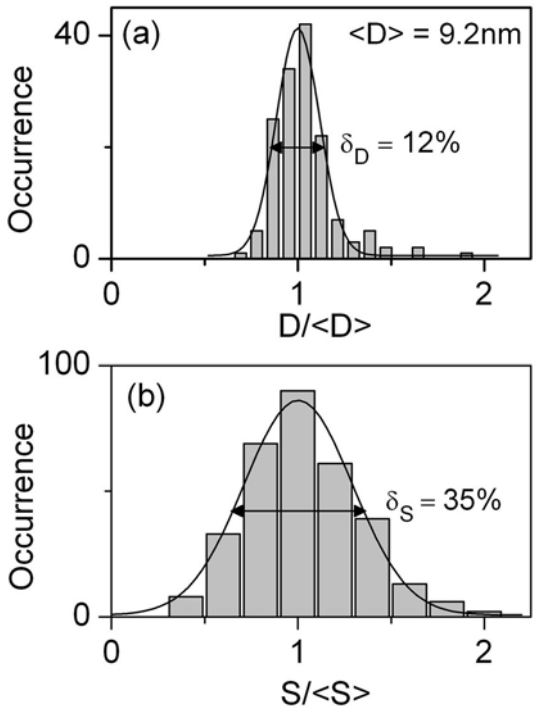


FIG. 2.9 : (a) Histogramme des diamètres de nanoparticules d'or de 10 nm, mesurés par microscopie électronique. Le diamètre moyen est de $9.2 \pm 1.1\ nm$ (b) Histogramme des signaux photothermiques mesurés pour 321 nanoparticules d'or de la même solution. Ces distributions sont ajustées par des gaussiennes dont la demi-largeur à mi-hauteur est indiquée.

Afin de dégager un critère fiable, nous étudions la distribution des signaux photothermiques issus d'un grand nombre de nanoparticules de même taille moyenne. La section efficace d'absorption étant proportionnelle au volume d'une nanoparticule métallique, la dispersion des signaux

photothermiques autour de leur valeur moyenne doit refléter la distribution en taille. En première approximation, une distribution en taille monodisperse et faiblement dispersée (écart type δ_D) induit donc une dispersion $\delta_S = 3\,\delta_D$ du signal photothermique. Pour obtenir la distribution des signaux photothermiques, nous acquérons consécutivement plusieurs images dans différentes zones d'un même échantillon. Ces images sont analysées à l'aide d'un programme MATLAB capable de localiser les pics de signal présents. Chaque pic identifié est ajusté par une fonction gaussienne à deux dimensions. Nous disposons après analyse d'un ficher contenant pour chaque pic les coordonnées, et les paramètres de l'ajustement gaussien. L'aire sous la fonction gaussienne d'ajustement est retenue comme estimation du signal photothermique moyen issu d'un pic donné.

La figure 2.9 compare une distribution de taille de nanoparticules individuelles obtenue par TEM à une distribution des signaux photothermiques S. Les deux distributions sont monomodales et bien ajustées par des gaussiennes dont les demi-largeurs à mi-hauteur sont respectivement $\delta_D = 12\%$ et $\delta_S = 35\%$; soit $\delta_S\,/\delta_D \approx 3$. Ce résultat confirme quantitativement que les spots isolés sur la figure 2.8 correspondent à des nanoparticules d'or *individuelles*. Il traduit également la proportionnalité du signal photothermique à la section efficace d'absorption des nanoparticules (cf. 2.5.6). Toutefois, d'après la résolution optique du dispositif ($\sim$ 200 à 300 nm cf. 2.5.2), nous ne pouvons pas distinguer une tache focale photothermique due (i) à une nanoparticule de diamètre $\sqrt[3]{2}\,D$, d'une autre due (ii) à deux nanoparticules de diamètre D situées dans le même volume confocal. Néanmoins, la densité surfacique de nanoparticules dans nos échantillons (cf. FIG. 2.8 est suffisamment faible pour considérer que la situation (ii) apporte une contribution négligeable à la distribution des signaux photothermiques. En forte proportion, de tels « doublets » de nanoparticules donneraient naissance à une deuxième distribution de signaux autour d'une valeur moyenne de $2\,\langle S\rangle$, ce qui n'est manifestement pas le cas sur la figure 2.9.

2.5.1.d Détection de nanoparticules d'or de 1.4 nm de diamètre

La sensibilité très élevée de la méthode PHI nous a permis de détecter des nanoparticules d'or de diamètres allant de $\approx$ 70 nm à 1.4 nm. Pour la détection de nanoparticules d'or de 1.4 nm (cf. FIG. 2.10), nous avons utilisé un laser Ti :Saphir continu monomode émettant à 720 nm comme sonde. Ce laser a un bruit d'intensité moindre au voisinage des fréquences de modulation utilisées. En outre, sa puissance de sortie maximale peut être nettement plus élevée que celle du laser He :Ne utilisé pour détecter des nanoparticules plus volumineuses.

La figure 2.10 montre une image photothermique $3d$ de nanoparticules individuelles de 1.4 nm. Le RSB est supérieur à 10. De telles nanoparticules contiennent seulement $\approx$ 70 atomes en moyenne, et leur section efficace d'absorption est de l'ordre de 10^{-15} cm^2. Il s'agit à ce jour des plus petites particules métalliques imagées par une méthode optique. La distribution des signaux est monomodale. Son aile droite est probablement due à la détection de petits nombres de nanoparticules agrégées. En l'absence de caractérisation par TEM pour cette solution de nanoparticules, nous ne pouvons commenter plus en détails la largeur et la forme de cette distribution.

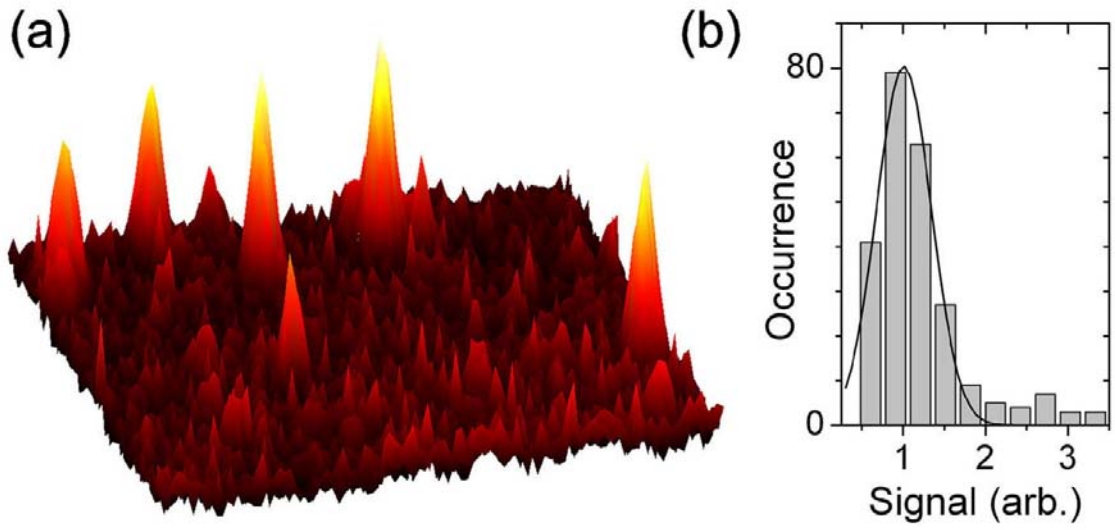


FIG. 2.10 : (a) Image photothermique hétérodyne ($5 \times 5\,\mu m^2$) de nanoparticules d'or de 1.4 nm de diamètre. La fréquence de modulation est $\Omega/2\,\pi = 800\,kHz$ et l'intensité d'excitation moyenne vaut $\approx 3\,MW/cm^2$. Le temps d'intégration est de $10ms$ par pixel. (b) Distribution des signaux photothermiques construite à partir de 272 pics de signal. Cette distribution est ajustée par une gaussienne.

2.5.2 Résolution transverse

Comme dans toute technique de microscopie en champ lointain, la résolution est limitée par l'étendue de la figure de diffraction des faisceaux lasers focalisés dans le plan de l'échantillon. D'après l'équation (2.24), la résolution de la méthode PHI dépend du profil spatial des faisceaux laser d'excitation et de sonde, mais aussi du profil d'indice de réfraction. Etant donné que r_{th} est toujours plus faible que l'extension spatiale des spots laser dans le plan de l'échantillon, nous considérerons que la résolution transverse est simplement donnée par le produit des profils des deux faisceaux laser. Nous avons testé cette dépendance expérimentalement pour deux tailles de faisceaux dans la configuration B.

Afin de déterminer expérimentalement la résolution transverse du dispositif PHI, nous avons imagé une nanoparticule de 10 nm avec une forte résolution spatiale (20 nm par pixel). Une coupe transverse du spot photothermique obtenu est comparée au profils des faisceaux lasers, mesurés indépendamment à l'aide d'une caméra CCD préalablement calibrée. Les résultats sont présentés sur la figure 2.11. Pour des faisceaux dont le diamètre est plus petit que la pupille d'entrée de l'objectif (cf. FIG. 2.11 (a)) , nous obtenons des taches focales gaussiennes dans le plan de l'échantillon, dont la largeur est nettement supérieure à la limite de résolution théorique $\widetilde{R} = 0.61\lambda/ON$ (où ON est l'ouverture numérique de l'objectif utilisé).

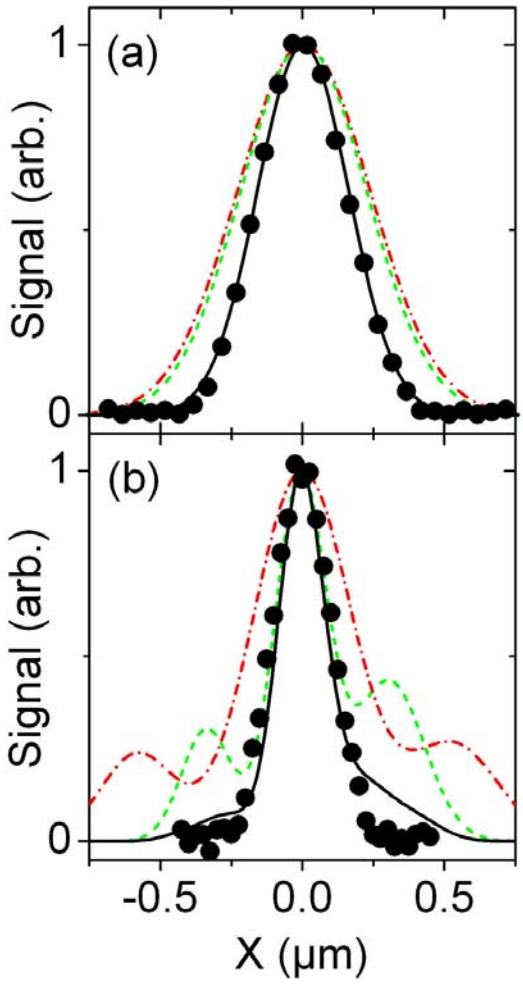


Fig. 2.11 : Résolution transverse de la méthode PHI pour des faisceaux laser peu focalisés loin (a) et près de la limite de diffraction (b). Les traits pointillés verts et rouges représentent respectivement le profil du faisceau d'excitation et du faisceau de sonde dans le plan focal. Les traits pleins noirs correspondent au produit des deux faisceaux et sont comparés avec une section transverse d'un spot photothermique issu d'une nanoparticule d'or individuelle de 10 nm (•).

Figure	$w_s(nm)$	$w_c(nm)$	$w_{s\times c}(nm)$	$w_{PHI}(nm)$
2.11 (a)	520 ± 5	495 ± 5	360 ± 5	365 ± 5
2.11 (b)	400 ± 5	235 ± 5	213 ± 5	235 ± 5

Tab. 2.3 : Taille des faisceaux et résolution transverse.

Si les deux faisceaux sont diaphragmés par la pupille d'entrée de l'objectif (FIG. 2.11 (b)), nous observons une tache d'Airy dans le plan focal. La largeur du lobe central est cette fois plus proche de la limite de résolution théorique. Pour les deux tailles de faisceaux considérées, nous obtenons un bon accord quantitatif entre le profil transverse du spot photothermique et le produit des deux profils laser. La combinaison de deux faisceaux aboutit donc à une résolution transverse inférieure à la tache focale de chacun des deux faisceaux.

Le tableau 2.3 récapitule les largeurs à mi-hauteur w_s, w_c, $w_{s\times c}$ des deux faisceaux et de leur produit, ainsi que w_{PHI} la largeur à mi-hauteur du spot PHI.

2.5.3 Amplitude et phase du signal photothermique

L'amplificateur à détection synchrone extrait l'amplitude et la phase du signal PHI. Son amplitude est proportionnelle à la puissance absorbée par un nano-objet et varie donc linéairement en fonction de l'intensité d'excitation I_0 (cf. FIG. 2.12 et sec. 2.5.6) et ne présente pas de signe de saturation.

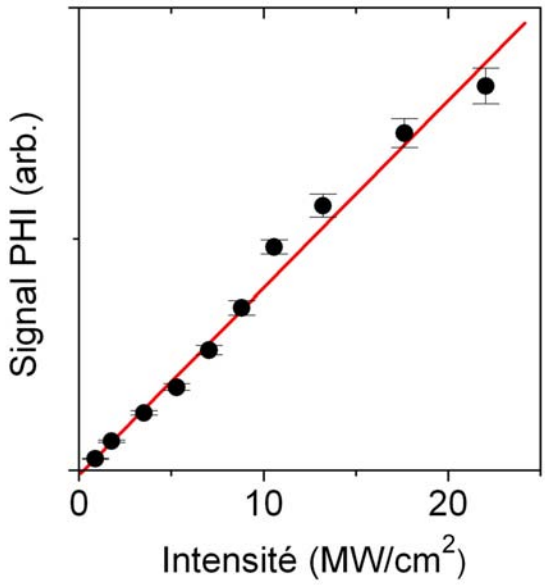


FIG. 2.12 : Signal photothermique issu d'une nanoparticule individuelle de 10 nm de diamètre en fonction de l'intensité d'excitation. Les données expérimentales ont été mesurées à 532 nm.

A une intensité de 10 MW/cm^2, une nanoparticule d'or de 10 nm absorbe en moyenne un photon toutes les $\sim 50\ fs$. Ce temps, inférieur aux temps de relaxation électron-électron et électron-phonon ($\sim 1\ ps$), n'est pas suffisant pour permettre aux électrons de conduction de se thermaliser, et encore moins pour que la nanoparticule atteigne l'équilibre thermique avec la matrice dans laquelle elle est insérée [Link:99a; Halte:99; Voisi:00; Arbou:03]. Ainsi, pour des valeurs supérieures

à 20 MW/cm^2, on observe un endommagement des nanoparticules [Link:99a; Takam:99] qui se traduit expérimentalement par une chute progressive et irréversible du signal photothermique. Notons qu'à de telles intensités d'excitation, le rapport signal à bruit est largement supérieur à 1000. Dans des conditions classiques d'imagerie ($I_0 \sim 100\ kW/cm^2$), le signal photothermique reste stable sur les durées maximales d'acquisition que nous avons testées (près d'une heure).

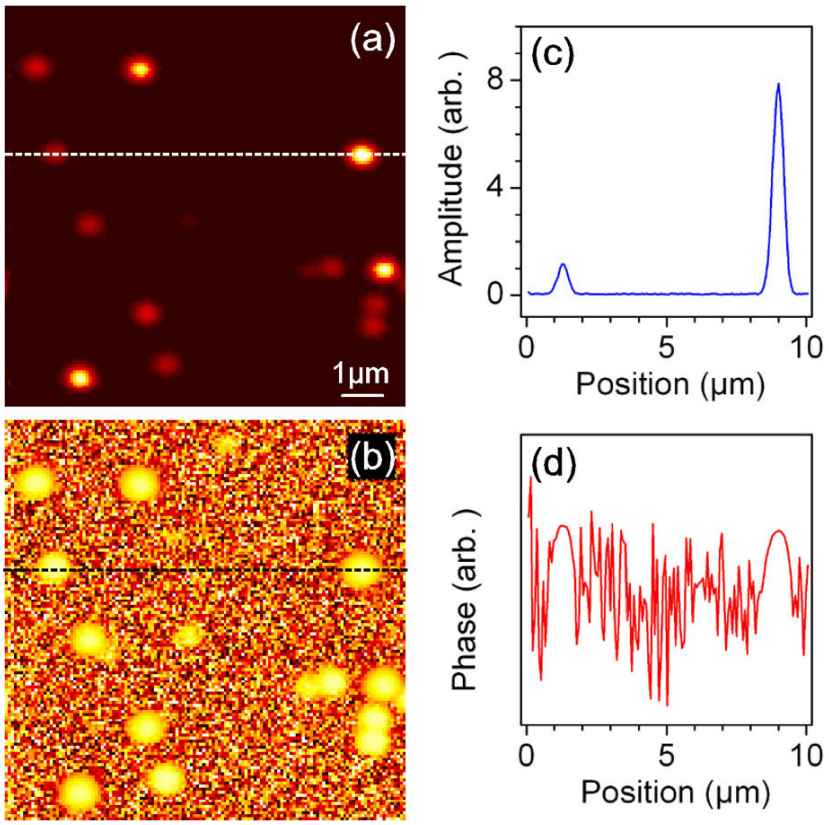


FIG. 2.13 : Amplitude (a) et phase (b) du signal photothermique mesurées sur un échantillon contenant des nanoparticules d'or de 5 nm et 10 nm. Amplitude (c) et la phase (d) du signal PHI mesurées le long des lignes pointillées sur les images (a) et (b).

La phase du signal photothermique, non définie lorsque aucun nano-objet absorbant n'est détecté, atteint une valeur constante $\phi_{B/F}(\Omega) + \phi_0$ dès que l'amplitude du signal dépasse le seuil de détection du dispositif. Cette phase correspond, à une constante ϕ_0 près, au déphasage entre la modulation du laser excitateur et le signal photothermique. La figure 2.13 compare deux images acquises sur une même zone d'un échantillon contenant des nanoparticules de 5 nm et 10 nm. Les figures 2.13 (a) et (b) représentent respectivement l'amplitude et la phase du signal PHI. Le signal le long d'une ligne horizontale est tracé à droite de chaque image (cf. FIG. 2.13 (c) et (d)).

Sur la figure 2.13 (a) on distingue clairement des spots très intenses attribués aux nanoparti-

cules de 10 nm, d'autres d'intensité plus faible attribués aux nanoparticules de 5 nm. Sur la figure FIG. 2.13 (c), nous observons un rapport de ~ 8 pour l'amplitude des signaux photothermiques issus de deux nanoparticules individuelles. Cette valeur est proche du rapport des volumes de ces deux familles de nanoparticules. La figure FIG. 2.13 (d) représente le signal le long de la même ligne. Les deux nanoparticules de 5 nm et 10 nm sont détectées avec une même valeur de la phase. La mesure de la phase ou de l'amplitude du signal PHI permet d'imager des nano-objets avec une sensibilité équivalente. Toutefois, la mesure de la phase n'apporte aucune information sur la puissance absorbée par le nano-objet détecté, ce qui limite son intérêt.

2.5.4 Amplitude du signal PHI en fonction de la fréquence

L'équation (2.24) donne la dépendance théorique du signal photothermique en fonction de Ω. Afin de comparer des simulations à des valeurs expérimentales, le coefficient de diffusivité thermique $\widetilde{D}$ est le seul paramètre ajustable du modèle. La figure 2.14 présente les valeurs théoriques des efficacités de diffusion $S_F(\Omega)$ et $S_B(\Omega)$ pour des fréquences allant de $\Omega/2\pi = 100\ kHz$ à $15\ MHz$. Les composantes de ces fonctions en phase et en quadrature par rapport au signal de modulation sont également représentées. Elles sont respectivement proportionnelles à $F_{B/F}(\Omega)$ et $G_{B/F}(\Omega)$ (cf. Eqs. 2.25 et 2.26). Pour les calculs numériques, nous avons considéré une nanoparticule d'or de 10 nm absorbant $P_{abs} = 100\ nW$, et nous avons utilisé $\eta_{B/F} = 1$, $\partial n/\partial T \sim 10^{-4}$, $C \sim 2\ J\ K^{-1}m^{-3}$, $\widetilde{D} \sim 1.8\ 10^{-8}\ m^2s^{-1}$ et $w_s = 520\ nm$ dans l'équation (2.24). Pour les deux configurations, les simulations présentées ne tiennent pas compte de l'efficacité de collection des objectifs de microscope.

Nous introduisons le paramètre de taille $\xi = 2\pi\, n\, r_{th}/\lambda$, souvent utilisé dans la théorie de la diffusion de la lumière, et la pulsation de coupure $\Omega_c = 2\,\widetilde{D}\,(2\pi\, n/\lambda)^2$ correspondant à $\xi = 1$.
Deux caractéristiques des fonctions $S_{B/F}(\Omega)$ sont directement observables sur la figure 2.14. Tout d'abord, pour des fréquences suffisamment élevées, ces fonctions ont un comportement de type *passe-bas*, témoignant de l'origine thermique du signal. D'autre part, les comportements de S_F et S_B diffèrent nettement pour $\Omega < \Omega_c$, alors que ces deux fonctions décroissent identiquement dans le domaine « hautes fréquences » . Ces observations s'interprètent aisément en considérant le profil d'indice de réfraction comme un objet diffusant de taille caractéristique r_{th}. D'une part, pour des fréquences élevées telles que $\Omega \gg \Omega_c$, la taille de l'objet diffusant est très faible devant la longueur d'onde du faisceau sonde ($\xi \ll 1$). Dans ce cas, la distribution angulaire du champ diffusé est symétrique par rapport au plan focal et les signaux photothermiques $S_F(\Omega)$ et $S_B(\Omega)$ prennent des valeurs identiques. De plus, d'après les équations (2.20), (2.21), (2.25) et (2.26), les composantes *en phase* $F_{B/F}(\Omega)$ décroissent comme $1/\Omega^2$, alors que les composantes *en quadrature* décroissent seulement comme $1/\Omega$. Ces comportements sont caractéristiques d'un système dissipatif en régime forcé. Pour $\Omega \gg \Omega_c$, $S_F(\Omega)$ et $S_B(\Omega)$ sont identiques. L'amplitude du signal PHI est déphasée de $\pi/2$ par rapport au signal de modulation et chute comme $1/\Omega$.

D'autre part, pour les basses fréquences ($\Omega \ll \Omega_c$, $\xi \gg 1$, l'objet diffusant est suffisamment

grand pour que l'efficacité de diffusion soit significativement plus importante vers l'avant que vers l'arrière [Bohre:83]. Ce phénomène est illustré sur la figure 2.14 où $S_F(\Omega) > S_B(\Omega)$ pour $\Omega < \Omega_c$.

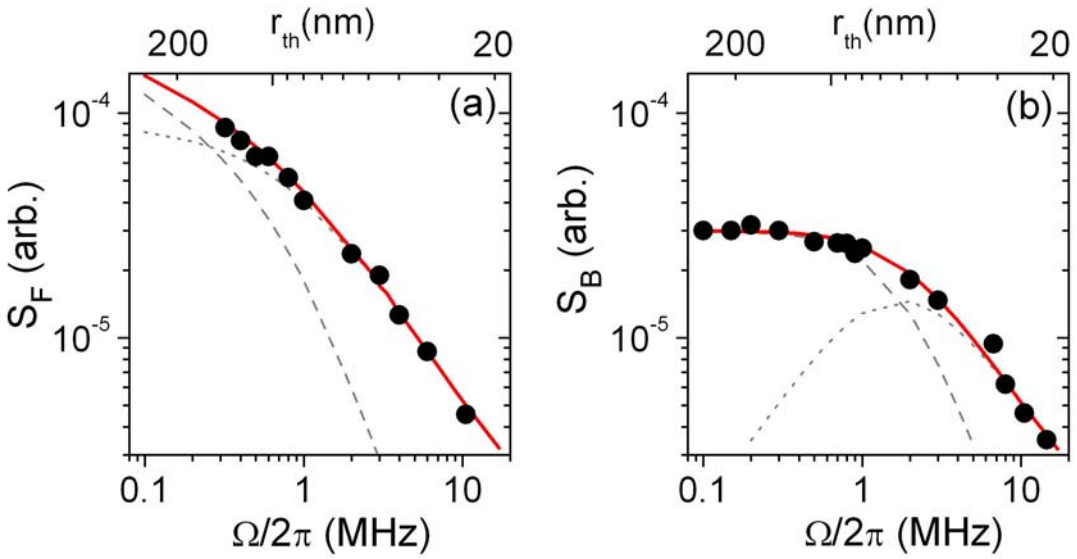


Fig. 2.14 : Dépendance théorique (trait plein rouge) et expérimentale (•) des amplitudes de diffusion S_F et S_B en fonction de la fréquence de modulation pour les configurations F (a) et B (b). Les valeurs expérimentales ont été mesurées sur une nanoparticule d'or individuelle de 10 nm. Les composantes en phase (tirets gris) et en quadrature (pointillés gris) vis à vis du signal de modulation, ainsi que les valeurs de r_{th}, sont également représentées.

Sur la figure 2.14, ces simulations sont comparées à des mesures expérimentales de l'amplitude relative du signal PHI[10], issu d'une nanoparticule d'or individuelle de 10 nm de diamètre. Dans les deux configurations, nous obtenons un bon accord quantitatif pour $\widetilde{D} = (1.8 \pm 0.1)10^{-8} m^2/s^{-1}$. Cette valeur quoique plus faible est proche du coefficient de diffusivité thermique de l'huile de silicone utilisée $\approx 510^{-8} m^2/s^{-1}$. Notre résultat expérimental donne une mesure du coefficient de diffusion thermique à l'échelle nanométrique au niveau de l'interface entre une fine couche polymère (PVA) et de l'huile de silicone. A ce titre, l'accord qualitatif avec des valeurs mesurées à l'échelle macroscopique dans des milieux homogènes semble satisfaisant. La valeur mesurée de $\widetilde{D}$ permet d'estimer des valeurs de r_{th} variant entre 250 nm et 20 nm (*i.e.* 100 $kHz \leq \Omega \leq 20$ MHz).

2.5.5 Comparaison des deux configurations

Afin de comparer quantitativement les signaux photothermiques B et F, nous avons imagé une même collection (environ 80) de nanoparticules d'or de 10 nm (dont la figure 2.8 représente

[10] Amplitude normalisée par rapport aux valeurs calculées de S_F et S_B à $\Omega/2\pi = 1$ MHz et les paramètres décrits dans le texte.

un détail). Pour chaque configuration, nous avons extrait le signal photothermique moyen ainsi que les rapports signal à bruit (RSB). Les valeurs expérimentales « absolues » de P_B et P_F sont obtenues après calibration de la chaîne de détection. Pour ce faire le faisceau excitateur modulé est très largement atténué (quelques nW) puis directement focalisé sur le détecteur. La tension en sortie de la détection synchrone est alors mesurée en fonction de la puissance incidente. Le tableau 2.4 compare les mesures expérimentales $\widetilde{P}_B$ et $\widetilde{P}_F$ aux prédictions théoriques P_B et P_F calculées directement d'après l'équation (2.24) en supposant $\eta_{B/F} = 1$. Les mesures ont été effectuées avec une fréquence de modulation de $\Omega/2\,\pi = 700\ kHz$. La puissance moyenne absorbée par une nanoparticule est de $\sim 200\,nW$ dans les conditions de nos expériences.

Configuration	$P_i\,(W)$	$\alpha_{B/F}\,P_i\ \ (W)$	$P_{B/F}\,(W)$	$\widetilde{P}_{B/F}\,(W)$	$RSB_{B/F}$
B	$7.5\,10^{-3}$	$\sim 15\,10^{-6}$	$\sim 10\,10^{-9}$	$\sim 4\,10^{-9}$	~ 115
F	$7.5\,10^{-3}$	$\sim 7.5\,10^{-3}$	$\sim 450\,10^{-9}$	$\sim 60\,10^{-9}$	~ 70

TAB. 2.4 : Comparaison des deux configurations expérimentales.

Les deux configurations expérimentales permettent d'obtenir des RSB proches malgré des valeurs très différentes pour P_B et P_F. Nous obtenons un bon accord qualitatif entre les valeurs expérimentales et les prédictions théoriques (effectuées sans tenir compte des pertes optiques et du rendement de détection de la chaîne électronique). Les simulations prédisent un rapport entre les signaux photothermiques P_F et P_B sensiblement plus élevé (~ 45) que la valeur mesurée (~ 15). Cette différence peut être due à la plus faible efficacité de collection du second objectif de microscope ($ON = 0.8$, contre 1.4 pour le premier objectif) utilisé dans la configuration F. D'autre part, lors du calcul du battement entre le champ diffusé et l'oscillateur local, nous avons supposé que le front d'onde du champ sonde est sphérique dans la zone de radiation. Un calcul plus rigoureux de ce front d'onde en sortie d'un objectif de microscope permettrait de mieux évaluer le signal photothermique. Néanmoins, le signal PHI mesuré vers l'avant, qui bénéficie d'une amplification hétérodyne plus importante ($\alpha_F \gg \alpha_B$), reste nettement supérieur au signal mesuré vers l'arrière. Les RSB dans les deux configurations sont tout à fait comparables. Pour $\Omega/2\,\pi = 700\ kHz$, et dans l'hypothèse d'une détection limitée par le bruit de photons, les simulations théoriques prédisent $S_F/S_B \approx 1.7$. Nous avons mesuré $\beta_B/\beta_F \approx 0.6$. Cette valeur expérimentale inférieure à 1 se justifie en considérant que le rapport $\widetilde{P}_F/\widetilde{P}_B$ mesuré est ≈ 3 fois plus faible que la valeur prédite.

D'après les sections 2.3.2.c et 2.5.4, les deux configurations sont supposées aboutir à des RSB identiques pour $\Omega \gg \Omega_C$. Pour $\Omega < \Omega_c$ la configuration F permet en principe d'obtenir un meilleur RSB. Le bruit[11] accompagnant le signal détecté est essentiellement dû au bruit d'intensité de l'oscillateur local (faisceau sonde) et au bruit électronique (« bruit en $1/f$ ») de notre système de

[11] Bien entendu, le bruit considéré est mesuré « à Ω » en sortie de la détection synchrone.

détection. Expérimentalement, une détection limitée par le bruit de photons est difficile à obtenir pour les basses fréquences ($< 300\ kHz$) en raison d'un bruit laser important.

Nous avons mesuré le bruit du faisceau sonde en fonction de P_i dans la configuration F pour une fréquence de modulation $\Omega/2\,\pi = 700\ kHz$. Les points expérimentaux sont ajustés par la somme d'un bruit constant d'origine électronique et d'une composante due au bruit de photons ($\propto \sqrt{P_i}$). Le bon accord entre l'ajustement et les points expérimentaux, en particulier pour les valeurs les plus élevées de P_i, signifie que la détection est limitée par le bruit de photons dans cette configuration pour $P_i > 1\ MW$. Dans la configuration B, la puissance de l'oscillateur local est trop faible pour atteindre cette limite de détectivité. Cependant, la comparaison des valeurs expérimentales de β_B et β_F (cf. 2.4) semble indiquer que l'excès de bruit dans la configuration B est suffisamment faible pour garantir un RSB quasi optimal.

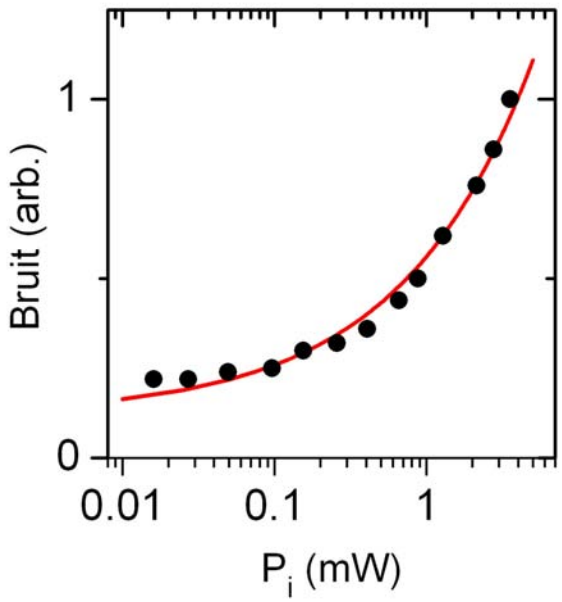


Fig. 2.15 : Bruit mesuré en fonction de la puissance du faisceau sonde dans la configuration F (•). Les résultats, (échelle logarithmique pour l'abscisse et linéaire pour l'ordonnée) sont ajustées par la somme d'un bruit constant et d'une composante due au bruit de photons (trait plein rouge).

2.5.6 Amplitude du signal PHI en fonction de la taille des nanoparticules

La proportionnalité entre le signal PHI et la section efficace d'absorption du nano-objet détecté a déjà été abordée au cours des sections précédentes. L'objet de cette section est d'établir cette relation de manière quantitative pour le système modèle que sont les nanoparticules d'or. A cet effet nous avons étudié des échantillons « mixtes » contenant des concentrations voisines de nanoparticules de deux tailles différentes (1.4&5 nm, 2&5 nm, 5&10 nm, 10&20 nm, 20&33 nm,

33 & 70 nm)[12]. Pour chaque échantillon étudié, un grand nombre de nanoparticules sont imagées. A partir des images PHI, nous établissons la distribution des signaux PHI (cf. 2.5.1).

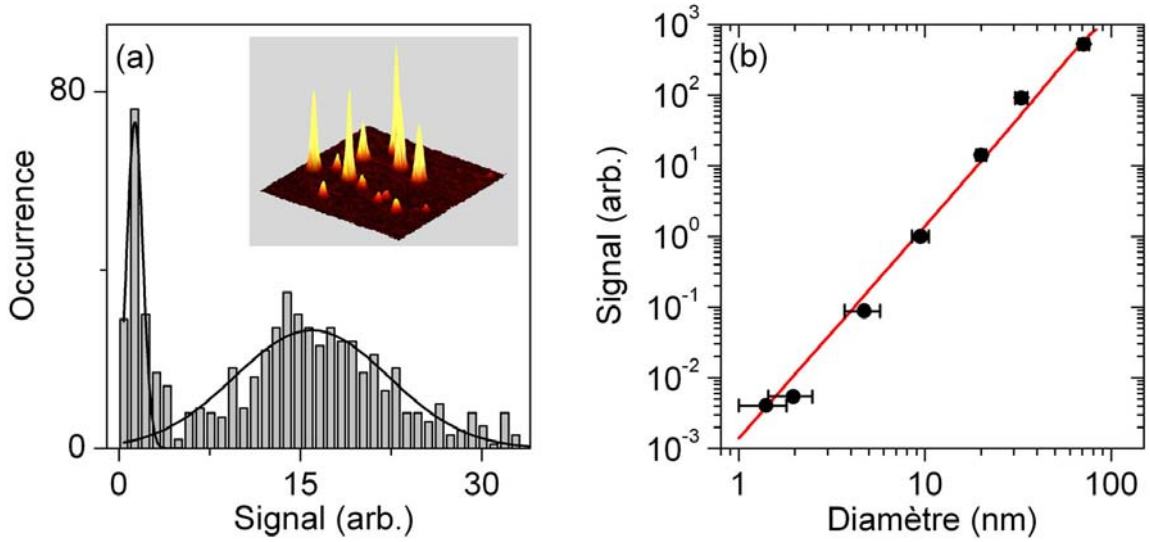


FIG. 2.16 : (a) Histogramme des signaux PHI pour un échantillon contenant des nanoparticules d'or de 2 nm et 5 nm de diamètre. L'image PHI ($9 \times 9\,\mu m^2$) de l'échantillon met en évidence les deux tailles de nanoparticules détectées. (b) Signal PHI moyen en fonction de la taille des nanoparticules d'or. Les points expérimentaux(•) sont ajustés par une loi de puissance d'ordre 3 (trait plein rouge).

La figure 2.16 (a) présente les résultats obtenus pour un échantillon contenant des nanoparticules de 2 & 5 nm. Sur le détail d'une image photothermique présentée en encart nous distinguons clairement les deux types de nanoparticules. La distribution des amplitudes PHI met en évidence deux distributions centrées sur des valeurs moyennes (sans unité) $\langle A_{2nm} \rangle \approx 1$ et $\langle A_{5nm} \rangle \approx 15$, respectivement pour les nanoparticules de 2 nm et 5 nm. Le rapport des amplitudes est très proche du rapport moyen des volumes de ces deux particules ($(4.8\ nm/2\ nm)^3 \approx 14$). En effectuant la même analyse pour les autres tailles considérées nous pouvons reporter l'amplitude moyenne du signal PHI en fonction de la taille moyenne des nanoparticules (cf. FIG. 2.5.6 (b)). Les barres d'erreur horizontales correspondent aux dispersions en tailles, estimés d'après l'analyse des images TEM. Sur six ordres de grandeur, les points expérimentaux sont bien ajustés par une loi de puissance d'ordre 3. L'amplitude PHI est donc proportionnelle au volume des nanoparticules, c'est à dire à leur section efficace d'absorption. Cette première application directe de la méthode PHI montre qu'il est possible de distinguer deux nano-objets absorbants, pourvu que leurs sections efficaces soient suffisamment différentes. Plus généralement, la méthode PHI apparaît comme un

[12]Pour des tailles de nanoparticules réparties sur deux ordres de grandeur, on s'attend à observer une variation du signal photothermique sur 6 ordres de grandeur. Une telle dynamique est nettement supérieure à celle de la détection synchrone et de la carte d'acquisition. Aussi, nous nous limitons à des échantillons mixtes contenant des nanoparticules de deux tailles différentes.

outil adapté à la spectroscopie d'absorption de nano-objets individuels.

2.6 Applications à la biologie

La relative simplicité du dispositif PHI, alliée à sa grande sensibilité permettent d'envisager un grand nombre d'applications, en particulier dans des domaines émergeants tels la biophotonique. Nous introduisons dans cette section deux thèmes de recherche principaux abordés par notre groupe en collaboration avec des équipes de biologistes.

2.6.1 Utilisation des nanoparticules métalliques en milieu biologique

Les techniques classiques de détection de la diffusion Rayleigh (cf. 1.3.2) ont été récemment appliquées avec succès afin de d'enregistrer le mouvement de nanoparticules métalliques à cadence vidéo dans des milieux biologiques. Par ailleurs, en 2000, Schultz *et al.*, ont proposé de tirer profit des propriétés optiques remarquables de nanoparticules d'argent individuelles de 40 à 100 nm pour sonder le nanoenvironement dans un échantillon biologique[Schul:00]. Depuis ces travaux précurseurs, les nanoparticules métalliques sont très largement utilisées en biologie [Schul:03]. Parmi de nombreux travaux, citons le suivi *in-vitro* de molécules biologiques conjuguées à des nanoparticules individuelles, l'étude de couplages entre molécules biologiques [Sönni:05a], l'utilisation de nano-bâtonnets métalliques comme *nano*capteurs d'orientation [Sönni:05b], ou encore la lecture de puces à ADN [Taton:00; Fritz:03]. Cependant, toutes ces applications reposent sur la détection de l'intensité diffusée par une nanoparticule métallique excitée au voisinage de sa résonance plasmon de surface. La sensibilité de ce type de microscopie restreint son application à des nanoparticules relativement volumineuses ($D > 40\ nm$), susceptibles d'occasionner une gêne stérique trop importante.

2.6.2 Lecture de puces à ADN

Les puces à ADN sont composées un support solide (lame de microscope en verre ou membrane de nylon) sur lequel des milliers de fragments d'ADN sont déposés de façon géométrique (dans des micropuits) à l'aide d'une micropipette robotisée. Grâce à cette technique, chacun des fragments d'ADN est représenté par un point sur le support (ou puce). Ils servent de sondes pour fixer de façon très spécifique les fragments de gènes complémentaires (cibles), présents dans les échantillons biologiques à tester : leur mise en contact reconstitue la double hélice d'ADN. Ce phénomène (hybridation) peut être mis en évidence par des techniques optiques en utilisant, par exemple des molécules fluorescentes (en particulier des cyanines Cy3 et Cy5) ou des nanoparticules métalliques conjuguées avec les cibles. La quantification des signaux obtenus et l'identification des fragments de gènes reconnus sont rendues possibles au moyen d'un système d'acquisition d'image puis d'analyse des données spécifiques. Les résultats obtenus sont ensuite validés sur le plan statistique et interprétés dans un contexte biologique. En dépit des avantages liés à leurs

dimensions peu encombrantes, les molécules fluorescentes sont sujettes au photoblanchiment, qui limite considérablement les possibilités de lecture mais aussi de stockage des puces à ADN.

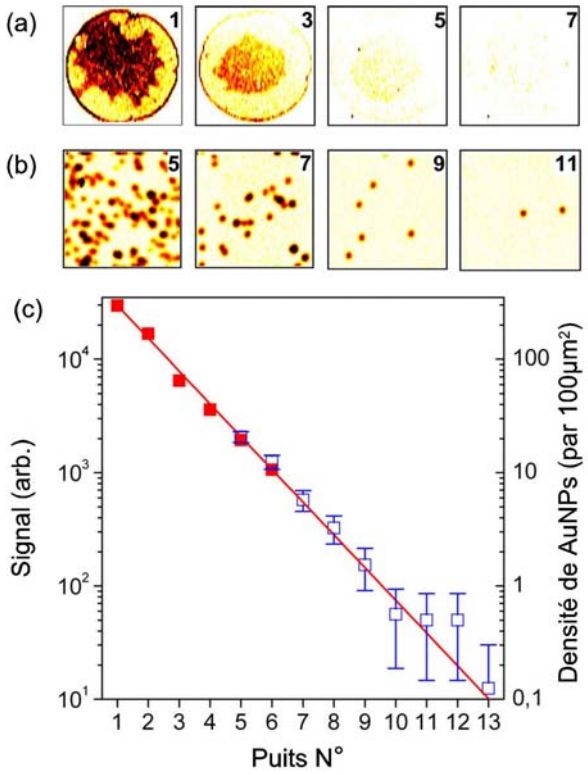


FIG. 2.17 : (Images directes (sans exaltation par l'argent) de 4 puits à faible résolution (a) et dans le mode de comptage (b). (c) Signal photothermique en fonction du numéro du puits en mode faible résolution (■) et en mode comptage (□).

Ainsi, les nouvelles générations de puces à ADN reposent sur l'utilisation de nanoparticules métalliques. Du fait de leur forte section efficace de diffusion, des nanoparticules d'or de grand diamètre ($D > 40\ nm$) sont fréquemment utilisées. Néanmoins, les nanoparticules de plus petite taille ($D < 40\ nm$) permettent d'obtenir une spécificité et une réactivité optimale lors de la conjugaison, ce qui rend leur utilisation préférable. Etant donné que ces petites nanoparticules interagissent trop peu avec la lumière pour être détectées, une étape intermédiaire est nécessaire. Il s'agit généralement du dépot d'une coquille d'argent autour des nanoparticules d'or, qui permet d'exalter l'intensité diffusée et donc de « lire » la puce à ADN [Taton:00; Fritz:03; Alexa:01].

Nous avons montré que l'utilisation de la méthode PHI permet de supprimer cette étape intermédiaire et de lire directement la puce à ADN grâce au signal PHI issu de petites nanoparticules d'or ($D = 20\ nm$) conjuguées aux fragments cibles [Blab:06]. Des nanoparticules d'or dans des puces à ADN ont pu être détectées par la méthode PHI pour une gamme de concentrations variant sur plus de 3 ordres de grandeur (cf. FIG. 2.17). Pour une concentration élevée en nanoparticules

dans un puits donné, la lecture de la puce peut se faire en mode « faible résolution » à partir signal moyen mesuré sur l'ensemble du puits. Dans ce cas l'utilisation de la méthode PHI est limitée par l'encombrement dû aux nanoparticules d'or. En effet, la réponse optique des nanoparticules métalliques est susceptible d'être fortement modifiée si la distance moyenne entre deux nanoparticules au sein d'un même puits est de l'ordre de leur diamètre [Gluod:02; Sönni:05a]. Pour de faibles concentrations, telles que la distance entre deux nanoparticules dans un même puits est plus faible que la longueur d'onde des faisceaux laser, le signal est mesuré en mode « comptage » . Les nanoparticules sont détectées individuellement ce qui assure une lecture extrêmement précise de la puce. Dans ce cas, étant donné que toutes les nanoparticules d'or présentes sont détectées, la caractérisation d'une puce à ADN par la méthode PHI est limitée par les signaux parasites provenant de cibles hybridées de manière *non-spécifiques* à des fragments d'ADN, ou à des nanoparticules accrochées à la surface d'un puits.

2.6.3 Suivi de nanoparticules métalliques individuelles dans des cellules vivantes.

Grâce à leur sensibilité accrue, les méthodes de détection photothermique décrites plus haut permettent en principe de sonder des milieux biologiques à l'aide de nanoparticules de très petite taille ($D \sim 5\ nm$). Le contraste interférentiel photothermique fut tout d'abord utilisé dès 2003 afin d'imager des nanoparticules d'or de 10 nm dans des cellules COS 7 fixées [Cogne:03].

Ce travail constitue le point de départ d'un projet plus ambitieux consistant à suivre des nanoparticules individuelles au cours de leur diffusion dans des cellules vivantes, et en particulier dans des neurones vivants. Ces recherches, effectués en collaboration avec l'équipe de Daniel Choquet ont été initiées au cours du séjour postdoctoral de Gerhard Blab et sont l'objet de la thèse de David Lasne (soutenance prévue mi-2007).

En pratique, ces expériences consistent à asservir le mouvement de l'échantillon à celui d'une nanoparticule individuelle, afin d'en reconstituer la trajectoire. La nanoparticule est donc suivie au cours de son mouvement et sa position est maintenue constante par rapport aux faisceaux laser.

Au cours de l'acquisition d'une trace, le scanner balaie initialement une zone d'intérêt de l'échantillon de manière aléatoire. Lorsqu'une nanoparticule se situe au voisinage des deux faisceaux focalisés, le signal photothermique dépasse un seuil fixé par l'expérimentateur, et le programme d'acquisition commence à suivre la particule. Le signal est mesuré rapidement en trois positions autour de la position initiale. Le barycentre du signal PHI correspondant à la nouvelle position de la particule est défini à partir de ces trois points. Le scanner se déplace alors jusqu'à cette nouvelle position autour de laquelle trois autres points sont mesurés, et ainsi de suite. Actuellement, ce dispositif est capable de suivre des nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre conjuguées à des récepteurs transmembranaires diffusant dans des cellules vivantes (COS 7), avec une cadence d'acquisition de $\sim 30\,Hz$ (Fig. 2.18). Dans ces conditions, des mouvements diffusifs

relativement rapides (jusqu'à $\sim 0.2\,\mu m^2/s^{-1}$) peuvent être suivis durant plusieurs minutes. La distribution des coefficients de diffusion obtenus par cette méthode dans des cellules COS 7 est en accord avec des résultats issus d'expériences de suivi de molécules fluorescentes uniques, dans le même type de cellules [Lasne:06].

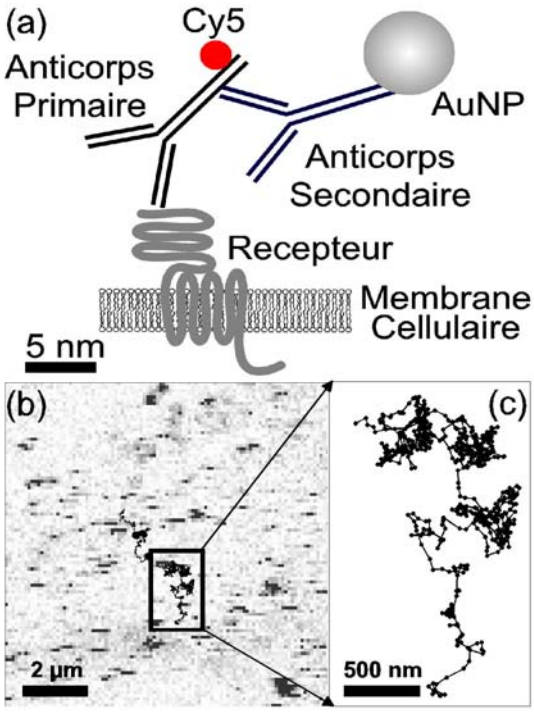


FIG. 2.18 : (a) Construction biochimique utilisant un double marquage d'un récepteur membranaire par un fluorophore (Cy5) et une nanoparticule d'or (AuNP). (b) Image photothermique hétérodyne d'une portion de cellule COS7 transfectée et marquée par des nanoparticules d'or de 5 nm. Les bandes de signal horizontales visibles sur l'image sont caractéristiques du déplacement des nanoparticules d'or durant le balayage de l'échantillon. La ligne continue représente la trajectoire d'un récepteur individuel diffusant sur la membrane cellulaire. (c) Détail de la trajectoire enregistrée. La durée d'acquisition est ici de 20 s.

Dans le cadre de ces applications biologiques, la température à la surface de la nanoparticule détectée doit être aussi faible que possible, afin de respecter l'intégrité de la cellule. Dans les expériences sur cellules vivantes, il est possible d'obtenir un RSB satisfaisant ($RSB \sim 10$) pour des nanoparticules de 5 nm de diamètre absorbant ~ 40 nW (intensité moyenne d'excitation $I_0 \sim 400\ kW/cm^2$). D'après la section 2.3.1 et l'équation (2.9), en considérant que la conductivité thermique d'une cellule COS 7 est proche de celle de l'eau, nous pouvons estimer l'élévation de température en surface d'une nanoparticule de 5 nm de diamètre à $\Delta T_s \sim 2K$. D'après (2.3), cette élévation moyenne de température décroît comme $1/r$ à partir de la surface de la nanoparticule.

Malgré les intensités d'excitation utilisées, certes plus élevées que celles requises pour des expériences de microscopie de fluorescence, l'élévation de température reste tout à fait tolérable. L'un des principaux atouts de la méthode PHI permet de suivre des nano-objets peu volumineux, sur des temps arbitrairement longs, avec un signal très stable. Par ailleurs, la gêne stérique due à la nanoparticule est susceptible d'être réduite, en diminuant la taille des ligands reliant spécifiquement la molécule biologique d'intérêt et la nanoparticule d'or. Ce point est déterminant pour des mesures quantitatives sur des neurones vivants [Tardi:03; Dahan:03; Groc:04].

2.7 Bilan du chapitre 2

La méthode PHI est susceptible de détecter des nano-objets fortement absorbants pour lesquels les processus de relaxation sont majoritairement non radiatifs et suffisamment rapides. Les résultats expérimentaux obtenus pour des nanoparticules métalliques ont mis en évidence la grande sensibilité de PHI par rapport aux techniques existantes. Le signal détecté peut être calculé à l'aide d'un modèle électrodynamique simple et son origine photothermique a été mise en évidence expérimentalement. Par ailleurs, la proportionnalité du signal PHI vis à vis de la section efficace d'absorption (cf. 2.5.6) permet d'envisager la mesure du spectre d'absorption d'un nano-objet individuel préalablement détecté. Dans le chapitre suivant, nous montrerons que la méthode PHI permet d'étudier de manière quantitative la Résonance Plasmon de surface, à l'origine du fort signal photothermique mesuré pour les nanoparticules d'or. Les chapitres 4 et 5 seront consacrés à l'application de la méthode PHI à la détection et à la spectroscopie de nanocristaux semi-conducteurs et de nanotubes de carbone monoparoi.

Chapitre 3

Spectroscopie de nanoparticules métalliques individuelles

3.1 Introduction

Le chapitre précédent a montré que les nanoparticules métalliques constituent un système modèle pour l'imagerie photothermique hétérodyne. Jusqu'à présent, nous avons considéré ces nano-objets comme de simples sphères nanométriques très absorbantes, sans accorder d'attention particulière aux détails remarquables de leurs propriétés optiques. En effet, dans le domaine optique, un champ électromagnétique est susceptible d'engendrer une oscillation *résonante* des électrons de conduction d'une nanoparticule métallique connue sous le nom de « particule plasmon » ou « Résonance Plasmon de Surface » (RPS). Ce phénomène est à l'origine des superbes irisations observées dans certains verres dopés ou dans des solutions colloïdales contenant des nanoparticules d'or ou d'argent [Wagne:00].

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques suscitent un regain d'intérêt considérable depuis l'observation d'un signal de diffusion Raman exalté (SERS[1]) issu de molécules individuelles adsorbées sur des nanoparticules d'argent [Nie:97; Kneip:97]. Ces résultats ont stimulé le développement de nouvelles techniques optiques capables de détecter des nanoparticules individuelles aussi petites que possible [VanDi:05a; VanDi:06] (voir aussi le chapitre 1).

La résonance plasmon de surface d'une nanoparticule métallique est caractérisée par deux paramètres : Son énergie de résonance $E_R = \hbar\Omega_R$ et sa largeur homogène Γ, qui est reliée au temps d'amortissement (ou de déphasage) T_2 de l'oscillation par la relation :

$$\Gamma = \frac{2\hbar}{T_2} \tag{3.1}$$

Ces deux paramètres sont très largement influencés par la nature, la taille et la forme de la nanoparticule métallique, mais également par le milieu diélectrique dans lequel les nanoparticules

[1] Acronyme de *Surface Enhanced Raman Scattering*.

sont insérées. De nombreux travaux théoriques ont prédit des effets remarquables sur la RPS de très petites nanoparticules métalliques. Cependant, beaucoup de ces effets n'ont pas encore pu être caractérisés expérimentalement à l'échelle de la particule individuelle, du fait de la sensibilité limitée des techniques expérimentales actuelles.

Dans ce Chapitre nous montrerons que la méthode PHI peut être utilisée pour mesurer le spectre d'absorption de nanoparticules d'or individuelles autour de leur résonance plasmon de surface. La grande sensibilité de cette méthode nous autorise à aborder quantitativement les effets du confinement diélectrique à l'échelle de la nanoparticule individuelle, dans un domaine de tailles ($D < 20\ nm$) non exploré jusqu'alors. Après avoir présenté les nanoparticules de métaux nobles[2] et souligné quelques caractéristiques de la résonance plasmon de surface, nous détaillerons nos observations d'effets de taille *intrinsèques* sur la RPS de nanoparticules d'or individuelles.

3.2 Présentation des métaux nobles massifs

3.2.1 Propriétés électroniques

La quasi-totalité des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur des nanoparticules d'or. Certains résultats préliminaires obtenus sur des nanoparticules d'argent seront mentionnés en fin de chapitre. Afin de décrire les propriétés optiques spécifiques des nanoparticules de métaux nobles, il est nécessaire de passer en revue certaines caractéristiques de ces métaux à l'état massif. L'or et l'argent massifs sont des métaux nobles constitués d'atomes possédant la même structure électronique : leurs orbitales d sont complètement remplies et ils possèdent chacun un seul électron sur une orbitale de type s. Ce sont ces électrons qui, délocalisés dans le réseau cristallin, rempliront les bandes de conduction dans le matériau massif. Le réseau cristallin est de type cubique à faces centrées (cfc). Ces deux métaux possèdent des structures de bandes similaires, comprenant un ensemble de cinq bandes de valence peu dispersées (dites bandes d car essentiellement formées à partir des niveaux électroniques provenant des orbitales d des atomes) et d'une bande $s-p$ à moitié pleine, dite bande de conduction. Cette dernière est quasi-parabolique, ce qui justifie le terme couramment employé d'électrons quasi-libres pour les électrons de conduction. Le niveau de Fermi, d'énergie E_F, désigne le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons de conduction à température nulle. La structure électronique de l'or et de l'argent massif ainsi que les valeurs respectives de la densité d'électrons de conduction n_c, de la masse effective m_{eff} des électrons de conduction, de l'énergie et de la vitesse de Fermi sont rappelées dans le tableau 3.1.

[2]Il existe une grande variété de nanoparticules métalliques. On distingue les métaux alcalins (lithium, sodium, potassium...) ou des métaux de transition (cuivre, nickel, cobalt) parmi lesquels sont inclus les métaux nobles (or, argent, titane mais aussi cuivre).

Métal	Structure électronique	n_c ($\times 10^{28} m^{-3}$)	m_{eff}/m_e	$E_F(eV)$	$v_F\,(nm/fs)$
Ag	[Kr] $4d^{10}\,5s^1$	5.86	0.96	5.49	1.39
Au	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^1$	5.90	0.99	5.53	1.40

Tab. 3.1 : Propriétés électroniques des métaux nobles (d'après [Aschc:76; Johns:72]).

3.2.2 Propriétés optiques des métaux nobles

3.2.2.a Réponse optique

Un champ électromagnétique se propageant dans un milieu matériel induit une polarisation. Dans le cas d'un milieu isotrope, la réponse optique reliant la polarisation au champ incident est décrite par la constante diélectrique relative $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, grandeur scalaire complexe dépendant de la pulsation du champ, ou, de manière équivalente par l'indice complexe de réfraction $n = n_1 + in_2$, avec $n^2 = \epsilon$. Même si certaines quantités physiques explicites, comme le coefficient d'absorption du milieu $\kappa = 2\frac{\omega}{c}n_2$ sont directement reliées à la partie imaginaire de l'indice de réfraction, la plupart des résultats présentés dans ce chapitre s'exprimeront plus facilement en termes de « constante diélectrique » que d'« indice de réfraction » .

Pour les métaux, la constante diélectrique peut s'écrire comme la somme de deux termes :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^D(\omega) + \epsilon^{IB}(\omega) \tag{3.2}$$

- Le premier terme représente la composante *intrabande* de la constante diélectrique. Il est relié aux transitions optiques d'un électron libre de la bande de conduction vers un niveau d'énergie plus élevée de cette même bande. Ce terme est bien décrit par le modèle de Drude, d'où l'indice « D » .
- Le second terme correspond à la composante *interbandes* de la constante diélectrique, liée aux transitions optiques entre les bandes de valence (essentiellement la bande d et la bande de conduction $s-p$. En raison du principe d'exclusion de Pauli, un électron d'une bande de valence ne peut être promu que vers la bande de conduction. Il existe, par conséquent, un seuil d'énergie E_{IB} pour les transitions interbandes (situé dans le domaine visible (pour l'or) ou proche UV (pour l'argent)). Cette composante peut être négligée dans le domaine infra-rouge, où la réponse optique est dominée par l'absorption *intrabande*. Ces transitions dominent la réponse optique au-delà de E^{IB}.

3.2.2.b Transitions intrabande : Modèle de Drude

Ce modèle phénoménologique introduit par Paul Drude en 1900 [Drude:00], s'inspire des concepts de la théorie cinétique des gaz. Il donne une bonne description de la dynamique *intra-*

bande des électrons de conduction. Il fournit une assez bonne description de la réponse optique des métaux alcalins. Dans le cadre du modèle de Drude, les électrons de conduction du métal massif, considérés comme indépendants, se déplacent librement. Ces électrons subissent des collisions aléatoires avec d'autres « particules » (ions du réseau, autres électrons, phonons, défauts, etc...), avec une probabilité par unité de temps donnée par le taux de collision (ou de relaxation) électronique $\gamma = \tau^{-1}$. Le temps correspondant τ est relié au libre parcours moyen des électrons par $\bar{l} = v_f \tau$ où v_f est la vitesse de Fermi des électrons de conduction[3]. Chaque collision est un évènement instantané assorti d'un changement brutal de la vitesse de l'électron, sans mémoire de sa vitesse initiale. L'effet moyen de ces collisions, (dont le modèle de Drude ne prétend pas décrire la nature ni le mécanisme), peut alors être modélisé par une force de frottement fluide dont le coefficient d'amortissement est γ. En présence d'un champ extérieur $\mathbf{E}(t)$, le principe fondamental de la dynamique appliqué à un électron de conduction s'écrit :

$$m_e \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\gamma\, m_e\, \mathbf{v} + e\mathbf{E}(t) \tag{3.3}$$

La constante diélectrique ϵ^D est définie à partir de la polarisabilité du milieu par :

$$\mathbf{P} = -n_c e\, \mathbf{r} = \epsilon_0 \left(\epsilon^D - 1\right) \mathbf{E} \tag{3.4}$$

En régime harmonique, elle se déduit de l'équation (3.3) selon :

$$\epsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \tag{3.5}$$

où $\omega_p^2 = n_c e^2/\epsilon_0 m_e$ est la fréquence plasma du métal massif.

3.2.2.c Transitions interbandes : Constante diélectrique totale

Contrairement au cas des métaux alcalins, la réponse optique des métaux nobles massifs ne peut être complètement décrite par le modèle de Drude. La constante diélectrique *interbandes* peut être évaluée à l'aide d'un calcul quantique qui dépasse le cadre de cette section introductive. Dans le domaine optique, la contribution intrabande est faible et chute rapidement au-delà de E_{IB} ($\epsilon_1^D \propto \omega^{-2}$ et $\epsilon_2^D \propto \omega^{-3}$ (Eq. (3.7) et (3.8)). Nous nous contenterons de définir la composante interbandes comme la différence être les mesures expérimentales de la constante diélectrique et les valeurs de la contribution intrabande données par le modèle de Drude. Nous pouvons écrire la constante diélectrique *totale* du métal selon :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \delta\epsilon^{IB}(\omega) \tag{3.6}$$

[3] *A priori*, le taux de relaxation électronique dépend de l'énergie de l'électron de conduction considéré au delà du niveau de Fermi.

où $\epsilon_{DC} = \epsilon^{IB}(0) + 1$ est la valeur de la constante diélectrique en régime statique.
Nous avons écrit la constante diélectrique interbandes $\epsilon^{IB}(\omega) = \epsilon^{IB}(0) + \delta\epsilon^{IB}(\omega)$ comme la somme d'un terme statique et d'un terme dépendant de ω. La constante réelle $\epsilon^{IB}(0)$ traduit la contribution statique des électrons liés (essentiellement les électrons des bandes d) à la constante diélectrique. Elle est nulle dans le cas du modèle de Drude où seuls les électrons de conduction sont considérés. L'effet principal des électrons liés, est d'atténuer la fréquence d'oscillation plasma dans le métal massif d'un facteur $\approx \sqrt{\epsilon_{DC}}$ par rapport au modèle de Drude.

Dans le domaine optique, les fréquences sont telles que $\omega \gg \gamma$, ce qui nous autorise à exprimer les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique selon :

$$\epsilon_1(\omega) \approx \epsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \delta\epsilon_1^{IB}(\omega) \tag{3.7}$$

$$\epsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3}\gamma + \delta\epsilon_2^{IB}(\omega) \tag{3.8}$$

3.2.2.d Constante diélectrique mesurée

Les valeurs expérimentales de la constante diélectrique de l'argent et de l'or massif dans le domaine optique sont représentées en fonction de l'énergie $E = \hbar\omega$ sur la figure 3.1. Ces données sont extraites de mesures de réflectivité et de transmission sur des films métalliques de 25 à 50 nm d'épaisseur publiées en 1972 par Johnson et Christy [Johns:72]. Elles sont comparées à un modèle de Drude modifié ($\epsilon_1 = \epsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ et $\epsilon_2 = \epsilon_2^D$), prenant en compte la contribution statique des électrons d dans l'expression de ϵ_1 :

Métal	$\hbar\omega_p(eV)$	$\hbar\gamma(meV)$	$\tau(fs)$	ϵ_{DC}	$E_{IB}(eV)$
Ag	9.1	20	33	4	3.9
Au	9.0	70	9.5	9.8	1.8

Tab. 3.2 : Paramètres de Drude dans le domaine optique pour l'argent et l'or.

Les valeurs des paramètres ω_p et de ϵ_{DC} et γ utilisés sont reportées sur le tableau 3.2. Pour les deux métaux présentés, ϵ_1 est bien ajustée par ce modèle de Drude modifié, en particulier dans le domaine proche infra-rouge. Ce même modèle est en bon accord avec les mesures de ϵ_2 jusqu'à une valeur seuil E_{IB} au-delà de laquelle ϵ_2 est dominée par les transitions optiques interbandes. Le taux de collision γ, supposé indépendant de ω se déduit de l'ajustement de ϵ_2 par le modèle de Drude pour $E < E_{IB}$. Les photons d'énergie supérieure à E_{IB} sont susceptibles d'induire des transitions optiques entre les bandes de valence remplies (principalement les bandes d) et la bande de conduction partiellement vide, ce qui se traduit par une brusque augmentation de ϵ_2.

Nous verrons par la suite que les transitions interbandes ont une influence considérable sur la Résonance plasmon de surface de nanoparticules d'or.

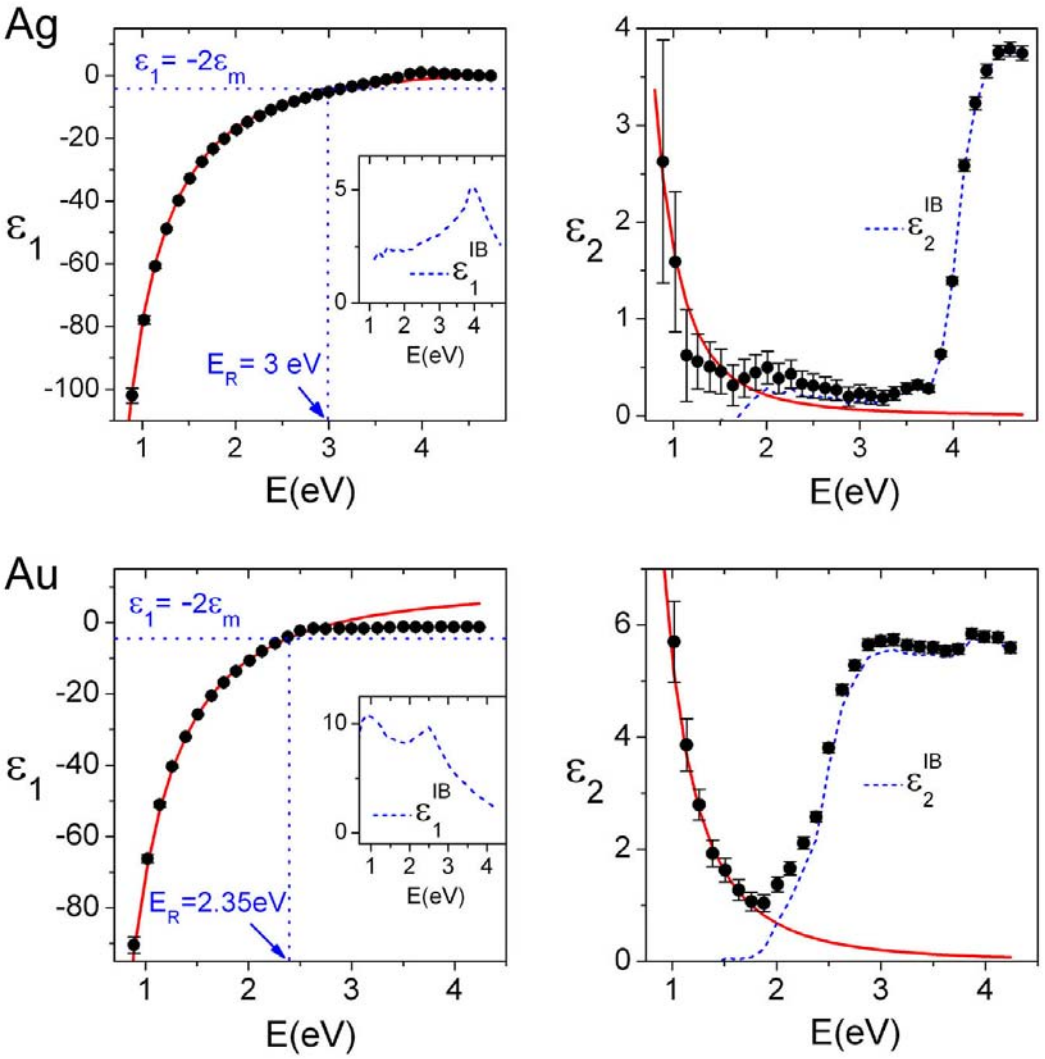


FIG. 3.1 : Partie réelle et partie imaginaire de la constante diélectrique de l'argent (haut) et de l'or (bas) massif. Les résultats expérimentaux de Johnson et Christy (•) sont comparés au modèle de Drude modifié (traits pleins rouges). La composante interbandes (différence entre les données expérimentales et l'ajustement) est représentée en traits pointillés bleus. La position approximative E_R de la résonance Plasmon de Surface (Eq. (3.36)) est indiquée pour $\epsilon_m = 2.25$.

3.3 Propriétés des nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont des monocristaux, aux dimensions intermédiaires entre les échelles atomique et macroscopique, constitués de quelques dizaines, à plusieurs milliers d'atomes. Leurs très faibles dimensions caractéristiques, de l'ordre du nanomètre (donc nettement inférieures aux longueurs d'onde optiques), sont à l'origine de propriétés électroniques et optiques remarquables, non observables dans les matériaux massifs. Ces propriétés sont fortement influencées par la taille et de la forme de la nanoparticule ainsi que par la nature du milieu hôte. Dans cette section nous nous intéressons au problème de la description de la structure électronique et des propriétés optiques d'une nanoparticule métallique insérée dans un milieu diélectrique homogène.

3.3.1 Constante diélectrique d'une nanoparticule métallique

Des nanoparticules relativement volumineuses peut être considérées comme un petit solide de dimensions nanométriques dont les propriétés optiques sont déterminées par des modèles électrodynamiques classiques utilisant la constante diélectrique du matériau massif. A l'opposé, des plus petits agrégats métalliques, constitués de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes doivent être décrits à l'aide de méthodes quantiques empruntées à la physique atomique et moléculaire [Brack:93]. Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre concernent des nanoparticules d'or de diamètre supérieur ou égal à 5 nm (soit $N \geq 3000$ atomes). dont la réponse optique peut être décrite par une constante diélectrique $\epsilon_{nano}(\omega, D)$ telle que $\lim_{D\to\infty} \epsilon_{nano}(\omega, D) = \epsilon(\omega)$.

La constante diélectrique, définie comme une polarisabilité microscopique moyennée sur le volume de la nanoparticule est modifiée en fonction des dimensions réduites et de l'existence d'une surface. Par conséquent, elle ne peut plus être assimilée à celle du métal massif. Ces modifications sont à l'origine d'*effets de taille intrinsèques*.

3.3.1.a Approche phénoménologique

En suivant le raisonnement du modèle de Drude, la réponse optique d'une nanoparticule métallique est susceptible d'être affectée par des effets de taille finie dès que son rayon est comparable au libre parcours moyen $\widetilde{l} = v_F\,\tau$ des électrons de conduction du métal massif animés de la vitesse de Fermi v_F ($\widetilde{l} \approx 14$ nm pour l'or). Pour une nanoparticule de diamètre $D < \widetilde{l}$, le libre parcours moyen des électrons est donc limité par l'existence d'une surface [Kreib:95]. Les chocs *additionnels* d'un électron au niveau de la surface de l'agrégat métallique sont pris en compte phénoménologiquement par un terme inversement proportionnel à la taille de la nanoparticule qui s'ajoute au taux de collision électronique du métal massif. Cette dépendance en $1/D$ traduit le rapport entre la probabilité de collision au niveau de la surface ($\propto D^2$) et le nombre d'électrons ($\propto D^3$). La constante diélectrique *intrabande* d'une nanoparticule métallique s'écrit alors :

$$\epsilon^{D}_{nano}(\omega, D) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega\left(\omega + i\widetilde{\gamma}(D)\right)} \tag{3.9}$$

avec

$$\widetilde{\gamma}(D) = \gamma + 2A\frac{v_F}{D} \tag{3.10}$$

La constante A, de l'ordre de l'unité, représente l'amplitude du terme correctif. A dépend *a priori* du rapport $\nu = \hbar\omega/E_F$ et surtout du milieu diélectrique extérieur.

La constante A est ici introduite de manière phénoménologique, en considérant que les seuls processus déphasants additionnels sont dus à des chocs entre les électrons de conduction et la surface de la nanoparticule. Pour les paramètres de l'or nous avons la relation numérique :

$$\widetilde{\gamma}(D)\,(meV) = \left(67 + A\frac{1844}{D(nm)}\right) \tag{3.11}$$

3.3.1.b Approche de Kubo

En 1966 Kawabata et Kubo [Kawab:66] ont proposé un modèle semi-classique permettant de calculer analytiquement $\epsilon_{nano}(\omega, D)$ à partir de la théorie de la réponse linéaire d'un système quantique composé de N électrons libres et indépendants dans un potentiel à symétrie sphérique. [4] Cette approche a permis d'obtenir une expression de la constante diélectrique *intrabande* similaire à l'équation (3.9), avec, pour le coefficient $A(\nu)$:

$$A(\nu) = \frac{A_0}{\nu}\int_{1-\nu}^{1} x^{3/2}(x+\nu)^{1/2}dx \tag{3.12}$$

où $A_0 = A(0) = 1$ et $\nu = \hbar\omega/\epsilon_F$. Comme la fonction $A(\nu)$ décroît lentement avec ν nous avons également $A(\nu) \leq 1$. D'autres calculs plus précis [Hache:86; Barma:89], inspirés de ceux de Kawabata et Kubo ont permis d'obtenir des expressions proches dont les différences proviennent du niveau d'approximation du modèle utilisé. Le modèle de Kubo, comme le modèle classique, prédit l'existence d'un terme correctif de surface proportionnel à $1/D$. Néanmoins, l'interprétation physique de ce terme est très différente de son interprétation phénoménologique. Dans l'approche semi-classique, la surface de la nanoparticule n'est pas à l'origine d'une limitation du libre parcours moyen, mais détermine les énergies et fonctions d'onde propres du système électronique. Dès lors la partie imaginaire de la constante diélectrique contient une contribution due aux transitions optiques entre ces états propres. Plusieurs autres approches semi-classiques ont été proposées par la suite [Kreib:95]. Toutes prédisent un terme variant comme $1/D$. Cependant, les valeurs estimées pour le coefficient A varient sensiblement (entre 0.1 et 1 en fonction de la méthode employée). Enfin, insistons sur le fait que le modèle de Kubo ne permet pas de décrire la constante diélectrique interbandes.

[4] En première approximation ce potentiel est nul à l'intérieur de la nanoparticule et infini à l'extérieur. La température du gaz d'électrons est supposée nulle.

3.3.1.c Effet de *spill out*

Le modèle de Kubo suppose un puits de potentiel infini. Par conséquent, il ne rend pas compte de l'influence de l'interface entre une nanoparticule et le milieu extérieur sur $\epsilon_{nano}(\omega, D)$. Dans un modèle plus réaliste, de type *Jellium*[5] par exemple, la hauteur du puits de potentiel est finie, et les fonctions d'onde électroniques s'étendent au-delà des dimensions *classiques* de la nanoparticule et décroissent exponentiellement. Ce phénomène est caractérisé par la longueur de *spill out* [Brack:93; DeHee:93; Kreib:95][6] l_s. Pour de très petits agrégats, cet effet devient non négligeable.

Ainsi, la densité électronique de la nanoparticule est diminuée du fait du *débordement* des électrons. Ceci a pour conséquence d'abaisser la fréquence plasma (Eq. (3.5)) qui s'écrit désormais[7] :

$$\widetilde{\omega}_p = \omega_p \sqrt{1 - \frac{N_{out}}{N}} \tag{3.13}$$

où N_{out} décrit le nombre moyen d'électrons hors des limites géométriques de la nanoparticule.

3.3.1.d Rôle de l'interface

Les électrons de conduction sont susceptibles d'occuper certains niveaux d'énergie vacants du milieu extérieur ou de molécules adsorbées à la surface à condition que ceux-ci soient suffisamment proches d'un niveau électronique de la nanoparticule. Après un temps de résidence relativement court (de l'ordre de τ soit $10^{-14}s$), l'électron réintègre la nanoparticule. Ce processus déphasant, en général inélastique, est connu sous le nom de *Chemical Interface Damping* (CID) ou *amortissement chimique d"interface*. En utilisant le modèle du *Jellium*, Persson a montré que cet effet apportait également une contribution proportionnelle à $1/D$ qui s'ajoute au taux de collision électronique [Perss:93]. L'amplitude de ce terme dépend à la fois de la nature du milieu hôte ou des molécules absorbées et de la différence d'énergie entre les niveaux accessibles et le niveau de Fermi des électrons de la nanoparticule.

3.3.1.e Contribution interbandes

La réduction de taille est également à l'origine d'une modification de l'absorption au seuil de transitions interbandes ainsi que d'une légère diminution de E_{IB} [Kreib:77]. De tels effets restent faibles en comparaison à la modification de taux de collision électronique pour des nanoparticules de diamètre $D > 2\ nm$. Pour les nanoparticules considérées par la suite ($D \geq 5\ nm$) nous supposerons que la constante diélectrique interbandes d'une nanoparticule est identique à celle du matériau massif.

[5] Dans le cadre de ce modèle, le réseau ionique est considéré comme une boule sphérique, uniformément chargée positivement [Brack:93]. Les électrons de la nanoparticule sont alors plongés dans le potentiel créé par cette *gelée*. Les interactions entre électrons sont traitées dans l'approximation du champ moyen.

[6] De l'anglais *to spill* : se répandre.

[7] Comme nous le verrons (Eq. 3.36), l'énergie de la RPS est proportionnelle à $\widetilde{\omega}_p$. Par conséquent, le « spill out » est à l'origine d'un décalage vers le rouge de la RPS pour de très petites nanoparticules.

3.3.1.f Bilan

La plupart des phénomènes dus aux dimensions réduites de la nanoparticule sont décrits par un terme proportionnel au rapport $surface/volume$, s'ajoutant au taux de collision électronique du métal massif. Dans un premier temps, nous négligerons l'effet du *spill out* sur la fréquence plasma, la longueur de *spill out* étant de l'ordre de quelques dixièmes d'Angström [Weick:06]. Dans le domaine optique, la constante diélectrique $\epsilon_{nano}(\omega, D)$ d'une nanoparticule s'exprime à partir de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ du métal massif selon :

$$\epsilon_{nano}(\omega, D) = \epsilon^{D}_{nano}(\omega, D) + \epsilon^{IB}(\omega) \approx \epsilon(\omega) + i\,\frac{\omega_p^2}{\omega^3}\,2A\frac{v_F}{D} \tag{3.14}$$

Le coefficient A prend en compte *tous* les processus déphasants additionnels dus à la taille finie de la nanoparticule et à l'interaction de ses électrons avec l'interface. En séparant les effets dus à la taille finie (*a priori* dominants) de ceux dus à l'interface, nous écrivons [Pinch:03] :

$$A = A_t + A_i \tag{3.15}$$

La correction $2A\,v_F/D$ est négligeable pour des diamètres $D > 40\ nm$. En revanche[8], ce terme est du même ordre de grandeur que γ dès que $D \approx 10\ nm$ et domine $\epsilon_{2,nano}(\omega, D)$ pour de très petites nanoparticules. Dans la suite du manuscrit la constante diélectrique d'une nanoparticule métallique sera notée $\epsilon(\omega, D)$ ou simplement ϵ pour alléger certaines expressions.

3.3.2 Réponse optique d'une nanoparticule métallique

Nous nous intéressons à l'interaction entre une nanoparticule métallique sphérique (de volume V, de constante diélectrique $\epsilon(\omega, D)$ insérée dans une matrice diélectrique solide de constante diélectrique ϵ_m) et une onde plane électromagnétique polarisée linéairement. La nanoparticule est susceptible d'*absorber* et de *diffuser* une partie de la puissance du champ incident. L'atténuation du faisceau incident d'intensité I_0 est caractérisée par la section efficace d'extinction σ_{ext} qui s'écrit :

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{abs} + W_{diff}}{I_0} \tag{3.16}$$

où W_{abs} et W_{diff} sont respectivement les puissances absorbée et diffusée. Nous définissons de même les sections efficaces d'absorption et de diffusion :

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} \quad et \quad \sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{I_0} \tag{3.17}$$

Nous introduisons également m le rapport des indices de réfraction de la nanoparticule et du

[8] En supposant une valeur de $A = 0.25$, comme nous le ferons au cours des simulations décrites ensuite.

milieu diélectrique extérieur et x, le paramètre de taille.

$$m^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_m} = \left[\frac{n}{n_m}\right]^2 \tag{3.18}$$

$$x = ka = \frac{n_m \omega a}{c} = \frac{2\pi n_m\, a}{\lambda} \tag{3.19}$$

3.3.2.a Modèle électrodynamique simple

On considère que le champ extérieur polarise la nanoparticule de manière uniforme. Chaque élément de volume dV est assimilé à un dipôle élémentaire générant un champ $d\mathbf{E}_{dep}$. Le champ de dépolarisation $\mathbf{E}_{dep}$ est la somme volumique de ces contributions dipolaires retardées calculées au centre de la nanoparticule [Meier:83]. En se limitant aux termes d'ordre 3 en x, il s'écrit :

$$\mathbf{E}_{dep} = \left(-1 + x^2 + i\frac{2x^3}{3}\right)\frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0\epsilon_m} \tag{3.20}$$

où $\mathbf{P}$ est la polarisation volumique de la nanoparticule (supposée uniforme). A l'ordre 0, on retrouve l'expression du champ de dépolarisation statique dans une sphère polarisée uniformément.

Le champ à l'intérieur de la nanoparticule $\mathbf{E}_{int}$ est la somme du champ extérieur et du champ de dépolarisation . Il est donc proportionnel à $\mathbf{E}$.

$$\mathbf{E}_{int} = \mathbf{E} + \mathbf{E}_{dep} \tag{3.21}$$

Le moment dipolaire de la nanoparticule $\mathbf{p} = \mathbf{P}\,V$ est proportionnel au champ extérieur appliqué via la polarisabilité $\widetilde{\alpha}$.

$$\mathbf{p} = \epsilon_0\epsilon_m\widetilde{\alpha}\mathbf{E} \tag{3.22}$$

La polarisabilité se déduit aisément des équations (3.20) et (3.21). Elle s'écrit à l'ordre 3 en x :

$$\widetilde{\alpha} = 3V\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m - (\epsilon-1)x^2 - i\frac{2}{3}(\epsilon-1)x^3} \tag{3.23}$$

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion de la nanoparticule se déduisent de $\widetilde{\alpha}$ selon [Bohre:83] :

$$\sigma_{ext} = k\,\mathrm{Im}\left[\widetilde{\alpha}\right] \tag{3.24}$$

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi}\left|\widetilde{\alpha}\right|^2 \tag{3.25}$$

3.3.2.b Approximation quasi-statique

Les dimensions des nanoparticules considérées dans ce manuscrit sont faibles devant λ. L'interaction du champ $\mathbf{E}$ avec une nanoparticule satisfaisant la condition de $x \ll 1$ peut donc être traitée en considérant le champ appliqué comme statique. Nous ne retiendrons donc que les termes d'ordre 0 (indépendants de x) dans les équations (3.20) et 3.23.

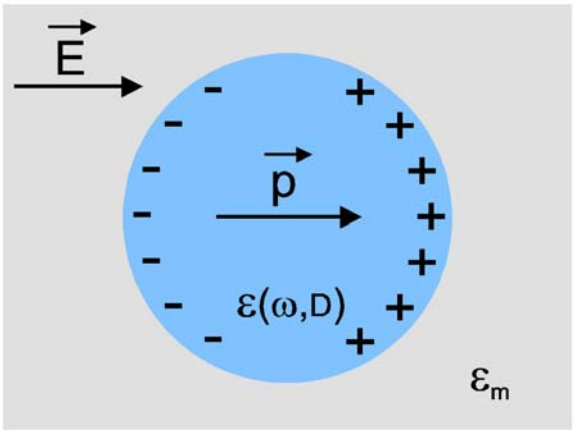


FIG. 3.2 : Interaction entre une nanoparticule métallique de diamètre D et un champ extérieur dans l'approximation quasistatique.

Dans le cadre de l'approximation quasistatique (ou dipolaire), le champ appliqué crée une distribution de charges accumulées à l'interface nanoparticule/matrice. Cette distribution est assimilée à un petit dipôle unique $\mathbf{p}$ (cf.FIG. 3.2). Le champ $\mathbf{E}_{int}$ et la polarisabilité de la nanoparticule s'écrivent[9] (cf. (3.20), (3.21) et (3.23)) :

$$\mathbf{E}_{int} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\mathbf{E} \tag{3.26}$$

$$\widetilde{\alpha} = 3V\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \tag{3.27}$$

La polarisabilité est proportionnelle au volume de la nanoparticule. Elle est liée à la constante diélectrique par une relation de type Clausius-Mossotti.
Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment à l'ordre 0 en x :

$$\sigma_{ext} = 3V\,\epsilon_m^{3/2}\,\frac{\omega}{c}\,\frac{3\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \tag{3.28}$$

[9]Remarque : En écrivant le champ à l'extérieur de la nanoparticule comme la superposition du champ appliqué et du champ créé par dipôle $\mathbf{p}$, le champ $\mathbf{E}_{int}$ et la polarisabilité $\widetilde{\alpha}$ peuvent aussi être déduits des conditions aux limites et des relations de continuité à l'interface nanoparticule-matrice [Peren:81].

$$\sigma_{diff} = (3V)^2 \ \epsilon_m^2 \ \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \tag{3.29}$$

On retrouve la dépendance en ω^4 de σ_{diff}, caractéristique de la diffusion *Rayleigh* de particules nanométriques. Pour une même nanoparticule, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction est proportionnel au volume V :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \tag{3.30}$$

Ainsi pour des nanoparticules telles que $x \ll 1$, l'extinction est largement dominée par l'absorption (cf. FIG. 1.4 et FIG. 3.4) et nous avons :

$$\sigma_{abs} \approx \sigma_{ext} \tag{3.31}$$

3.3.2.c Théorie de Mie

Pour des particules telles que $x \lesssim 1$, l'amplitude et la phase du champ électromagnétique ne peuvent plus être considérés comme uniformes sur le volume de la nanoparticule. L'approximation *dipolaire* cesse d'être valide et il est nécessaire de prendre en compte les effets de retard dus au champ excitateurainsi que les termes multipolaires dans le calcul des sections efficaces.

Le problème de l'interaction d'une particule sphérique de taille arbitraire avec une onde plane monochromatique a été traité analytiquement dès 1908 par Gustav Mie [Mie:08]. La théorie de Mie est fondée sur le développement en harmoniques sphériques de l'onde plane incidente. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment alors comme la somme de contributions multipolaires [Bohre:83] :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \ \mathrm{Re}\,(a_l + b_l) \tag{3.32}$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \ \left(|a_l|^2 + |b_l|^2\right) \tag{3.33}$$

L'onde diffusée par une nanoparticule de taille arbitraire est la superposition d'ondes sphériques divergentes rayonnées par un multipole électrique d'amplitude a_l ou magnétique d'amplitude b_l

Les amplitudes de diffusion a_l et b_l sont données par :

$$a_l = \frac{m\psi_l\,(mx)\,\psi_l'\,(x) - \psi_l\,(x)\,\psi_l'\,(mx)}{m\psi_l\,(mx)\,\xi_l'\,(x) - \xi_l\,(x)\,\psi_l'\,(mx)} \tag{3.34}$$

$$b_l = \frac{\psi_l\,(mx)\,\psi_l'\,(x) - m\psi_l\,(x)\,\psi_l'\,(mx)}{\psi_l\,(mx)\,\xi_l'\,(x) - m\xi_l\,(x)\,\psi_l'\,(mx)} \tag{3.35}$$

où ψ_l et ξ_l sont les fonctions de Ricatti-Bessel d'ordre l. Les paramètres x et m ont été introduits dans les équations (3.18) et (3.19).

Les expressions obtenues dans l'approximation quasistatique (Eqs. 3.28 et 3.29)se déduisent de la théorie de Mie en effectuant un développement limité du terme dipolaire ($l = 1$) à l'ordre le plus bas en x. A l'ordre 3 en x la théorie de Mie fournit une expression légèrement différente de (3.23). En effet, le calcul électrodynamique à l'origine de l'équation (3.23) considère certes les effets de retard dus à la dépolarisation mais néglige ceux dus au champ excitateur. Pour des particules de diamètre $D < 60\ nm$, la contribution dipolaire domine les termes d'ordres plus élevés dans les expressions 3.34 et 3.35. Elle décrit l'évolution de la résonance plasmon de surface en fonction de la taille, lorsque l'on atteint les limites de l'approximation quasistatique.

3.4 Résonance plasmon de surface

Les expressions obtenues dans la section 3.3.2 décrivent la dépendance de σ_{diff} et σ_{abs} vis à vis de ω et de D à condition de disposer de $\epsilon(\omega, D)$. Dans cette section, nous passons en revue certaines propriétés remarquables de la résonance plasmon de surface et nous discutons les processus physiques à l'origine de son amortissement. Dans toutes les simulations présentées par la suite, les sections efficaces ont été calculées à l'aide d'un programme MATLAB utilisant les expressions analytiques (3.32) et (3.33) issues de la théorie de Mie.

3.4.1 RPS dans l'approximation dipolaire

D'après l'équation (3.26), l'exaltation du champ à l'intérieur de la nanoparticule est susceptible d'être résonante à condition qu'il existe une pulsation Ω_R qui minimise le module du dénominateur $|\epsilon + 2\epsilon_m|$. Cette condition peut être satisfaite pour les métaux où $\epsilon_1 < 0$ dans le domaine optique. En supposant que ϵ_2 est faible et peu dispersée autour de Ω_R, la condition de résonance peut s'écrire :

$$\epsilon_1(\Omega_R) + 2\epsilon_m = 0 \ \Rightarrow\ E_R = \hbar\Omega_R = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_1^{IB}(\Omega_R) + 2\epsilon_m}} \tag{3.36}$$

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, la position de la RPS ne dépend donc pas du diamètre de la nanoparticule. Par ailleurs, l'équation (3.36) contient la dépendance de E_R vis à vis de ϵ_m.

En négligeant la dispersion de ϵ_1^{IB} (*i.e.* en supposant que $1 + \epsilon_1^{IB} \approx \epsilon_{DC}$) nous obtenons l'expression simplifiée :

$$E_R = \hbar\Omega_R \approx \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{\epsilon_{DC} + 2\epsilon_m}} \tag{3.37}$$

Au voisinage de Ω_R, le confinement diélectrique conduit à une résonance dans le spectre d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule métallique (cf. (3.28) et (3.29)) : c'est le phénomène de *résonance plasmon de surface*. D'un point de vue classique, le champ extérieur exerce une force

sur les électrons (de masse m_e) et les ions (de masse M_i) constituant la nanoparticule métallique. Etant donné que $M_i \gg m_e$, le réseau ionique peut être considéré comme fixe. Le champ polarise donc le cortège électronique en créant une accumulation de charges négatives d'un côté de la nanoparticule (et donc une charge positive non compensée de l'autre côté). L'interaction entre le réseau ionique chargé positivement et cette densité de charge surfacique se traduit par une force de rappel. A résonance, le centre de masse du nuage électronique oscille à la fréquence du champ appliqué autour de sa position d'équilibre (cf. FIG. 3.3). En oscillant, la densité surfacique de charge rayonne un champ (dipolaire électrique pour $x \ll 1$) dont l'intensité, proportionnelle à σ_{diff}, est maximale à Ω_R.

L'amortissement de la résonance plasmon de surface est la conséquence du transfert de l'oscillation collective des électrons de conduction vers des excitations individuelles (paires électrons-trous ou photons diffusés). En d'autres termes, la décohérence et la dissipation sont dues au couplage entre la dynamique du centre de masse du cortège électronique (processus collectif cohérent), et celle des coordonnées électroniques relatives [Weick:05]. Pour des nanoparticules de petite taille, l'amortissement de la RPS est essentiellement dû à l'excitation de paires électrons-trous à l'intérieur de la bande de conduction ou entre la bande d et la bande de conduction.

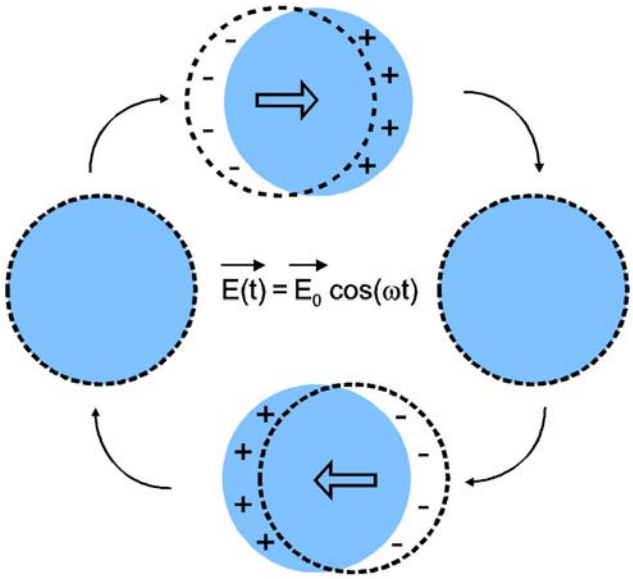


FIG. 3.3 : Représentation classique de la résonance plasmon de surface dans l'approximation quasistatique. La région colorée correspond au réseau ionique chargé positivement. Le nuage électronique est représenté par le cercle pointillé.

La condition de résonance (3.36) est illustrée sur la figure 3.1 pour $\epsilon_m = 2.25$ (constante diélectrique du verre). Le phénomène de résonance plasmon de surface se manifeste autour de $E_R \approx 3\ eV$ pour l'argent et $E_R \approx 2.3\ eV$ pour l'or. L'estimation de E_R d'après l'équation (3.37) est en bon accord avec les valeurs déterminées graphiquement, malgré les variations non

négligeables de ϵ_2^{IB} au voisinage de la RPS, en particulier pour le cas de l'or.

3.4.1.a Cas d'un métal à électrons libres

On considère une nanoparticule métallique telle que $x \ll 1$ dont la constante diélectrique est donnée par le modèle de Drude modifié.

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{et} \quad \epsilon_2(\omega, D) = \frac{\omega_p^2\, \widetilde{\gamma}(D)}{\omega^3} \tag{3.38}$$

où $\widetilde{\gamma}(D)$ est donné par l'équation (3.10). En injectant cette expression dans l'équation (3.28), on obtient l'expression de la section efficace d'extinction. Au voisinage de Ω_R, σ_{ext} a une forme Lorentzienne de largeur $\Gamma(D) = \widetilde{\gamma}(D)$.

$$\sigma_{ext}\,(\omega, D) \approx \sigma_0\, \frac{\Omega_R^2}{4\left(\omega - \Omega_R\right)^2 + \widetilde{\gamma}(D)^2} \tag{3.39}$$

où $\sigma_0 = \frac{9V}{c} \frac{\epsilon_m^{3/2}}{\epsilon_{DC}+2\epsilon_m} \widetilde{\gamma}(D)$ Cette expression est valable pour les nanoparticules de métaux alcalins [Brech:93], et dans une moindre mesure pour les nanoparticules d'argent. Pour un métal à électrons libres, et dans le cadre de l'approximation quasistatique, l' amortissement de la RPS est essentiellement lié aux transitions intrabande. Les effets de taille *intrinsèques* se traduisent donc par un élargissement de la résonance plasmon de surface inversement proportionnel à D, ou dans le domaine temporel à une diminution du temps de déphasage T_2. Dans la limite de très petites particules ($x \to 0$), la largeur de la RPS est entièrement due au terme de surface :

$$\Gamma(D) \approx 2A \frac{v_F}{D} \tag{3.40}$$

3.4.1.b Cas des métaux nobles : Rôle des transitions interbandes

Nous considérons à présent le cas d'une nanoparticule d'or. Les sections efficaces sont calculées à partir des valeurs interpolées de la constante diélectrique mesurée par Johnson et Christy auxquelles on ajoute un terme de surface (Eq. (3.14)). Le résultat est présenté sur la figure 3.4 pour une nanoparticule d'or de 10 nm et $A = 0.25$. La constante diélectrique du milieu extérieur est choisie égale à $\epsilon_m = 2.25$ soit une valeur proche de celle des verres usuels ($n_m = 1.5$). Pour chaque spectre, nous introduisons E_R, l'énergie de résonance, Γ et $\Gamma_{1/2}$ respectivement pleine largeur à mi-hauteur, et demi-largeur *rouge* (ou *gauche*) de la RPS.

A l'évidence, la section efficace d'extinction (cf. FIG. 3.4) n'a pas une forme quasi lorentzienne comme c'est le cas pour un métal à électrons libres. La résonance plasmon de surface *pousse* sur un front croissant dû à l'absorption interbandes. La largeur de la RPS contient une contribution interbandes non négligeable qui s'ajoute à la contribution des électrons libres. Pour les métaux nobles (et particulièrement pour l'or). La largeur $\Gamma\,(\Omega_R, D)$ ne donc peut plus être assimilée au

taux de collision $\widetilde{\gamma}(D)$. Sur l'exemple présenté Γ vaut environ 300 meV alors que le modèle de Drude modifié (Eq. (3.11)) prédit seulement $\widetilde{\gamma} = 113\ meV$.

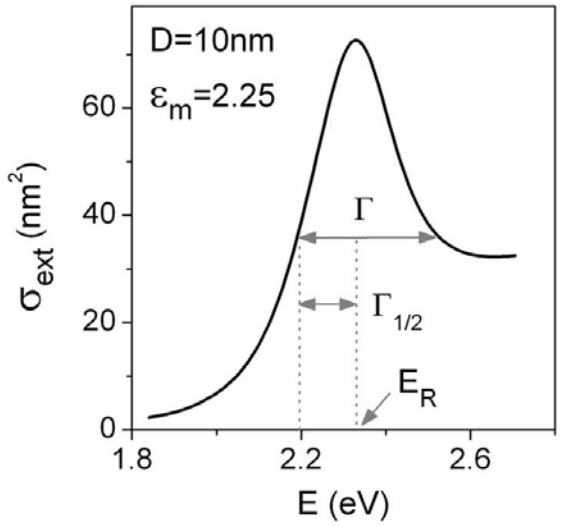


Fig. 3.4 : Résonance plasmon de surface pour une nanoparticule de 10nm de diamètre. La section efficace d'extinction est calculée à l'aide de la théorie de Mie en utilisant $A = 0.25$ dans l'équation (3.14).

La forte dispersion de ϵ_2^{IB} au voisinage de E_R (Fig. 3.1) est à l'origine de l'asymétrie observée sur les spectres. L'amortissement de la RPS dépend non seulement de la taille de la nanoparticule, mais aussi de Ω_R. En effectuant un développement limité de l'expression de σ_{ext} au voisinage la résonance, on peut donner une estimation théorique de la largeur de la RPS en fonction de l'énergie de résonance $E_R = \hbar\Omega_R$ [Hövel:93] :

$$\Gamma_{th}\left(\Omega_R, D\right) = \frac{2\epsilon_2\left(\Omega_R, D\right)}{\sqrt{\left[\left(\frac{d\epsilon_1(\omega,D)}{d\omega}\right)_{\Omega_R}\right]^2 + \left[\left(\frac{d\epsilon_2(\omega,D)}{d\omega}\right)_{\Omega_R}\right]^2}} \tag{3.41}$$

Les valeurs de Γ_{th} en fonction de la position de la RPS, calculées pour une particule d'or de 10 nm de diamètre sont représentées sur la figure 3.5 pour $A = 0$ et $A = 0.25$ (Eq. (3.14)).

Dans le domaine de validité du modèle de Drude ($E_R < E_{IB}$), Γ_{th} est très proche de $\widetilde{\gamma}$. En revanche, au -delà de E_{IB} ($\sim 1.8\ eV$), Γ_{th} augmente très rapidement. Pour $E_R > 2.5\ eV$, l'amortissement est très nettement dominé par la contribution interbandes qui « écrase » la résonance plasmon de surface. Pour des énergies intermédiaires $1.8 < E_R < 2.5\ eV$ correspondant à l'énergie de résonance d'une nanoparticule dans une matrice verre, l'élargissement dû à l'amortissement interbandes est susceptible de masquer les effets de taille *intrinsèques*. Etant donné que la partie *gauche* du spectre est moins affectée par cet amortissement *parasite*, nous utiliserons préférentiellement la demi-largeur $\Gamma_{1/2}$ pour décrire l'amortissement de la RPS.

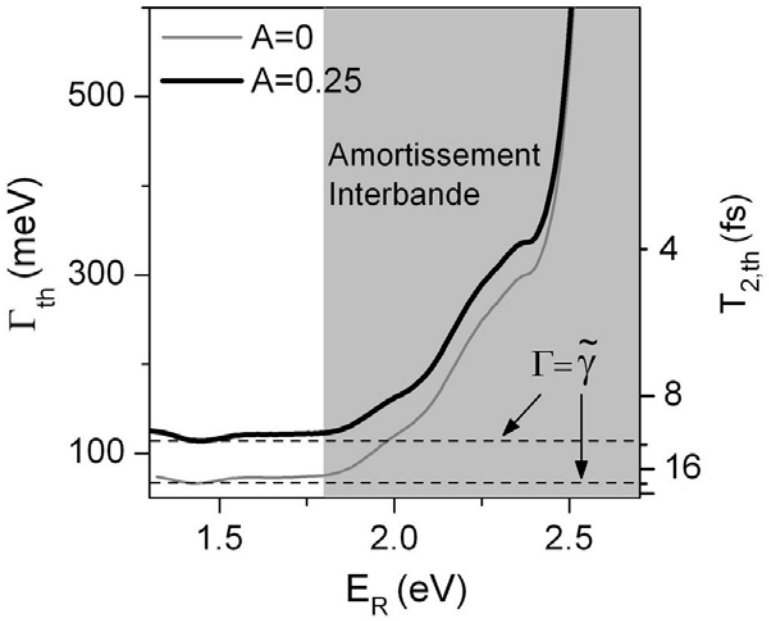


FIG. 3.5 : Largeur théorique de la résonance plasmon de surface calculée en fonction de la position de la résonance plasmon de surface pour une nanoparticule d'or de 10 nm de diamètre, avec $A = 0$ ou $A = 0.25$ dans l'équation (3.14). Les valeurs du temps de déphasage $T_{2,th}$ sont indiquées. L'aire grisée correspond au domaine situé au-delà du seuil des transitions interbandes. Les traits pointillés horizontaux correspondent aux valeurs du taux de collision $\widetilde{\gamma}$ (Eq. (3.10)).

En tenant compte des effets de taille intrinsèques, nous pouvons écrire cette largeur selon :

$$\Gamma_{1/2} = \Gamma^0_{1/2} + A' \frac{v_F}{D} \tag{3.42}$$

où $\Gamma^0_{1/2}$ est une constante qui inclut les contribution du taux de collision de l'or massif et de l'amortissement interbandes dans le domaine d'énergie considéré. Le temps T_2 est alors défini selon :

$$T_2 = \frac{\hbar}{\Gamma_{1/2}} \tag{3.43}$$

Numériquement nous avons la relation :

$$T_2(fs) = \frac{658}{\Gamma_{1/2}(meV)} \tag{3.44}$$

La relation entre A et A', qui dépend directement de la dispersion de ϵ^{IB} au voisinage de la RPS, peut être établie théoriquement en injectant l'expression (3.10) dans (3.41) [Hövel:93]. Lorsque l'absorption interbandes est négligeable ou très peu dispersée, nous avons $A = A'$.

3.4.1.c Absorption et diffusion

La figure 3.6 permet de comparer les spectres d'absorption et de diffusion. Pour $D = 10\ nm$, le rendement $\sigma_{diff}/\sigma_{abs}$ est très faible (l'ordre de 10^{-3}). Etant donné que $\sigma_{diff} \propto |\widetilde{\alpha}|^2$ alors que $\sigma_{abs} \propto Im\,[\widetilde{\alpha}]$, l'asymétrie due à l'absorption interbandes est moins prononcée pour le spectre de diffusion que pour le spectre d'absorption. Par ailleurs, l'énergie de résonance du spectre de diffusion est légèrement décalée vers le rouge par rapport au spectre d'absorption.

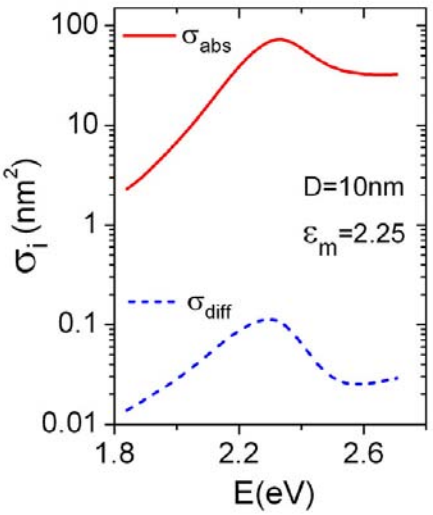


Fig. 3.6 : Spectres d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule d'or de 10nm de diamètre. Les sections efficaces d'absorption (trait plein) et de diffusion (pointillés) sont calculées à l'aide de la théorie de Mie en utilisant $A = 0.25$ dans l'équation (3.14).

3.4.2 Rôle de la matrice extérieure

La figure 3.7 présente l'évolution de la position et de la largeur de la RPS calculée pour une nanoparticule de 10 nm en fonction de ϵ_m. D'après l'équation (3.36), l'énergie de résonance de la RPS est une fonction décroissante de ϵ_m. Plus ϵ_m est élevée plus le milieu extérieur est polarisable, et donc susceptible d'écranter les charges accumulées à la surface de la nanoparticule. Par analogie avec un oscillateur mécanique classique, une augmentation de ϵ_m correspond à une diminution de la *raideur* et donc de la fréquence de résonance. En outre, lorsque ϵ_m augmente, la RPS se produit à des énergies pour lesquelles l'amortissement interbandes est de plus en plus faible. Par conséquent, sa largeur diminue de manière significative jusqu'à atteindre des valeurs proches de $\widetilde{\gamma}(D)$ et sa forme s'approche d'une allure lorentzienne. Du fait de la réduction de l'amortissement interbandes, l'amplitude de la RPS augmente avec ϵ_m (cf. Fig. 3.7 (a) et (b)). L'absorption est exaltée d'environ un ordre pour une nanoparticule insérée dans une matrice de verre, par rapport au cas d'une nanoparticule dans le vide ($\epsilon_m = 1$).

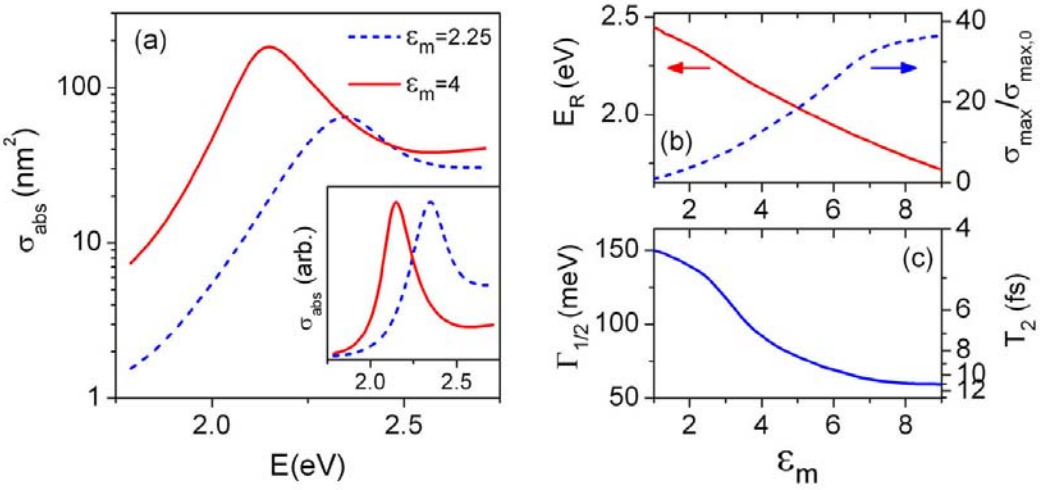


FIG. 3.7 : Effet du milieu extérieur. (a) Résonance plasmon de surface d'une nanoparticule d'or insérée dans une matrice de verre (SiO_2, $\epsilon_m = 2.25$) ou d'oxyde de Titane (TiO_2, $\epsilon_m = 4$). Les spectres d'absorptions normés sont représentés en insert. (b) Energie de résonance (trait plein) et section efficace d'absorption à résonance σ_{max} normée par rapport à la valeur $\sigma_{max,0}$ obtenue dans le vide (trait pointillé).(c) Demi-largeur de la RPS en fonction de ϵ_m. Les calculs ont été effectués à partir de la théorie de Mie pour une nanoparticule de 10 nm de diamètre et $A = 0.25$ (Eq. (3.14).

3.4.3 Effets de taille

La figure 3.8 présente l'évolution de la RPS en fonction de D calculée d'après la théorie de Mie pour une nanoparticule d'or sphérique insérée dans une matrice de verre. Les résultats sont calculés pour $A = 0.25$ et $A = 0$. La position de la RPS se déplace de manière monotone vers le rouge lorsque D croît. Contrairement à ce que prédit l'approximation dipolaire, ce décalage, quoique faible est déjà observable pour de petites nanoparticules de diamètre $D < 20$ nm. Le décalage vers le rouge est dû à l'effet de *dépolarisation dynamique*[10], qui se traduit par le terme à coefficient réel en x^2 dans l'expression de la polarisabilité (3.23) [Meier:83]. Si nous négligeons pour l'instant les termes d'ordre supérieur à 2, la condition de résonance modifiée par la dépolarisation dynamique s'écrit $\epsilon_1(\Omega_R)\left(1 - x^2\right) + 2\epsilon_m + x^2 = 0$. Pour une valeur non nulle de x, l'annulation de la partie réelle du dénominateur requiert une valeur de ϵ_1 plus négative que pour $x = 0$. D'après la dispersion de ϵ_1, l'énergie E_R correspondante est plus faible (cf FIG. 3.1).

L'ajout d'un terme de surface additionnel (d'amplitude $A = 0.25$) à la constante diélectrique de l'or massif a un effet négligeable sur la position de la RPS (cf FIG. 3.8 (b)). Par contre, ce terme est responsable de l'élargissement de la RPS quand D diminue. Pour $D < 40$ nm, la largeur décroît avec D et atteint une valeur minimale lorsque les effets de taille finie deviennent négligeables

[10]Ce terme est qualifié de *dynamique* car il est issu d'un calcul électrodynamique ($x > 0$) tenant compte des effets de retard. Il correspond à un changement du facteur de dépolarisation effectif de la nanoparticule par rapport à la valeur de 1/3 obtenue dans l'approximation quasistatique.

($D \sim 40\ nm$). Pour $D > 40\ nm$, la RPS s'élargit lorsque la taille de la nanoparticule augmente. Cet élargissement additionnel est dû à l'*amortissement radiatif* de la résonance plasmon de surface et correspond au terme imaginaire proportionnel à x^3 dans (3.23) [Meier:83; Wokau:82]. Il intervient lorsque la section efficace de diffusion devient comparable à la section efficace d'extinction (pour $x \sim 1$). Pour des nanoparticules suffisamment volumineuses, l'amortissement radiatif domine l'amortissement intra- et interbande(s) et devient la principale source de décohérence de la RPS. Le décalage vers le rouge et l'amortissement radiatif de la RPS sont des effets purement électrodynamiques, qui dépendent essentiellement du rapport D/λ. Par opposition aux effets de taille *intrinsèques* qui sont la conséquence d'une modification de la constante diélectrique, ces effets de taille sont qualifiés d'*extrinsèques*[11].

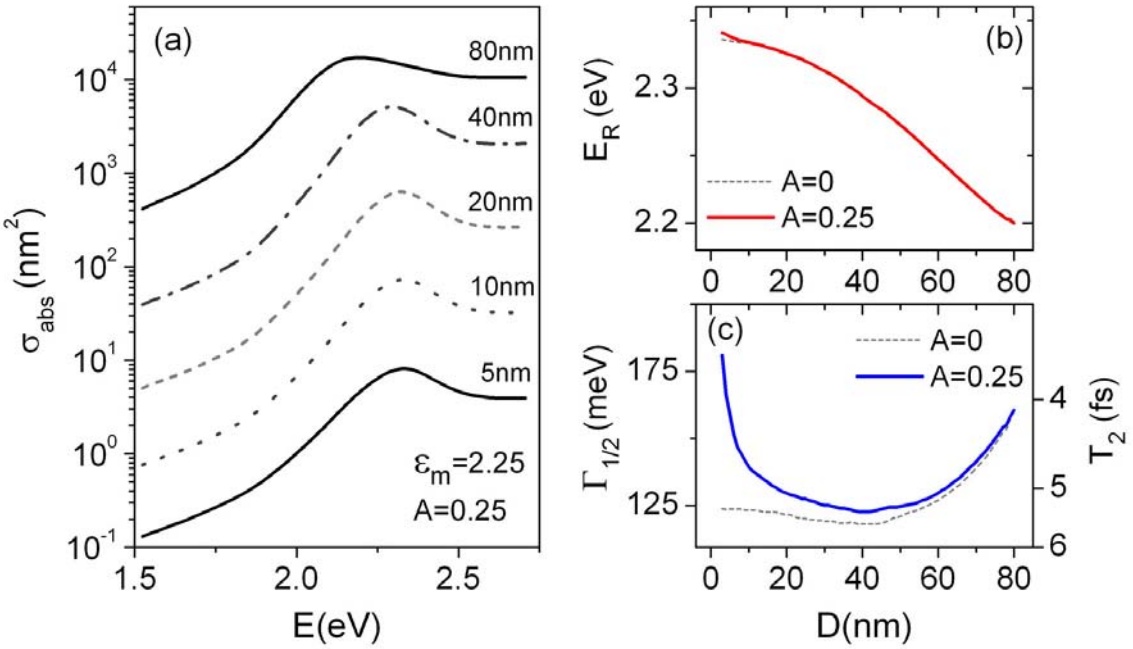


Fig. 3.8 : Effets de taille. (a) Résonance plasmon de surface d'une nanoparticule d'or en fonction du diamètre. (b) Energie de résonance et (c) demi-largeur de la RPS en fonction du diamètre. Les calculs ont été effectués à partir de la théorie de Mie pour un diamètre équivalent de 10 nm et $A = 0.25$ (Eq. (3.14)). Les simulations utilisant la constante diélectrique de l'or massif sont également présentées en traits pointillés sur (b) et (c).

[11] Notons que pour $D < 60\ nm$, la description exacte de ces effets est contenue dans le terme dipolaire électrique a_1 de la théorie de Mie.

3.4.4 Effets de forme

Jusqu'à présent, nous avons considéré des nanoparticules sphériques. En généralisant le calcul de la polarisabilité (3.27) dans l'approximation dipolaire au cas d'une nanoparticule ellipsoïdale, nous obtenons la composante selon l'axe i ($i = a, b, c$) du tenseur de polarisabilité [Bohre:83] :

$$\widetilde{\alpha}_i = 3V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{3\epsilon_m + 3L_i\,(\epsilon - \epsilon_m)} \tag{3.45}$$

Les facteurs géométriques L_i sont directement liés à la forme de la nanoparticule. Ils respectent la règle de somme $L_a + L_b + L_c = 1$.

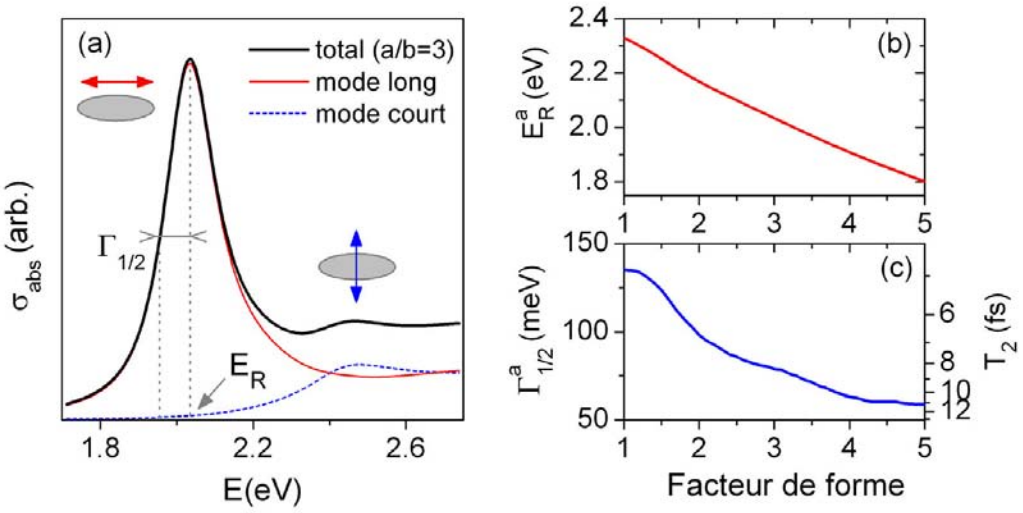


FIG. 3.9 : Effet de la forme de la nanoparticule. (a) Résonance plasmon de surface d'une nanoparticule d'or prolate ($a/b = 3$). Les contributions du mode long (trait fin) et du mode court (trait pointillé) sont également représentées.(b) Energie de résonance et (c) demi-largeur du mode long en fonction du facteur de forme a/b. Les calculs ont été effectués dans l'approximation dipolaire pour un diamètre équivalent de 10 nm et $A = 0.25$ (Eq. (3.14)).

Pour une nanoparticule sphérique $L_i = 1/3$. Nous considérerons par la suite des nanoparticules prolates pour lesquelles l'axe court est deux fois dégénéré. L'écart à la forme sphérique est caractérisé par le facteur de forme a/b où a (b) désigne la longueur de l'axe long (court) de l'ellipsoïde. La figure 3.9 illustre l'évolution de la RPS en fonction de la forme de l'ellipsoïde. Les sections efficaces sont calculées d'après les équations (3.24) et (3.25) pour un ellipsoïde dont le volume est le même que celui d'une nanoparticule de 10 nm avec $A = 0.25$. Tout d'abord, du fait de l'anisotropie de la nanoparticule, il existe deux modes distincts pour la RPS, de part et d'autre de l'énergie de résonance E_R d'une sphère de même volume. Le mode longitudinal (le long de l'axe long) ($0 < L_a < 1/3$) qui est résonant à une énergie $E_R^a < E_R$ et le mode transverse (le long de l'axe court) ($1/3 < L_b < 1$) à $E_R^b > E_R$. Comme l'amortissement interbandes est une

fonction croissante de l'énergie de résonance, le mode court est nettement plus amorti que le mode long, et sa contribution devient négligeable pour des facteurs de forme supérieurs à 2. Pour des nanoparticules quasi-sphériques, l'anisotropie est à l'origine d'un faible élargissement de la RPS ($\lesssim 10\ meV$). L'énergie de résonance du mode long se déplace vers le proche infra-rouge lorsque le facteur de forme augmente. La réduction de l'amortissement interbandes dans ce domaine est à l'origine de l'exaltation de ce mode et de la diminution de sa largeur.

3.4.5 Spectroscopie de nanoparticules métalliques : Etat de l'art

La spectroscopie optique permet de mesurer directement les spectres d'extinction ou de diffusion de nanoparticules métalliques. C'est donc un outil puissant, adapté à l'étude quantitative la RPS. En outre, les temps de déphasage de la RPS sont de l'ordre de 2 à 20 femtosecondes, donc trop brefs pour être mesurés précisément par des techniques résolues en temps de type pompe-sonde. La spectroscopie de la RPS offre donc la possibilité de déduire le temps de déphasage de la RPS d'une mesure de sa largeur spectrale (cf. Eq. (3.1)).

3.4.5.a Mesures d'ensemble

La caractérisation optique des nanoparticules métalliques est étroitement liée à la qualité des échantillons. En particulier, pour des mesures d'ensemble, il est indispensable de disposer d'échantillons aussi monodisperses que possible. Ainsi, toute caractérisation optique doit être précédée d'une caractérisation par microscopie électronique ou tout autre technique fournissant une évaluation directe de la taille et de la forme d'une nanoparticule individuelle. Les techniques de caractérisation optique les plus utilisées sont la mesure directe du spectre d'absorption ou de diffusion (pour des nanoparticules suffisamment volumineuses) à l'aide d'un spectrophotomètre ou d'un spectrofluorimètre. Les nanoparticules peuvent être issues d'un jet placé sous vide, en solution, déposées sur un substrat solide ou insérées dans une matrice inerte. Au cours des 50 dernières années, une multitude de travaux de spectroscopie se sont succédés. Ceux-ci ont permis de vérifier qualitativement les effets prédits par la théorie de Mie [Kreib:95] pour des nanoparticules de métaux alcalins (Lithium, Potassium)[Brech:93] et nobles [Link:99a; Link:03]. Toutefois, malgré les progrès constants des procédés de synthèse de nanoparticules [Danie:03; Hussa:05], la dispersion en taille et les variations de la forme des nanoparticules peuvent induire des effets inhomogènes importants. Ainsi, il est difficile voire parfois impossible d'effectuer une comparaison quantitative avec la théorie de Mie à partir de mesures d'ensemble.

En ce qui concerne les effets de taille intrinsèques, certaines expériences similaires ont parfois abouti à des conclusions contradictoires [Kreib:95]. Cependant, un élargissement de la RPS a été observé à plusieurs reprises pour des échantillons de nanoparticules de diamètre inférieur à 10 nm [Dorem:64; Kreib:85; Link:99b] sur des ensembles de nanoparticules de métaux nobles. Récemment, le groupe de F.Träger à l'université de Kassel a mis au point une technique astucieuse de *hole burning spectral* permettant de s'affranchir partiellement de l'élargissement inhomogène

[Stiet:00], inhérent aux mesures d'ensemble. Les échantillons utilisés contiennent une distribution hétérogène de nanoparticules oblates de petite taille, déposées *in situ* sur un substrat solide (saphir ou quartz). Le spectre d'absorption de l'échantillon est mesuré avant et après l'irradiation de l'échantillon par une impulsion laser intense. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, la position de la RPS dépend uniquement du facteur de forme. Par conséquent, l'impulsion est résonante avec une classe de nanoparticules ayant un facteur de forme très peu dispersé autour de la valeur moyenne « résonante » . Pour cette sous-population, la puissance crête de l'impulsion est suffisante pour provoquer l'ablation d'une partie des atomes de métal, donc modifier la forme et réduire le volume des nanoparticules. Le spectre d'absorption mesuré après irradiation présente donc un trou à la longueur d'onde d'excitation, dont la largeur permet d'estimer (par extrapolation à fluence nulle) la largeur homogène de la RPS pour une énergie de résonance donnée. De telles mesures ont été effectuées sur des nanoparticules d'argent de facteur de forme donné en fonction de leur diamètre équivalent D_{eq}. Pour $D_{eq} < 10\ nm$, la largeur homogène augmente et suit qualitativement une loi en $1/D_{eq}$ [Bosba:02]. La largeur homogène de nanoparticules d'or oblates de diamètre équivalent compris entre 12 et 26 nm a également été mesurée à différentes énergies (donc pour différents facteurs de forme) dans le proche infra-rouge [Ziegl:04]. D'autre part, en accord avec les prédictions de Persson [Perss:93], l'amortissement chimique d'interface peut être significatif (cas du quartz) ou négligeable (cas du saphir) selon la nature du substrat. Ces travaux constituent une démonstration convaincante de l'existence d'effets de taille intrinsèques. Néanmoins les données sont obtenues à partir de mesures d'ensemble et la détermination du diamètre équivalent des nanoparticules demeure incertaine. Enfin ces mesures ne donnent pas accès à la forme de la RPS.

3.4.5.b Spectroscopie de nanoparticules individuelles

L'étude de nano-objets individuels permet de s'affranchir de l'élargissement inhomogène et d'obtenir des valeurs statistiques moyennes. Dans la plupart des cas, les nanoparticules sont insérées dans une matrice polymère et déposées sur une lamelle de microscope selon un protocole proche de celui décrit dans la section 2.4.4. Les premiers spectres de diffusion Rayleigh furent obtenus par le groupe de Jochen Feldmann à l'université Munich (LMU) à l'aide d'une excitation en champ proche [Klar:98]. En raison de la forte interaction entre la sonde (fibre étirée) et la nanoparticule et de la faiblesse du signal recueilli, l'interprétation quantitative des spectres obtenus en microscopie de champ proche est délicate. Par la suite, des méthodes en champ lointain (microscopie par réflexion totale [Sönni:00] ou en champ noir [Schul:00; Sönni:02a]) ont permis d'enregistrer des spectres de diffusion Rayleigh de nanoparticules individuelles d'or ou d'argent avec une sensibilité nettement supérieure. Pour des nanoparticules sphériques, les spectres mesurés sont en accord quantitatif avec la théorie de Mie. En particulier, Sönnichsen *et al.* ont mis en évidence une réduction drastique de l'amortissement interbandes dans des bâtonnets d'or individuels [Sönni:02a], en accord quantitatif avec l'approximation quasistatique (cf. 3.4.4). La

mesure des spectres de diffusion Rayleigh a également permis d'étudier l'influence de la constante diélectrique du milieu extérieur [Mock:03] ou encore de décrire quantitativement la RPS pour des nanoparticules d'argent [Mock:02] ou d'or [Kuwat:03; Kalkb:04] de forme arbitraire. En 2004, Linfors *et al.* [Lindf:04] sont parvenus à mesurer le spectre de nanoparticules d'or individuelles à l'aide de la technique interférométrique décrite dans la section 1.3.4. Les plus petites nanoparticules détectables par ce dispositif ont des diamètres de l'ordre de 5 à 10 nm. Pour ces petites nanoparticules, le signal recueilli est suffisamment intense pour mesurer un spectre mais reste trop bruité pour étudier quantitativement l'existence d'effets de taille intrinsèques.

3.4.5.c Questions ouvertes.

Les effets de taille extrinsèques ont été décrits quantitativement grâce aux résultats mentionnés plus haut. En revanche, malgré les résultats précurseurs du groupes de F. Träger, l'évolution de la position et de la largeur de la RPS demeurent mal comprises dès que les effets de taille intrinsèques deviennent prépondérants. Afin d'identifier clairement les processus physiques à l'origine de ces effets, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes expérimentales susceptibles de mesurer la largeur homogène de la RPS sur des nanoparticules individuelles. L'objectif des sections suivantes est de montrer que la méthode photothermique hétérodyne permet d'observer des effets de taille intrinsèques sur des nanoparticules d'or individuelles, et qu'elle constitue un outil prometteur en vue d'autres expériences sur des nanoparticules de très petite taille.

3.5 Observation expérimentale d'effets de taille intrinsèques

3.5.1 Utilisation de la méthode PHI

Le dispositif expérimental PHI adapté à la spectroscopie d'absorption ainsi que la méthode de préparation des échantillons ont été décrits dans la sections 2.4.3 et 2.4.4. Nous avons étudié la résonance plasmon de surface de nanoparticules d'or sphériques de 5, 10, 20 et 33 nm de diamètre déposées sur des lamelles de verre et insérées dans un film mince polymère (PVA). La constante diélectrique du PVA est voisine de celle des verres commun. Dans l'analyse des résultats, nous supposerons que les nanoparticules sont insérées dans un milieu homogène de constante diélectrique $\epsilon_m = 2.25$ soit un indice de réfraction $n_m = 1.5$. L'excitation est réalisée à l'aide d'un laser continu à colorant (Coumarine 540A), dont la longueur d'onde est balayée de 515 nm à 580 nm (soit des énergies de 2.41 eV à 2.14 eV). Afin de mesurer les spectres de nanoparticules individuelles, nous imageons dans un premier temps une zone de l'échantillon. Le scanner déplace ensuite l'échantillon au voisinage d'une nanoparticule isolée dont on acquiert le spectre d'absorption. Durant l'acquisition, le laser est balayé par pas de 10 meV environ. Le temps d'intégration par point est de $2s$. Le signal photothermique « brut » est proportionnel à la puissance absorbée $\sigma_{abs} I_0$, où I_0 est l'intensité moyenne du laser excitateur au niveau de l'échantillon. Cette intensité est utilisée pour normer le signal brut. Elle est évaluée à partir de la

puissance mesurée à la sortie de l'objectif de microscope, en tenant compte des variations de la taille de la tache focale en fonction de la longueur d'onde. Tous les spectres ont été acquis en régime de *faible excitation*, tel que le temps moyen $Nabs^{-1}$ écoulé entre l'absorption de deux photons consécutifs soit nettement supérieur aux temps de relaxation électron-électron et électron-phonon ($\sim$ 500 fs à 1 ps [Link:99a; Halte:99; Voisi:00; Arbou:03]). Nous avons utilisé des intensités d'excitation allant respectivement de $\sim 1\ kW/cm^2$ à $200\ kW/cm^{-2}$, pour des nanoparticules de 33 nm à 5 nm de diamètre. Pour ces intensités, nous estimons un temps moyen $Nabs^{-1} \sim 30\ ps$ qui satisfait la condition de faible excitation. Dans de telles conditions, le signal photothermique est détecté avec un RSB supérieur à 10.

3.5.2 Spectres d'absorption de nanoparticules individuelles

Pour les 4 tailles de nanoparticules étudiées, nous avons enregistré environ 30 spectres d'absorption au voisinage de la position supposée de la RPS. La figure 3.10 représente des spectres d'absorption de nanoparticules d'or individuelles de tailles décroissantes. Sur chaque spectre nous avons extrait l'énergie de résonance E_R, et la demi-largeur $\Gamma_{1/2}$ (cf. FIG. 3.10 (a)). Ces valeurs sont déterminées avec une précision de l'ordre de 5 meV. Les histogrammes correspondants sont représentés sur les figures 3.11 (a-d) et 3.11 (e-h), respectivement). Enfin la troisième colonne présente les histogrammes des facteurs de forme mesurés par TEM pour chaque taille (FIG. 3.11 (i-l)). Les valeurs moyennes de E_R et $\Gamma_{1/2}$, ainsi que les écarts types δE_R $\delta\Gamma_{1/2}$, sont reportés dans le tableau 3.3. Les temps de déphasage T_2, déduits de ces mesures sont aussi représentés. Enfin, la figure 3.13 compare les valeurs moyennes déduites des histogrammes aux valeurs prédites par la théorie de Mie.

En observant les quatre spectres présentés (FIG. 3.10 (a-d)), on remarque d'ores et déjà que la RPS se décale vers le rouge lorsque le diamètre augmente et s'élargit lorsque le diamètre diminue. De plus, les spectres expérimentaux sont bien ajustés par la théorie de Mie[12].

La sensibilité actuelle du dispositif permet de détecter des nanoparticules de 2 nm de diamètre sans trop de difficultés. Par contre, le rapport signal à bruit obtenu n'est pas suffisamment élevé pour acquérir un spectre d'absorption avec une faible intensité d'excitation. Par ailleurs, la RPS de nanoparticules de 2 nm est *a priori* considérablement élargie par rapport à celle de nanoparticules de 5 nm. D'après le spectre présenté sur la figure 3.10 (d) et l'histogramme de la figure 3.11 (h), les valeurs de $\Gamma_{1/2}$ mesurées pour des nanoparticules de 5 nm sont proches de la largeur du domaine balayable par notre laser à colorant ($\sim$ 270 meV). Il serait donc intéressant de disposer d'une source excitatrice plus large. Comme nous le discuterons dans la section 3.7.2, il est vraisemblablement plus judicieux d'orienter nos efforts vers la spectroscopie de nanostrucures métalliques pour lesquelles l'amortissement interbandes est négligeable.

[12]Sauf indication contraire, les simulations ont été effectuées en utilisant la constante diélectrique mesurée par Johnson et Christy [Johns:72], à laquelle nous avons ajouté un terme de surface d'amplitude $A = 0.25$ (cf. (3.14)).

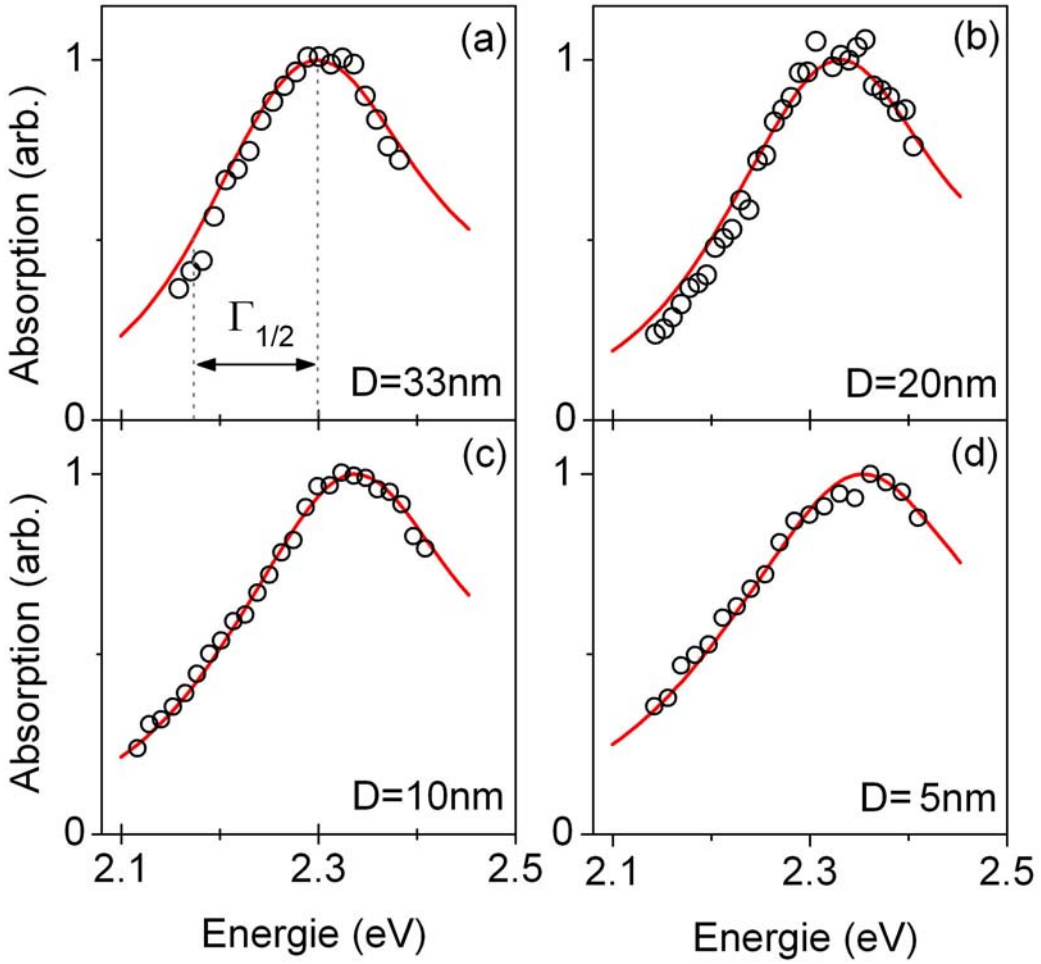


Fig. 3.10 : Spectres d'absorption normalisés mesurés pour des nanoparticules d'or individuelles de différents diamètres ((a) 33 nm, (b) 20 nm, (c) 10 nm, et (d) 5 nm). Les données expérimentales sont comparées à des simulations utilisant la théorie de Mie avec $A = 0.25$ (Eq. (3.14).

3.5.3 Evolution de E_R en fonction de D

Pour chaque taille, la distribution de valeurs de E_R est relativement large mais monomodale. Les histogrammes des figures 3.11 (a)-(d) confirment la tendance observée sur les spectres de nanoparticules individuelles. Sur la figure 3.13 (a), les valeurs moyennes de E_R sont comparées à la théorie de Mie. Les barres d'erreurs horizontales correspondent à la dispersion en taille estimée d'après les clichés de microscopie électronique (cf 2.2). Les barres d'erreurs verticales quant à elles correspondent aux dispersions mesurées pour les valeurs de E_R(cf. 3.3), et non à des incertitudes de mesure.

En accord avec les prédiction de l'approximation dipolaire, l'énergie de résonance dépend très peu de D pour les plus petites nanoparticules ($D = 5$ nm et 10 nm). En revanche, elle diminue

nettement pour $D > 10\ nm$. Les valeurs moyennes de E_R sont en bon accord avec la théorie de Mie pour les deux valeurs de A présentées ($A = 0$ et $A = 0.25$). Pour des nanoparticules d'or de diamètre $D \geq 5\ nm$, la position de la RPS n'est donc pas affectée par des effets de taille intrinsèques et son évolution est bien décrite en utilisant la constante diélectrique du métal massif.

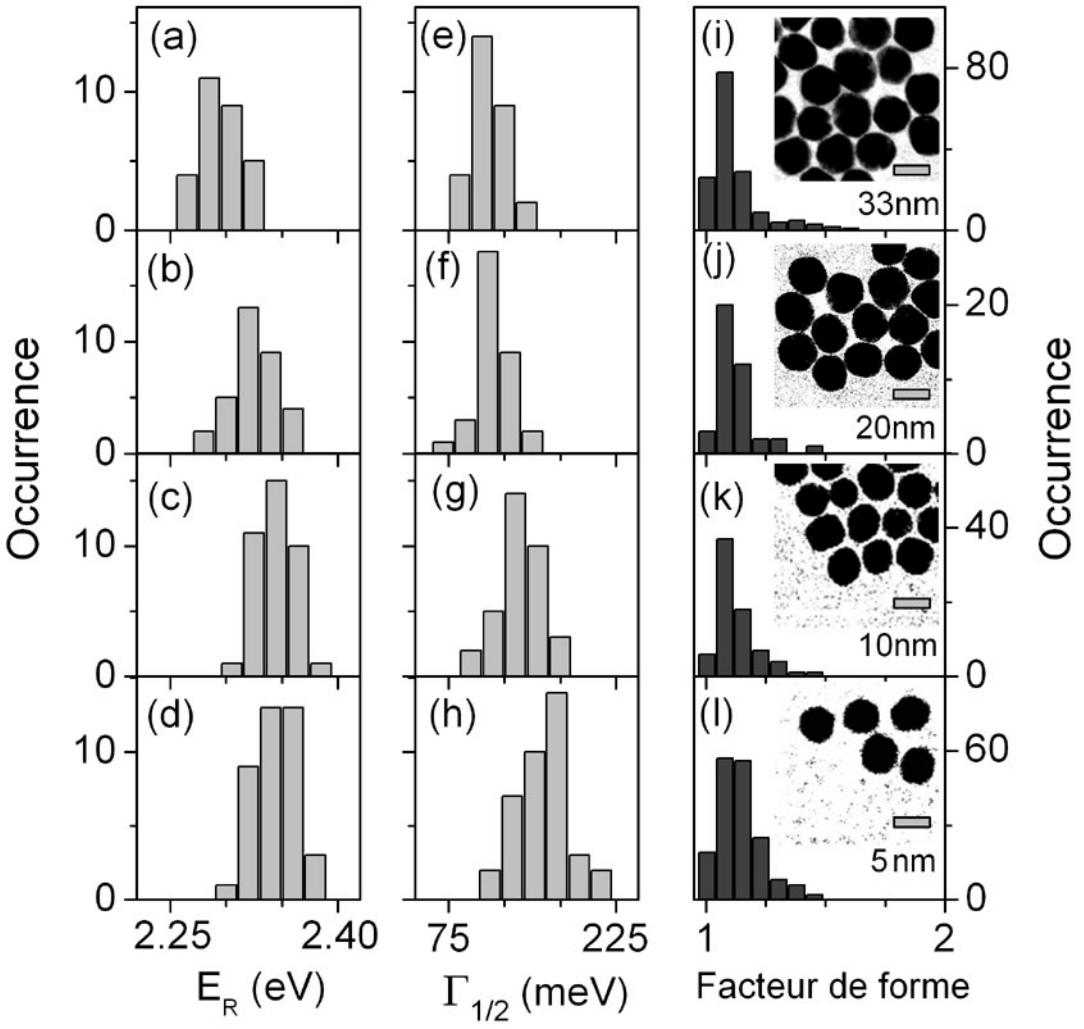


FIG. 3.11 : Histogrammes des valeurs de E_R et $\Gamma_{1/2}$ extraites de spectres de la RPS de nanoparticules d'or individuelles en fonction du diamètre (33 nm (a, e), 20 nm (b, f), 10 nm (c, g), et 5 nm (d, h)). Chaque histogramme est construit à partir d'environ 30 spectres. Pour chaque taille, les histogrammes des facteurs de forme (i-l) sont obtenus après l'analyse des clichés de microscopie électronique, dont des détails sont représentés.

Les valeurs des dispersions δE_R sont relativement élevées (± 15 à $\pm 20\ meV$) et semblent indépendantes de la taille des nanoparticules. Etant donné que les nanoparticules de 5 nm et 10 nm ont des énergies de résonance très voisines, il semble très peu probable que la dispersion δE_R soit due à la dispersion des tailles des nanoparticules. Si des effets *de taille* sur δE_R peuvent

être exclus, nous pouvons par contre considérer des effets *de forme*. En effet, d'après les clichés de microscopie électronique, les nanoparticules utilisées ne sont pas idéalement sphériques, et le facteur de forme moyen varie entre 1.08 et 1.12 selon la taille considérée. Etant donné que la polarisation du laser excitateur est linéaire (cf 2.4.3), chaque spectre enregistré correspond en fait à une combinaison linéaire des deux modes (longitudinal et transverse) de la RPS dont les « poids » respectifs dépendent de l'orientation aléatoire des axes propres de la nanoparticule considérée par rapport au champ excitateur. La figure 3.12 présente la simulation de la RPS d'une nanoparticule d'or de 10 nm de diamètre dont le facteur de forme vaut 1.1. L'écart entre les énergies de résonance des modes long et court vaut $\sim 40\ meV$ soit un écart de $\pm 20\ meV$ de part et d'autre de l'énergie de résonance d'une nanoparticule sphérique, tout à fait comparable aux valeurs moyennes de δE_R. Dans le cadre de cette section, nous considérerons que la non-sphéricité des nanoparticules suffit à rendre compte de la dispersion des valeurs de E_R.

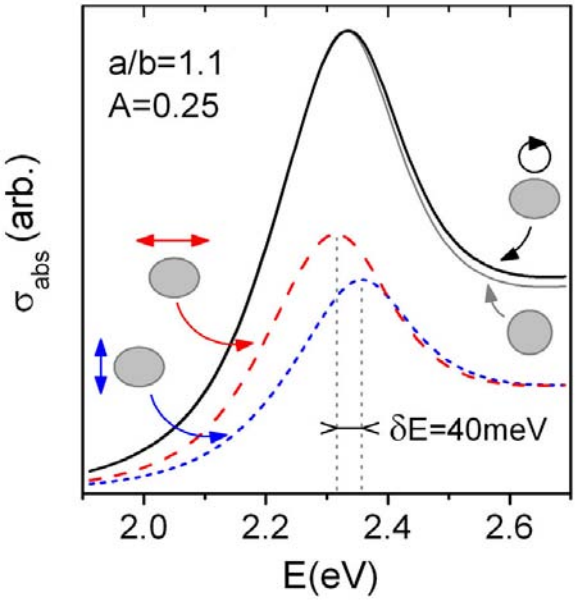


Fig. 3.12 : Section efficace d'absorption (en unités arbitraires) calculée pour une nanoparticule d'or sphérique de 10 nm de diamètre (trait gris) et une nanoparticule ellipsoïdale dont le facteur de forme correspond à la valeur moyenne mesurée expérimentalement (trait noir). Les contributions du mode transverse (tirets courts) et du mode longitudinal (tirets longs) sont représentées. Les résonances de ces deux modes sont séparées d'environ 40 meV.

3.5.4 Evolution de $\Gamma_{1/2}$ en fonction de D

Les distributions de $\Gamma_{1/2}$ sont également monomodales et assez largement dispersées. En accord avec les spectres de nanoparticules individuelles, les histogrammes des figures 3.11 (e)-(h)

mettent clairement en évidence un élargissement de la RPS pour des diamètres $D < 20\ nm$. Ces résultats expérimentaux constituent la première observation expérimentale d'effets de taille intrinsèques à l'échelle de la nanoparticule individuelle. Les valeurs moyennes de $\Gamma_{1/2}$ sont comparées à la théorie de Mie (cf. FIG. 3.13 (b)). Les simulations utilisant la constante diélectrique de l'or massif ($A = 0$) prédisent une variation négligeable de $\Gamma_{1/2}$ et ne parviennent pas à reproduire les résultats expérimentaux[13]. Par contre, l'ajout d'un terme de surface d'amplitude $A = 0.25$ à la constante diélectrique du métal massif permet d'obtenir des valeurs théoriques en accord qualitatif avec les valeurs expérimentales moyennes.

$D(nm)$	$E_R(eV)$	$\delta E_R(meV)$	$\Gamma_{1/2}(meV)$	$\delta\Gamma_{1/2}(meV)$	$T_2(fs)$
33	2.295	$\pm$17	111	$\pm$13	5.9
20	2.325	$\pm$20	113	$\pm$15	5.8
10	2.341	$\pm$15	137	$\pm$20	4.8
5	2.343	$\pm$18	160	$\pm$25	4.1

TAB. 3.3 : Valeurs moyennes de E_R, $\Gamma_{1/2}$, et T_2.

D'autre part, il est intéressant de constater que les dispersions $\delta\Gamma_{1/2}$ autour des valeurs moyennes de $\Gamma_{1/2}$ augmentent lorsque D diminue (cf TAB. 3.3). Ce phénomène peut s'interpréter en considérant que dans un échantillon réel, l'interface nanoparticule-matrice extérieure présente des irrégularités dues à des défauts de surface, ou des variations locales de l'environnement diélectrique. Les nanoparticules de petites tailles sont *a priori* les plus sensibles à ces effets. Ainsi, les valeurs plus élevées de $\delta\Gamma_{1/2}$ reflètent la répartition inhomogène des « voies d'amortissement chimique d'interface » . L'étude de nanoparticules individuelles en plus d'évaluer *en moyenne* les effets de taille intrinsèques, fournit des informations *locales* sur l'amortissement de la RPS.

La non-sphéricité des nanoparticules utilisées est susceptible de provoquer un élargissement effectif de la RPS mesurée, lorsque la polarisation linéaire du laser excitateur n'est pas parallèle à l'un des axes propres de l'ellipsoïde [Kalkb:04]. Cependant, pour les facteurs de forme considérés (~ 1.1), les effets de forme induisent un élargissement négligeable (cf FIG. 3.12) et n'apportent aucune contribution aux largeurs mesurées.

[13] La faible variation de $\Gamma_{1/2}$ prédite pour $A = 0$ est due à la dispersion de l'absorption interbandes, fonction croissante de l'énergie.

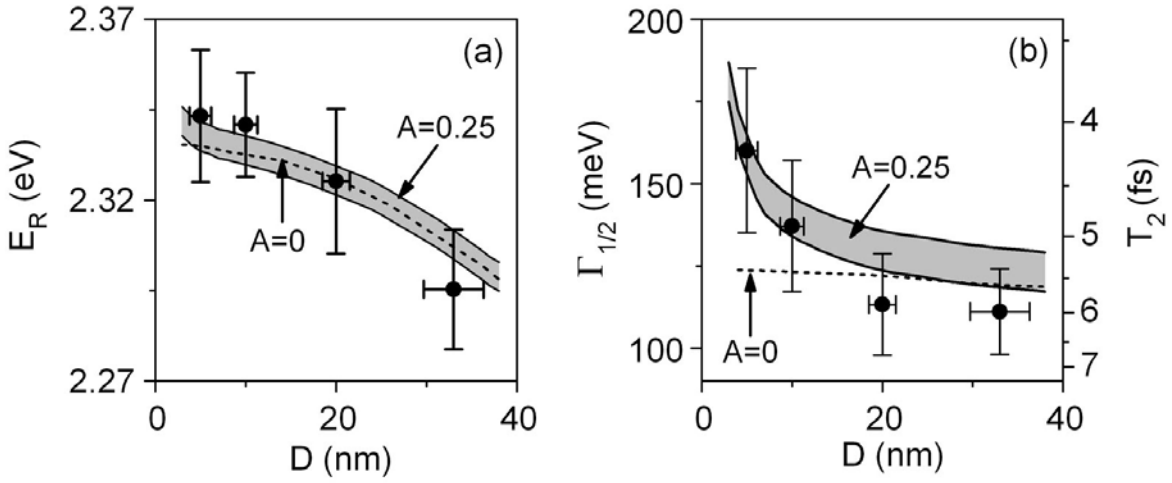


FIG. 3.13 : Dépendance de E_R (a) et $\Gamma_{1/2}$ (b) en fonction du diamètre des nanoparticules d'or. Les valeurs expérimentales moyennes (• et barres d'erreurs) sont comparées aux valeurs calculées avec la théorie de Mie en utilisant la constante diélectrique de l'or massif ($A = 0$, lignes pointillées) et une constante diélectrique contenant un terme de surface d'amplitude $A = 0.25$ (Eq. (3.14)) (aire grisée). Les barres d'erreurs verticales correspondent aux dispersions des distributions présentées sur la figure 3.11. L'aire grisée rendent compte de l'incertitude expérimentale sur les valeurs de la constante diélectrique mesurée par Johnson et Christy [Johns:72]. Les valeurs du temps de déphasage T_2 correspondant à $\Gamma_{1/2}$ sont représentées sur (b).

3.6 Discussion

3.6.1 Quelle constante diélectrique utiliser ?

L'analyse des résultats a permis d'extraire une valeur moyenne du paramètre A ($A = 0.25 \pm 0.1$), pour laquelle un accord qualitatif avec la théorie de Mie est obtenu. Or, ces calculs de Mie reposent sur des valeurs *expérimentales* de la constante diélectrique de l'or. Nous avons jusqu'à présent pris le parti d'utiliser les valeurs de Johnson et Christy, qui comptent parmi les plus utilisées, en prenant soin d'indiquer l'incertitude sur les valeurs prédites de E_R et $\Gamma_{1/2}$ (FIG. 3.13). D'autres mesures de la constante diélectrique de l'or ont été publiées, et méritent également d'être considérées afin de comparer nos résultats expérimentaux à la théorie de Mie.

Sur la figure 3.14, nous comparons 3 séries de mesures de la constante diélectrique de l'or massif (Données de Johnson et Christy [Johns:72], données issues du Handbook de Chimie et Physique [Lide:00] (HB) et données compilées par E. Palik [Palik:85]), et les spectres d'absorption correspondants, calculés d'après la théorie de Mie. Dans le domaine visible, ces trois séries de valeurs sont très proches. En particulier, elles donnent des estimations voisines du taux de collision de l'or massif. Cependant, les légères différences observables sur les figures 3.14 (a) et (b), donnent lieu à des variations importantes sur le spectre d'absorption (cf. FIG. 3.14 (c)). En ce qui concerne

la contribution statique des électrons d, nous avons :

$$\epsilon_{DC,\mathrm{EP}} < \epsilon_{DC,\mathrm{JC}} < \epsilon_{DC,\mathrm{HB}} \tag{3.46}$$

Pour l'absorption interbandes :

$$\epsilon^{IB}_{2,\mathrm{HB}} < \epsilon^{IB}_{2,\mathrm{EP}} \lesssim \epsilon^{IB}_{2,\mathrm{JC}} \tag{3.47}$$

Par conséquent, par rapport à la RPS calculée à partir des données JC (Eq. (3.37) et (3.41)) :

- les données HB prédisent une RPS décalée vers le rouge et nettement plus étroite.
- Les données EP prédisent une RPS décalée vers le bleu et plus étroite.

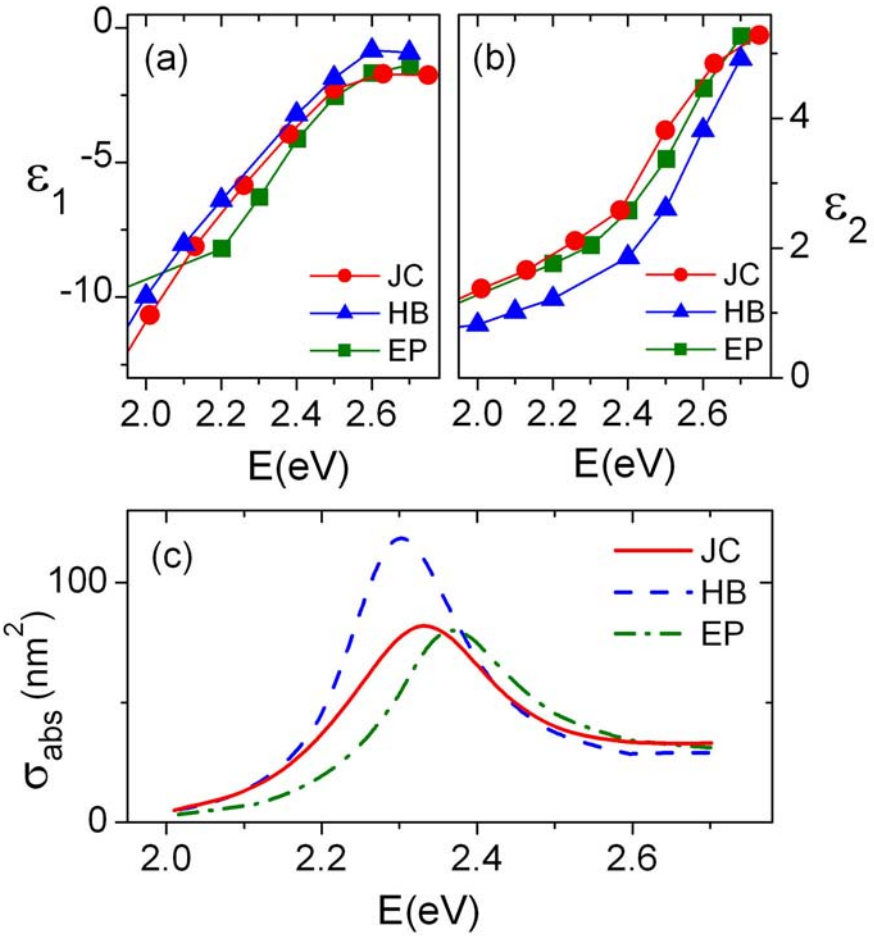


FIG. 3.14 : (a-b) Comparaison de trois mesures de la constante diélectrique de l'or massif autour de la résonance plasmon de surface : Données de Johnson et Christy [Johns:72] (•), données issues du Handbook de Chimie et Physique [Lide:00] (▲) (HB) et données compilées par E. Palik [Palik:85](■). (c) Spectres d'absorptions calculés d'après la théorie de Mie pour une nanoparticule d'or de 10 nm de diamètre avec $A = 0$.

Les détails de la forme de la RPS dépendent également de la dispersion de ϵ^{IB} (cf. (3.41)). L'importance du choix de la constante diélectrique est discutée à partir de la figure 3.15. Tout d'abord, la figure 3.15 (a) reporte les couples $\left(E_R, \Gamma_{1/2}\right)$ des 130 spectres d'absorption mesurés. Les valeurs extrémales de E_R et $\Gamma_{1/2}$ délimitent l'aire grisée qui est réutilisée sur chaque graphe. Sur les figures 3.15 (b,c,d), les valeurs expérimentales moyennes sont comparées à la courbe d'équation $\Gamma_{1/2} = f\left(E_R\right)$ calculée à partir des données JC (FIG. 3.15 (b)), HB (FIG. 3.15 (c)), et EP (FIG. 3.15 (b)) pour une valeur de $\epsilon_m = 2.25$ correspondant à nos échantillons. Les valeurs du paramètre A donnant le meilleur accord qualitatif avec nos résultats sont indiquées sur chaque figure et rappelées sur le tableau 3.4.

Les données JC ont été privilégiées car elles aboutissent à un accord qualitatif satisfaisant pour les valeurs de E_R et de $\Gamma_{1/2}$ en utilisant une valeur réaliste de ϵ_m. Le paramètre A choisi ($A = 0.25$), donne un accord quantitatif avec les largeurs des plus petites nanoparticules. Néanmoins, les données JC prédisent une largeur systématiquement plus élevée que les valeurs expérimentales lorsque les effets de taille intrinsèques deviennent négligeables (cf.FIG. 3.13). Par conséquent, la valeur de A prédite à l'aide des données JC est vraisemblablement sous-estimée. D'après nos mesures, nous pouvons conclure que l'amortissement interbandes dans nos nanoparticules d'or est légèrement plus faible que celui prévu pour le matériau massif par Johnson et Christy.

Pour une valeur de A plus élevée ($A = 0.5$), les données HB prédisent des largeurs en meilleur accord avec nos valeurs expérimentales. En revanche, les valeurs de E_R sont nettement décalées vers le rouge par rapport à nos résultats. Les données HB prédisent des valeurs de E_R en accord qualitatif avec nos résultats pour une valeur de $\epsilon_m = 1.95$ qui semble moins réaliste.

Les données EP prédisent des largeurs en très bon accord avec nos valeurs expérimentales pour $A = 0.6$, mais les valeurs de E_R sont sensiblement plus élevées que nos résultats.

D'après cette discussion, malgré l'accord qualitatif obtenu en utilisant les trois séries de données utilisées, toute comparaison avec des simulations de la théorie de Mie restera subjective en l'absence d'une mesure indépendante de la constante diélectrique de nanoparticules d'or individuelles. Dans ce contexte, les résultats très récents obtenus par le groupe de Vahid Sandoghdar sont encourageants. Stoller *et al.* sont en effet parvenus à mesurer les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique de nanoparticules d'or individuelles de diamètre $\geq 10\ nm$ à l'aide d'un dispositif interférométrique [Stoll:06]. Ces résultats mettent en évidence certaines déviations systématiques par rapport aux valeurs de l'or massif mesurées par Johnson et Christy. En particulier, la contribution interbandes mesurée par Stoller *et al.* est légèrement plus faible et moins dispersée que les données JC corrigées d'un terme de surface, en bon accord avec nos observations expérimentales. Toutefois, La sensibilité du dispositif actuel n'est pas suffisante pour estimer quantitativement la contribution des effets intrinsèques.

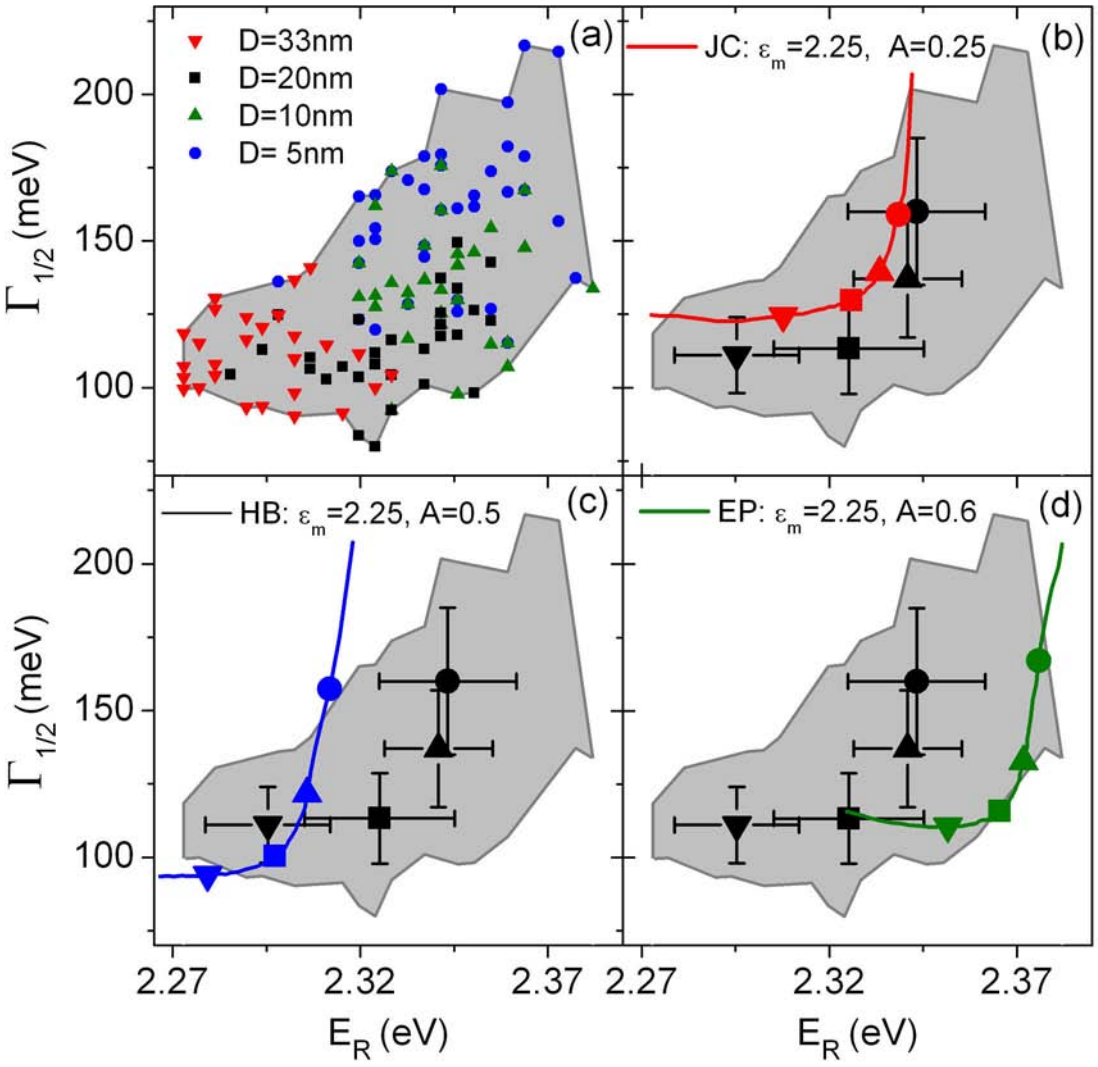


FIG. 3.15 : (a) Récapitulatif des valeurs expérimentales de $\Gamma_{1/2}$ en fonction de E_R pour 130 spectres de nanoparticules individuelles. Les diamètres de nanoparticules sont indiquées par différents symboles : ▼ : 33 nm, ■ : 20 nm, ▲ : 10 nm, ● : 5 nm. (b-d) Comparaison entre les résultats expérimentaux (valeurs moyennes de $\Gamma_{1/2}$ en fonction de E_R (en gris)) et les valeurs calculées d'après la théorie de Mie. Trois séries de valeurs de la constante diélectrique de l'or (auxquelles on ajoute un terme de surface) sont utilisées : (b) : Données de Johnson et Christy [Johns:72] (JC), (c) Données issues du Handbook de Chimie et Physique [Lide:00] (HB) et (d) Données compilées par E. Palik [Palik:85] (EP). Les simulations ont été faites pour une valeur de $\epsilon_m = 2.25$. Les valeurs A sont indiquées sur chaque figure.

3.6.2 Valeur du paramètre A

Contrairement à sa position, la largeur de la RPS est peu sensible à des variations de ϵ_m ou de la forme des nanoparticules (cf. FIG. 3.7 et 3.9). En première approximation, nous pouvons considérer que le paramètre A suffit pour ajuster la largeur d'un spectre d'absorption expérimental.

La forte dispersion des valeurs de $\Gamma_{1/2}$ peut être interprétée comme une dispersion des valeurs de $A = A_t + A_i$ (Eq. (3.15)). Les irrégularités de forme des nanoparticules sont susceptibles de modifier la valeur de A_t, alors que les variations locales de ϵ_m n'affectent que le *paramètre d'interface* A_i. Etant donné que les variations de forme ne dépendent pas de la taille des nanoparticules étudiées, l'augmentation de la dispersion des valeurs de $\Gamma_{1/2}$ lorsque D diminue correspond donc à des variations locales de A_i. En effet, il est raisonnable de penser que les valeurs de A_i dans le verre, le PVA ou l'huile de silicone sont sensiblement différentes.

Nous nous intéressons à présent à la valeur absolue du paramètre A.

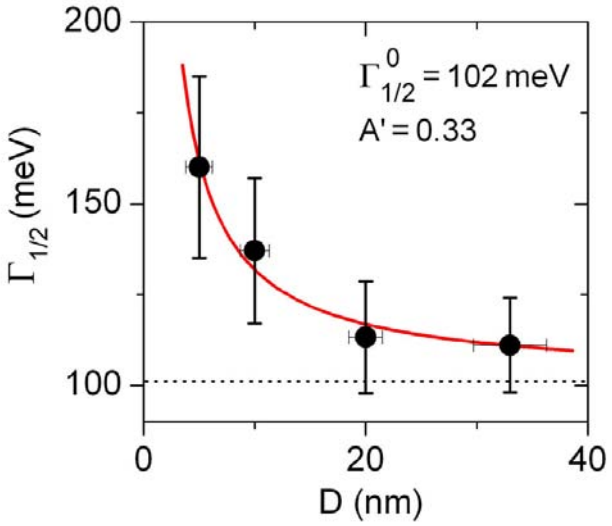


FIG. 3.16 : Ajustement des valeurs moyennes de $\Gamma_{1/2}$ (•) par une loi en $1/R$. La valeur de $\Gamma^0_{1/2}$ est indiquée par une ligne pointillée.

L'ajustement des valeurs moyennes de $\Gamma_{1/2}$ par l'expression (3.42) est représenté sur la figure 3.16. Le meilleur ajustement des données expérimentales est obtenu pour $\Gamma^0_{1/2} = 102\ meV$ et $A' = 0.33$. Contrairement au paramètre A, cette valeur de A' ne dépend pas du choix d'une constante diélectrique et revêt, par conséquent, un caractère plus général. Les valeurs de A' déduites des ajustement des courbes théoriques $\Gamma_{1/2} = f(D)$ calculées à l'aide de la théorie de Mie en utilisant les données JC", HB" et EP sont indiquées dans le tableau 3.4.

Les valeurs de A et A' déduites de nos expériences peuvent être comparées à des résultats récents obtenus sur des bâtonnets d'or de facteur de forme élevé. Pour de telles nanoparticules,

le mode longitudinal est fortement exalté car il est résonant à des énergies où l'amortissement interbandes peut être négligé (cf. F*ig.* 3.9). Dans ce cas, $A' = A$ et la *pleine* largeur mesurée peut s'écrire en fonction du diamètre équivalent D_{eq} :

$$\Gamma = \widetilde{\gamma}(D_{eq}) = \gamma + 2A\frac{v_F}{D_{eq}} \tag{3.48}$$

Comme les valeurs estimées de γ (70 à 80 meV) déduites des données JC HB et EP sont très proches, l'ajustement par la formule 3.48 ne repose pas sur le choix d'un jeu de données expérimentales. Ainsi, il sera plus pertinent d'utiliser notre valeur de $A' = 0.33$ pour confronter nos résultats à d'autres travaux sur des bâtonnets d'or.

Ajustement	A	A'	$\Gamma^0_{1/2}$
JC	0.25	0.20	121
HB	0.50	0.40	83
EP	0.60	0.36	100
Eq. (3.42)	–	0.33	102

TAB. 3.4 : Estimation des paramètres A et A' d'après la comparaison de nos données expérimentales avec la théorie de Mie (JC, HB, EP) et l'ajustement par (3.42).

En 2004, Ziegler *et al.* [Ziegl:04] avaient mesuré des largeurs homogènes de la RPS dans le domaine spectral ($1.4 - 2.1$ eV) pour des bâtonnets de 13 nm à 25 nm de diamètre équivalent. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec une estimation théorique (3.41) calculée à partir de la constante diélectrique de Johnson et Christy [Johns:72] avec $A = 0.3$ et un diamètre équivalent moyen de 19 nm.
Notons qu'ici, A est déduit d'une série de mesures d'ensemble adressant des bâtonnets dont le facteur de forme (uniquement fonction de l'énergie d'excitation) est bien défini mais dont le volume varie largement. Ces expériences considèrent seulement des effets de taille *moyens*. Par ailleurs, le diamètre équivalent des nanoparticules étudiées est vraisemblablement trop élevé pour permettre l'observation d'effets intrinsèques sans ambiguïté à partir d'échantillons hétérogènes.

En 2006, Novo *et al.* [Novo:06] ont étudié les spectres de diffusion des bâtonnets d'or individuels de 13 nm à 40 nm de diamètre équivalent. Contrairement aux expériences de Ziegler *et al.* chacun des échantillons étudiés contenaient des bâtonnets de taille et de forme bien contrôlés. Pour $D_{eq} \leq 20$ nm ces auteurs ont observé un élargissement de la RPS attribué à des effets de taille intrinsèques et déduit une valeur de $\gamma = 70$ meV et $A = 0.25$. Cette valeur de A est en bon accord avec nos résultats et la discussion précédente[14]. Notons également que, conformément à

[14]La valeur publiée dans l'article de Novo *et al.* est $A_{Novo} = 0.33$. Cependant, ces auteurs utilisent un formalisme

nos observations, leurs valeurs de Γ sont plus dispersées pour les plus petits bâtonnets.

Les nanoparticules étudiées par Ziegler *et al.* sont préparées *in situ* déposées sous vide sur un substrat de rubis pour lequel l'amortissement chimique d'interface est supposé négligeable [Bosba:02]. Ainsi, la valeur de $A = 0.3$ publiée par Ziegler *et al.* correspond uniquement au *terme de taille* A_t. Les échantillons utilisés par Novo *et al.* sont préparés selon une procédure très similaire à la nôtre. Les nanoparticules sont dans un environnement diélectrique très similaire à celui de nos échantillons. L'amortissement chimique d'interface est supposé être non négligeable sur un substrat de verre [Perss:93]. Notre valeur du paramètre A, ainsi que celle de Novo *et al.* contiennent donc une composante d'interface. Le paramètre A_i est *a priori* plus faible que A_t. Le déphasage d'interface n'est probablement pas observable pour les tailles relativement élevées des nanoparticules étudiées par Ziegler *et al.*. Afin de donner une estimation réaliste de A_i, il serait intéressant d'étudier la RPS de petites nanoparticules insérées dans différents milieux hôtes.

3.6.3 Facteur de forme et valeur de ϵ_m

Dans la section 3.5.3, nous avons considéré que la dispersion observée sur les valeurs de E_R était essentiellement due à des variations de la forme des nanoparticules. D'après les sections 3.4.2 et 3.4.4, la position de la RPS d'une nanoparticule de taille fixée dépend principalement de la constante diélectrique du milieu extérieur et de son facteur de forme. Lorsque l'on compare un spectre d'absorption expérimental avec la théorie de Mie, E_R peut être ajustée en faisant seulement varier ϵ_m, si on suppose une nanoparticule sphérique. A l'inverse, ϵ_m peut être considérée comme homogène dans l'échantillon. Le facteur de forme et l'angle entre les axes propres de la nanoparticule et la polarisation du champ excitateur permettent alors d'ajuster E_R.

D'après la figure 3.7, des variations relatives de ϵ_m de l'ordre de 5 à 10% engendrent des variations de E_R comparables aux dispersions mesurées expérimentalement. Le problème de la définition de ϵ_m se pose particulièrement dans les expériences de détection de nanoparticules individuelles où les nanoparticules sont généralement déposées sur des substrats de verre et insérées dans un film mince polymère dont la constante diélectrique est voisine de celle du substrat. En principe, le film polymère est suffisamment épais (quelques dizaines de nanomètres) pour définir localement ϵ_m. Souvent, l'échantillon est recouvert d'une couche d'huile afin de réaliser une *adaptation d'indice* quasi-optimale à l'interface polymère-huile. L'influence de la constante diélectrique globale a pu être examinée *en moyenne* à partir d'une distribution de nanoparticules individuelles insérées dans des milieux d'indices différents [Sönni:01; Mock:03]. A l'opposé, des effets locaux de faible amplitude sont très difficiles à mettre en évidence expérimentalement.

Au cours une étude très récente de l'évolution de la RPS en fonction de la polarisation du champ électrique excitateur, Muskens *et al.* ont pu quantifier l'effet des variations de forme au sein d'une distribution de nanoparticules d'or individuelles quasi-sphériques de $\sim 20\ nm$ de

légèrement différent où le diamètre équivalent du bâtonnet est remplacé par une longueur équivalente $L_{eq} = 4V/S$, V et S étant le volume et la surface du bâtonnet. Nous obtenons, $A_{Novo} = 4/3\,A$, où A est la quantité définie dans (3.48).

diamètre [Muske:06]. En plus de variations de E_R attribués à des effets de forme, ces auteurs ont parfois dû considérer différentes valeurs de ϵ_m (entre 2 et 2.3), afin d'ajuster correctement certains déplacements de la position de la RPS. Ceci est vraisemblablement dû aux échantillons utilisés par Muskens *et al.*, qui contiennent des nanoparticules métalliques insérées dans un film polymère, directement en contact avec l'air extérieur ($\epsilon_m = 1$). Les nanoparticules ont donc un nano-environnement très inhomogène, et certaines d'entre elles sont susceptibles d'être en contact partiel avec l'air. Ainsi, à l'interface, air-polymère, l'interaction du dipôle d'une nanoparticule individuelle avec son image est susceptible de modifier la réponse optique. Cet effet, qui dépend fortement de la distance de la nanoparticle par rapport à l'interface, est très probablement à l'origine des variations de ϵ_m observées.

Au cours de nos expériences, nous avons pris soin de placer les nanoparticules dans un environnement le plus homogène possible. Les nanoparticules sont déposées sur une lamelle de verre ($\epsilon_{verre} \approx 2.25$) et sont insérées dans un film mince de PVA ($\epsilon_{PVA} \approx 2.30$) recouvert d'une couche d'huile de silicone ($\epsilon_{huile} = 1.97$). *A priori*, la valeur de ϵ_m au voisinage de la nanoparticule est donc de l'ordre de (2.25 à 2.30). S'il existe des irrégularités ou des inhomogénéités au niveau du film de PVA, certaines nanoparticules émergent du film et se retrouvent partiellement en contact avec l'huile de silicone. Ces nanoparticules ressentent alors un environnement diélectrique légèrement différent. Néanmoins, l'effet d'interface est considérablement plus faible que si le film de PVA était en contact avec l'air.

En conclusion, même si l'effet des fluctuations locales de ϵ_m ne peut pas être exclu et mériterait d'être caractérisé expérimentalement, nous estimons que les effets de forme sont responsables de l'essentiel de la dispersion observée sur nos valeurs de E_R.

3.6.4 Amortissement et valeurs du temps de déphasage

Une mesure de la largeur spectrale du spectre d'absorption permet *en principe* de définir le temps de déphasage de l'oscillation collective du centre de masse électronique (cf. (3.1)). Idéalement, une particule plasmon *pure* implique les électrons quasi-libres de la bande de conduction. L'amortissement de l'oscillation collective s'effectue uniquement par création de paires électron-trou au sein de la bande de conduction, sans interaction avec les électrons des bandes de valence (amortissement interbandes), ni couplage avec des photons (amortissement radiatif) ou les niveaux d'énergie vacants de la matrice extérieure (amortissement d'interface).

Le temps de déphasage *pur* maximal ($A = 0$) estimé à partir des mesures de Johnson et Christy vaut $T_{2,0} = 2\hbar/\gamma = 18.6\ fs$ (cf. FIG. 3.5).

Les valeurs de T_2 déduites des mesures de $\Gamma_{1/2}$ sont représentées sur la figure 3.13, et récapitulées sur le tableau 3.3. En raison de d'un amortissement interbandes considérable, ces temps sont compris entre 4 fs et 6 fs, donc beaucoup plus brefs que $T_{2,0}$. Pour $D \leq 10\ nm$, les effets de taille intrinsèques apportent une contribution supplémentaire à la décohérence de la RPS[15].

[15] Les temps de déphasage mesurés sur des bâtonnets individuels de 20 nm de diamètre équivalent sont compris

D'une manière générale, il est délicat de comparer nos valeurs moyennes, obtenues à partir d'une distribution statistique de largeurs homogènes à des mesures d'ensemble, perturbées par l'élargissement inhomogène. Ainsi, les temps T_2 déduits de nos mesures sont systématiquement plus longs que ceux évalués à partir de spectres d'ensemble [Link:99b].

Pour les plus grosses nanoparticules étudiées ($D = 20\ nm$ et $D = 33\ nm$), nos résultats peuvent être comparés à ceux de Sönncichsen *et al.* [Sönni:01; Sönni:02b], qui avaient obtenu un même temps moyen de 4.5 fs pour des nanoparticules d'or individuelles de 20 nm et 40 nm de diamètre. Ce temps est déduit de la *pleine* largeur de spectres de diffusion, et est donc sensiblement plus court que nos valeurs. Néanmoins, en accord avec Sönnichsen *et al.*, le fait que T_2 ne dépende pas de la taille pour $20\ nm \leq D \leq 40\ nm$ confirme que l'amortissement dû aux effets de taille *intrinsèques* (et *a fortiori* l'amortissement radiatif) est faible pour $20\ nm < D < 40\ nm$.

entre 14 fs et 18 fs [Sönni:02a; Novo:06]. Ils sont très proches des valeurs de $T_{2,0}$.

3.7 Bilan du chapitre 3

3.7.1 Conclusion

Au cours de ce Chapitre, la méthode de détection photothermique hétérodyne s'est imposée comme un outil efficace permettant de mesurer pour la première fois et avec une grande sensibilité le spectre d'absorption de nanoparticules d'or individuelles de 5 nm de diamètre. En dépit d'un fort amortissement interbandes, des effets de taille intrinsèques ont clairement été observés puis discutés dans le cadre de la théorie de Mie et à la lumière de travaux expérimentaux récents obtenus par d'autres groupes. Nos résultats, en accord avec les mesures d'ensemble de Ziegler *et al* et les mesures de Novo *et al.* prédisent une valeur de $A = 0.3 \pm 0.1$ pour le paramètre de taille. Cette estimation expérimentale, sensiblement plus faible que les prédictions théoriques fondées sur des approches voisines de celle de Kubo ($A \approx 1$) devrait susciter de nouveaux efforts théoriques afin de calculer la réponse optique de nanoparticules de métaux nobles. Enfin, si des effets remarquables sur la largeur de la RPS ont pu être analysés, nous n'avons pas constaté de déviation significative de la position de la RPS par rapport à la tendance prédite par la théorie de Mie pour $D \geq 5nm$.

3.7.2 Perspectives

Des calculs semi-classiques récents prédisent l'existence d'une composante oscillatoire de la largeur de la RPS due à des effets subtils de corrélation entre les densités d'états des électrons et des trous d'une nanoparticule [Molin:02; Weick:05] :

$$\Gamma_{osc}(D) \propto E_F \left(k_F D\right)^{-5/2} \cos\left(k_F D\right) \tag{3.49}$$

La composante $\Gamma_{osc}(D)$ s'ajoute à la composante *continue* de la largeur variant comme $1/D$. Avec le même formalisme, Weick *et al.* ont aussi calculé le décalage vers le rouge dû à l'effet de *spill out* et prédit l'existence d'un décalage vers le rouge supplémentaire dû à l'interaction de la « particule plasmon » avec l'environnement électronique de la nanoparticule, analogue au décalage de Lamb [Weick:06]. De tels effets sont supposés être observables pour $D < 5$ nm. Toutefois, pour des nanoparticules d'or sphériques, ils risquent d'être masqués par l'amortissement interbandes. Par contre, nous avons plus d'espoir d'observer les effets prédits en étudiant des bâtonnets d'or de très petite taille ou encore des nanoparticules sphériques d'argent, pour lesquelles la RPS se manifeste dans une région peu affectée par les transitions interbandes (cf. FIG. 3.1).

A cet effet, nous nous sommes récemment intéressés à l'étude de nanoparticules d'argent à l'aide de la méthode photothermique. Contrairement aux nanoparticules d'or, les nanoparticules d'argent sont souvent instables en phase aqueuse. En particulier, l'interaction d'un faisceau lumineux avec une nanoparticule d'argent est susceptible de provoquer des réactions photochimiques à sa surface. Récemment, des études sur des nanoparticules d'argent uniques ont révélé l'existence d'un fort signal de luminescence [Peyse:01; Tregu:05], provenant d'oligomères d'argent formés par

photo-oxydation. D'autres réactions photochimiques sont utilisées afin de modifier la forme de nanoparticules d'argent de manière contrôlée [Jin:01]. Dans l'ensemble, les réactions photochimiques se produisant à la surface d'une nanoparticule d'argent sont donc susceptibles d'induire des variations importantes de la section efficace d'absorption, voire éventuellement d'aboutir à la photodestruction de la nanoparticule dans le cas d'une excitation laser impulsionnelle [Boyer:03]. Du point de vue du signal photothermique, ces effets se traduisent par un comportement erratique du signal photothermique dont l'intensité moyenne tend à chuter au cours du temps. Il est donc indispensable d'inhiber ces processus photochimiques si l'on souhaite étudier des nanoparticules d'argent individuelles à l'aide de la méthode PHI. Ceci peut être réalisé en encapsulant les nanoparticules d'argent [Zheng.J:02], par exemple à l'aide d'un polymère soluble dans l'eau, comme le poly-ethylène glycol (PEG) [Wuelf:98].

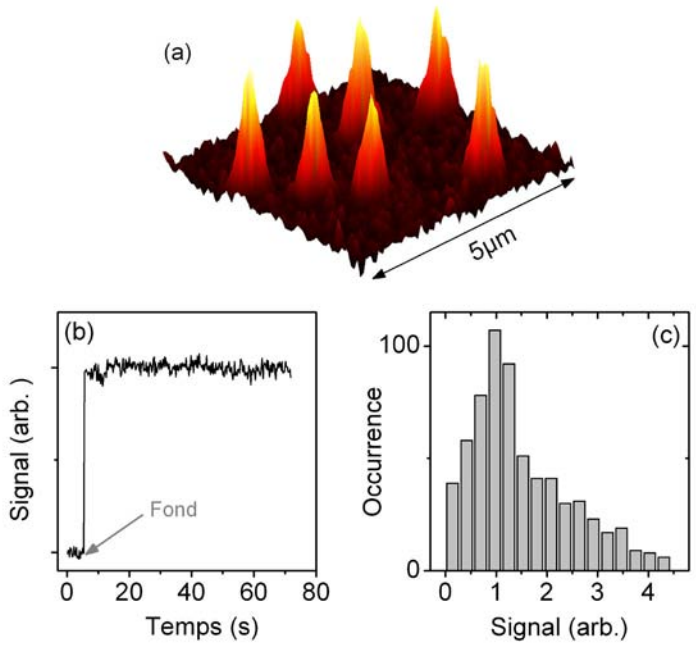


Fig. 3.17 : (a)Image photothermique ($5 \times 5\,\mu\,m^2$) de nanoparticules d'Argent individuelles de 5 nm de diamètre. (b) Trace temporelle issue d'une nanoparticule d'argent individuelle. (c) Distribution des signaux photothermiques construite à partir de 653 pics.

Grâce à une collaboration avec les équipes de M. Brust et D. Fernig à l'université de Liverpool, nous avons pu disposer d'une solution de nanoparticules d'argent de 5 nm de diamètre moyen, recouvertes d'une fine couche de PEG [Doty:05]. La figure 3.17 résume les résultats que nous avons obtenus avec la méthode PHI sur un échantillon dilué contenant ces nanoparticules. Afin de détecter des nanoparticules d'argent nous avons utilisé une diode laser émettant à 405 nm (soit 3.06 eV), une longueur d'onde proche de leur résonance plasmon de surface. Le faisceau de sonde était un laser He :Ne émettant à 633 nm. Comme l'amortissement interbandes est négligeable pour

des nanoparticules d'argent, la RPS est fortement exaltée par rapport à celle des nanoparticules d'or. A intensité d'excitation égale, le signal issu d'une nanoparticule d'argent de 5 nm est environ 10 fois plus élevé que celui d'une nanoparticule d'or de taille identique. La figure 3.17 présente une image de nanoparticules d'argent individuelles de 5 nm de diamètre excitées avec une intensité inférieure à 50 kW/cm^2 et un temps d'intégration de 10 ms par pixel[16].

Le rapport signal à bruit obtenu est supérieur à 10. Par ailleurs, le signal photothermique issu d'une nanoparticule individuelle est très stable sur des durées largement supérieures au temps nécessaire à l'acquisition d'un spectre. Les nanoparticules fournies ont une dispersion en taille assez élevée (de l'ordre de $\pm 20\%$). En conséquence, la distribution des signaux photothermiques issue de 653 de nanoparticules individuelles est relativement plus large que les distributions obtenues pour des nanoparticules d'or. Notons que cette distribution a été obtenue à partir d'échantillons très dilués. Ainsi, il est très peu probable que la « queue » de cette distribution corresponde à la détection de deux nanoparticules d'argent ou plus dans un même volume confocal.

Ces résultats préliminaires sont très encourageants en vue d'une application à la spectroscopie. En effet, le signal intense recueilli pour des nanoparticules d'argent de 5 nm de diamètre laisse à penser qu'il sera possible d'enregistrer des spectres d'absorption pour des diamètres de l'ordre de 2 nm avec un bon rapport signal à bruit. Dans cette gamme de tailles, nous pouvons espérer tester les effets prédits théoriquement par Weick *et al.*.

Enfin, les bâtonnets d'or semblent tout aussi intéressants pour des applications utilisant le dispositif PHI. Pour des facteurs de forme supérieurs à $\sim$ 3.5 les énergies de résonance du mode longitudinal se situent dans une gamme spectrale accessible aux lasers Titane : Saphir [Sönni:02a; Novo:06]. De tels lasers sont extrêmement stables et peuvent être accordés sur une bande plus large que les lasers à colorant.

[16] A titre de comparaison rappelons que les spectres de nanoparticules d'or de 5 nm de diamètre ont été enregistrés avec des intensités d'excitation de l'ordre de 200 à 500 kW/cm^2.

Chapitre 4

Détection et Spectroscopie de nanocristaux de CdSe individuels

4.1 Introduction

Au cours du chapitre 3, nous avons prouvé que la méthode d'imagerie photothermique hétérodyne autorisait des applications originales à la spectroscopie d'absorption. Cette méthode est non seulement extrêmement sensible mais fournit également des informations précieuses sur le spectre d'absorption des nano-objets détectés. Dans ce nouveau chapitre nous montrons que l'utilisation de la méthode photothermique n'est pas limitée aux nanostructures métalliques, mais peut aussi être appliquée à l'étude quantitative du spectre d'absorption de nanocristaux semiconducteurs individuels. Depuis les premières synthèses réalisées au début des années 1990 [Korta:90; Murra:93], les nanocristaux semiconducteurs colloïdaux suscitent un intérêt considérable au sein de plusieurs communautés scientifiques, notamment en raison de leurs propriétés optiques remarquables. En particulier, les nanocristaux sont caractérisés par large spectre d'absorption associé à une raie d'émission étroite, dont la position est directement fonction de la taille. A ce titre les nanocristaux constituent des émetteurs accordables sur l'ensemble du spectre visible. Depuis 1995, il est possible de détecter le signal de luminescence de nanocristaux semiconducteurs individuels [Emped:96].

En revanche, il est délicat de mesurer l'absorption d'un nanocristal semiconducteur individuel. La spectroscopie des états non-émissifs reste donc largement méconnue. Même si les nanocristaux semiconducteurs ne sont *a priori* pas de bons candidats pour la méthode PHI, nous montrerons qu'il est possible de détecter un signal photothermique dans certaines conditions. Ce signal sera utilisé afin de mesurer le spectre d'absorption d'un nanocristal individuel. Après avoir introduit quelques concepts théoriques nécessaires à la description des propriétés optiques des nanocristaux semiconducteurs, nous présenterons les premières images photothermiques de nanocristaux individuels. La stabilité du signal détecté permet d'effectuer une étude systématique des spectres d'absorption de nanocristaux individuels. Tout au long de ce chapitre, les résultats obtenus avec

la méthode PHI seront comparés et discutés à des mesures utilisant les techniques usuelles de microscopie confocale de luminescence.

4.2 Présentation des Nanocristaux semiconducteurs

4.2.1 Introduction

Les récents progrès technologiques en matière de synthèse chimique et d'épitaxie ont conduit à la synthèse de nanostructures semiconductrices dans lesquelles les porteurs de charges sont confinés dans les trois dimensions de l'espace. Les propriétés optiques remarquables de ces objets « $0D$ » , encore appelés boîtes quantiques ou « quantum dots » (QDs) en font des systèmes modèles pour tester expérimentalement les prédictions de la mécanique quantique [Yamam:99].

Les nanocristaux de CdSe que nous considérons dans ce chapitre sont des colloïdes semiconducteurs de type II-VI (comme par exemple des nanocrisaux de CdS, de CdTe ou de PbS) dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Par opposition aux nanostructures épitaxiées (pour lesquelles on réserve souvent le terme de « quantum dots »), ces nano-objets sont préférentiellement appelés nanocristaux (NCs). A l'origine synthétisés en matrice vitreuse, (les nanocristaux semiconducteurs entrent par exemple dans la composition de nombreux filtres colorés), les nanocristaux colloïdaux ont connu un nouvel essor au cours des années 1990 grâce aux synthèses en solution organique. Actuellement, les nanocristaux semiconducteurs sont utilisés dans des expériences d'optique quantique (source déclenchée de photons uniques [Brokm:04a], ou observation du régime de couplage fort entre un nanocristal et une microsphère de silice [LeTho:06]), mais aussi pour des applications au développement de nouvelles sources laser [Klimo:00b] ou encore dans le cadre d'applications biologiques [Bruch:98; Dahan:03; Court:06] (voir également la section 1.2.5 à ce sujet). Désormais plusieurs entreprises commercialisent des nanocristaux coeur/coquille de CdSe/ZnS très brillants et photostables.

4.2.2 Synthèse chimique

On distingue deux principales approches. La première, appelée synthèse par micelles inverses [Korta:90; Pilen:03], utilise des micelles comme nano-réacteurs. Cette méthode, est utilisée pour synthétiser une grande variété de nanocristaux (nanocristaux semiconducteurs ou métalliques mais aussi des alliages ou des nanoparticules magnétiques), mais n'offre pas un contrôle satisfaisant sur la dispersion en taille et en forme des nano-objets synthétisés.

Dans la lignée des travaux initiés par le groupe de Louis Brus [Korta:90], une nouvelle voie de synthèse fut développée à partir de 1993 par l' équipe de Moungi Bawendi [Murra:93], puis perfectionnée par les groupes de Paul Alivisatos [Alivi:96], et Philippe Guyot-Sionnest [Hines:96]. Il s'agit de la synthèse de nanocristaux semiconducteurs de type II-VI à partir de précurseurs organométalliques à base de cadmium et de contre-ions chalcogénure (comme le soufre, le tellure ou le sélénium). Contrairement aux synthèses en phase solide et à la synthèse par micelles in-

verses, ce protocole permet un contrôle très efficace de la taille et de la forme des nanocristaux obtenus [Talap:01]. Ainsi, de telles solutions de nanocristaux sont facilement manipulables et bien adaptées à des expériences de microscopie à l'échelle de la molécule unique, voire à des applications à la biologie. Lors de la synthèse, des précurseurs, le diméthylcadmium et le séléniure de trioctylphosphine (TOP), sont injectés dans un mélange d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et d'hexadécylamine (HDA) chauffé à $300\,°C$. Il se forme alors rapidement des germes de CdSe de $\sim 2\ nm$ de diamètre qu'on laisse croître à une température comprise entre $250\,°C$ et $310\,°C$ jusqu'à obtenir la taille de nanocristaux souhaitée. La phase de croissance est suivie par spectrophotométrie en mesurant le rougissement progressif de la solution initiale dû au fait que l'énergie de confinement des porteurs diminue au fur et à mesure que la taille moyenne des nanocristaux augmente.

A l'issue de la synthèse, la surface du coeur de CdSe est naturellement passivée par les ligands de synthèse adsorbés. Cependant, cette couverture partielle (environ 50 % de la surface) est instable. Il reste donc de nombreuses liaisons pendantes en surface, qui forment autant de pièges favorisant des processus de recombinaison non-radiatifs des paires électrons-trous formées. Par conséquent, ces solutions de nanocristaux ont un faible rendement quantique de fluorescence, 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 synthèse du coeur) une à deux monocouches d'un semiconducteur de paramètre de maille similaire mais de plus grande bande interdite (généralement ZnS, CdS ou ZnSe) [Hines:96]. La coquille ainsi réalisée passive toutes les liaisons pendantes à la surface du coeur, et constitue une barrière tunnel séparant les électrons et les trous du coeur de la surface externe de la coquille, limitant l'influence du milieu extérieur sur les porteurs confinés dans le coeur du nanocristal. L'extérieur de cette coquille est naturellement passivé par les ligands de synthèse adsorbés (TOPO). Cette étape chimique essentielle produit des nanocristaux très stables, ainsi qu'une augmentation considérable du rendement de fluorescence moyen (jusqu'à 85% [Reiss:02]). Elle a rendue possible l'étude systématique des nanocristaux de CdSe par microscopie de fluorescence puis leur observation à l'échelle de la particule individuelle [Emped:96]. Depuis ces premières synthèses, des méthodes alternatives ont été explorées afin de produire des nanocristaux monodisperses de forme contrôlée [Peng:02].

Les échantillons de nanocristaux utilisés dans nos expériences sont des nanocristaux coeur coquille de CdSe/ZnS (cf. Fig. 4.1). Il s'agit d'échantillons commerciaux (distribués par la compagnie QDot) dont le rayon moyen du coeur vaut $2\ nm$. Le pic d'émission de ces NCs se situe à $590\ nm$, soit $2.10\ eV$.

4.2.3 Propriétés structurales

Les expériences de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) [Murra:93] et les observations à l'échelle de la particule individuelle en microscopie électronique (TEM) [McBri:04]

montrent que le nanocristaux synthétisés par la méthode de décomposition de précurseurs organométalliques ont un coeur monocristallin, de structure cristalline wurtzite. La forme des nanocristaux peut être contrôlée en modifiant les conditions de synthèse (contrôle cinétique, température). Il est alors possible d'obtenir des nanocristaux prolates suivant l'axe de symétrie hexagonal (axe c) de leur structure cristalline) [Hu:01; Peng:02], voire des nanocristaux de forme plus exotique [Milli:04]. D'après les spécifications de Qdot, les nanocristaux utilisés dans nos expériences sont prolates.

4.2.4 Confinement quantique

Dans toute structure semiconductrice (massive ou nanométrique), l'absorption d'un ou plusieurs photons est susceptible de créer des paires électrons trous, communément appelées *excitons* [Yu:01]. Dans le cas d'un semiconducteur massif, la cohésion des excitons[1] est uniquement due à l'intercation coulombienne. L'exciton a donc une énergie inférieure au gap du semiconducteur massif[2]. L'électron et le trou constituent un système hydrogénoïde dont le *rayon de Bohr excitonique* est donné par :

$$a_{exc} = \epsilon \frac{m_e}{m^*} a_0 \tag{4.1}$$

où ϵ, m_e, a_0 sont respectivement la constante diélectrique du semiconducteur massif, la masse de l'électron et le rayon de Bohr de l'atome d'Hydrogène. La masse réduite de l'exciton est donnée par $m^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ où m_e^* et m_h^* désignent les masses réduites respectives de l'électron et du trou. Pour le CdSe, le rayon de Bohr excitonique vaut $a_{exc} = 5.6\ nm$.

Dans un semiconducteur de taille nanométrique, le confinement des paires électron-trou est dû dimensions réduites du nanocristal. Cet effet se traduit par une énergie de confinement $\langle V_C \rangle \propto \frac{1}{a^2}$ qui s'ajoute au potentiel attractif coulombien $\langle V_{coul} \rangle \propto -\frac{1}{a}$.

La fonction d'onde du système excitonique s'étend sur des dimensions qui sont de l'ordre de grandeur du rayon a du nanocristal. En fonction des dimensions, on distingue deux régimes de confinement :

- Le régime de **confinement faible** pour $a > a_{exc}$, : L'effet liant de l'interaction coulombienne domine l'effet du confinement quantique qui peut être traité comme un perturbation. Ce régime est observé dans la plupart des boîtes quantiques épitaxiées.
- Le régime de **confinement fort** pour $a < a_{exc}$, où l'effet du confinement quantique est prépondérant. L'interaction colombienne n'est alors traitée que comme une correction. Le confinement fort se traduit l'apparition de niveaux d'énergie excitoniques discrets[3] situés en bas de la bande de conduction (niveaux électroniques) et au sommet de la bande de valence

[1] On considérera des excitons faiblement liés, dits de Mott-Wannier [Yu:01].

[2] Dans un semiconducteur massif, les niveaux électroniques (resp. de trous) d'un état excitonique sont situés dans la bande interdite, légèrement en dessous de la bande de conduction (resp. légèrement audessus du sommet de la bande de valence).

[3] En toute rigueur, une paire électron-trou confinée géométriquement ne peut plus être qualifiée *d'exciton*. Toutefois, conformément à la tendance observée dans la littérature actuelle, nous utiliserons le terme d'exciton quel que soit le régime de confinement.

(niveaux de trous). Contrairement au cas du matériau massif, l'énergie d'un exciton est alors supérieure au gap. L'énergie des excitons et l'écart entre niveaux excitoniques sont d'autant plus importants que la taille du nanocristal est faible. Les nanocristaux de CdSe ont un rayon allant de 1 nm à 5 nm et sont donc dans le régime de confinement fort.

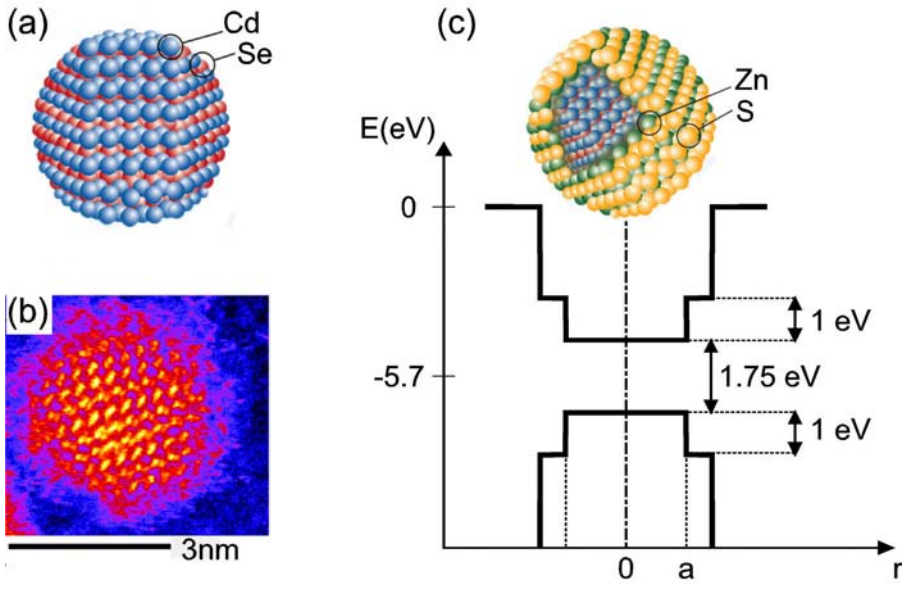


Fig. 4.1 : (a)Vue schématique d'un nanocristal de CdSe. (b) Image de microscopie électronique haute résolution d'un nanocristal de CdSe (d'après la référence [McBri:04]). (c) Vue schématique et profils des potentiels électroniques de la bande de valence et de la bande de conduction dans un nanocristal coeur-couronne de CdSe/ZnS.

Notons que la discrétisation des niveaux d'énergie n'affecte que les crêtes supérieures et inférieures des bandes de valeurs et de conduction. Aux énergies d'excitation élevées (typiquement à plus d'un eV au-dessus du gap, l'effet du confinement quantique est faible (cf. Fig. 4.1 (c)). Dans chaque bande, la forte densité de niveaux d'énergie peut être assimilée à un continuum (cf. section 4.3.3). L'effet du confinement diélectrique est alors dominant et l'expérience montre que les nanocristaux se comportent comme des sphères absorbantes. Leur réponse optique peut alors être évaluée en utilisant l'approximation dipolaire de la théorie de Mie et la constante diélectrique du CdSe massif (cf. section 3.3.2). Pour une excitation à 350 nm, des sections efficaces d'absorption de l'ordre de 2.10^{-15} cm^2 [Leath:02] ont été mesurées pour des nanocristaux de 2 nm de rayon.

4.3 Structure électronique des nanocristaux de CdSe

4.3.1 Formalisme

La description de la structure électronique d'un nanocristal nécessite de considérer deux échelles de longueur bien distinctes :

- La taille du nanocristal (son rayon a dans le cas d'un nanocristal sphérique).
- La périodicité du réseau cristallin du semiconducteur, notée p.

La fonction d'onde d'un électron ou d'un trou dans une bande d'indice n donné est un paquet d'onde s'étendant sur une distance de l'ordre de a. Celle ci peut toujours s'écrire comme une combinaison linéaire de fonctions de Bloch.

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{4.2}$$

où $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ a la périodicité du réseau. Compte-tenu des dimensions du nanocristal, la somme s'étend sur un domaine $\Delta k \sim 1/a$. En général, un nanocristal de CdSe est constitué de plusieurs centaines à un millier d'atomes. On a donc $a \gg p$. Comme $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dépend peu de $\mathbf{k}$ sur $\Delta k \sim 1/a$, on a $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx u_{n0}(\mathbf{r})$. La fonction d'onde peut donc s'écrire :

$$\psi_n(\mathbf{r}) = u_{n0}(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}} = u_{n0}(\mathbf{r})\, \phi_n(\mathbf{r}) \tag{4.3}$$

Nous avons donc séparé la fonction d'onde en une composante locale de Bloch $u_{n0}(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau et une *fonction enveloppe* $\phi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$. La partie locale est indépendante du potentiel de confinement et est déterminée par la structure de bandes du CdSe massif. L'effet du confinement est entièrement contenu dans la fonction enveloppe et peut être traité indépendamment en considérant les fonctions d'ondes propres d'un porteur (électron ou trou) dans un potentiel confinant donné.

4.3.2 Structure de bandes du CdSe massif

Le CdSe est un semiconducteur à gap direct dont l'énergie de gap vaut $E_g = 1.75\ eV$. La structure de bandes du CdSe massif est résumée sur la figure 4.2. Pour chaque bande on définit le moment cinétique total $\mathbf{J}^B = \mathbf{L}^B + \mathbf{S}$, somme du moment cinétique orbital $\mathbf{L}^B$ et du spin 1/2 du porteur $\mathbf{S}$. La bande de valence de CdSe est essentiellement issue des orbitales atomiques $4p$ du Sélénium (de configuration $[Ar]\, 3d^{10} 4s^2 4p^4$) complétées par les deux électrons de la couche $5s$ du Cadmium (configuration $[Kr]\, 4d^{10} 5s^2$). La bande de conduction provient de l'orbitale s du Cadmium vidée de ses électrons [Bawen:95]. Cette bande est donc unique, de moment cinétique orbital $L^B = 0$ et de masse effective m_e^*, et peut être considérée comme parfaitement parabolique pour calculer les niveaux d'énergie électronique. En revanche, la bande de valence est une bande P ($L^B = 1$) dégénérée six fois, en tenant compte du spin. Cette dégénérescence est partiellement

levée par l'importante interaction spin-orbite dans le Sélénium ainsi que dans une moindre mesure par l'asymétrie de la structure cristalline wurtzite (terme de champ cristallin)(cf. FIG. 4.2). Le moment angulaire total J^B, est un bon nombre quantique. J^B peut prendre les valeurs 1/2 ou 3/2 auxquelles correspondent deux bandes séparées à $\mathbf{k} = 0$ par la constante de couplage spin-orbite $\Delta_{SO} = 420\ meV$ pour le séléniure de cadmium. Le terme de champ cristallin lève partiellement la dégénérescence au sein de la bande $J^B = 3/2$ et donne naissance à deux bandes de courbures différentes se distinguant par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin. La bande de plus forte courbure ($|J_z| = 1/2$) est dite *bande des trous légers*, de masse effective m^*_{lh}. L'autre bande ($|J_z| = 3/2$) a une courbure moindre et est qualifiée de *bande des trous lourds*, de masse effective m^*_{hh}). Ces deux bandes sont séparées de 25 meV à $\mathbf{k} = 0$.

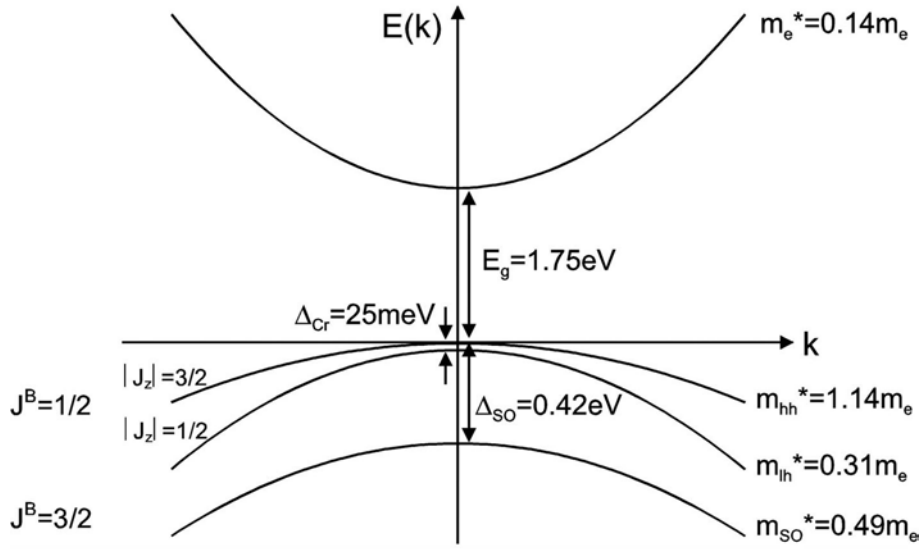


FIG. 4.2 : Structure de bandes du CdSe massif. Les valeurs des masses effectives sont issues de la référence [Norri:96a].

4.3.3 Niveaux excitoniques

On considère à présent l'effet du confinement géométrique sur les électrons (dans la bande de conduction) et les trous (dans la bande de valence). Pour un nanocristal sphérique, le potentiel de confinement peut être représenté par un puits de potentiel sphérique et infini. Il s'agit alors de résoudre une équation aux valeurs propres, pour les bandes de valence et de conduction. On obtient alors les niveaux d'énergie quantifiés de chaque bande appelés états excitoniques.

4.3.3.a Confinement des électrons

Les énergies propres et les fonctions propres des électrons de l'unique bande de valence (dégénérée 2 fois en raison du spin) sont celles d'une particule dans un potentiel sphérique infini. Les états sont donc à symétrie sphérique et les énergies propres s'écrivent [Cohen:73] :

$$E^e_{nl} = E_g + \frac{\hbar^2 \alpha^2_{nl}}{2m^*_e a^2} \tag{4.4}$$

où α_{nl} est le nième zéro de la fonction de Bessel sphérique d'ordre n (notée j_n). On introduit le moment cinétique total $\mathbf{I} = \mathbf{L}^e + \mathbf{J}^B$, somme du moment cinétique orbital de l'électron dans le potentiel de confinement $\mathbf{L}^e$ et du moment cinétique J^B de la bande de conduction. La nomenclature des niveaux s'inspire des notations de la physique atomique utilisant les lettres $(S, P, D, \dots)$ pour les valeurs $(0, 1, 2, \dots)$ du moment cinétique orbital. Les niveaux électroniques sont notés sous la forme[4,5] (nL^e_I). Chaque état électronique est $2(2L^e + 1)$ fois dégénéré.

Le premier niveau électronique est donc noté $1S_e$ et a pour énergie :

$$E^e_{1S} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*_e a^2} \tag{4.5}$$

4.3.3.b Confinement des trous

Le cas des trous est sensiblement plus complexe du fait de l'existence de 3 bandes de valence. Il est alors nécessaire d'utiliser un modèle de confinement à trois bandes, utilisant le Hamiltonien de Kohn-Luttinger [Lutti:55; Ekimo:93]. Dans le cadre de ce modèle les bons nombres quantiques sont le moment cinétique total, et sa projection suivant l'axe de quantification (axe c). Comme pour les états électroniques, on définit le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{J}^B + \mathbf{L}^h$, la somme du moment cinétique de la bande $\mathbf{J}^B$ et du moment cinétique orbital $\mathbf{L}^h$ des états quantifiés du trou. Etant donné que le Hamiltonien du trou commute avec l'opérateur parité, les fonctions d'ondes propres peuvent être classées en états pairs et impairs. Pour une valeur donnée de J, les états propres ont une parité bien définie et contiennent les contributions des états de moment cinétique[6] L^h et $L^h + 2$. De manière analogue aux niveaux électroniques, les niveaux de trous sont notés (nL^h_J) en ne retenant que l'état de moment cinétique orbital le plus bas.

Ainsi, le premier niveau de trou est noté $1S_{3/2}$. Son énergie s'écrit [Efros:92] :

$$E^h_{S_{3/2}} = \frac{\hbar^2 \varphi^2}{2m^*_{hh} a^2} \tag{4.6}$$

Cette énergie ne dépend que de la taille du nanocristal et du rapport β des masses des trous

[4] L'indice n désigne désormais un niveau d'énergie électronique et n'a plus aucun rapport avec les bandes d'énergie.

[5] On omet parfois la valeur de I dans la nomenclature des niveaux électroniques. Le niveau est alors simplement noté (nL^e_e).

[6] On parle de couplage « $S - D$ » .

lourds et des trous légers ($\beta = m^*_{lh}/m^*_{hh} = 0.27$ pour le CdSe). $\varphi(\beta)$ est la première racine de l'équation :

$$j_0(\varphi)\, j_2\left(\sqrt{\beta}\varphi\right) + j_0\left(\sqrt{\beta}\varphi\right) j_2(\varphi) = 0 \tag{4.7}$$

Du fait de la différence considérable des masses effectives des électrons et des trous (cf. FIG. 4.2) et d'après les équations (4.5) et (4.6), l'espacement entre les niveaux d'énergie quantifiés est bien plus important dans la bande de conduction que dans la bande de valence. En première approximation, La structure excitonique discrète résulte donc de la quantification des états électroniques de la bande de conduction.

4.3.3.c Energie d'un état excitonique

En première approximation l'énergie d'un état excitonique E_{exc} est donc la somme des énergies de l'électron de la bande de conduction et du trou de la bande de valence, à laquelle il convient d'ajouter une correction V_{coul} due à l'interaction coulombienne entre les porteurs. Un calcul perturbatif à l'ordre 1 donne :

$$V_{coul} \approx -1.8\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon a} \tag{4.8}$$

D'après ce qui précède, l'énergie d'un exciton constitué d'un électron dans l'état (nL^e_e) et d'un trou dans l'état (mL^h_j) s'écrit :

$$E_{exc} = E_{nL^e_e} + E_{mL^h_j} + V_{coul} \approx E_g + C\frac{\hbar^2}{m_e a^2} - 1.8\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon\, a} \tag{4.9}$$

où C est une constante qui dépend des niveaux excitoniques et des masses effectives.

4.3.3.d Transitions optiques

On s'intéresse au couplage (traité dans l'approximation dipolaire électrique) entre un champ extérieur appliqué (faisceau laser, lampe spectrale, ...) et un nanocristal. La force d'oscillateur d'une transition excitonique est proportionnelle à l'élément de matrice P entre un état excitonique et le « vide d'excitons » :

$$P = |\langle 0\,|\mathbf{p}.\mathbf{E}|\,\psi_{exc}\rangle| \tag{4.10}$$

où ψ_{exc} désigne la fonction d'onde d'un état excitonique. l'opérateur moment dipolaire du nanocristal et le champ électrique appliqué sont respectivement notés $\mathbf{p}$ et $\mathbf{E}$.

Les séries de transitions excitoniques permises ont été observées expérimentalement sur les spectres d'absorption d'échantillons de nanocristaux de taille et de forme contrôlées (cf. FIG. 4.3). Ces expériences ont permis d'attribuer chaque pic d'absorption à une transition excitonique donnée, en bon accord avec des prédictions théoriques [Norri:94; Norri:96a]. Les premiers états excitoniques sont représentés sur la figure 4.4.

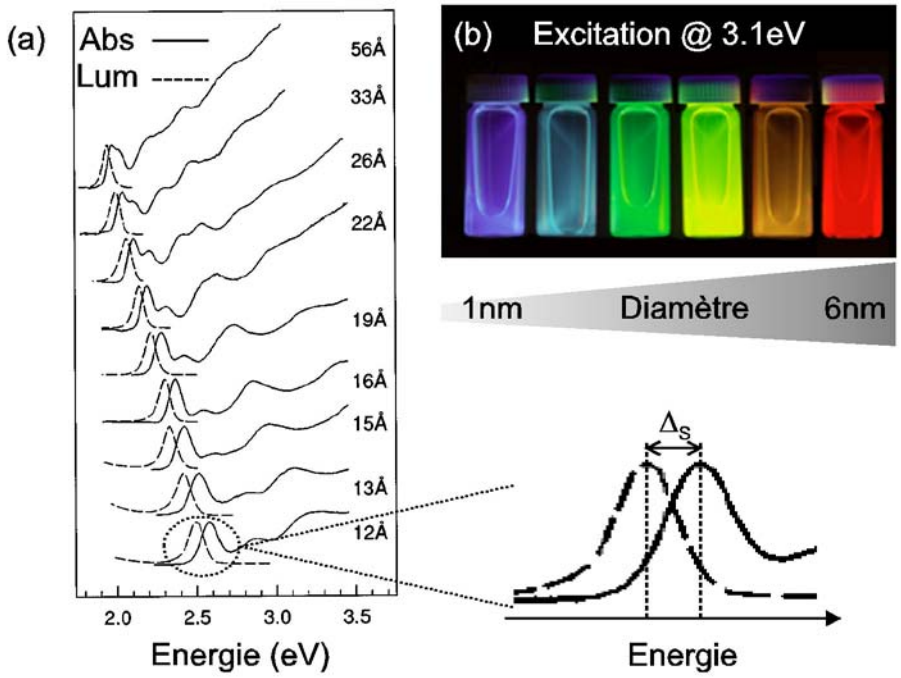


FIG. 4.3 : (a) Spectres d'absorption et d'émission de nanocristaux de CdSe de différentes (d'après la référence [Efros:96]). Les spectres d'absorption ont été obtenus à partir d'une excitation dans le proche ultraviolet. Le décalage de Stokes *non résonant* Δ_S est représenté sur l'agrandissement d'un spectre. (b) Mise en évidence de l'accordabilité de l'émission des nanocristaux de CdSe en fonction du diamètre. .

La première transition excitonique autorisée (dite transition fondamentale) est la transition $1S_e\ 1S_{3/2}$. L'émission d'un nanocristal a lieu uniquement à partir de cet état. Les deux autres transitions excitées ayant les forces d'oscillateur les plus élevées sont $1S_e\ 2S_{3/2}$ et $1P_e\ 1P_{3/2}$ [Norri:96a]. Pour un nanocristal de 2 nm de rayon ces transitions se situent respectivement à $\sim 150\ meV$ et $\sim 400\ meV$ au-dessus de la transition fondamentale.

4.3.4 Structure fine de la transition excitonique fondamentale

4.3.4.a Levée de dégénérescence

La transition fondamentale revêt une importance particulière. C'est en effet à partir de l'état excitonique le plus bas que sont émis les photons de luminescence. Tout comme les niveaux d'énergie atomiques, les niveaux excitoniques d'un nanocristal possèdent une structure fine. La levée de dégénérescence s'effectue suivant le moment cinétique total $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$ de l'exciton. Pour le niveau fondamental, F peut donc prendre les valeurs $F = 1, 2$.

– Les états $|F = 1, F_z\rangle$ sont notés $\left|F_z^U\right\rangle$

– Les états $|F = 2, F_z\rangle$ sont notés $\left|F_z^L\right\rangle$

On montre que la levée de dégénérescence provient essentiellement de deux contributions :

– Une contribution diagonale dite d'*asymétrie*. Ce terme contient deux composantes. La première est due à la structure wurtzite du CdSe massif (terme de champ cristallin). La seconde provient de la non-sphéricité du nanocristal.

– Une contribution non-diagonale, issue de l'*interaction d'échange* qui couple différents états de spin de l'électron et du trou. Cette interaction est particulièrement exaltée dans une nanostructure semiconductrice [Chama:96]. C'est la contribution dominante pour des nanocristaux de rayon $a < 2\ nm$.

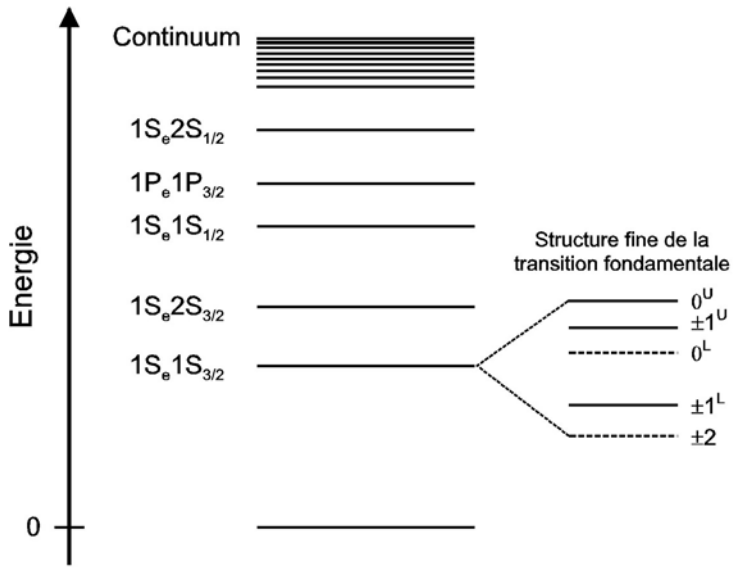


Fig. 4.4 : Premiers niveaux excitoniques d'un nanocristal de CdSe sphérique. Les niveaux représentés correspondent aux transitions excitoniques les plus couramment observées [Norri:96a]. L'origine des énergies correspond au vide d'excitons. La structure fine du premier niveau excitonique est représentée. L'ordre des niveaux de structure fine est celui prédit pour un nanocristal quasi-sphérique. Les niveaux en pointillés sont optiquement inactifs.

Au final, ces perturbations lèvent partiellement la dégénérescence de l'état $1S_e\,1S_{3/2}$. Sa structure fine est constituée de 5 sous-niveaux dont 3 sont doublement dégénérés et 3 sont optiquement actifs [Efros:96; Nirma:95]. La structure fine est représentée sur la figure 4.4.

– Le niveau $|\pm 2\rangle$ est doublement dégénéré, et optiquement inactif dans l'approximation dipolaire électrique. Il s'agit donc d'un niveau métastable[7]. La recombinaison à partir de ce niveau ne peut s'effectuer qu'avec l'aide de phonons (acoustiques ou optiques). Elle s'effectue donc avec des temps caractéristiques très longs, de l'ordre de la μs [Labea:03].

[7] Ce niveau excitonique est souvent qualifié d'*exciton noir* (*Dark exciton* en anglais) [Nirma:95]. Pour un nanocristal quasi-sphérique, il s'agit du niveau fin de plus basse énergie.

- Les niveaux $\left|\pm 1^U\right\rangle$ et $\left|\pm 1^L\right\rangle$ sont doublement dégénérés et optiquement actifs.
- Les niveaux $\left|0^U\right\rangle$ et $\left|0^L\right\rangle$ sont non-dégénérés. Le niveau $\left|0^U\right\rangle$ est optiquement actif. La probabilité de transition vers le niveau $\left|0^L\right\rangle$ est nulle en raison d'un effet d'interférences quantiques destructives.

Signalons que d'après l'origine physique des termes perturbatifs, la levée de dégénérescence et les positions relatives des niveaux de structure fine dépendent fortement des dimensions et de l'ellipticité du nanocristal [Nirma:95; Efros:96]. A température ambiante, l'éclatement de structure fine dans un nanocristal quasi-sphérique de 2 nm de rayon est de l'ordre de $k_BT \approx 25\ meV$. Par conséquent, les 5 états de la structure fine sont peuplés de manière équivalente et la recombinaison radiative de l'exciton s'effectue à partir des états optiquement actifs. En revanche, à température cryogénique, seul l'état excitonique le plus bas est significativement peuplé. La nature de cet état (« noir » ou « brillant ») a des conséquences fondamentales sur la photophysique des nanocristaux.

4.3.4.b Mises en évidence expérimentales de la structure fine

Dans la deuxième moitié des années 1990, les travaux du groupe de M.G. Bawendi [Norri:94; Nirma:95; Norri:96b] ont permis de comparer avec succès la structure fine théorique à des spectres d'excitation de la fluorescence et de « rétrécissement de la raie de fluorescence » (FLN)[8].

Plus récemment, Labeau *et al.* ont effectué une étude systématique du déclin de luminescence de nanocristaux individuels quasi-sphériques en fonction de la température [Labea:03]. L'observation de deux temps caractéristiques de relaxation a pu être interprétée quantitativement à l'aide d'un modèle à trois niveaux impliquant le vide d'excitons, l'état *métastable* de plus basse énergie $|\pm 2\rangle$, et l'état optiquement actif $\left|\pm 1^L\right\rangle$[9]. La dépendance du temps long en fonction de la température permet de déduire l'écart énergétique entre les états fins métastable et brillant. Ces résultats constituent donc une vérification expérimentale de l'existence d'une structure fine à l'échelle de la particule individuelle. Ils furent complétés en 2005 par l'équipe de U. Woggon qui a effectué des expériences similaires sur des échantillons de nanobâtonnets de CdSe cylindriques, de longueur fixée (25 nm) mais de largeur variable (entre 2.5 nm et 4 nm). Conformément aux prédictions théoriques de Efros *et al.* [Efros:96], les auteurs de la référence [LeTho:05] ont observé l'évolution d'un état excitonique fondamental métastable vers un état fondamental optiquement actif, correspondant à l'inversion des positions relatives des états $|\pm 2\rangle$ et $\left|\pm 1^L\right\rangle$ pour une valeur critique du rayon des bâtonnets.

[8] Pour « Fluorescence Line Narrowing » . Cette méthode consiste à exciter un ensemble de nanocristaux dans l'aile rouge de la bande d'absorption inhomogène correspondant à la transition excitonique fondamentale. Le spectre de luminescence recueilli correspond à une sous- population de nanocristaux de même taille. Il est donc considérablement moins large que le spectre d'ensemble.

[9] On suppose qu'il existe un couplage d'origine thermique (via des phonons acoustiques) entre ces deux états de structure fine.

4.3.4.c Décalage de Stokes

Dans un nanocristal de CdSe, le décalage de Stokes est défini comme l'écart d'énergie séparant le pic d'émission du premier maximum d'absorption correspondant à la transition excitonique $1S_e1S_{3/2}$.

Nous considérons tout d'abord une excitation résonante avec la transition $1S_e1S_{3/2}$. A basse température, l'absorption a lieu à partir du premier état fin optiquement actif $\left|\pm1^L\right\rangle$, alors que l'émission se fait systématiquement à partir de l'état excitonique le plus bas $|\pm2\rangle$. Le décalage de Stokes *résonant* est alors défini comme l'écart entre ces deux niveaux fins [Efros:96; Bagga:06]. Sa valeur (de 1 à 20 meV) dépend donc directement de la structure fine, donc de la taille et de la forme du nanocristal.

Par opposition, on définit le décalage de Stokes *non-résonant*, variant de 25 à 100 meV, correspond à l'écart énergétique entre le pic du spectre d'émission mesuré à partir d'une énergie d'excitation bien supérieure à celle du premier niveau excitonique et le pic du spectre d'absorption correspondant au premier niveau excitonique (FIG. 4.3 (a)). Son interprétation physique est plus délicate à établir à partir d'une mesure d'ensemble [Efros:96; Kuno:97]. Toutefois, la valeur élevée du décalage de Stokes *non-résonant* plaide en faveur de la contribution d'un ou plusieurs phonon longitudinaux optiques lors de la recombinaison radiative d'un exciton. Les mesures combinées des spectres d'absorption et de luminescence à l'échelle du nanocristal individuel que nous présentons dans la suite de ce chapitre sont susceptibles d'éclaircir l'origine de ce décalage.

4.4 Processus de relaxation excitonique

4.4.1 Généralités

Après absorption d'un ou plusieurs photons, les excitons préparés occupent des niveaux élevés et relaxent rapidement vers les niveaux accessibles les plus bas, à partir desquels ils se recombinent. Le temps de relaxation des porteurs et la nature (radiative ou non) des processus de recombinaison excitonique sont modifiés par l'état de charge du nanocristal, et le nombre d'excitons formés. Des expériences de microscopie à force électrostatique (EFM), effectuées par le groupe de Louis Brus [Kraus.T:99; Kraus.T:01], ont montré qu'au sein d'une distribution de nanocristaux individuels de CdSe, une proportion considérable de nanocristaux ($\sim 50\%$) possède une charge positive $+e$. Le processus d'ionisation ainsi mis en évidence est réversible, et l'électron initialement éjecté est susceptible de réintégrer le nanocristal. Par ailleurs, les nanostructures semiconductrices offrent la possibilité de préparer plusieurs excitons simultanément [Klimo:00a; Schum:01]. Les excitons formés peuvent être en présence d'une charge *spectatrice* si le nanocristal est ionisé. On parle alors de *trion*, pour désigner un exciton chargé.

4.4.2 Processus à plusieurs corps : Effet Auger

Dans le cas d'un nanocristal semiconducteur, le potentiel coulombien moyen, quoique négligeable par rapport au potentiel de confinement, est considérablement exalté. Ainsi, l'énergie des porteurs est susceptible d'être redistribuée via des processus coulombiens à deux ou plusieurs corps appelés processus Auger. L'ensemble des processus Auger est résumé sur la figure 4.5.

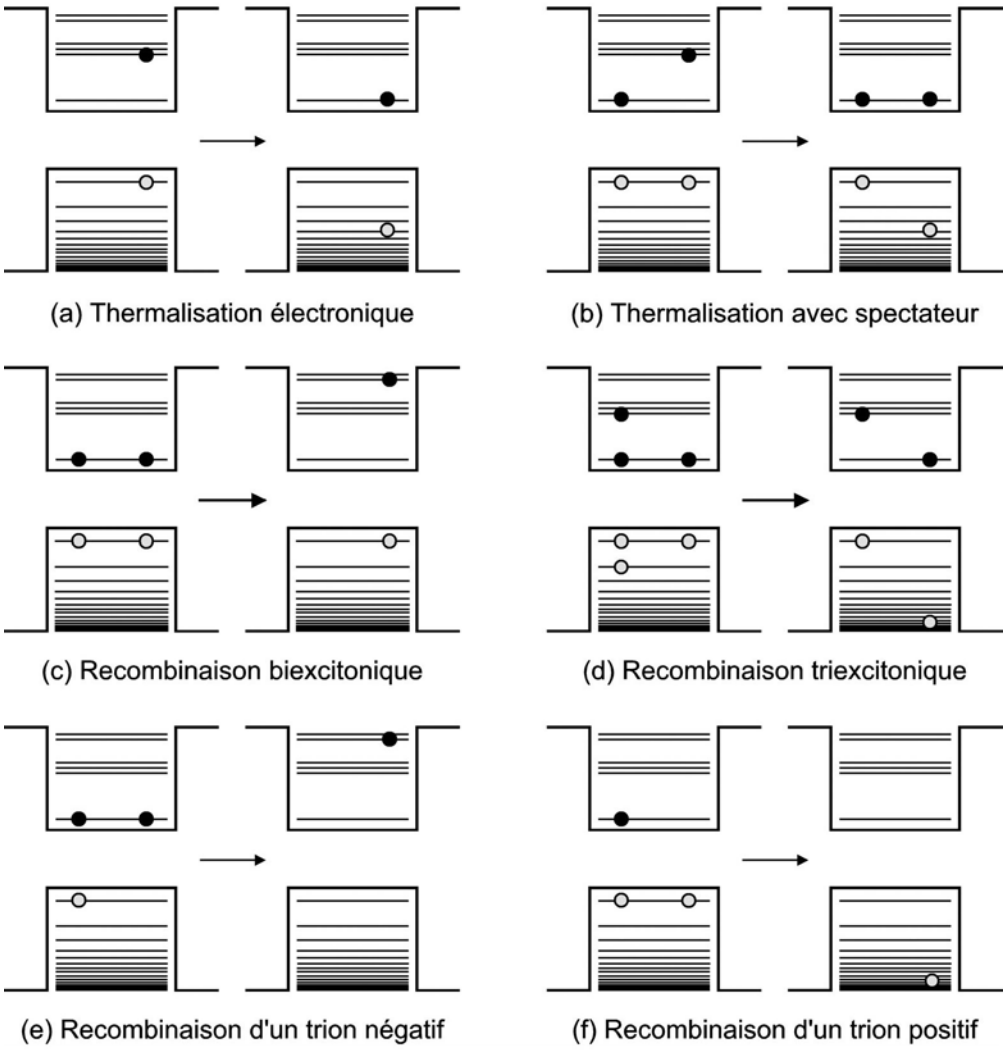


FIG. 4.5 : Processus Auger intervenant dans la relaxation excitonique. La figure est adaptée de la référence [Wang.L:03].

Sur les figures 4.5 (a) et (b), on observe le processus Auger dit de **thermalisation électronique**, en régime mono- (cf. FIG. 4.5 (a)) ou multi-excitonique (cf. FIG. 4.5 (b)), correspondant au transfert d'énergie d'un électron, initialement dans un état très excité, vers un trou [Efros:95]. Ce phénomène a été évoqué pour justifier l'observation expérimentale d'une relaxation électro-

nique intrabande rapide (sub-picoseconde) dans des nanocristaux de CdSe [Klimo:98; Klimo:99; Guyot:99]. En effet, comme l'écart entre les niveaux électroniques quantifiés du bas de la bande de conduction est nettement supérieur à l'énergie des modes de phonons longitudinaux optiques (LO) ($\approx 25\ meV$ pour CdSe), la relaxation non-radiative des électrons vers le niveau excitonique fondamental est censée être considérablement ralentie [Bocke:90; Benni:91]. L'effet d'« étranglement » attendu (qualifié de « Phonon Bottleneck » en Anglais) est court-circuité par la thermalisation Auger de l'électron. Du fait de la plus grande densité d'états finaux accessibles pour le trou, ce processus est facilité dans le sens électron-trou. En étudiant indépendamment la dynamique des électrons (dans le domaine optique) et des trous (dans le domaine Térahertz), Hendry *et al.* sont très récemment parvenus à apporter une preuve expérimentale directe du transfert d'énergie de l'électron vers le trou [Hendr:06].
La relaxation dans la bande de valence est moins affectée par l'effet de « Phonon Bottleneck » et s'effectue alors via émission de phonons en des temps de l'ordre de la picoseconde selon la taille des nanocristaux [Klimo:99; Xu:02].

Ces processus de thermalisation sont à distinguer des processus Auger dits de **recombinaison multiexcitonique**, où l'énergie d'une paire électron-trou est transférée à un autre exciton (cf. Fig. 4.5 (c,d)) ou à une charge spectatrice (Fig. 4.5 (e,f)), dans le cas d'un nanocristal ionisé. Ces processus constituent des voies de recombinaison non-radiatives efficaces, qui entrent en compétition avec les processus radiatifs. A l'issue d'une recombinaison Auger, les porteurs restants sont promus vers des niveaux excités. La recombinaison Auger d'un multiexciton est donc susceptible de favoriser l'ionisation d'un nanocristal [Efros:97; Kraus.R:05].

En 2000, Klimov *et al.* ont fait une étude systématique des processus de recombinaison multiexcitoniques sur des échantillons de nanocristaux de CdSe monodisperses [Klimo:00a]. Les temps caractéristiques de recombinaison ont pu être déduits des signaux d'absorption transitoire, enregistrés après avoir excité les nanocristaux à l'aide d'une impulsion laser pompe suffisamment intense pour former en moyenne plusieurs excitons par nanocristal. Ces temps sont proportionnels au volume du nanocristal et se situent dans le domaine picoseconde. En particulier, le temps de recombinaison biexcitonique est de l'ordre de $20\ ps$ pour un nanocristal de $2\ nm$ de rayon.

Récemment, L.Wang *et al.* ont calculé les temps de relaxation Auger à partir de la théorie des *pseudo-potentiels*. Ces auteurs ont obtenu un bon accord quantitatif avec les mesures expérimentales précitées [Wang.L:03]. Par ailleurs, la méthode des pseudo-potentiels prédit des valeurs du temps de recombinaison Auger du trion (cf. Fig. 4.5 (e)), qui sont du même ordre de grandeur que le temps de recombinaison biexcitonique.

4.4.3 Recombinaison radiative des états multiexcitoniques

Dans les nanostructures semiconductrices épitaxiées, la recombinaison radiative à partir d'états multiexcitoniques ou excitoniques ionisés est peu perturbée par l'effet Auger. Il est donc possible d'observer l'émission *en cascade* de photons uniques à partir d'états multiexcitoniques dans des

boîtes quantiques auto-assemblées [Morea:01].

A l'opposé, dans un nanocristal colloïdal de petite taille, les processus de recombinaison Auger sont particulièrement importants et court-circuitent l'émission de photons à partir de tels états. Les rendements de luminescence correspondants sont alors très faibles ($< 1\%$). Ainsi, l'effet Auger rend possible l'observation du phénomène de dégroupement de photons (« anti-bunching » en Anglais) observé sur des nanocristaux individuels de CdSe [Michl:00; Louni:00b]. Les nanocristaux de CdSe peuvent ainsi être utilisés en tant que sources déclenchées de photons individuels [Brokm:04a].

Le signal de luminescence issu d'états multiexcitoniques (trions, biexcitons, triexcitons) a toutefois été observé à partir de mesures d'ensemble [Acher:03; Carug:04; Bonat:05]. L'évolution temporelle et l'analyse spectrale de ce signal donne accès à la durée de vie des états excitoniques (*i.e.* aux temps de recombinaison Auger) et à l'énergie de liaison des multiexcitons. En 2005, l'émission séquentielle de photons à partir d'états multiexcitoniques a pu être caractérisée à l'échelle du nanocristal individuel par Fisher *et al.* sur des nanocristaux relativement volumineux (5 nm de rayon) [Fishe:05]. Pour des nanocristaux de faible diamètre, comme ceux que nous étudions, ce phénomène est marginal, largement dominé par les recombinaisons Auger.

A la lumière de ces résultats expérimentaux, nous considérerons dans ce manuscrit qu'un nanocristal en régime multiexcitonique est non-luminescent et que les processus Auger constituent les voies de recombinaison dominantes.

4.4.4 Faible excitation : Observation de nanocristaux luminescents

On considère à présent un nanocristal neutre ou ionisé contenant au plus un exciton. Pour un nanocristal neutre (resp. ionisé), le vide excitonique sera noté 0 (resp. 0^*). On notera X l'état monoexcitonique fondamental ($1S_e\ 1S_{3/2}$) et X^* l'état trionique positif correspondant. Dans le cas d'un nanocristal neutre, après absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle de la transition $0 \rightarrow X$, l'électron et le trou « chauds » occupent des états excités (état $1P_e 1P_{3/2}$ par exemple) à partir desquels ils relaxent vers l'état X en $\sim 1\ ps$ par thermalisation Auger de l'électron suivie d'une relaxation rapide du trou via émission de phonons. L'état X se recombine alors radiativement en un temps caractéristique Γ_{rad}^{-1} de l'ordre de $20ns$ [Louni:00b; Schle:02]. Si le nanocristal est ionisé, la recombinaison du trion X^* s'effectue essentiellement par effet Auger (cf. FIG. 4.5 (f)) avec un temps caractéristique $\Gamma_{X^*}^{-1}$ proche de 20 ps pour un nanocristal de 2 nm de rayon [Wang.L:03]. Dans ce cas, le signal de luminescence est donc très faible.

Dans la suite de ce chapitre nous considérerons une excitation continue où les photons sont absorbés avec un taux moyen N_{abs}. Les processus photophysiques et les temps caractéristiques intervenant en régime monoexcitonique continu sont résumés sur la figure 4.6. En régime monoexcitonique, l'intensité moyenne d'excitation doit être nettement inférieure à l'intensité de saturation[10] de la transition vers l'état X. En d'autres termes, le temps caractéristique N_{abs}^{-1}

[10] L'étude de B. Lounis *et al.* sur des nanocristaux de CdSe individuels en régime continu a permis de déduire

(Eq. (1.4)) séparant deux photons absorbés successivement par le nanocristal doit satisfaire la condition $N_{abs} \ll \Gamma_{rad}$.

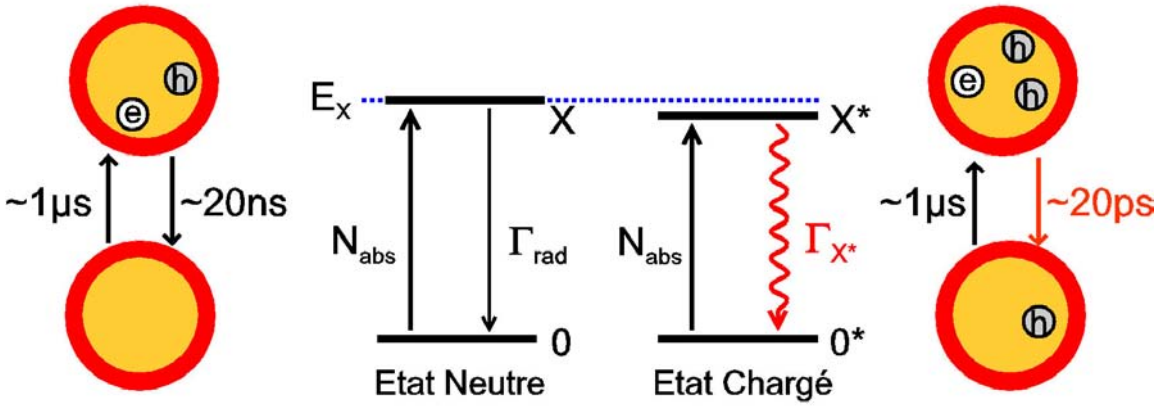


FIG. 4.6 : Photophysique d'un nanocristal de CdSe en régime monoexcitonique. Les temps caractéristiques entre deux photons absorbés, et les temps caractéristiques de recombinaison sont indiqués pour chaque processus. Le nanocristal est luminescent dans l'état neutre. Dans l'état chargé la relaxation s'effectue par effet Auger, et le nanocristal est « noir » .

Le passage réversible d'un état neutre vers un état chargé est à l'origine du phénomène de clignotement [Nirma:96], emblématique des nanocristaux semiconducteurs individuels[11]. Au cours du temps, Le signal de luminescence effectue une succession aléatoire de sauts entre un état « brillant » et un état « noir » . La statistique du clignotement et son origine physique ont fait l'objet de nombreuses études [Verbe:02; Brokm:03; Issac:05]. A l'heure actuelle, il a été clairement établi que la fluorescence issu d'un nanocristal individuel n'est pas ergodique, et que les temps t_{on} et t_{off} durant lesquels le nanocristal est brillant (état *on*) ou noir (état *off*) suivent des lois statistiques de puissance du type loi de Levy [Brokm:03; Brokm:04b]. En d'autres termes, quel que soit le temps de mesure, il existe une probabilité non négligeable d'observer des événements t_{on} ou t_{off} de durée comparable au temps de mesure. Le mécanisme physique à l'origine du clignotement (donc du passage réversible d'un état chargé à un état neutre) demeure incertain et n'a pu être décrit qu'à l'aide de modèles qualitatifs [Efros:97; Verbe:02; Brokm:04b]. Signalons que, d'après les mesures récentes de Brokmann *et al.*, le rendement quantique de luminescence de nanocristaux individuels dans l'état *on* est proche de 100% [Brokm:04c]. Ce résultat est tout à fait compatible avec les mesures d'ensemble de rendement quantique de 50 à 85%, qui prennent en compte les nanocristaux ionisés, (i.e. dans l'état *off*).

une valeur de $I_{sat} \approx 40\ kW/cm^2$ [Louni:00b].

[11] On parle de « blinking » en Anglais. Ce phénomène n'est pas inhérent aux nanocristaux semiconducteurs et a pu être observé sur certaines molécules comme par exemple la protéine fluorescente verte (GFP) [Dicks:97].

4.4.5 Forte excitation : origine du signal photothermique

Nous considérons à présent une excitation continue avec un taux d'absorption tel que :

$$\Gamma_{rad} \ll N_{abs} \ll \Gamma_{XX}, \Gamma_{X^*} \tag{4.11}$$

où Γ_{XX} désigne le taux de recombinaison Auger du biexciton. Pour des nanocristaux de 2 nm de rayon, cette condition est satisfaite par des taux d'absorption de l'ordre de $N_{abs} \sim 1\ ns^{-1}$. Dans ce régime, la transition $0 \rightarrow X$ est donc largement saturée et des biexcitons peuvent être formés. La photophysique d'un nanocristal en régime multiexcitonique est schématisée sur la figure 4.7. Après sa formation, le biexciton relaxe rapidement vers le niveau fondamental $(1S_e\ 1S_{3/2})(1S_e\ 1S_{3/2})$, noté XX. A partir de ce niveau, un des deux excitons se recombine par effet Auger (cf. FIG. 4.5 (c) et 4.7) avec un temps caractéristique Γ_{XX}^{-1} de l'ordre de 20 ps. L'exciton restant occupe alors des états d'énergie élevée et relaxe en $\sim 1\ ps$ vers le niveau X. Comme $N_{abs} \gg \Gamma_{rad}$, des multiexcitons sont à nouveau créés à partir de l'état X bien avant qu'une recombinaison radiative ne se produise. Dans le cas où le nanocristal est ionisé, les trions formés relaxent également par effet Auger vers l'état 0^*.

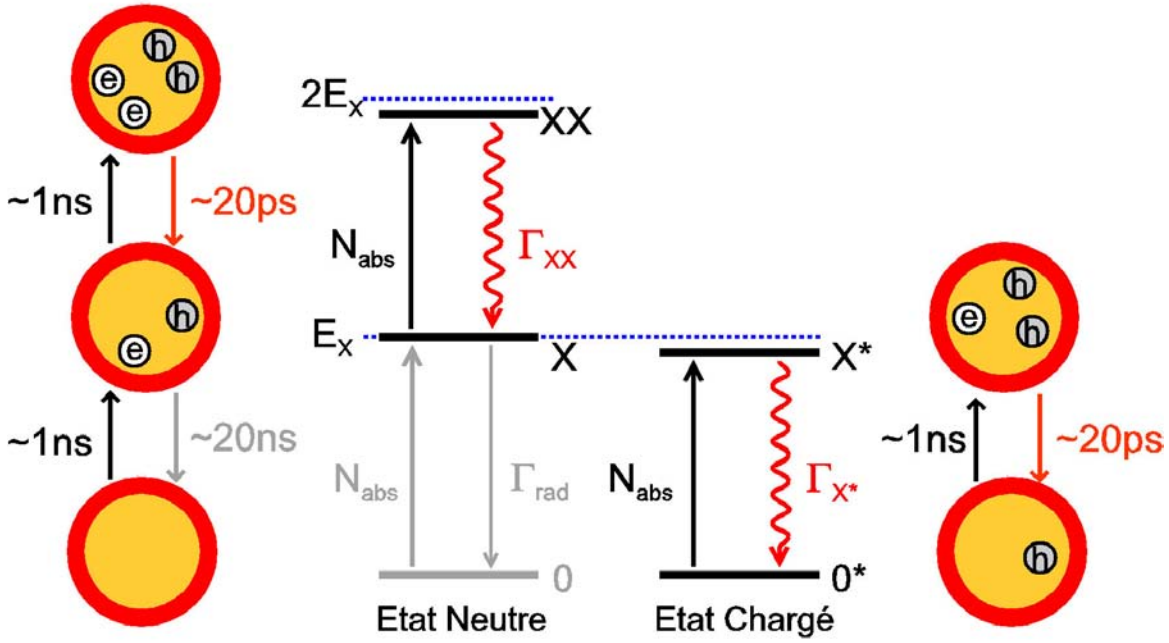


FIG. 4.7 : Photophysique d'un nanocristal de CdSe en régime multiexcitonique. Les temps caractéristiques entre deux photons absorbés et les temps caractéristiques de relaxation sont indiqués pour chaque processus. Dans l'état neutre comme dans l'état chargé, la relaxation des excitons s'effectue essentiellement via des processus Auger.

Remarquons que si la condition (4.11) est respectée, les transitions $X \rightarrow XX$ et $0^* \rightarrow X^*$ ne sont pas saturées. Nous pouvons donc négliger la formation de triexcitons (XXX) ou de biexcitons

chargés (XX^*). La photophysique d'un nanocristal est dominée par la formation de biexcitons et de trions qui se recombinent de manière non radiative en quelques dizaines de picosecondes.

Par la suite nous supposerons que les sections efficaces des transitions $0 \rightarrow X$, $X \rightarrow XX$ et $0^* \rightarrow X^*$ sont de ce même ordre de grandeur ($\sim 10^{-15}\ cm^2$ [Louni:00b; Leath:02]). Cette valeur est proche de la section efficace d'absorption d'une nanoparticule d'or de 2 nm de diamètre. D'après les résultats du chapitre 2, il est donc envisageable de détecter un signal photothermique hétérodyne provenant des transitions $XX \rightarrow X$ et $X^* \rightarrow 0^*$ dans des nanocristaux de CdSe individuels en régime multiexcitonique. Plus précisément, le signal attendu est issu de la relaxation assistée par phonons d'un trou à la suite de la recombinaison Auger d'un trion (FIG. 4.5 (f)) ; ou à l'issue de la recombinaison Auger d'un biexciton (FIG. 4.5 (c)), suivie de la thermalisation Auger de l'électron de l'exciton restant (FIG. 4.5 (a)).

4.5 Imagerie optique de nanocristaux de CdSe individuels

4.5.1 Réalisation expérimentale

Afin de détecter des nanocristaux semiconducteurs individuels sans ambiguïté, nous avons combiné notre dispositif d'imagerie photothermique hétérodyne à un dispositif de microscopie confocale de luminescence (voir FIGS. 1.2 (b) et 4.8 (a)). L'essentiel du montage d'imagerie photothermique et du système d'acquisition ont été décrits dans la section 2.4.3 et sont schématisés sur la figure 2.7. Le dispositif complet permet d'enregistrer des images de luminescence et des images photothermiques de l'échantillon, mais aussi d'acquérir les spectres d'absorption et de luminescence du même nanocristal individuel (FIG. 4.8). En pratique, il est possible de passer du mode d'acquisition « luminescence » au mode d'acquisition « photothermique » par simple changement du miroir dichroïque.

4.5.1.a Acquisition du signal de Luminescence

Pour l'acquisition du signal de luminescence de nanocristaux individuels, nous utilisons un laser à colorant dont la longueur d'onde est fixée à 540 nm soit 2.30 eV. L'intensité est de l'ordre de 1 kW/cm^2 ce qui correspond à un taux d'absorption $N_{abs} \sim 1\ \mu s^{-1}$(cf. FIG. 4.6). Le laser est polarisé linéairement. A la sortie de l'objectif de microscope, le signal de luminescence est filtré spatialement à l'aide d'un trou de confocalité de 100 μm de diamètre, et spectralement grâce à un filtre interférentiel centré à 600 nm avec une bande passante de 75 nm. Les images de luminescence sont acquises avec un temps d'intégration de 10 ms. Le rendement quantique de notre photodiode à avalanche est de l'ordre de 60% à 590 nm. Son signal d'obscurité est de ~ 250 coups par seconde. Nous estimons le rendement total de la chaîne de détection à environ 2%. Les spectres de luminescence de nanocristaux individuels sont acquis en 10 à 20 s. Durant l'acquisition d'un spectre, une trace temporelle du signal de luminescence est également enregistrée.

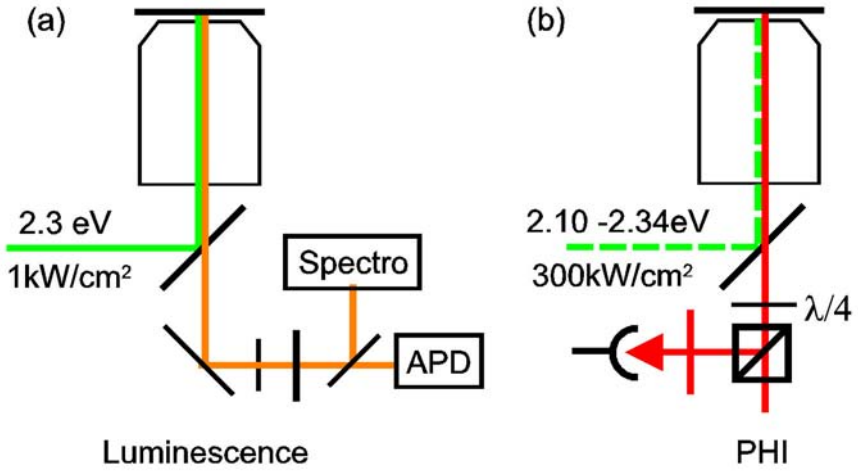


FIG. 4.8 : Dispositif expérimental. (a) Microscopie confocale de luminescence. (b) Imagerie photothermique hétérodyne et spectroscopie d'absorption.

4.5.1.b Acquisition du signal photothermique

Les images et les spectres d'absorption sont acquis à l'aide d'un dispositif quasi-identique à celui utilisé dans le Chapitre 3. La seule différence concerne le colorant utilisé, le Pyrrométhène 556, qui permet d'effectuer un balayage de continu de 530 nm à 590 nm (soit de 2.10 à 2.34 eV). Cette gamme spectrale est plus adaptée à la spectroscopie d'absorption de nanocristaux émettant autour de 590 nm soit 2.10 eV. D'autre part, les molécules de Pyrrométhène appartiennent à une nouvelle gamme de colorants dont la durée de vie et l'efficacité surclassent largement les performances des Coumarines. Pour les nanocristaux étudiés, la longueur d'onde du laser de sonde He :Ne (633 nm soit 1.97 eV) se situe nettement en dessous de la transition excitonique fondamentale.

Les images photothermiques sont enregistrées avec un temps d'intégration de $10ms$ par point. Les spectres d'absorption contiennent environ 60 points séparés de $\sim 4\ meV$. Le temps d'intégration par point est de $200\ ms$. L'intensité d'excitation est de l'ordre de $300\ kW/cm^2$ (soit $N_{abs} \sim 1\ ns^{-1}$) et la fréquence de modulation est fixée à $\Omega = 300\ kHz$. Ainsi, la condition (4.11) est largement respectée. Pour limiter une exposition prolongée des nanocristaux au laser excitateur, un interrupteur synchronisé avec le dispositif d'acquisition bloque les faisceaux laser dès que le signal photothermique n'est pas enregistré.

4.5.1.c Echantillons utilisés

Nos échantillons sont préparés selon la méthode décrite dans la section 2.4.4. Un soin particulier est apporté au nettoyage des lames de microscope et à la pureté des solvants utilisés, afin d'éliminer toute source de luminescence parasite déposée sur l'échantillon. Les nanocristaux

utilisés sont solubles dans l'eau. Nous avons utilisé des suspensions aqueuses diluées de nanocristaux contenant une faible concentration massique de PVA. Nous avons étudié des nanocristaux de CdSe/ZnS émettant autour de 590 nm issus de deux solutions mères différentes.

- Une solution de nanocristaux recouverts d'une couche de streptavidine.
- Une solution de nanocristaux recouverts d'une couche de molécules carboxyles.

Ces nanocristaux ne diffèrent que par la nature de la couche moléculaire superficielle et seront considérés comme identiques du point de vue de leurs propriétés optiques.

4.5.2 Spectres d'ensemble

Les spectres d'ensemble d'absorption et d'émission mesurés à partir de la même solution diluée de nanocristaux sont présentés sur la figure 4.9.

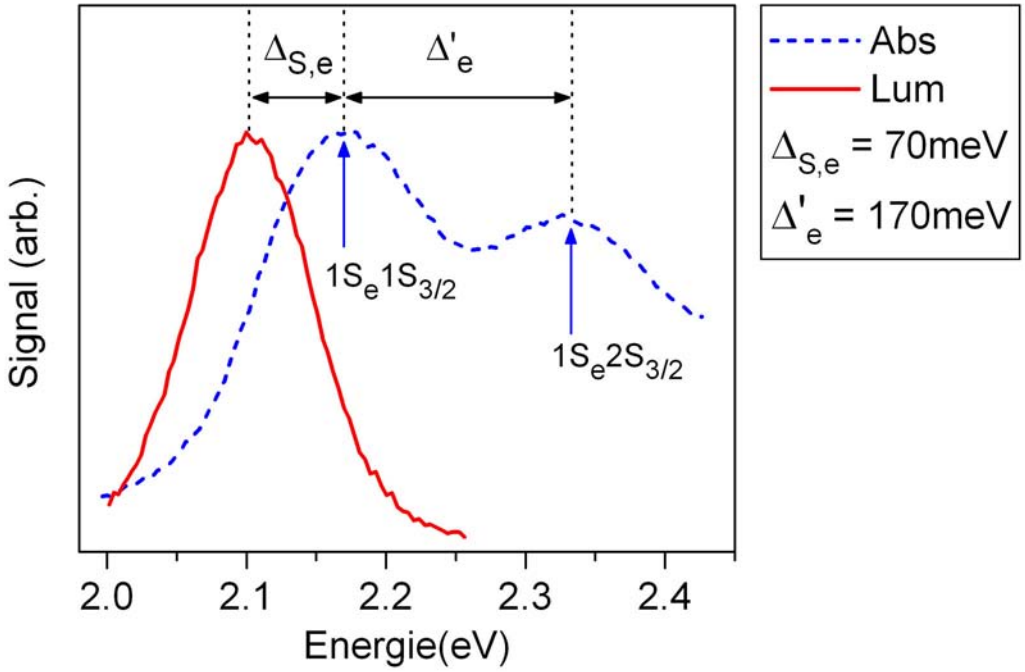


Fig. 4.9 : Spectres d'ensemble d'absorption (trait pointillé) et d'émission (trait plein) des nanocristaux utilisés. Le décalage de Stokes $\Delta_{S,e}$ et l'écart énergétique $\Delta_e^{'}$ séparant les deux premières transitions excitoniques sont indiqués.

Le spectre d'absorption a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption Varian. La solution utilisée avait une densité optique moyenne de l'ordre de 0.1 de manière à mesurer le spectre d'absorption en régime linéaire. Sur le spectre, on remarque clairement les deux premières transitions monoexcitoniques, attribuées respectivement aux états $1S_e1S_{3/2}$ et $1S_e2S_{3/2}$. Ces deux maxima d'absorption sont séparés de $\Delta_e^{'} = 170 \pm 5\ meV$[12]. A des énergies plus élevées, la section

[12]Valeur estimée d'après un ajustement utilisant deux gaussiennes.

efficace d'absorption croît de manière monotone et aucune autre transition excitonique n'est résolue.

Le spectre d'émission, correspondant à la recombinaison radiative de l'état $1S_e1S_{3/2}$ a été mesuré à l'aide d'un spectrofluorimètre. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 400 nm. Le spectre a une allure gaussienne centrée sur 590 nm soit 2.10 eV. La largeur inhomogène[13] est de 100 meV. A titre de comparaison nous avons mesuré une largeur homogène moyenne de 80 meV à température ambiante (cf. 4.5.3). Ce faible élargissement inhomogène signifie que la dispersion de la taille des nanocristaux est très réduite ($< 5\%$).

Le décalage de Stokes *non résonant*, séparant le pic d'émission du premier maximum d'absorption est de $\Delta_{S,e} = 70 \pm 5\ meV$.

4.5.3 Microscopie de luminescence de nanocristaux individuels en régime monoexcitonique

Dans un premier temps, nous acquérons une image confocale de luminescence (en régime de faible excitation) afin de localiser des nanocristaux de CdSe individuels (cf. FIG. 4.11 (a) et 4.12 (a)). Les caractéristiques du signal de luminescence issu d'un nanocristal individuel sont résumées sur la figure 4.10. Nous utiliserons deux autres critères simples afin de justifier l'unicité d'un nanocristal.

- D'une part, l'observation du phénomène de clignotement lors de l'acquisition de la trace temporelle du signal de luminescence. Sur l'exemple de la figure 4.10 (a), on remarque clairement l'alternance aléatoire du signal entre un niveau « brillant » et un niveau « noir » où le signal de luminescence est noyé dans le fond. Ce comportement de type *on-off* sera retenu comme premier critère d'unicité.
- D'autre part, l'existence d'un spectre d'émission lorentzien étroit, piqué sur 2.11 eV, dont la largeur homogène[14] est comprise entre 50 et 100 meV.

Un spectre d'émission Lorentzien est caractéristique d'un émetteur unique. A température ambiante, la largeur élevée du spectre d'émission est essentiellement due à des processus déphasants d'origine thermique. Le temps de déphasage correspondant est de l'ordre de $10\,fs$, soit 6 ordres de grandeur de moins que la durée de vie radiative. La figure 4.10 (b) présente deux spectres d'émission acquis successivement sur une durée de 10 s. Les largeurs homogènes des deux spectres (68 et 73 meV) sont tout à fait comparables. Par contre, le pic d'émission (2.09 et 2.12 eV) s'est décalé de 30 meV entre les deux acquisitions. Ce phénomène, appelé *diffusion spectrale* est caractéristique de l'émission des nanocristaux semiconducteurs. On distingue deux types de diffusion spectrale.

- L'une (type I) s'effectue sur des échelles de temps longues, $\sim 1\ s$ avec des amplitudes importantes, de l'ordre de plusieurs dizaines de meV [Blant:96].

[13] Définie comme la pleine largeur à mi-hauteur issue d'un ajustement Gaussien. Ce spectre devrait en toute rigueur être ajusté par la convolution d'une raie homogène lorentzienne et d'un élargissement inhomogène gaussien.

[14] Définie comme la pleine largeur à mi-hauteur issue d'un ajustement Lorentzien.

– L'autre (type II) est beaucoup plus rapide ($\ll 1\ s$) et de plus faible amplitude ($\sim 1\ meV$). Ce processus serait à l'origine de la largeur relativement importante ($\sim 1\ meV$) des raies d'émission de nanocristaux individuels à basse température [Emped:96; Labea:05].

On attribue l'origine des processus de diffusion spectrale à des fluctuations de l'environnement électrostatique au voisinage de coeur de CdSe, c'est à dire à un déplacement des raies d'émission par effet Stark local [Emped:98]. Ces processus pourraient être intrinsèques aux nanocristaux de CdSe/ZnS ou dépendre de la matrice hôte. En 2000, Neuhauser *et al.* ont établi une corrélation entre le phénomène de clignotement et la diffusion spectrale [Neuha:00]. Une partie des phénomènes de diffusion spectrale serait ainsi due à la réorganisation des charges du nanocristal lorsque un électron réintègre le coeur de CdSe préalablement ionisé. A température ambiante, seule la diffusion spectrale de type I est observable.

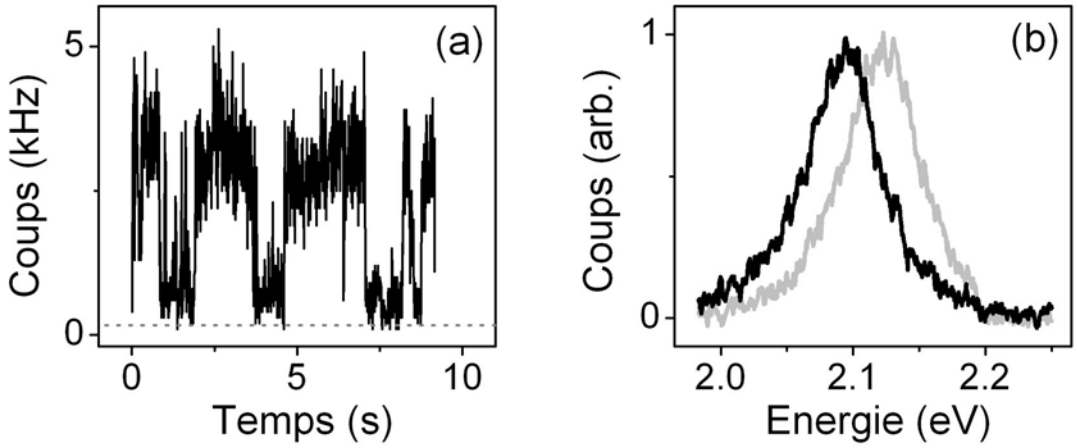


Fig. 4.10 : Exemple de trace temporelle (a) et de spectre (b) du signal de luminescence d'un nanocristal individuel. Deux spectres consécutifs sont présentés sur la figure (b) afin d'illustrer le phénomène de diffusion spectrale. L'intensité d'excitation est de 1 kW/cm^2.

4.5.4 Détection photothermique de nanocristaux individuels en régime multiexcitonique

4.5.4.a Comparaison des deux modes d'imagerie

Afin de démontrer sans ambiguïté la détection photothermique de nanocristaux semiconducteur individuels, nous avons imagé la même région d'un échantillon par les deux méthodes dont nous disposons. Dans un premier temps, nous enregistrons l'image de luminescence, puis nous augmentons la puissance du faisceau laser excitateur, auquel nous superposons le faisceau de sonde. L'image de luminescence et l'image photothermique d'une même zone de l'échantillon sont représentées sur la figure 4.11. La corrélation évidente entre les deux images prouve que la méthode photothermique hétérodyne est applicable aux nanocristaux semiconducteurs.

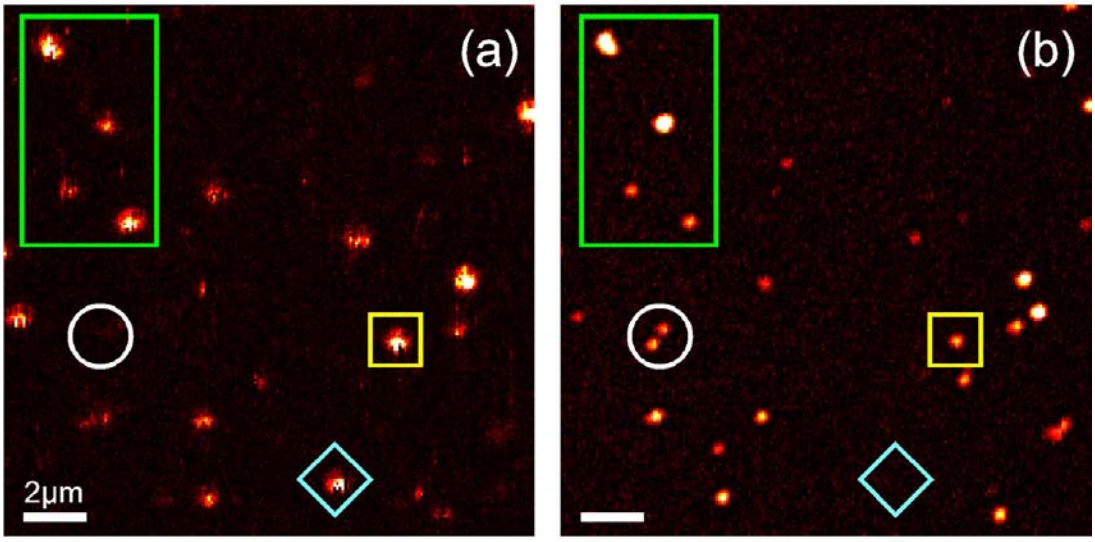


FIG. 4.11 : Détection de nanocristaux de CdSe individuels. (a) Image de luminescence et (b) image photothermique hétérodyne d'une même zone d'un échantillon dilué contenant des nanocristaux de CdSe.

Ainsi, tous les spots photothermiques sont « lisses » (cf. FIG. 4.11 (b)). Ceci met en évidence la stabilité de ce signal, alors que le clignotement, emblématique de la luminescence de nanocristaux individuels est clairement identifiable sur la plupart des spots de la figure 4.11 (a). Cette différence est illustrée plus en détails sur la figure 4.12. Nous constatons également que la résolution transverse de la méthode PHI est sensiblement supérieure à celle de notre dispositif de microscopie confocale. Cet effet est attribué à l'instabilité et à la non linéarité du signal de luminescence vis à vis de la puissance absorbée.

En observant les deux images de la figure 4.11 plus précisément, on constate que, si la quasi totalité des nanocristaux luminescents corrèlent avec un spot photothermique, on dénombre une quantité non négligeable de spots photothermiques absents de l'image de luminescence. C'est par exemple le cas des deux spots entourés d'un cercle blanc sur l'image photothermique (cf. FIG. 4.11 (b)). Cette observation est tout à fait cohérente avec les différences de rendement de luminescence constatées entre une mesure d'ensemble ($\sim 85\%$ pour nos écahntillons) et une mesure à l'échelle du nanocristal individuel dans un état *on*, proche de $\sim 100\%$ [Brokm:04c]. Nous pouvons en effet considérer que les spots présents uniquement sur les images photothermiques sont issus des $\sim 15\%$ de nanocristaux non-luminescents au moment de l'acquisition. Ainsi, la méthode PHI, au contraire de la microscopie de luminescence, permet d'imager *tous* les nanocristaux présents dans un échantillon donné.

A la vue des deux images, il n'apparaît pas de corrélation claire entre l'intensité du signal de luminescence et le niveau du signal photothermique issu d'un même nanocristal individuel.

Certains nanocristaux sont très brillants et ne donnent lieu qu'à un faible signal photothermique. La réciproque est aussi constatée. Nous observons également des spots de même intensité relative (élevée ou faible) sur les deux images. Les nanocristaux présents dans le rectangle vert en haut à droite des deux images, illustrent ces quatre possibilités.

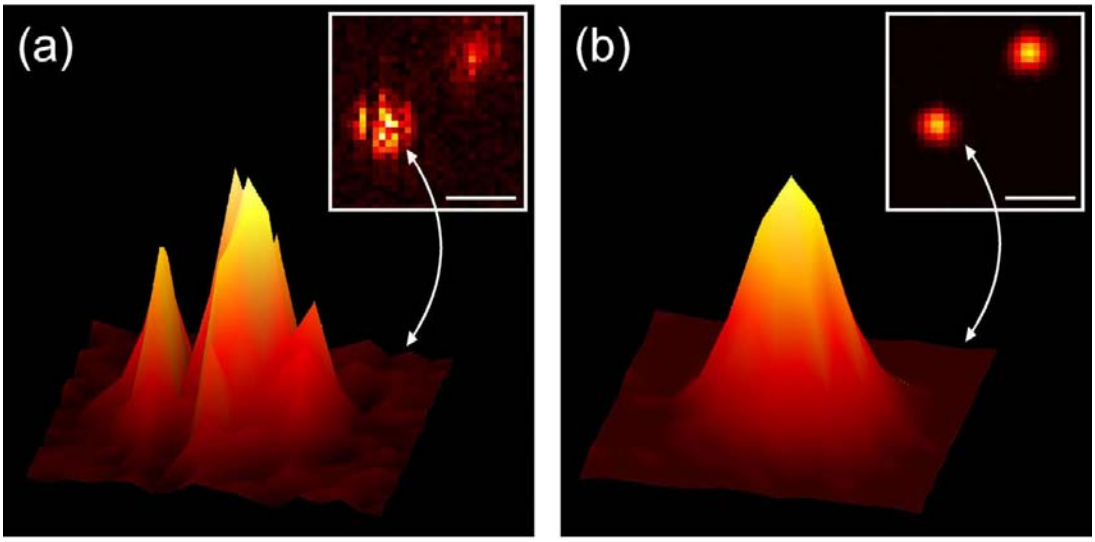


Fig. 4.12 : Représentations $2d$ et $3d$ d'un nanocristal individuel en microscopie de luminescence (a) et en imagerie photothermique hétérodyne (b). La barre d'échelle dans les inserts correspond à $1\mu m$.

4.5.4.b Stabilité et linéarité du signal photothermique

Pour des intensités d'excitation suffisamment faibles ($\approx 1\ MW/cm^2$) le signal photothermique reste constant sur plus d'une dizaine de secondes (cf. Fig. 4.15 (b)). Cependant, ce signal demeure moins stable que le signal photothermique issu de nanoparticules d'or. Pour des intensités d'excitation et/ou des durées d'exposition trop élevées, le signal chute progressivement jusqu'à disparaître. Nous attribuons cet effet à un endommagement de surface voire une dégradation photo-induite du nanocristal. Nous avons mesuré l'évolution du signal photothermique en fonction de l'intensité du laser excitateur sur plusieurs nanocristaux individuels, à une énergie de $2.2\ eV$, proche de la première transition excitonique de nos nanocristaux (cf. Fig. 4.9).

Comme le montre l'exemple présenté sur la figure 4.13, le signal photothermique mesuré *à résonance* dépend linéairement de l'intensité d'excitation. Pour des valeurs acceptables de l'intensité, nous n'observons aucun effet de saturation de l'absorption. Ce résultat est une première indication de l'origine physique du signal photothermique. Dans le régime d'excitation considéré ($I \sim 1\ MW/cm^2$), la transition $0 \rightarrow X$ est largement saturée ($I_{sat} \sim 40\ kW/cm^2$) [Louni:00b] et le nanocristal *cycle* continûment sur les transitions $X \rightarrow XX$ et $0^* \rightarrow X^*$, qui sont faiblement sa-

turées. Le signal photothermique est alors issu des recombinaisons Auger des biexcitons et trions formés. L'absence de fluctuations du signal photothermique sur des échelles de temps supérieures à 10 ms (temps d'intégration par point), montre qu'un régime permanent est atteint et que les processus d'ionisation à l'origine du clignotement n'ont pas de conséquence sur l'amplitude du signal photothermique.

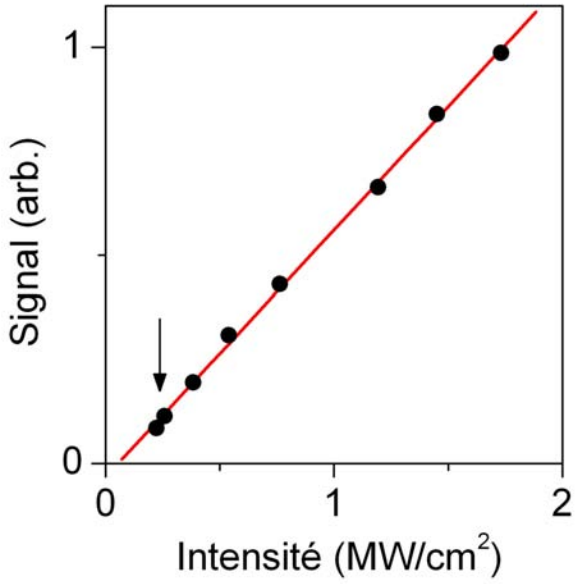


FIG. 4.13 : (a) Linéarité du signal photothermique issu d'un nanocristal individuel vis à vis de l'intensité d'excitation. Le signal est mesuré pour une énergie d'excitation quasi-résonante de 2.2 eV. La flèche verticale indique l'intensité utilisée pour l'acquisition des spectres d'absorption.

En outre, nous avons constaté qu'après l'acquisition d'une image photothermique, la plupart des nanocristaux détectés émettent encore en signal de luminescence plus faible mais comparable à celui mesuré avant l'enregistrement de l'image PHI. Cette observation tend à prouver que l'exposition laser nécessaire à l'acquisition d'une image PHI ne dégrade pas les nanocristaux, et en particulier ne les ionise pas de manière irréversible. Toutefois, l'atténuation observée sur le signal de luminescence plaide une fois de plus en faveur d'une modification photo-induite de l'état de surface des nanocristaux ou de leur nano-environnement.

4.5.4.c Amplitude du signal photothermique

La figure 4.11 met en évidence une dispersion considérable du signal photothermique, sans commune mesure avec la dispersion observée sur des échantillons de nanoparticules d'or (cf. FIG. 2.9 (b)). Afin d'en éclaircir l'origine physique, nous avons étudié la dispersion du signal photothermique issu de nanocristaux de CdSe individuels à deux énergies d'excitation différentes (2.3 eV soit 560 nm) et (3.1 eV soit 405 nm, cf. FIG. 4.14 (b)). Dans les deux cas, nous avons

utilisé une intensité de $\approx 1\ MW/cm^2$. A une énergie de (2.3 eV), voisine des premières transitions excitoniques de nos nanocristaux, la section efficace d'absorption est proportionnelle à la force d'oscillateur des transitions excitoniques impliquées, et non au volume du nanocristal. Par contre, à une énergie d'excitation plus élevée, la densité d'états excitoniques peut être assimilée à un quasi continuum et la section efficace d'absorption est simplement proportionnelle au volume du nanocristal [Leath:02]. En dépit de ces différences, la distribution des signaux photothermiques mesurée à 2.3 eV (cf. FIG. 4.14 (a)) est tout à fait comparable à celle obtenue à 3.1 eV (cf. FIG. 4.14 (b)). Les deux distributions sont très larges et ne peuvent clairement pas être considérées comme monomodales. La similarité des deux histogrammes de la figure 4.14 indique que la dispersion des positions des transitions excitoniques et les variations de taille ne sont pas seules responsables de la dispersion du signal photothermique. Cette supposition est corroborée par l'allure du spectre d'ensemble de luminescence, qui indique une dispersion en taille $< 5\%$. Les effets de taille seuls, induisent une dispersion de l'ordre de 15% autour de la valeur moyenne du signal photothermique, en contradiction manifeste avec nos résultats.

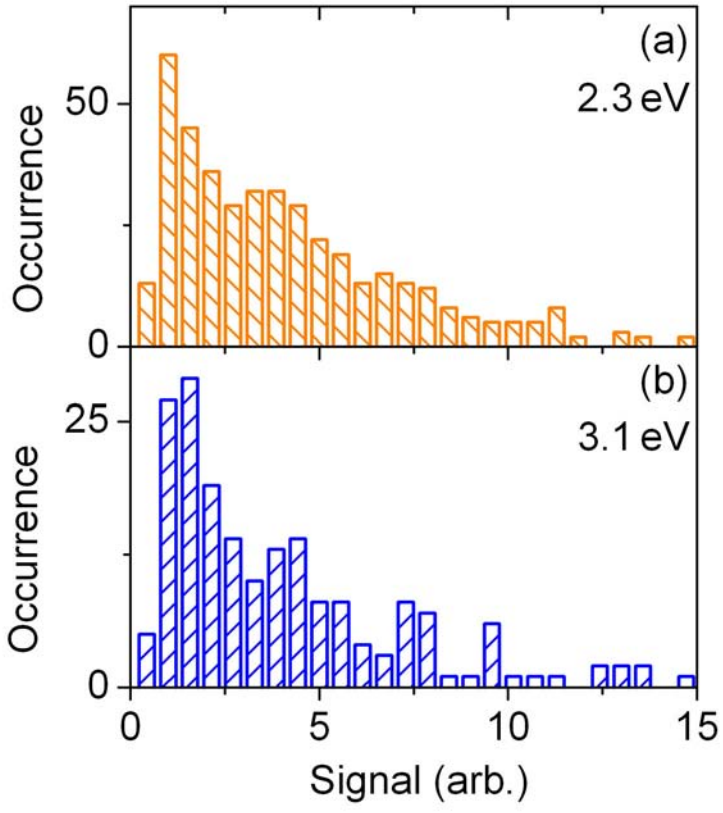


FIG. 4.14 : Histogrammes des signaux photothermiques issus de nanocristaux de CdSe individuels de 2 nm de diamètre. Le signal a été mesuré pour une intensité d'excitation de 1 MW/cm^2 et des énergies de (a) 2.3 eV et (b) 3.1 eV. Les histogrammes sont construits à partir de 450 (a) et 254 (b) pics.

Il est vraisemblable que les variations de l'état de surface des nanocristaux, ainsi que leur environnement diélectrique local aient une influence non négligeable sur les processus thermiques à l'origine du signal PHI. En outre, une part importante de la dispersion du signal photothermique est très probablement due à l'orientation aléatoire du dipôle d'absorption de nos nanocristaux vis-à-vis de la polarisation linéaire du laser excitateur [Emped:99]. Pour des nanocristaux prolates comme ceux que nous utilisons, nous considérerons que l'hétérogénéité des signaux photothermiques est essentiellement due à ces effets de forme.

4.5.5 Discussion : Influence de l'échantillon

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus à partir d'échantillons, tous préparés selon le même protocole. Cependant, nous avons constaté que la « fraîcheur » de l'échantillon utilisé avait une influence très importante sur la qualité du signal de luminescence et du signal photothermique. Pour les échantillons préparés à partir des solutions mères le jour des acquisitions, le signal de luminescence est généralement intense et le phénomène de clignotement est observable mais demeure occasionnel. Ces résultats sont en accord avec les spécifications commerciales de ces nanocristaux, destinés à des applications, par exemple en biologie où le clignotement est un phénomène particulièrement gênant [Dahan:03; Groc:04]. Après sa préparation, le « vieillissement » d'un échantillon se traduit par une baisse progressive de la qualité du signal de luminescence accompagnée d'un clignotement de plus en plus important. Il est très difficile de détecter un signal de luminescence à partir d'échantillons « âgés » de plus d'une semaine. Du point de vue du signal photothermique, nous avons observé une tendance inverse. D'une manière générale, les nanocristaux d'un échantillon « âgé » génèrent un signal photothermique bien plus intense que ceux d'un échantillon frais. Sur un échantillon « type » , il est possible d'observer quelques cas de nanocristaux luminescents en régime monoexcitonique mais ne générant aucun signal photothermique détectable, comme en témoigne par exemple le nanocristal à l'intérieur du losange bleu sur la figure 4.11 (a).

Il est donc nécessaire de poursuivre l'étude des nanocristaux en fonction du régime d'excitation, afin d'établir les conditions expérimentales d'obtention d'un signal photothermique de manière déterministe, mais aussi d'identifier les corrélations éventuelles entre le signal de luminescence et le signal photothermique issus d'un même nanocristal. Ceci implique assurément de mieux connaître l'origine de l'ionisation du nanocristal ainsi que le détail des processus de réorganisation des charges au sein d'un nanocristal. Dans ce contexte, Zhang *et al.* ont montré très récemment que le modèle simple utilisant un état neutre ON et un état chargé OFF ne parvenait pas à décrire la complexité du signal de luminescence issu de nanocristaux recouverts d'une couche de steptavidine. L'analyse combinée des traces temporelles de luminescence et de la durée de vie radiative de nanocristaux individuels suggère que l'émission provient d'une distribution continue d'états ayant des intensités d'émission et des durées de vie différentes [Zhang:06]. Les traces de fluorescence présentées dans ce chapitre semblent en accord avec cette interprétation

(voir en particulier la figure 4.15 (a)). A ce titre, et en accord avec les travaux de Verbek *et al.* [Verbe:02], un nanocristal ionisé pourrait être luminescent si la charge positive restante est piégée loin du coeur de CdSe. Notons que ces considérations ne remettent pas en cause le modèle simple présenté sur la figure 4.7 pour éclaircir l'origine du signal photothermique, mais suggèrent simplement de le développer.

4.6 Spectroscopie d'absorption photothermique

4.6.1 Spectres d'absorption et spectres de luminescence

Après avoir localisé un nanocristal individuel, nous pouvons enregistrer son spectre de luminescence (en régime monoexcitonique) et son spectre d'absorption *photothermique* (en régime multiexcitonique). La caractérisation du nanocristal individuel encadré en jaune sur la figure 4.11 est présentée sur la figure 4.15. Le clignotement est clairement observable sur la trace de luminescence (cf. FIG. 4.11 (a)), alors que la trace du signal photothermique enregistrée en fin de caractérisation montre un signal stable. Le spectre de luminescence est clairement Lorentzien, centré sur $E_{em} = 2.120\ eV$ avec une largeur homogène de 65 meV. Au contraire, le spectre d'absorption a une forme plus complexe. Il comporte un maximum relatif à $E_{abs} = 2.155\ eV$, suivi d'un front montant à plus haute énergie. En première approximation, nous attribuons ce premier maxima d'absorption aux transitions $X \rightarrow XX$ et $0^* \rightarrow X^*$, qui ne sont pas résolues à température ambiante [Acher:03; Carug:04]. Afin d'estimer précisément la position de ce maximum, chaque spectre d'absorption est ajusté par la somme de deux fonctions lorentziennes. La première ajuste le pic d'absorption situé à proximité du maximum d'émission. Les détails de la deuxième fonction lorentzienne ont *a priori* moins d'importance car celle-ci est essentiellement utilisée pour ajuster le front montant (cf. FIG. 4.11 (c)). La largeur estimée pour le pic d'absorption est également de 65 meV. Pour le nanocristal présenté, le décalage de Stokes $\Delta_S = E_{abs} - E_{em}$ vaut 35 meV.

4.6.2 Etude du décalage de Stokes

La figure 4.16 présente les distributions obtenues pour les valeurs de E_{abs}, E_{em} et Δ_S déterminées d'après la procédure précédemment décrite, à partir des spectres de 34 nanocristaux individuels. Nous nous intéresserons principalement à la position du pic d'absorption, sa largeur ne pouvant pas toujours être déterminée avec fiabilité. Néanmoins, nous avons pu constater que lorsque le pic d'absorption est clairement résolu, sa largeur est comparable à la largeur homogène du spectre de luminescence. Les distributions des maxima d'absorption et d'émission sont monomodales et correctement ajustées par des fonctions gaussiennes piquées sur les valeurs moyennes $\langle E_{abs} \rangle = 2.16 \pm 0.02\ eV$ et $\langle E_{em} \rangle = 2.11 \pm 0.02\ eV$. La valeur moyenne déterminée pour le décalage de Stokes est de $\langle \Delta_S \rangle = 47 \pm 20\ meV$. Notons que si la diffusion spectrale est susceptible de jouer un rôle considérable dans la détermination du décalage de Stokes à l'échelle du nanocristal

unique, nous pouvons considérer que son influence sur la valeur moyenne statistique $\langle \Delta_S \rangle$ est quasi nulle. D'autre part, il est intéressant de comparer $\langle \Delta_S \rangle$, valeur issue de spectres d'absorption en régime *multi*excitonique au décalage de Stokes estimé d'après nos mesures d'ensemble en régime *mono*excitonique (cf. 4.5.2). En effet, nous constatons que l'écart $\Delta_{S,e} - \langle \Delta_S \rangle = 23\ meV$ est tout à fait comparable aux valeurs mesurées de l'énergie de liaison du biexciton et du trion dans des nanocristaux de CdSe.

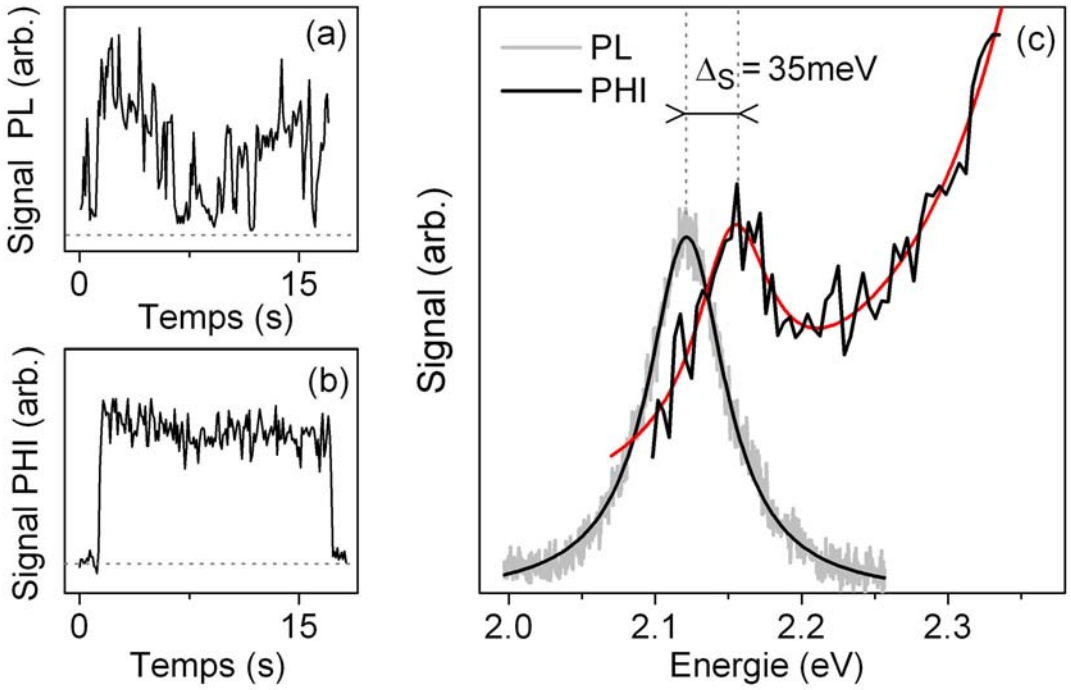


FIG. 4.15 : Etude du nanocristal encadré en jaune sur la figure 4.11. (a) Signal de luminescence enregistré en régime monoexcitonique. Le phénomène de clignotement est clairement visible. (b) Signal photothermique issu du même nanocristal, enregistré en régime multiexcitonique. Le laser excitateur est bloqué au début et à la fin de l'acquisition. Pour les deux traces temporelles, le temps d'intégration par point et de $100ms$. (c) Comparaison du spectre de luminescence (trait gris, ajustement lorentzien en noir) et du spectre d'absorption (en noir, ajusté par une double Lorentzienne (trait rouge)) d'un même nanocristal. Le décalage de Stokes Δ_S est indiqué.

Pour des nanocristaux de diamètre comparable aux nôtres, les travaux de Achermann *et al.*, de Caruge *et al.* et de Bonati *et al.* ont montré qu'il était possible d'observer, dans les premières picosecondes suivant une excitation laser impulsionnelle, un pic de luminescence attribué aux recombinaisons radiatives $XX \rightarrow X$ et $X^* \rightarrow 0^*$ [Acher:03; Carug:04; Bonat:05]. Pour des nanocristaux de 2 nm de rayon, ce pic est décalé de $\approx 20\ meV$ à $30\ meV$ vers le rouge par rapport à l'émission issue de la recombinaison monoexcitonique $X \rightarrow 0$. Ceci indique que les biexcitons et les trions ont une énergie de liaison positive comme cela est schématisé sur la figure 4.7.

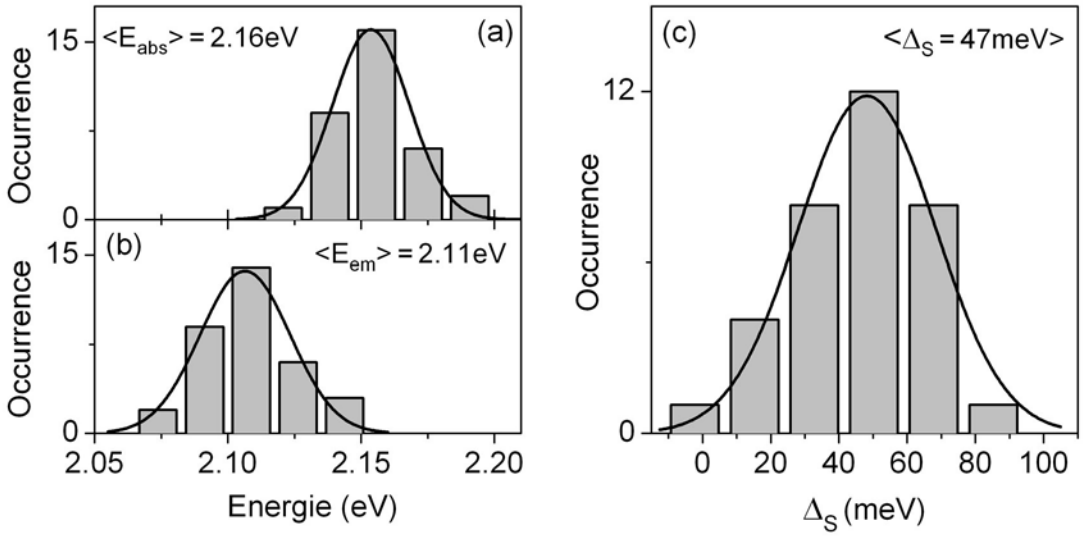


Fig. 4.16 : Histogrammes des valeurs des premiers maxima d'absorption E_{abs} (a), des pics de luminescence E_{em} (b), et des valeurs correspondantes du décalage de Stokes Δ_S obtenus à partir de l'analyse des spectres d'absorption et de photoluminescence de 34 nanocristaux individuels. Les distributions sont ajustées par des gaussiennes (courbes en traits pleins).

Par ailleurs, en 2002, l'équipe de M.Bawendi est parvenue à détecter la fluorescence issue de la recombinaison radiative de l'état X^* sur des nanocristaux individuels déposés sur une surface d'or rugueuse à température cryogénique [Shimi:02]. Ce signal, à l'origine très faible est rendu détectable grâce à l'interaction du nanocristal avec le champ local exalté au niveau des aspérités de la surface d'or (effet de pointe). Des sauts spectraux de 10 meV à 22 meV vers le rouge, correspondant au passage de l'état X à l'état X^* ont ainsi été observés sur des nanocristaux émettant autour de 2.07 eV, donc de dimensions comparables à nos nanocristaux.

D'après l'ensemble de ces travaux, les états X^* et XX ont donc des énergies de liaison comparables. Les valeurs des énergies de liaison mises en jeu sont du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique à température ambiante. Ainsi, nous ne pouvons affirmer que nos résultats, qui reposent en partie sur des mesures d'ensemble (donc perturbées par l'élargissement inhomogène) sont une mesure quantitative de l'énergie de liaison des états X^* et XX à l'échelle du nanocristal individuel. Néanmoins, l'existence d'un écart $\Delta_{S,e} - \langle\Delta_S\rangle$ confirme l'origine physique du signal photothermique à l'aide d'un critère « spectral » .

4.6.3 Observation d'états excités

Comme le montre la figure 4.15 (c), le spectre d'absorption est dominé par un front montant au delà du premier maximum d'absorption. Nous attribuons ce front montant aux contributions

provenant de transitions $X \rightarrow X^{'}$ impliquant des états excitoniques d'énergie plus élevée que celle de l'état X, comme par exemple $1S_e2S_{3/2}$ ou $1P_e1P_{3/2}$. D'après le spectre d'ensemble, l'état $1S_e2S_{3/2}$ se situe 170 meV au-dessus de la transition excitonique fondamentale (cf. FIG. 4.9). Les transitions impliquant cet état excitonique sont donc en principe observables à l'extrémité bleue des spectres d'absorption, comme en témoigne l'infléchissement de la pente du spectre de la figure 4.15 (c) vers 2.33 eV.

Nous avons étudié cet effet quantitativement en nous intéressant cette fois à la position des *deux* maxima d'absorption fournis par l'ajustement lorentzien. Nous avons retenu 32 spectres d'absorption pour lesquels l'ajustement par une double lorentzienne donne un deuxième maximum proche de l'extrémité bleue du spectre. Un exemple caractéristique est présenté sur la figure 4.17. L'ajustement de ce spectre d'absorption met clairement en évidence deux maxima relatifs E_{abs} et $E^{'}_{abs}$ séparés de $\Delta^{'} = 160\ meV$.

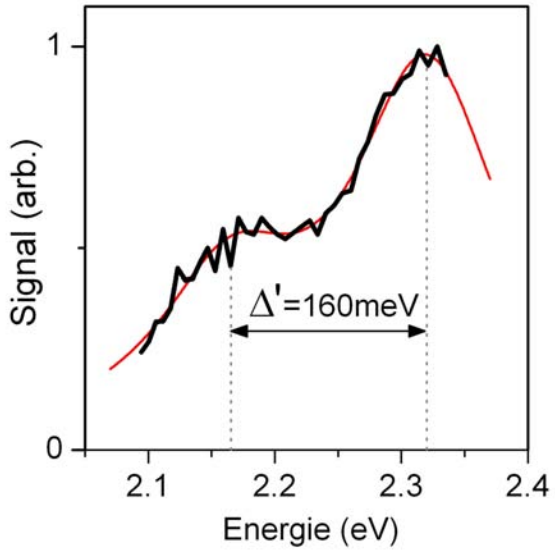


FIG. 4.17 : Spectre d'absorption d'un nanocristal individuel mettant en évidence l'existence de deux pics d'absorption. Le pic de plus haute énergie est attribué aux transitions $1S_e1S_{3/2} \rightarrow 1S_e1S_{3/2}1S_e2S_{3/2}$ et $0^* \rightarrow 1S_e2S_{3/2}{}^*$.

L'étude statistique est résumée sur la figure 4.18. Les distributions des valeurs de E_{abs} et $E^{'}_{abs}$ sont bien ajustées par des fonction gaussiennes centrées sur $2.16 \pm 0.02\ eV$ et $2.34 \pm 0.03\ eV$. Nous obtenons aussi une distribution gaussienne des écarts $\Delta^{'}$ centrée à $175 \pm 30\ meV$. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur $\Delta^{'}_{e}$ déduite du spectre d'absorption d'ensemble (cf. FIG. 4.9). Nous pouvons donc attribuer l'existence d'un second maximum relatif dans le spectre d'absorption aux transitions $X \rightarrow XX^{'}$ et $0^* \rightarrow X^{'}$ où $X^{'}$ désigne l'état $1S_e2S_{3/2}$. Enfin, signalons que nous avons pu constater sur la quasi totalité des spectres d'absorption mesurés que le front montant dans la partie « bleue » du spectre d'absorption est nettement plus prononcé que sur le spectre

d'ensemble mesuré en régime excitonique.

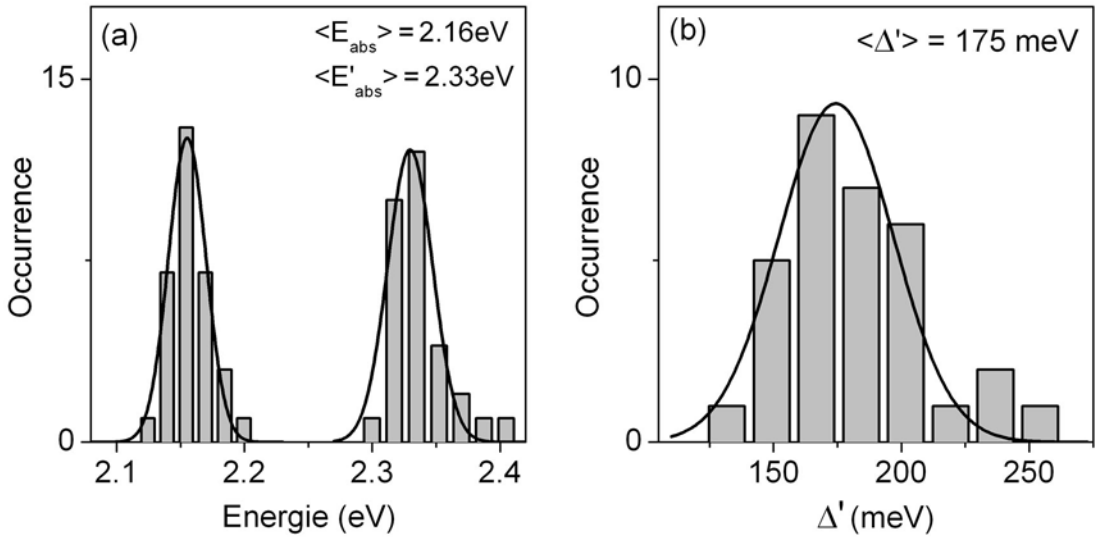


Fig. 4.18 : (a) Histogrammes des valeurs des premiers maxima et deuxièmes maxima d'absorption (resp. E_{abs} et E'_{abs}). (b) Histogramme de l'écart Δ' entre les deux premiers maxima d'absorption. Les données sont obtenues d'après l'ajustement des 34 spectres d'absorption de nanocristaux individuels par une double Lorentzienne. Les spectres ne permettant pas d'extraire une valeur fiable de Δ' ne sont pas pris en compte dans la distribution de la figure (b). Les distributions sont ajustées par des gaussiennes (courbes en traits pleins).

Cette différence suggère que les forces d'oscillateur de la transition $X \rightarrow XX$ est plus faible que celle de la transition $0 \rightarrow X$. En revanche, comme le niveau X' n'est pas peuplé avant la formation de l'état XX', nous pouvons supposer que la force d'oscillateur de la transition $X \rightarrow XX'$ est égale à celle de la transition $0 \rightarrow X'$.

4.7 Bilan du chapitre 4

Ce chapitre a présenté des mesures à température ambiante de l'absorption de nanocristaux de CdSe individuels en régime multiexcitonique, effectuées à l'aide de la méthode PHI. Le fait de détecter un signal photothermique démontre qu'il est possible de tirer parti des recombinaisons Auger, d'ordinaire considérées comme des processus limitant les applications possibles des nanocristaux semiconducteurs. La spectroscopie d'absorption photohermique est un outil performant qui a rendu possible la mesure des spectres d'absorption de nanocristaux semiconducteurs individuels. Nous avons résolu deux pics d'absorption attribués sans ambiguïté aux deux premiers niveaux excitoniques discrets. L'analyse quantitative des mesures du décalage de Stokes à l'échelle du nanocristal individuel apporte une confirmation de l'origine physique du signal photothermique, issu des recombinaisons Auger des trions et des biexcitons formés. Afin de compléter ces résultats prometteurs, il est impératif de caractériser plus efficacement les processus régissant la photophysique de nos nanocristaux en régime multiexcitonique. L'utilisation d'une caméra à balayage de fentes, couplée à notre dispositif de microscopie confocale, permettrait d'avoir accès à la dynamique temporelle des multiexcitons et à leurs caractéristiques spectrales, et ce à l'échelle du nanocristal individuel. Parallèlement, il serait très intéressant de développer un dispositif d'imagerie photothermique à partir d'une excitation impulsionnelle femtoseconde, afin de contrôler le nombre d'excitons formés et donc de mieux caractériser le signal photothermique.

Enfin, un dernier axe concerne le développement d'un dispositif d'imagerie photothermique opérant à température cryogénique. Les spectres d'absorption pourraient alors être comparés aux récentes mesures d'excitation de la luminescence en régime monoexcitonique effectuées par le groupe de V. Klimov [Htoon:04a].

Chapitre 5

Détection et spectroscopie de nanotubes de carbone individuels

5.1 Introduction

Les nanotubes de carbones sont une variété allotropique du carbone composée de feuillets de graphite enroulés sur eux-mêmes. En raison de leur faible diamètre (de l'ordre du nanomètre) et de leur longueur considérable (pouvant atteindre le millimètre), ces nano-objets constituent des systèmes nanométriques quasi-unidimensionnels. Parmi les nanotubes, on distingue la forme monoparoi, constituée d'un seul feuillet, de la forme multiparoi. Dans cette deuxième structure, les parois peuvent être issues de plusieurs feuillets concentriques ou d'un seul feuillet enroulé plusieurs fois sur lui-même.

L'une des caractéristiques les plus emblématiques des nanotubes de carbone est le lien étroit existant entre leur structure spatiale (i.e. la nature du repliement) et leurs propriétés électroniques. Ainsi, selon sa structure, un nanotube de carbone peut être métallique ou semiconducteur [Hamad:92].

Depuis leur découverte par Iijima en 1991 [Iijim:91], ces nano-objets $1D$ ne cessent de révéler des propriétés physiques remarquables. Les nanotubes de carbone ont des qualités mécaniques (robustesse [Yu:00], élasticité [Treac:96]) exceptionnelles, auxquelles s'ajoutent une excellente conduction de la chaleur [Berbe:00] et de l'électricité [Ebbes:96]. Les nanotubes de carbone sont donc des composants élémentaires idéaux pour la réalisation de nano-dispositifs mécaniques [Cumin:00], électroniques [Tans:97; Bockr:97] ou électromécaniques [Fenni:03].

Depuis les observations récentes d'un signal de photoluminescence issu de nanotubes semiconducteurs monoparoi [OConn:02; Lefeb:03], puis des phénomènes d'électroluminescence [Misew:03; Chen:05] et de photoconductivité [Freit:03; Qiu:05; Itkis:06], les propriétés optiques des nanotubes de carbone suscitent un intérêt considérable, notamment en vue d'utilisations en optoélectronique [Chen:05; Itkis:06]. Plus généralement, l'étude expérimentale des propriétés optiques des nanotubes offre la possibilité de mieux comprendre les propriétés fondamentales des systèmes confinés

unidimensionnels.

Ce chapitre est consacré à l'étude *tout-optique* de nanotubes de carbone monoparoi individuels. En raison de la variété structurale des nanotubes de carbone, des mesures à l'échelle du nanotube individuel sont particulièrement prisées. Les premières études optiques de nanotubes individuels ont été réalisées en 2003, peu après le travail pionnier de O'Connell *et al.* par les groupes de T. Krauss et L. Novotny [Harts:03a]. Ce domaine est donc très jeune, et jusqu'à présent, seulement quelques équipes dans le monde parviennent à étudier les propriétés optiques de nanotubes individuels [Harts:03a; Htoon:04b; Sfeir:04; Tsybo:05; Meyer:05; Matsu:05; Lefeb:06]. Les techniques employées permettent le plus souvent d'étudier des nanotubes semiconducteurs. Les propriétés optiques des nanotubes métalliques restent donc mal connues.

Dans notre groupe, un projet consacré l'étude optique de nanotubes de carbone a été initié en novembre 2005. Nous avons contacté Philippe Poulin au CRPP (Bordeaux), puis R.Bruce Weisman à RICE University afin de disposer d'échantillons de nanotubes adaptés à des études optiques. Notre objectif est d'utiliser le dispositif de photothermique hétérodyne pour étudier l'absorption des nanotubes de carbone individuels semiconducteurs *et* métalliques. Au cours des sections 5.2 et 5.3, nous passerons en revue quelques propriétés physiques des nanotubes de carbone monoparoi, et nous décrirons brièvement les méthodes de synthèse usuelles. Nous présenterons ensuite un travail préliminaire de caractérisation des nanotubes semiconducteurs individuels par microscopie de luminescence. Cette étape est nécessaire afin de justifier la détection de nanotubes individuels par la méthode PHI présentée dans la section 5.7. Enfin, la section 5.8 sera consacrée à la spectroscopie d'absorption de nanotubes individuels semiconducteurs et métalliques.

5.2 Présentation des nanotubes de carbone

5.2.1 Propriétés structurales

5.2.1.a Structure d'un nanotube de carbone dans l'espace réel

Comme son nom l'indique, un nanotube monoparoi est formé d'un unique feuillet de graphite enroulé sur lui-même. Une feuille de graphite est un pavage hexagonal à deux dimensions d'atomes de carbone de côté $a_{C-C} = 0.142\ nm$ (cf. FIG. 5.1). Dans l'espace réel, ce réseau hexagonal est défini par la base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$. On note $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$. Dans la base $(\mathbf{x},\mathbf{y})$, ces vecteurs ont pour coordonnées :

$$\mathbf{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) \ ; \ \mathbf{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \tag{5.1}$$

où $a = \sqrt{3}\, a_{C-C} = 0.246\ nm$.

La feuille de graphite possède deux atomes par maille. Le nanotube « déroulé » représenté sur la figure 5.1 est obtenu en repliant la feuille de graphite de façon à faire coïncider deux sites cristallographiques équivalents reliés par le *vecteur chiral* $\mathbf{C}$. Dans la base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$, il s'écrit :

$$\mathbf{C} = n\,\mathbf{a}_1 + m\,\mathbf{a}_2 \tag{5.2}$$

Les entiers n et m sont appelés *indices chiraux* du nanotube. Ils caractérisent la structure des nanotubes et sont utilisés pour définir leur nomenclature. A titre d'exemple, la figure 5.1 indique comment former un nanotube (6,4) à partir d'un feuillet de graphite. En fonction des valeurs de m et n, il existe deux structures particulières pour les nanotubes de carbone : les nanotubes *chaises* (n, n), les nanotubes *zig-zag* $(n, 0)$. Les autres nanotubes sont dits *chiraux*. La figure 5.2 montre des représentations à trois dimensions d'un nanotube *chiral* (6,4), *zig-zag* (10,0) et *chaise* (10,10).

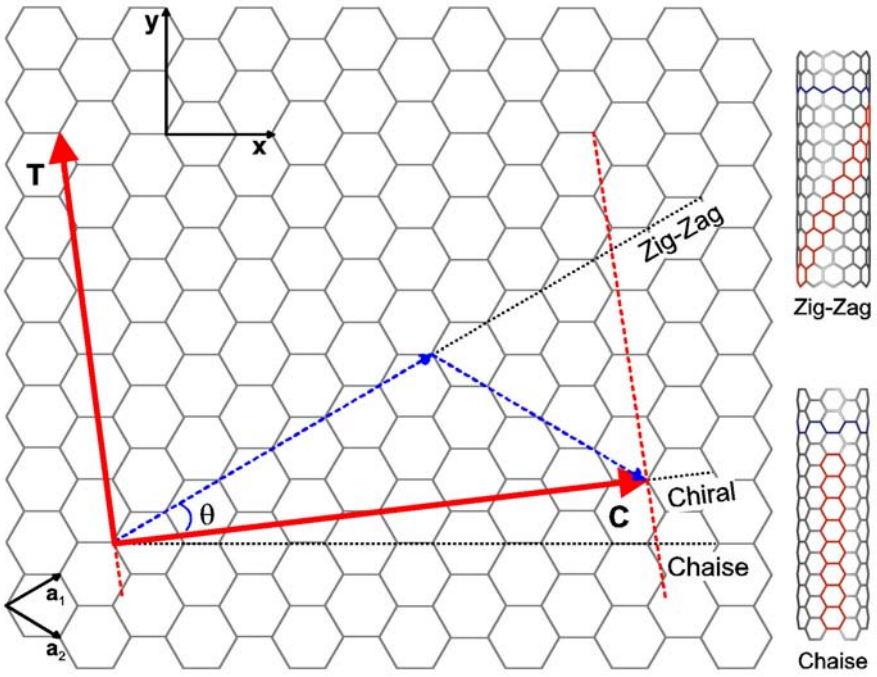


Fig. 5.1 : Structure d'une feuille de graphite $2D$. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base. La cellule élémentaire d'un nanotube (6,4), déterminée par les vecteurs **C** et **T** est représentée. Le vecteur **T** définit l'axe du nanotube. Les motifs caractéristiques des structures *chaise* et *zig-zag* sont représentés.

La circonférence du nanotube n'est autre que la norme du vecteur chiral. Le diamètre du nanotube est défini par :

$$d_t = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \tag{5.3}$$

On définit également, l'angle chiral θ entre le vecteur chiral **C** et le vecteur de base $\mathbf{a}_1$

$$cos\,(\theta) = \frac{\mathbf{C}\cdot\mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}\cdot\mathbf{a}_1|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \tag{5.4}$$

Du fait de la symétrie hexagonale du réseau, cet angle varie entre 0° et 30°. Pour $m = 0$, on a $\theta = 0°$, on obtient alors un nanotube de type *zig-zag*. Pour nanotube de type *chaise*, $\theta = 30°$.

Afin de définir la cellule élémentaire d'un nanotube de carbone, nous introduisons le vecteur *translation* $\mathbf{T}$. Ce vecteur est perpendiculaire au vecteur chiral (donc parallèle à l'axe du nanotube) et joint les deux premiers sites équivalents dans le réseau réel. Ses coordonnées sont $(t_1,\, t_2)$ dans la base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$. D'après la définition de $\mathbf{T}$, t_1 et t_2 n'ont pas de diviseur commun. On obtient :

$$\mathbf{T} = t_1\, \mathbf{a}_1 + t_2\, \mathbf{a}_2 \tag{5.5}$$

avec

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad \text{et} \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \tag{5.6}$$

où d_R est le plus grand commun diviseur (PGCD) de $2m+n$ et $2n+m$

Le nombre d'atomes de carbone n_c contenus dans la cellule élémentaire du nanotube est le double du nombre N d'hexagones de graphite qu'elle contient.

$$n_c = 2N = 2\,\frac{|\mathbf{C} \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{4\,\left(n^2 + m^2 + nm\right)}{d_R} \tag{5.7}$$

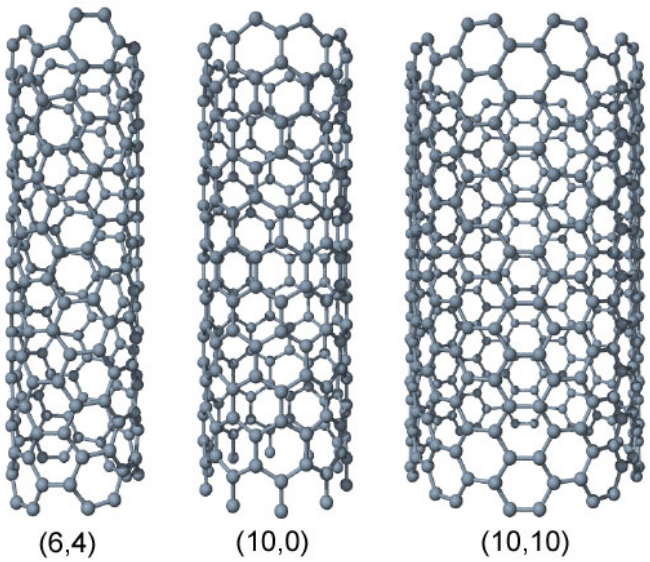


FIG. 5.2 : Nanotubes de carbone monoparoi. A gauche : Nanotube *chiral* $(6, 4)$. Au centre : Nanotube $(10, 0)$ *zig-zag* (notez la découpe transversale du tube en forme de zig-zag). A droite : Nanotube $(10, 10)$ *chaise* (notez la découpe transversale du tube en forme de chaise). Les tubes sont représentés à l'échelle et ont pour diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm. Cette figure est adaptée de la référence [Izard:04].

A titre d'exemple, les cellules élémentaires des nanotubes (10,0) et (10,10) contiennent toutes les deux 40 atomes de carbone alors qu'on a $n_c = 152$ atomes de carbone pour un nanotube (6,4). On remarque que plus la symétrie du nanotube est grande (nanotube *chaise* ou *zig-zag*), moins la cellule élémentaire contient d'atomes. Le tableau 5.1 récapitule les valeurs de d_t et de θ pour les nanotubes étudiés dans la suite de ce chapitre.

(n,m)	ν	$2n+m$	$d_t(nm)$	$\theta(deg)$
(6,4)	2	16	0.68	23.4
(9,1)	1	19	0.75	5.2
(8,3)	2	19	0.77	15.3
(6,5)	1	17	0.75	27.0
(7,5)	2	19	0.82	24.5
(8,8)	0	24	1.09	30.0
(9,6)	0	24	1.02	23.4
(10,4)	0	24	0.98	16.1
(11,2)	0	24	0.95	8.2
(12,0)	0	24	0.94	0
(9,9)	0	27	1.22	30.0
(10,7)	0	27	1.16	24.2
(11,5)	0	27	1.11	17.8
(12,3)	0	27	1.08	10.9
(13,1)	0	27	1.06	3.7

TAB. 5.1 : Propriétés structurales (d'après les équations (5.3) et (5.4)) de quelques nanotubes de carbone semiconducteurs et métalliques.

5.2.1.b Structure d'un nanotube de carbone dans l'espace réciproque

Les vecteurs de base $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2)$ du réseau réciproque sont définis par (cf. FIG.5.3 (a)) :

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_1 = 2\pi \ , \ \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{b}_2 = 0 \tag{5.8}$$

$$\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_2 = 2\pi \ , \ \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{b}_1 = 0 \tag{5.9}$$

Nous introduisons les vecteurs $(\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2)$ de l'espace réciproque, correspondant aux vecteurs $(\mathbf{C}, \mathbf{T})$ de l'espace réel.

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi \ , \ \mathbf{C}_1 \cdot \mathbf{K}_2 = 0 \tag{5.10}$$

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi \ , \ \mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{K}_1 = 0 \tag{5.11}$$

Nous obtenons les expressions suivantes [Saito:98] :

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}\left(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2\right) \ , \ \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}\left(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2\right) \tag{5.12}$$

où N est le nombre d'hexagones contenus dans la cellule élémentaire du nanotube.

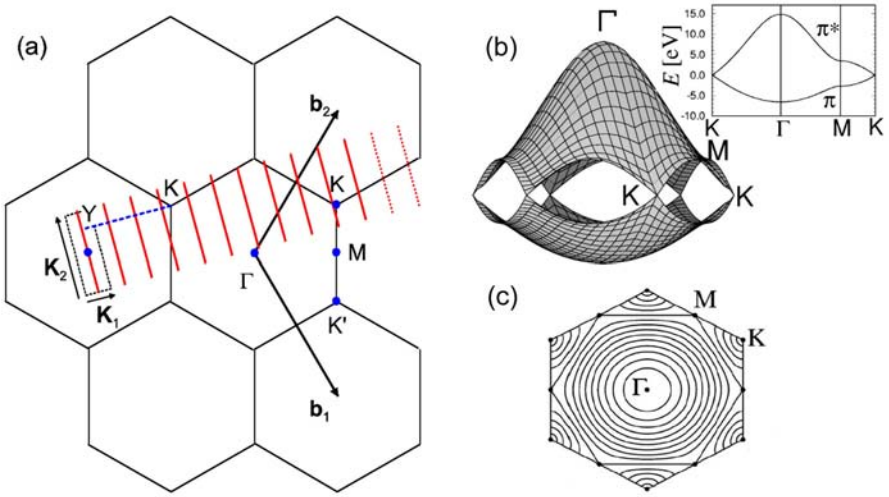


FIG. 5.3 : (a) Zone de Brillouin étendue. La cellule élémentaire d'un nanotube de carbone dans l'espace réciproque est déterminée par les vecteurs $\mathbf{K}_1$ et $\mathbf{K}_2$. Le vecteur $N\mathbf{K}_1$ reliant deux points Γ équivalents du réseau réciproque n'est pas représenté sur ce schéma. Les relations de dispersion des bandes d'énergie du nanotube s'obtiennent en faisant des coupes dans la courbe de dispersion du graphite (b) dans les directions données par les lignes rouges. (c) Lignes d'égale énergie dans la zone de Brillouin. Les figures (b) et (c) sont adaptées de la référence [Saito:00].

Le vecteur K_2, parallèle à l'axe du nanotube, définit la première zone de Brillouin de cet objet unidimensionnel dont la longueur est supposée infinie. Dans la direction transverse, le repliement du nanotube impose des conditions aux limites périodiques. Les valeurs du vecteur d'onde transverse sont donc quantifiées. Le vecteur $N\mathbf{K}_1 = (-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2)$ est un vecteur du réseau réciproque du graphite. Par conséquent, deux vecteurs qui diffèrent de $N\mathbf{K}_1$ sont équivalents. En revanche, comme t_1 et t_2 n'ont pas de diviseur commun, aucun des vecteurs $\mu\mathbf{K}_1$ ($\mu = 1, .., N-1$) n'est un vecteur du réseau réciproque. Les N vecteurs d'onde $\mu\mathbf{K}_1$ ($\mu = 0, .., N-1$) donnent lieu à autant de valeurs discrètes du vecteur d'onde transverse (cf. FIG. 5.3).

5.2.2 Structure électronique

5.2.2.a Structure de bandes du graphite

Dans l'approximation des liaisons fortes, la structure de bandes et les propriétés électroniques d'un nanotube monoparoi sont directement issues de la structure de bandes du graphite, en

tenant compte de la quantification du vecteur d'onde transverse[1] [Saito:98; Saito:00]. La dispersion $E_{g2D}(\mathbf{k})$des bandes correspondant aux électrons π du graphite est représentée sur la figure 5.3 (b). Au voisinage des points K de la zone de Brillouin, les bandes π et π^* se croisent en $E_{g2D} = 0$. Le graphite est donc un semimétal (ou semiconducteur à gap nul). La dispersion des bandes d'énergie de valence et conduction issues de la quantification du vecteur d'onde transverse s'obtient en effectuant des coupes dans la dispersion de la feuille de graphite (FIG. 5.3) le long des N segments définis par :

$$\mathbf{k}_\mu = k\frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1 \tag{5.13}$$

avec $k \in [-\pi/|\mathbf{T}|, \pi/|\mathbf{T}|]$ selon l'axe du nanotube et $\mu \in [0, N-1]$

La dispersion de la bande d'indice μ s'obtient en injectant l'équation (5.13) dans l'expression de la dispersion du graphite :

$$E_\mu(k) = E_{g2D}(k\frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1) \tag{5.14}$$

5.2.2.b Nanotubes métalliques et nanotubes semiconducteurs

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, une des caractéristiques remarquables des nanotubes de carbone est de pouvoir être métalliques ou semiconducteurs, en fonction de leurs indices chiraux (n, m). La nature, (semiconductrice ou métallique) d'un nanotube dépend directement de la position des lignes de coupes par rapport aux points remarquables de la zone de Brillouin (cf. FIG. 5.3 et FIG. 5.4). Ainsi, lorsque l'une ce ces lignes passe par le point K de la zone de Brillouin du graphite 2D, le nanotube est un semimétal[2]. Dans le cas contraire, il y a ouverture d'un « gap » dans la dispersion et le nanotube est semiconducteur.

Il est possible de déterminer la nature d'un nanotube à l'aide d'un critère simple. En considérant la figure 5.3 (a), il apparaît clairement qu'un nanotube est métallique à condition que la distance YK soit un multiple de $|\mathbf{K}_1| = 2/d_t$. A l'aide d'un calcul géométrique, il est facile de montrer que :

$$YK = \frac{2n+m}{3}|\mathbf{K}_1| \tag{5.15}$$

Par conséquent un nanotube (n, m) est métallique si $2n+m$ est un multiple de 3, ou, de manière équivalente si $n-m$ est un multiple de 3. On notera par la suite $\nu = mod(n-m, 3)$. Un nanotube tel que $\nu = 0$ est métallique. Si $\nu = 1$ ou 2, le nanotube est semiconducteur.

Ces conditions sont représentées graphiquement sur la figure 5.4 pour un nanotube chiral.

[1] On parle d'approximation de repliement de zone ou « zone folding approximation » en anglais.
[2] On qualifiera ces nanotubes de *métalliques* par la suite.

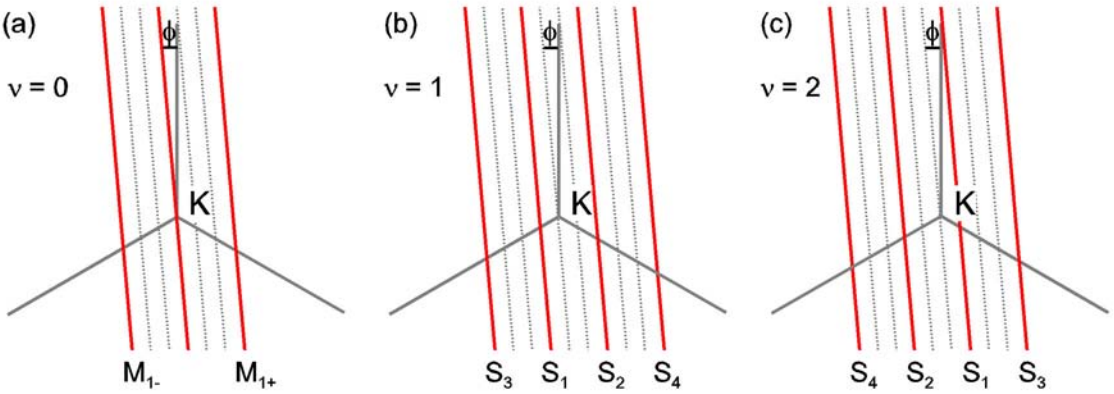


FIG. 5.4 : Nanotubes métalliques et semiconducteurs. La zone de Brillouin autour du point K est représentée en gris, et l'angle $\phi = \pi/6 - \theta$ correspond à la déviation de l'axe du nanotube par rapport à un nanotube *chaise*. Les lignes en trait plein espacées de $|\mathbf{K}_1| = 2/d_t$ représentent les états accessibles déterminés par les conditions aux limites périodiques. (a) Lorsque l'une des lignes coupe le point K (i.e. pour $\nu = 0$), le nanotube est métallique. Dans le cas contraire, le point K se situe à une distance $2/3d_t$ (pour $\nu = 1$ (b)) ou $4/3d_t$ (pour $\nu = 2$ (c)) du plus proche vecteur $\mathbf{k}_\mu$. Il y a alors ouverture d'un gap et le nanotube est semiconducteur. Les lignes pointillées espacés de $2/3d_t$ ont été ajoutées pour plus de clarté.

5.2.3 Densité d'états

Un nanotube de carbone est un système unidimensionnel. En conséquence, dans chaque bande d'énergie, la densité d'états électroniques varie comme $1/\sqrt{E}$ au voisinage du point K. La densité d'états est caractérisée par des divergences appelées singularités de van Hove [Saito:92; Kim:99].

Dans un nanotube, la contribution d'un bande $E_\mu(k)$ à la densité d'états $\rho(E)$ s'écrit [Mintm:98] :

$$\rho_\mu(E) = \frac{2}{N\, d_t} \sum_i \int dk\; \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E_\mu}{\partial k} \right|^{-1} \tag{5.16}$$

où les points k_i sont les solutions de l'équation $E - E_\mu(k_i) = 0$. L'intégrale $\int k = 2/d_t$ correspond à la longueur de la zone de Brillouin du nanotube.

En première approximation, on peut considérer que la dispersion des bandes d'énergies est linéaire en k au voisinage du niveau de Fermi, i.e. du point K de la zone de Brillouin. Pour une bande d'énergie $E_\mu(k)$, on a donc :

$$\left|E_\mu(k)\right| \approx \frac{\sqrt{3}}{2} a\, \gamma_0\; \left|\mathbf{k}_\mu - \mathbf{k}_\mathbf{F}\right| \tag{5.17}$$

où nous avons introduit $\mathbf{k}_\mathbf{F}$, le vecteur d'onde de Fermi et γ_0, l'énergie d'interaction entre plus proches atomes de carbone voisins. Pour une bande μ n'ayant pas d'intersection avec le point K, il existe une valeur de $\mathbf{k}_{\mu,0}$ pour laquelle la distance $\left|\mathbf{k}_{\mu,0} - \mathbf{k}_F\right|$ est minimale. Ce point correspond

à un maximum (resp. minimum) local d'énergie dans la dispersion de la bande $1D$, qui se traduit par l'existence d'une singularité de van Hove dans la densité d'états occupés (resp. vacants).

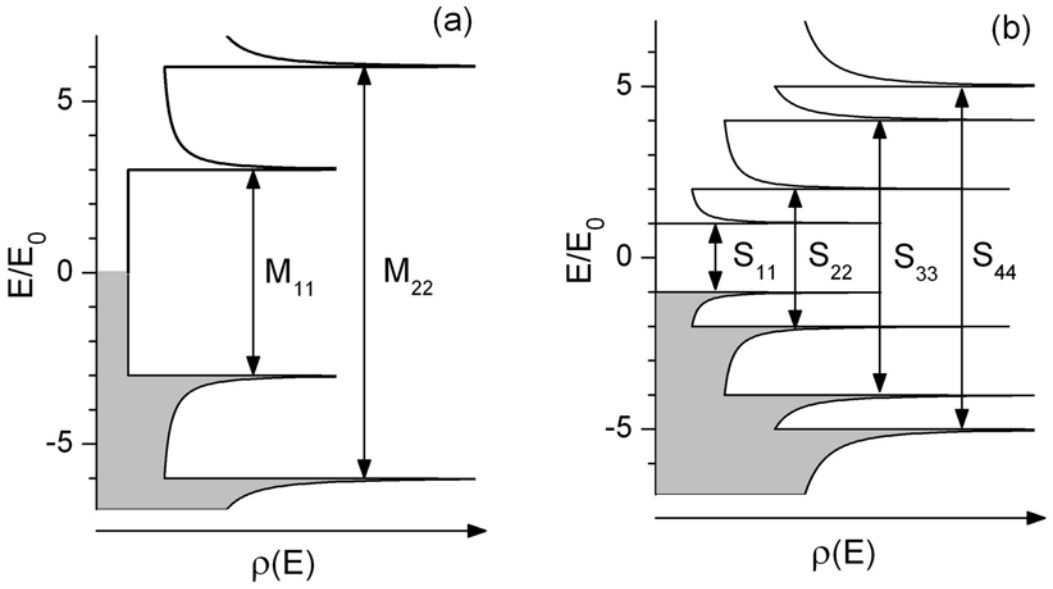


Fig. 5.5 : Densité d'états électroniques d'un nanotube de carbone (a) métallique et (b) semiconducteur de même diamètre, d'après l'expression universelle (5.18). Les énergies sont exprimées en unités de $E_0 = \frac{\gamma_0 a}{\sqrt{3} d_t}$. Les transitions optiques permises (M_{ii} et S_{ii}), prédites sans tenir compte de l'interaction électron-trou, sont indiquées.

En explicitant l'expression $\left|\mathbf{k}_\mu - \mathbf{k}_F\right|$, on obtient la densité d'états d'un nanotube au voisinage de l'énergie de Fermi. Celle-ci peut être exprimée en fonction du diamètre du tube (i.e. des indices (n, m)) à l'aide d'une formule *universelle* [Mintm:98] :

$$\rho(E) = \frac{4\,a}{\pi^2 d_t \gamma_0} \sum_\mu g\left(E, E_\mu\right) \tag{5.18}$$

avec

$$E_\mu = |3\mu - (n+m)|\,\frac{a\gamma_0}{\sqrt{3} d_t} \tag{5.19}$$

et

$$g\left(E, E_\mu\right) = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_\mu^2}} & \text{si } |E| > \left|E_\mu\right| \\ 0 & \text{si } |E| < \left|E_\mu\right| \end{cases} \tag{5.20}$$

La densité d'états totale s'écrit donc comme une somme contributions variant comme $1/\sqrt{E}$, associées à chaque bande de valence et de conduction. Pour un nanotube métallique, il existe une valeur de μ telle que $E_\mu = 0$, et donc $g = 1$. Il n'y a donc pas de bande interdite et la

densité d'états ne s'annule jamais. Dans le cas d'un nanotube semiconducteur, il existe une bande interdite séparant les deux premières singularités de van Hove. En unités de $E_0 = \frac{\gamma_0 a}{\sqrt{3} d_t}$, les singularités de van Hove se situent à $E/E_0 = 1, 2, 4, 5, \ldots$ pour les nanotubes semiconducteurs et à $E/E_0 = 3, 6, 9, \ldots$ pour les nanotubes métalliques.

5.2.4 Transitions optiques

5.2.4.a Transitions optiques dans l'approximation des liaisons fortes

Dans l'approximation des liaisons fortes, le spectre d'absorption optique d'un nanotube est dominé par des résonances optiques très prononcées au niveau des singularités de van Hove, où la densité d'états conjointe est maximale [Reich:04]. Les résonances optiques seront étiquetées en fonction de la nature du nanotube et des bandes d'énergie qu'elles font intervenir. On notera donc ces transitions $M_{ii},\ i = 1, 2, \ldots$ (resp. $S_{ii},\ i = 1, 2, \ldots$) pour les nanotubes métalliques (resp. semiconducteurs).

Pour un nanotube semiconducteur, d'après l'équation (5.18), l'énergie de la transition S_{11} correspondant à l'énergie du gap séparant les deux premières singularités de van Hove s'écrit :

$$E_{11}^S = \frac{2\gamma_0 a}{\sqrt{3} d_t} \tag{5.21}$$

Pour un nanotube métallique, l'énergie de la transition M_{11} s'écrit :

$$E_{11}^M = \frac{6\gamma_0 a}{\sqrt{3} d_t} \tag{5.22}$$

Pour une même valeur de d_t l'énergie de la transition M_{11} d'un nanotube métallique est donc 3 fois plus élevée que l'énergie de la transition S_{11} d'un nanotube semiconducteur. Cette différence est illustrée graphiquement sur la figure 5.5.

En reportant, en fonction de d_t, les valeurs calculées (ou mesurées expérimentalement) de l'énergie des transitions M_{ii} et S_{ii} pour différents nanotubes (n, m), on obtient, pour chaque transition, un branche variant comme $1/d_t$. Cette représentation est connue sous le nom de graphe de Kataura [Katau:99].

5.2.4.b Effet de « Trigonal Warping »

L'expression (5.18) a été établie dans l'approximation d'une dispersion d'énergie linéaire en k, ce qui revient à supposer que les contours d'égale d'énergie sont circulaires autour du point K de la zone de Brillouin du graphite. Dans ce cas, à d_t fixé, la position des singularités de van Hove ne dépend que de la nature (métallique ou semiconductrice) du nanotube, mais pas de θ. Dans la dispersion réelle du graphite $2D$, les contours d'énergie subissent une déformation *triangulaire* autour des points M et K, en conservant la symétrie par rapport aux directions KM (FIG. 5.3 (c)). Cet effet est plus connu sous le nom anglais de « trigonal warping effect » .

La figure 5.4 présente une description qualitative de l'évolution des transitions optiques en fonction de la déviation $\phi = \pi/6 - \theta$ par rapport à la structure *chaise* (n, n).

Considérons le cas le plus simple d'un nanotube métallique (FIG. 5.4 (a)) . Du fait de la déformation des contours d'énergie, les lignes de coupe le long des deux vecteurs k_μ, séparés d'une distance $|\mathbf{K}_1| = 2/d_t$ de part et d'autre du point K, coupent des régions différentes dans la dispersion du graphite $2D$ dès lors qu'elles ne sont plus colinéaires à la droite (KM) (i.e. $\phi \neq 0$). Du fait de cette asymétrie, la bande notée M_{1^-} a une énergie plus faible que la bande M_{1^+}. Par conséquent, la transition optique M_{11} des nanotubes *zig-zag* et des nanotubes chiraux est séparée en deux transitions M_{11^-} et M_{11^+}. L'écart entre ces deux transitions est d'autant plus élevé que l'angle ϕ s'approche de $\pi/6$ [Saito:00; Reich:00].

La déformation des contours d'énergie a des conséquences analogues sur les bandes d'énergie de nanotubes semiconducteurs. Pour un même diamètre, on montre que les énergies des transitions optiques impaires (S_{11}, S_{33},...) des nanotubes tels que $\nu = 1$ sont plus faibles que dans le cas $\nu = 2$. A l'opposé, les transitions paires (S_{22}, S_{44},...) des nanotubes semiconducteurs ont des énergies plus élevées pour $\nu = 1$ que pour $\nu = 2$ (FIG. 5.4 (b-c)). Par conséquent, à diamètre égal, le rapport des énergies E_{22}/E_{11} est plus élevé pour $\nu = 1$ que pour $\nu = 2$.

Comme pour les nanotubes métalliques, ces écarts sont d'autant plus importants que l'on s'écarte de la configuration *chaise*.

5.2.4.c Effets excitoniques

Jusqu'à présent nous avons abordé les propriétés électroniques et optiques des nanotubes de carbone dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes, en négligeant les interactions coulombiennes entre porteurs de charge. Les premières études quantitatives des spectres d'absorption et d'émission de nanotubes semiconducteurs (voir la section 5.4.1) ont mis en évidence des déviations importantes par rapport aux prédictions théoriques utilisant des modèles à un électron [Mintm:92; Hamad:92; Saito:92], notamment en ce qui concerne le rapport des énergies de deux transitions optiques successives. En particulier, Bachilo *et al.* ont observé pour les rapports E_{22}/E_{11} des nanotubes tels que $\nu = 2$ (resp $\nu = 1$), se situent systématiquement en dessous (resp. au dessus) d'une valeur centrale de 1.8, inférieure à 2, valeur prédite par l'approximation des liaisons fortes [Bachi:02].

En 2003, Kane et Mele furent les premiers à analyser théoriquement ce problème de « rapport » en considérant l'influence de l'interaction électron-trou (i.e. l'existence d'effets excitoniques) au sein d'un nanotube [Kane:03]. A la suite de ces travaux, de nombreuses études théoriques ont confirmé le rôle considérable des effets excitoniques dans les nanotubes semiconducteurs[3] [Chang:04; Spata:04; Pereb:04; Zhao:04].

En prenant en compte l'interaction électron-trou, les positions des transitions optiques ne

[3]Des effets excitoniques de moindre amplitude sont aussi attendus pour certains nanotubes métalliques [Spata:04]. Par la suite nous nous limiterons aux nanotubes de carbone semiconducteurs pour discuter des conséquences des effets excitoniques.

correspondent plus aux singularités de Van Hove. Chaque transition interbande S_{ii} est constituée d'une série d'états excitoniques situé en dessous d'un continuum correspondant à une singularité de van Hove donnée (FIG. 5.6). Ces états excitoniques sont classés en fonction de leur symétrie paire (« g » , pour *gerade* en allemand) ou impaire (« u » , pour *ungerade* en allemand) vis à vis d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe du nanotube. Les fonctions d'ondes excitoniques sont délocalisés le long de la circonférence du nanotube et ont une extension spatiale de plusieurs nanomètres dans la direction axiale du nanotube [Chang:04].

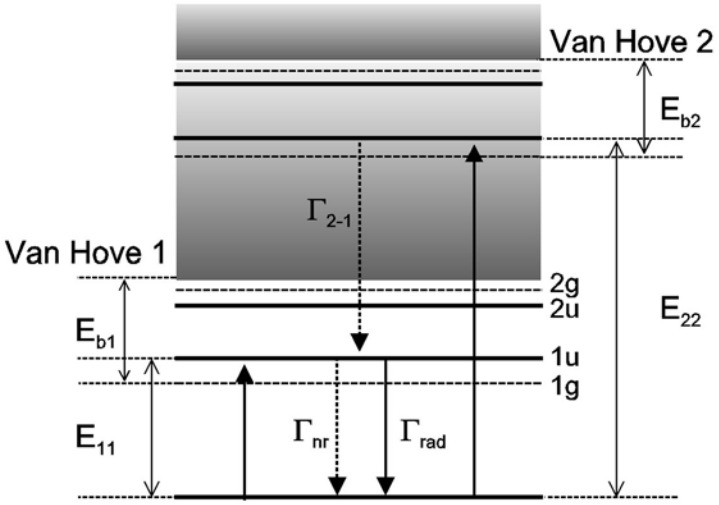


FIG. 5.6 : Représentation des transitions excitoniques S_{11} et S_{22} d'un nanotube de carbone semiconducteur. E_{11} et E_{22} sont les énergies des premières transitions excitoniques optiquement actives à partir de l'état fondamental F. Les états optiquement inactifs sont représentés en pointillés. Les taux Γ_{1-2}, Γ_{rad}, Γ_{nr} représentent respectivement les taux de relaxation interbande vers la transition S_{11}, et les taux de recombinaison radiative et non-radiative de la transition S_{11}. Les énergies de liaison excitoniques E_{b1} et E_{b2}, définies à partir des singularités de van Hove, sont représentées.

Du fait de la nature unidimensionnelle des nanotubes de carbone, les interactions coulombiennes entre les électrons et les trous sont considérablement exaltées. Ainsi, dans un nanotube semiconducteur, l'énergie de liaison des excitons de la première transition excitonique (qui varie de 0.2 à 1 eV en fonction de d_t et de la constante diélectrique du milieu extérieur [Pereb:04]) représente une fraction non négligeable de la bande interdite [Zhao:04; Spata:04].

Les transitions optiques à un photon couplent l'état fondamental (de sympétrie paire) et les états excitoniques impairs optiquement actifs. Les excitons formés relaxent alors très rapidement vers les états excitoniques de plus basse énergie. La luminescence d'un nanotube semiconducteur est issue de la recombinaison radiative à partir des états optiquement actifs de la transition S_{11}. La figure 5.6 donne une représentation schématique des niveaux excitoniques des transitions S_{11} et S_{22}, étudiées dans la suite de ce manuscrit.

5.2.5 Modes de vibration

Il existe une grande variété de modes de vibration des nanotubes de carbone dont les fréquences[4] varient de quelques dizaines de cm^{-1} à plus de $\sim$ 1600 cm^{-1} [Jishi:93; Sanch:99; Dress:05]. Au dessus de 1600 cm^{-1}, il est possible d'observer les répliques des modes de plus basse énergie. Les modes de vibration les plus intenses sont les modes de respiration « RBM » (Radial Breathing Mode) et les modes tangentiels constituant la bande G.

- Le mode de respiration RBM correspond à une déformation dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube. Sa fréquence est inversement proportionnelle au diamètre du tube. Les mesures expérimentales et les estimations théoriques de la constante de proportionnalité varient entre 220 et 260 $cm^{-}1/nm$ [Reich:04]. La fréquence de ce mode peut être considérée comme une signature d'un nanotube de diamètre donné, et permet de déterminer la classe (n, m) à laquelle il appartient.
- Les modes de vibration G^+ et G^- situés respectivement à 1590 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} sont issus du mode de vibration des liaisons C-C du graphite G_{g2D} à 1582 cm^{-1}. Le mode G^+ (Longitudinal Optique) est dû aux vibrations des atomes de carbone le long de l'axe du nanotube, alors que le mode G^- (Transverse Optique) correspond à des vibrations le long de la circonférence dans un plan perpendiculaire à l'axe du tube.

5.3 Préparation de nanotubes de carbone

5.3.1 Découverte et méthodes de synthèse

Des nanotubes de carbone multiparois ont été observés pour la première fois en microscopie électronique à transmission par Iijima en 1991 [Iijim:91] en tant que produit dérivé de la synthèse de molécules de fullerènes. Cette découverte pionnière a suscité de nombreux efforts expérimentaux afin de produire des quantités maximales de nanotubes de carbone monoparoi, de diamètre et de chiralité contrôlés contenant une quantité minimale d'impuretés et de défauts. Parmi les techniques de synthèse les plus utilisées actuellement, nous pouvons distinguer la méthode de l'arc électrique, la méthode d'ablation laser, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et enfin la méthode HiPco. Ces deux dernières méthodes sont de loin les plus utilisées pour des applications à l'optique.

5.3.1.a La méthode de l'arc électrique

Il s'agit de la méthode utilisée par Ebbesen *et al.* pour synthétiser pour la première fois une quantité macroscopique de nanotubes multi-parois (de l'ordre du gramme) en 1992 [Ebbes:92]. L'année suivante, Iijima *et al.* [Iijim:93] ainsi que Bethune *et al.* [Bethu:93] parvenaient à synthétiser préférentiellement des nanotubes monoparoi. Le dispositif de synthèse est constitué d'élec-

[4] Nous avons la conversion simple $1\,meV \leftrightarrow 8.06\,cm^{-1}$.

trodes de graphite d'environ 1 cm de diamètre, séparées de 1 mm et placées dans un faible flux d'Hélium à basse pression. Entre ces électrodes, on applique une différence de potentiel de 20 à 25 V et un fort courant continu (50 à 120 A). Lorsque l'arc électrique est en fonctionnement, il se forme un dépôt de carbone autour de la cathode, dans lequel se situent les nanotubes de carbone. Cette méthode produit des nanotubes de diamètre inférieur à 1.5 nm. L'inconvénient majeur de cette synthèse est que le produit final contient un certain nombre d'impuretés (carbone amorphe, fullerènes, restes des catalyseurs). Une étape de purification des produits de la réaction est donc indispensable afin d'isoler les nanotubes de carbone monoparoi.

5.3.1.b La méthode d'ablation laser

Cette méthode fut introduite en 1996 par Thess *at al.* [Thess:96]. Les nanotubes sont issus de la vaporisation d'une cible constituée de graphite et de catalyseurs métalliques, irradiée par un laser nanoseconde intense. La synthèse par ablation laser produit des nanotubes de carbone monoparoi très peu dispersés en diamètre avec un bon rendement (70 à 90% de la masse de graphite initiale est convertie en nanotubes). Comme la méthode de l'arc électrique, la méthode par ablation laser génère un certain nombre de produits dérivés (carbone amporphe, fullerène ou reste des catalyseurs), et le produit final a besoin d'être purifié.

5.3.1.c La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

A l'aide de cette méthode catalytique, utilisée depuis plusieurs dizaines d'années pour former des fibres de carbone, Yacaman *et al.* ont observé des nanotubes multi-parois en 1993 [Yacam:93]. Par la suite, de nombreuses variantes de la technique CVD ont été proposées pour synthétiser de longs nanotubes monoparoi contenant un minimum de défauts [Endo:95; Kong:98; Huang:04a]. Au cours de la synthèse, un dérivé du carbone (Acétylène, benzène, méthane, éthane, ou éthanol) sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fer, Cobalt, Nickel) dans un four porté à $\sim 1000\,°C$. Des nanotubes se forment alors sur des plots de catalyseurs. Cette méthode a l'avantage considérable de permettre de contrôler la croissance de nanotubes préparés *in situ*. Des nanotubes de dimensions contrôlées peuvent, en principe, être préparés à des endroits déterminés. En ce sens, il s'agit d'une méthode très prometteuse en vue d'applications à la nano-électronique ou à la caractérisation optique de nanotubes individuels. Par exemple, la méthode CVD est utilisée pour faire croître des nanotubes suspendus qui forment des ponts entre des plots de silicone lithographiés [Lefeb:03; Lefeb:06], entre les deux bords d'une fente micrométrique [Sfeir:04], ou entre deux électrodes métalliques. Cette technique présente l'avantage de permettre l'étude de nanotubes sans interactions avec un substrat solide. En revanche, il n'est pas possible actuellement de synthétiser de grandes quantités de nanotubes avec la méthode CVD.

5.3.1.d La méthode HiPco

Cette synthèse fut développée en 1999 par le groupe de R.E. Smalley à Rice University [Nikol:99]. Il s'agit d'une méthode de croissance catalytique continue en phase gazeuse, qui consiste en la décomposition à haute pression de pentacarboxyle de Fer ($Fe(CO)_5$), sous un flux de monoxyde de carbone. Cette méthode a l'avantage de produire de grandes quantités de nanotubes de carbone monoparoi sans résidu de carbone amorphe. Les seules impuretés résiduelles sont des agrégats nanométriques de catalyseurs métalliques. Par ailleurs, les nanotubes formés ont en général de faibles diamètres, ($D \sim 0.7\ nm$, une valeur comparable au diamètre d'une molécule de C_{60}) tels que les résonances optiques se situent dans le spectre visible ou dans le proche infrarouge. De fait, les nanotubes HiPco sont des candidats désignés pour des études optiques.

5.3.2 Isolation des nanotubes de carbone

A l'issue de leur synthèse par l'une des méthodes décrites[5] dans la section 5.3, les nanotubes sont généralement organisés en cordes ou en plus petits fagots au sein desquels ils sont liés par des interaction inter-nanotubes de type Van der Waals. L'énergie de liaison est de l'ordre de $500\ meV/nm$ et la distance intertube de l'ordre de $0.3\ nm$ [Saito:98].

Les propriétés physiques et en particulier optiques des nanotubes sont considérablement modifiées lorsque les nanotubes sont assemblés en fagots. Le phénomène le plus remarquable est l'inhibition de la luminescence des nanotubes semiconducteurs lorsque ceux-ci sont agrégés dans des fagots contenant des nanotubes métalliques. Cette organisation naturelle a longtemps limité les possibilités d'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone.

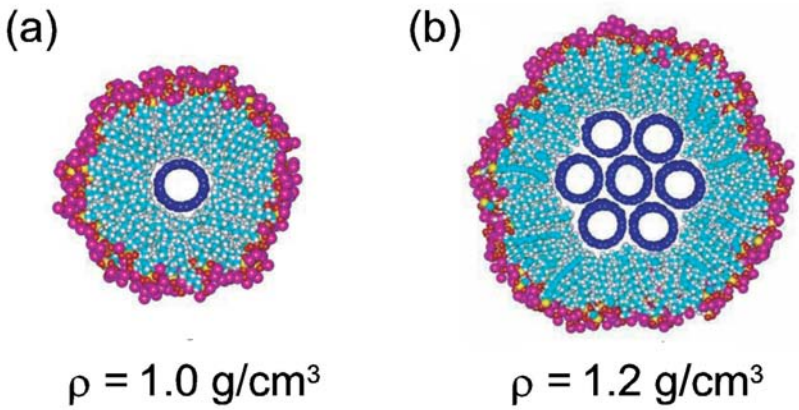


Fig. 5.7 : Représentation en coupe transverse de nanotubes de carbone insérés dans une micelle cylindrique de SDS. La différence de densité dans le cas d'un nanotube isolé (a) et d'un fagot de nanotubes (b) est utilisée pour recueillir sélectivement les nanotubes isolés après centrifugation. Cette figure est adaptée de la référence [OConn:02].

[5] A l'exception de la méthode CVD qui permet la croissance de nanotubes isolés.

En 2002, les groupes de R.B. Weisman et de R.E. Smalley à l'université de Rice ont réussi à isoler des nanotubes HiPco dans des micelles cylindriques de surfactant (comme par exemple le Sodium Dodecyl Sulfate, SDS) [OConn:02]. Lors de cette préparation, les nanotubes HiPco sont tout d'abord dissous dans une solution aqueuse[6] de SDS (FIG. 5.7). La solution est ensuite plongée dans un bain à ultrasons puissant pendant plusieurs minutes. A l'issue de ce processus, la plupart des nanotubes ont été fragmentés et leur longueur moyenne se situe entre 100 à 300 nm selon l'intensité et la durée de la sonication [OConn:02; Harts:03a; Wang:04]. Afin de recueillir préférentiellement les nanotubes isolés, la solution est centrifugée à plus de 100 000 g durant plusieurs heures. Le fond de la solution contient alors les fagots plus denses, alors que les nanotubes isolés surnagent. Les premiers 80% de la solution sont alors prélevés et sont utilisés pour les mesures d'absorption et d'émission.

La découverte de cette méthode de préparation est essentielle car elle a ouvert la voie à l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone d'une classe (n, m) donnée. Par ailleurs, le fait de disposer de nanotubes isolés spatialement est une condition *sine qua non* pour la détection optique de nanotubes individuels déposés sur une lamelle de microscope, qui fut réalisée dès 2003 [Harts:03a].

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus sur des échantillons de nanotubes HiPco en micelles de SDS.

5.4 Etude optique de nanotubes de carbone isolés : Etat de l'art et questions ouvertes

5.4.1 Mesures d'ensemble

5.4.1.a Luminescence

A l'aide de la technique d'isolation décrite plus haut, Bachilo *et al.* ont effectué la première cartographie expérimentale des énergies de transition E_{11} et E_{22} pour plus de 30 espèces (n, m) semiconductrices en corrélant des spectres d'excitation de la luminescence au voisinage de la transition S_{22} à des spectres Raman [Bachi:02]. Ce travail est maintenant utilisé comme une référence fiable permettant de déterminer les indices chiraux d'un nanotube de carbone à partir de son seul spectre d'émission [Weism:03].

Plus récemment, Wang *et al.*, puis Maultzsch *et al.* ont démontré expérimentalement l'existence des effets excitoniques en mesurant les spectres d'excitation de la luminescence à partir une excitation à deux photons. Dans le cadre d'un modèle à un électron, une excitation à un ou à deux photons aboutissent au même spectre d'excitation de la luminescence. En revanche, dans le cadre d'un modèle excitonique, les transitions à un et deux photons sondent les états $1u$ et $2g$ de parité différentes (cf. FIG. 5.8), l'émission ayant toujours lieu à partir de l'état $1u$. En accord avec

[6] Pour des études dans le proche infrarouge, on préfère parfois l'eau lourde D_2O.

le modèle excitonique, les auteurs des références [Wang:05; Mault:05a] ont mesuré un décalage important entre le premier pic d'absorption à deux photons, (état $2g$) et le pic d'émission (état $1u$), d'une famille (n, m) donnée. Les valeurs des énergies de liaison déduites sont inversement proportionnelles à d_t et varient entre 270 à 430 meV pour les nanotubes dont le diamètre est compris entre 1.2 nm et 0.7 [Dukov:05], en bon accord avec des prédictions théoriques (cf. 5.2.4.c). Notons que l'existence d'effets excitoniques a également été observée de manière moins directe à partir d'expériences d'absorption transitoire résolues en temps [Ma:05a; Ma:05b].

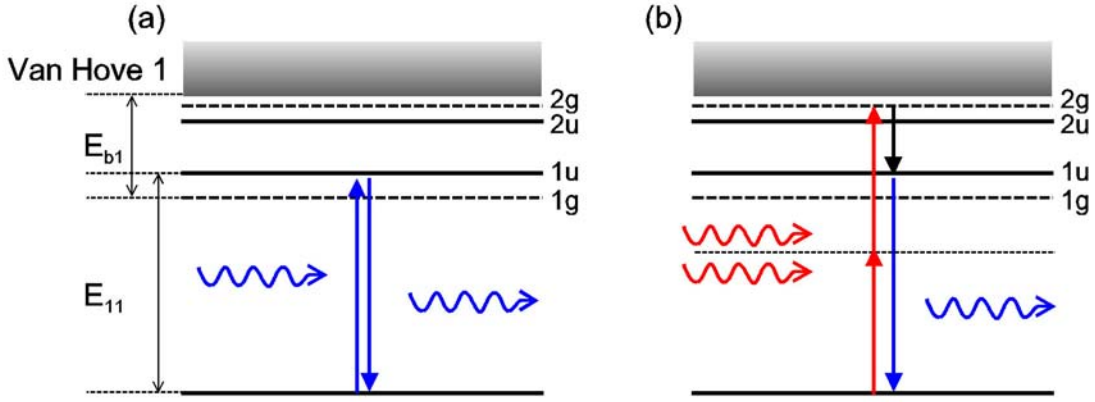


FIG. 5.8 : Diagramme d'énergie de la transition S_{11} d'un nanotube semiconducteur. Les transitions optiques à (a) un ou (b) deux photons couplent des états de parité différentes. Le décalage observé entre le pic d'excitation de la luminescence et le maximum d'émission est une preuve expérimentale de l'existence d'effets excitoniques [Wang:05; Mault:05a].

5.4.1.b Spectroscopie Raman

Les modes de vibration sont le plus souvent étudiés à travers les spectres de diffusion Raman d'échantillons de nanotubes (pour une revue : [Dress:05]). Dans un échantillon contenant plusieurs nanotubes isolés d'indices (n, m) différents, le signal Raman issu des nanotubes d'une classe (n, m) donnée est susceptible d'être exalté lorsque l'énergie d'excitation est résonante avec une transition optique de la classe considérée. En particulier, il est possible d'observer sélectivement le mode de respiration radial des tubes (n, m) excités à résonance. Cette technique de spectroscopie Raman *résonante* permet de relier, au prix d'une procédure d'ajustement parfois délicate, une transition optique (la transition S_{22} ou M_{11} dans la plupart des études) à un diamètre d_t, et ainsi de caractériser les transitions optiques des différents nanotubes (n, m) présents dans un échantillon [Fanti:04; Telg:04]. Cette spectroscopie a l'avantage de déterminer les énergies de transition de nanotubes métalliques et semiconducteurs.

Très récemment, les énergies des transitions optiques ont pu être directement comparées à l'écart énergétique séparant deux transitions de van Hove consécutives grâce à des mesures de

spectroscopie Raman résonante en fonction d'une tension extérieure appliquée à un film de nanotubes [Wang.Z:06]. Pour des nanotubes semiconducteurs, les énergies de liaison déduites de ces mesures sont en accord qualitatif avec les mesures purement optiques décrites plus haut. L'étude de nanotubes métalliques n'a révélé la présence d'aucun effet excitonique mesurable.

5.4.2 Détection de nanotubes de carbone individuels

Toutes les méthodes de synthèse précitées produisent des nanotubes dont les indices chiraux, la longueur et l'état de surface sont très variables. A l'heure actuelle, malgré des résultats extrêmement prometteurs [Zheng.M:03; Arnol:06], il est encore délicat de disposer d'une solution fortement enrichie en une structure (n, m) donnée. Ainsi, les mesures d'ensemble des spectres de luminescence ou des spectres Raman pâtissent de l'hétérogénéité des échantillons de nanotubes. Dans ce contexte, les méthodes de détection optique de nano-objets individuels sont idéalement adaptées aux échantillons de nanotubes de carbone. En particulier, la microscopie de luminescence permet d'imager et d'étudier la photophysique de nanotubes individuels HiPco déposés sur des lamelles de verre [Harts:03a] ou des nanotubes CVD suspendus [Lefeb:06]. Cette technique, relativement simple à mettre en oeuvre est malheureusement limitée aux nanotubes semiconducteurs et ne permet pas de sonder les états excitoniques optiquement inactifs [Zhao:04].

A l'heure actuelle, malgré des résultats prometteurs de spectroscopie Rayleigh [Sfeir:04; Sfeir:06] et de spectroscopie Raman résonante [Meyer:05] sur des nanotubes CVD individuels suspendus, les propriétés optiques des nanotubes métalliques demeurent mal connues. Ces expériences ont l'inconvénient de nécessiter une préparation méticuleuse de l'échantillon et de ne permettre d'étudier que de faibles nombres de nanotubes individuels. Enfin, les nanotubes suspendus étudiés sont généralement de diamètre élevé ($d_t \geq 1.5\ nm$). Il est donc délicat d'avoir accès aux transitions optiques d'ordre 1 (S_{11} ou M_{11}) qui sont rejetées dans l'infrarouge [Sfeir:06].

Etant donné que la section efficace d'absorption d'un nanotube décroît moins vite que la section efficace de diffusion [Bohre:83], une méthode de détection reposant sur l'absorption d'un nanotube individuel devrait permettre d'étudier des nanotubes de plus petits diamètres.

5.4.3 Peut-on détecter des nanotubes de carbone avec la méthode PHI ?

Les nanotubes de carbone sont des nano-objets très absorbants, dont l'utilisation a été proposée pour des dispositifs de limitation optique [Izard:04]. La section efficace d'absorption d'un nanotube de carbone est de l'ordre de $10^{-18}\ cm^2$ par atome de carbone [Islam:04]. Ainsi, même pour des nanotubes de carbone relativement courts ($100\ nm$) ne contenant que $\sim 30\,000$ atomes, la section efficace d'absorption ($\sim 3.10^{-14}\ cm^2$) est voisine de celle d'une nanoparticule métallique d'or de $5\ nm$ excitée près de la résonance plasmon de surface.

Dans des nanotubes métalliques, les processus de relaxation sont exclusivement non radiatifs et les temps de relaxation électron-phonon associés sont de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes [Herte:00a; Laure:03].

Pour les nanotubes de carbone semiconducteurs, la relaxation des porteurs dépend fortement de l'organisation des nanotubes au sein d'un échantillon. Dans le cas de nanotubes en fagots, l'énergie absorbée par un nanotube semiconducteur peut être transférée rapidement vers les nanotubes métalliques présents dans le même fagot. La relaxation des porteurs est alors dominée par des processus intra- et inter- bandes sub-picoseconde qui suppriment ou limitent la luminescence [Laure:03; Korov:04].

En revanche, dans le cas où les nanotubes sont isolés dans des micelles de surfactant, la durée de vie des premiers états excitoniques (correspondant aux transitions S_{11}) déterminée par mesures d'ensemble d'absorption transitoire ou du déclin de la photoluminescence, est de l'ordre de 10 à plus de 100 *ps* [Ostoj:04; Huang:04b; Ma:04; Wang:04; Reich:05]. En 2005, Hagen *et al.* ont étudié des nanotubes (6,4) individuels à des températures comprises entre 53 et 175 K. Ces auteurs ont observé pour la première fois des déclins de luminescence monoexponentiels en des temps caractéristiques répartis entre 24 et 183 *ps* [Hagen:05].

Malgré l'existence d'un signal de luminescence dans le cas où les nanotubes semiconducteurs sont isolés, la brève durée de vie d'un exciton est essentiellement déterminée par des processus de recombinaison non radiatifs. Ainsi, le rendement de luminescence *moyen* des nanotubes semiconducteurs est très faible (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3}) [OConn:02; Wang:04; Jones:05]). Il est délicat d'estimer la durée de vie radiative des nanotubes de carbone à partir d'une mesure d'ensemble du rendement de luminescence[7]. Des calculs théoriques récents prédisent une durée de vie de luminescence de l'ordre de 10 *ns* à température ambiante [Spata:05].

D'après ce qui précède, les nanotubes de carbone semiconducteurs ont des sections efficaces d'absorption élevées, et leur relaxation est largement dominée par des processus non radiatifs rapides. Par conséquent, les nanotubes métalliques et semiconducteurs peuvent être considérés indifféremment comme de bons candidats pour la méthode PHI. Dans la suite de ce chapitre nous allons montrer que la méthode PHI, combinée à des mesures de microscopie de luminescence permet d'effectuer une étude systématique des spectres d'absorption (et d'émission pour les nanotubes semiconducteurs) de nanotubes HiPco individuels.

5.5 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour caractériser optiquement nos nanotubes de carbone reprend les éléments du dispositif décrit dans le chapitre 4 (voir les sections 2.4.3 et 4.5.1) et la figure 2.7). Cependant, comme les transitions S_{11}, S_{22} et M_{11} se situent dans des domaines optiques différents, il est nécessaire d'utiliser plusieurs lasers d'excitation.

[7] Comme nous l'avons vu lors de l'étude des nanocristaux semiconducteurs, le rendement de luminescence moyen et le rendement de luminescence d'un nano-objet individuel peuvent être différents [Brokm:04c].

5.5.1 Détection du signal de luminescence

La quasi totalité des nanotubes semiconducteurs observés expérimentalement émettent à des longueurs d'onde supérieures à 850 nm (soit $E < 1.55\ eV$). Afin d'imager des nanotubes semiconducteurs individuels et d'acquérir leur spectre d'émission, nous utilisons un laser à colorant (Pyrrométhène 556, accordable de 2.08 à 2.33 eV), qui sera employé à longueur d'onde d'excitation fixe de 560 nm ($\sim 2.2\ eV$), proche de la transition S_{22} des nanotubes (6,5) [Bachi:02]. Ce même laser est balayé en longueur d'onde autour des transitions S_{22} pour l'acquisition des spectres d'excitation de la luminescence (PLE, pour PhotoLuminescence Excitation). Au cours de ces expériences le signal de luminescence *total* (non filtré spectralement) est détecté.

Le dispositif expérimental est résumé sur la figure 5.9 (a). Le faisceau excitateur est envoyé vers l'objectif de microscope par un miroir « froid » , qui réfléchit les courtes longueurs d'onde (jusqu'à 650 nm) et transmet le proche infrarouge. A la sortie du microscope, le signal de luminescence est filtré spatialement par un trou de confocalité de 100 μm de diamètre. Un filtre coloré transmettant au delà de $\sim$ 850 nm est utilisé pour éliminer le résidu du faisceau excitateur ainsi que le fond de diffusion. La luminescence des nanotubes individuels est détectée à l'aide d'une photodiode à avalanche dont le signal d'obscurité est particulièrement faible ($\sim$ 50 coups par seconde). Un miroir motorisé, placé avant la photodiode à avalanche est utilisé pour envoyer le signal de luminescence vers la fente d'entrée d'un spectromètre à réseau (300 ou 600) traits/mm) équipé d'un capteur CCD refroidi à $\sim 200\ K$. La sensibilité des détecteurs à base silicium est maximale aux alentours de 800 nm (1.55 eV), puis chute brutalement dans le proche infrarouge. Ainsi, à 1.25 eV (pic d'émission des nanotubes (6,5)), le rendement de détection de notre photodiode à avalanche et du capteur CCD sont tous les deux proches de 10%. L'efficacité de détection est quasi nulle au delà de 1.18 eV (1050 nm). Par conséquent, nous ne pourrons détecter la luminescence des nanotubes émettant à des énergies inférieures à 1.18 eV. Ceci limite bien entendu la diversité des nanotubes que nous pourrons étudier[8].

En raison de ce faible rendement de détection, il est nécessaire d'employer des intensités d'excitation relativement élevées ($\sim 20\ kW/cm^2$) afin de détecter le signal de luminescence de nanotubes individuels. Les images de luminescence sont enregistrées avec un temps d'intégration de 10 à 20 ms. Les spectres d'excitation de la luminescence sont acquis entre 2.08 et 2.33 eV par pas de 4 meV avec un temps d'intégration de 100 ms par point. Les spectres d'émission sont acquis durant 10 à 100 s selon l'intensité du signal de luminescence.

5.5.2 Détection du signal photothermique

Le laser à colorant, (modulé à 300 kHz) est également utilisé pour la mesure des spectres d'absorption photothermique des transitions S_{22} et M_{11} (FIG. 5.9 (b)). Afin de mesurer le spectre d'ab-

[8]Cette limitation a peu de conséquences pour des applications à la spectroscopie d'absorption de nanotubes individuels, étant donné qu'il est difficile voire impossible de disposer d'une source laser continûment accordable en deçà de 1.1 eV.

sorption photothermique des transitions S_{11} de nanotubes semiconducteurs, nous avons monté une ligne optique supplémentaire destinée à un laser Titane Saphir continu (modulé à 300 kHz) accordable sur une large bande allant de 720 à 1050 nm (soit $1.72 - 1.18\ eV$) (FIG. 5.9 (c)). Ces deux lasers sont utilisés indifféremment pour acquérir des images PHI de nanotubes de carbone individuels. Les lasers excitateurs sont polarisés linéairement et sont utilisés avec une intensité de l'ordre de 500 kW/cm^2 au niveau de l'échantillon.

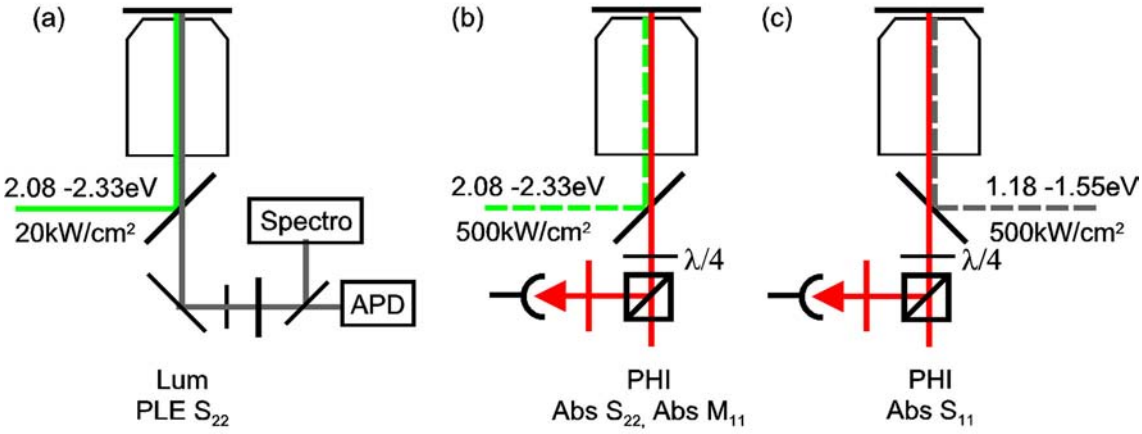


FIG. 5.9 : Représentation schématique des configurations expérimentales utilisées. (a) Microscopie de luminescence et spectroscopie d'excitation de la luminescence. (b) Imagerie PHI et spectroscopie d'absorption des transitions S_{22} et M_{11}. (c) Imagerie PHI et spectroscopie d'absorption des transitions S_{11}.

En pratique, il n'est pas possible de conserver l'alignement d'un laser Ti :Sa sur toute sa bande de gain. Aussi, nous présenterons des spectres acquis par pas de 1 à 2 meV sur un domaine restreint au voisinage des transitions S_{11} des nanotubes (6,5) ($1.18 - 1.30\ eV$), ainsi que d'autres séries de spectres enregistrés sur la plage $1.24 - 1.55\ eV$. Toutes les mesures utilisant la détection photothermique hétérodyne ont été effectuées en utilisant un laser HeNe continu émettant à 633 nm comme sonde. Un jeu de miroirs comprenant deux miroirs dichroïques adaptés aux laser Ti :Sa et au laser à colorant sont montés sur des platines de translation afin de permettre l'alignement du laser souhaité avec le faisceau sonde. Comme pour l'étude des nanocristaux semiconducteurs, un interrupteur piloté bloque les faisceaux laser dès que le signal photothermique n'est pas enregistré par le programme d'acquisition.

5.5.3 Echantillons utilisés

5.5.3.a Préparation des échantillons

Nous avons utilisé deux solutions mères de nanotubes de carbone HiPco mis en micelles dans une solution aqueuse de SDS (1% en masse) selon de protocole introduit par O'Connell *et al.*

[OConn:02], décrit dans la section 5.3.2. Une des deux solutions a été préparée par le groupe de R. Bruce Weisman à l'université de Rice (solution RICE). L'autre, a été préparée selon un procédé identique par Philippe Poulin au Centre de Recherches Paul Pascal (CRPP) à Bordeaux (solution CRPP). Dans les deux solutions, les nanotubes sont dispersés dans des micelles de SDS (1% en masse). Notons que la solution CRPP a été plongée dans un bain à ultrasons plus longtemps et a subi une centrifugation plus intense (à $\sim 180\,000\ g$ pendant 5 heures) que la solution Rice ($\sim 120\,000\ g$ pendant 4 heures).

Afin d'étudier des nanotubes individuels par microscopie optique, il est nécessaire de déposer ceux-ci sur une lamelle de microscope, tout en préservant la structure micellaire. Nous avons obtenu nos meilleurs résultats en étalant à la tournette une goutte ($\sim 40\ \mu L$) de solution diluée déposée sur une lamelle couvre objet nettoyée par plasma. Une faible vitesse de rotation est maintenue (600 tours/min), durant une minute. En fin de préparation, la tournette est accélérée (à 3000 tours/min) durant une dizaine de secondes. Tout comme nos échantillons de nanoparticules métalliques et de nanocristaux semiconducteurs, les échantillons de nanotubes sont recouverts d'une fine couche d'huile silicone.

5.5.3.b Spectres d'ensemble

Une des méthodes les plus simples pour caractériser une solution de nanotubes de carbone, consiste à en mesurer le spectre d'absorption « en cuvette » à l'aide d'un spectrophotomètre. Le spectre d'absorption de la solution CRPP est présenté sur la figure 5.10. Un grand nombre de pics d'absorption correspondant à autant de résonances optiques sont clairement résolus. Cette allure générale, voisine de celle des spectres présentés par Bachilo *et al.* [Bachi:02], indique que nos nanotubes de carbone sont majoritairement isolés en micelles de SDS. Dans le cas où une fraction conséquente de nanotubes est en fagots, les pics d'absorption seraient considérablement élargis et décalés vers le rouge [Bachi:02]. Dans le domaine visible, les pics d'absorption sont principalement dus aux transitions M_{11} des nanotubes métalliques, avec une contribution non négligeable des transitions S_{22} des nanotubes semiconducteurs entre 500 et 850 nm. Au delà de 850 nm, l'absorption est dominée par les transitions S_{11}. Un agrandissement de la fenêtre $850 - 1050\ nm$, dans laquelle il nous sera possible de détecter un signal de luminescence, met en évidence 5 pics d'absorption à respectivement 1.42, 1.36, 1.30, 1.26 et 1.21 eV soit 873, 912, 953, 986, 1024 nm.

Nous attribuons respectivement ces pics aux transitions S_{11} des nanotubes $(6,4)$, $(9,1)$, (8,3), (6,5) et (7,5) [Bachi:02]. Nous avons obtenu des résultats comparables à partir du spectre d'absorption de la solution RICE.

Grâce à une caméra infrarouge nous avons pu enregistrer le spectre de luminescence de la solution CRPP dans la région (1 eV-1.35 eV) à partir d'une excitation à 1.97 eV. Sur ce spectre, nous distinguons des pics d'émission correspondant aux transitions S_{11}. La solution CRPP est trop diluée pour que nous puissions résoudre des pics d'émission peu intenses.

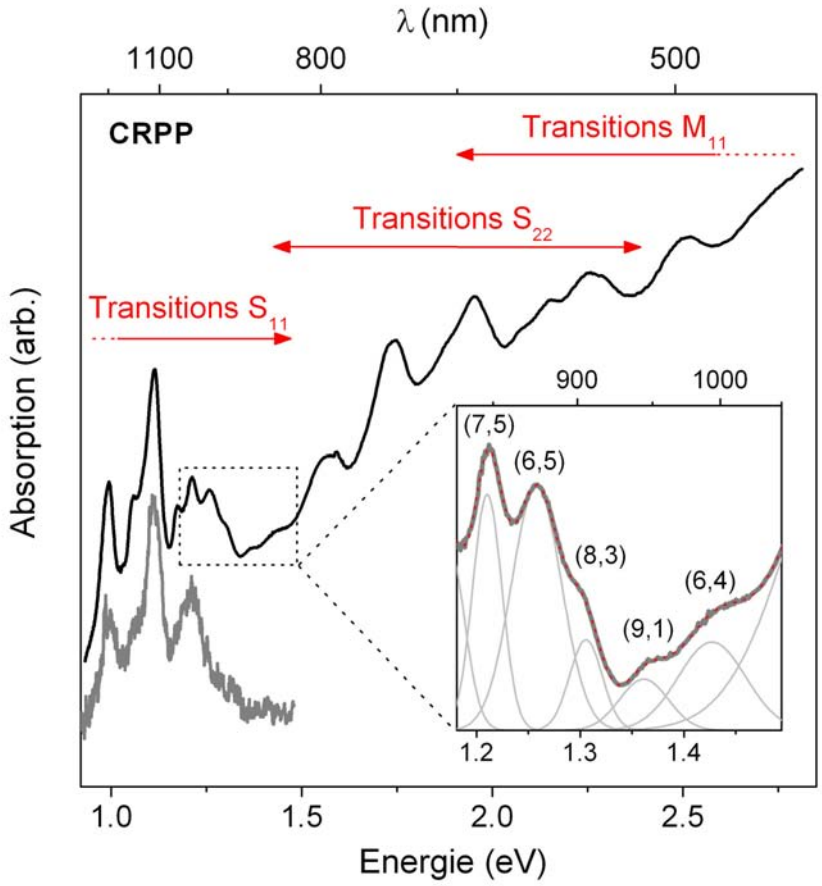


Fig. 5.10 : Spectre d'absorption (en noir) et d'émission (en gris) de la solution de nanotubes de carbone synthétisés au CRPP par la méthode HiPco. Les régions du spectre d'absorption correspondant aux résonances optiques M_{11}, S_{11} et S_{22} sont indiquées approximativement. Un agrandissement sur la région encadrée en pointillés est présenté en insert. La portion du spectre d'ensemble est ajustée par la somme de 7 fonctions Gaussiennes (trait pointillé pour l'ajustement. Chaque composante gaussienne est représentée en trait plein gris. Avec cet ajustement, nous identifions 5 résonances optiques dans la gamme $1.18 - 1.45\ eV$, attribuées d'après la référence [Bachi:02] aux résonances optiques S_{11} de nanotubes semiconducteurs (7,5), (6,5), (8,3), (9,1) et (6,4), par ordre d'énergie croissante.

La solution Rice est nettement plus concentrée et permet d'obtenir des spectres d'ensemble moins bruités. Son spectre de luminescence est présenté sur la figure 5.11. Dans la zone $0.9eV - 1.33\ eV$ le spectre (en rouge) a été enregistré avec une énergie d'excitation de $1.97\ eV$ proche de la transition S_{22} des nanotubes (7,5). Dans la gamme $1.2 - 1.48$ (en bleu), nous avons utilisé un spectromètre équipé d'un détecteur à base de silicium et une énergie d'excitation de $2.19\ eV$ quasi-résonante avec la transition S_{22} des nanotubes (6,5). En accord avec [Bachi:02], nous pouvons

attribuer les pics d'émission aux transitions S_{11} des structures (n, m) indiquées sur la figure 5.11. Sur les deux spectres, nous remarquons que les pics correspondant aux espèces résonantes avec l'excitation laser sont particulièrement exaltés.

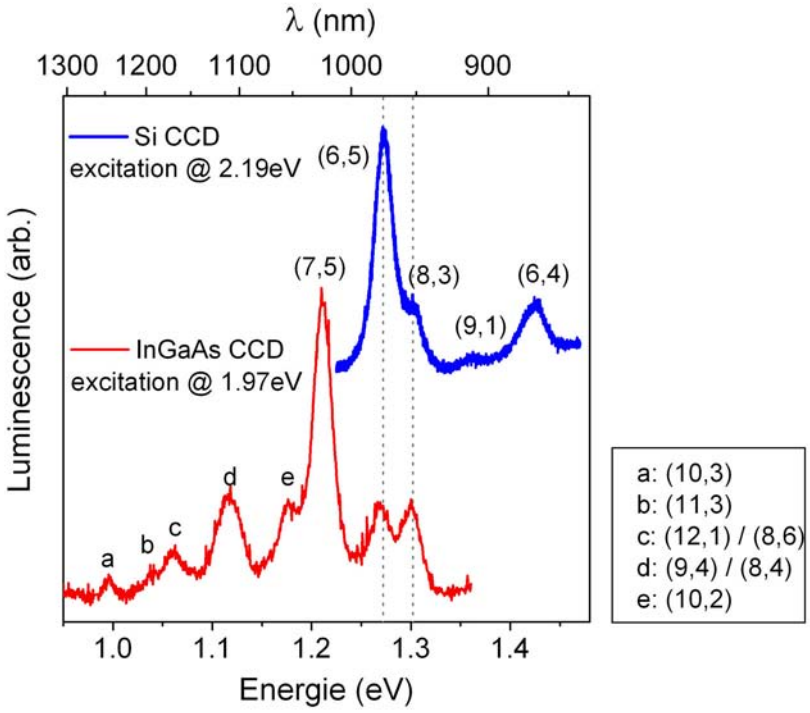


FIG. 5.11 : Spectres d'émission de la solution de nanotubes Rice, enregistrés dans les gammes $0.9eV - 1.33\ eV$ (en rouge) et $1.2 - 1.48$ (en bleu). Les différentes espèces (n,m) identifiées sont indiquées.

Nous avons mesuré les positions des 5 pics d'émission correspondant aux nanotubes semiconducteurs (7,5), (6,5), (8,3), (9,1) et (6,4). Les valeurs de E_{11} correspondantes sont reportées sur le tableau 5.2.

5.6 Luminescence de nanotubes semiconducteurs individuels

Cette section présente des résultats expérimentaux issus de la caractérisation des deux solutions de nanotubes à notre disposition. Dans un premier temps nous imageons une zone de l'échantillon par microscopie de luminescence afin de repérer des nanotubes individuels. Ensuite, nous enregistrons la trace temporelle de luminescence, puis le spectre d'émission, et, le cas échéant le spectre d'excitation de la luminescence d'un nanotube donné.

5.6.1 Spectres d'émission

Les figures 5.12 et 5.13 résument l'étude des spectres d'émission de nanotubes semiconducteurs individuels. Sur la figure 5.12 sont représentés 5 spectres de luminescence, mesurés dans la gamme $1.18 - 1.45\ eV$. L'allure lorentzienne de ces spectres sera retenue afin de justifier la présence d'un unique nanotube dans le volume confocal sondé (voir la section 5.6.1.d pour des contre-exemples). En raison de la faible réponse spectrale du capteur CCD au delà de $1.20\ eV$, nous n'avons pu mesurer qu'une dizaine de spectres d'émission centrés sur des énergies inférieures à $1.23\ eV$.

Pour chacune des deux solutions étudiées nous avons enregistré une grande quantité de spectres d'émission, dont nous avons déduit, par ajustement lorentzien, la position du maximum d'émission E_{11} et Γ_{11}, la largeur homogène à mi-hauteur de la transition excitonique S_{11}. Ces résultats sont présentés sous forme d'histogrammes sur la figure 5.13. Les très rares spectres non lorentziens ($< 5\%$) ont été écartés des distributions.

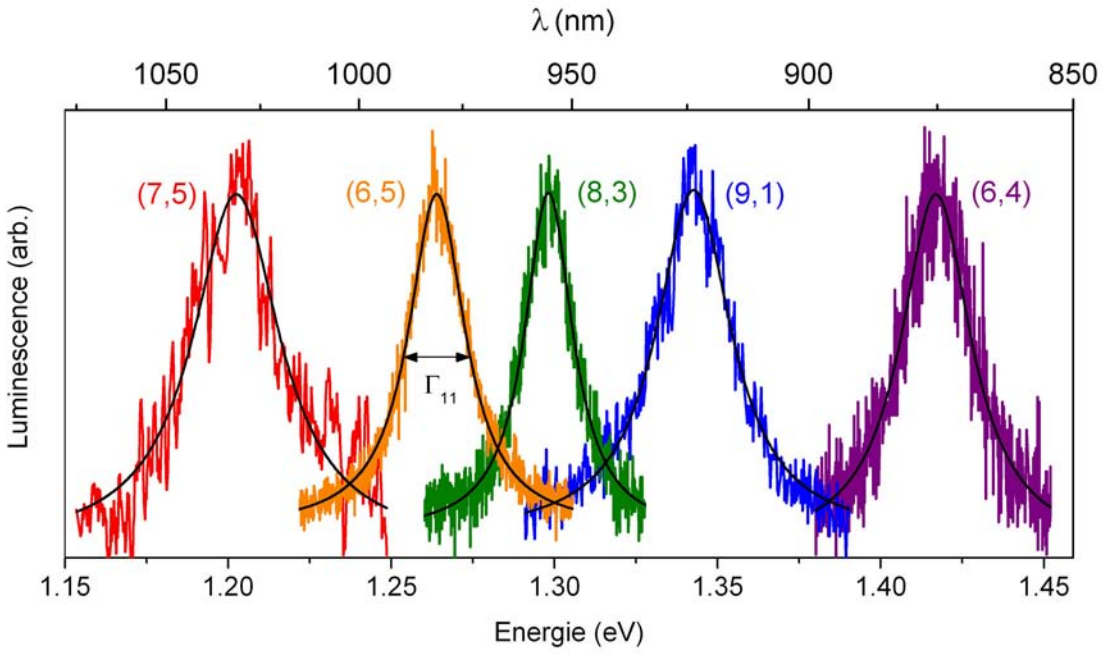


Fig. 5.12 : Spectres de luminescence de nanotubes de carbone individuels attribués à 5 familles distinctes. Chaque spectre est ajusté par une fonction lorentzienne. La largeur homogène Γ_{11} est illustrée sur un des spectres.

5.6.1.a Position des transitions S_{11}

Les histogrammes des valeurs de E_{11} correspondant aux nanotubes RICE (a) et CRPP (b) ont des allures similaires et reproduisent qualitativement le spectre d'émission d'une solution de nanotubes de carbone. En accord avec les spectres d'ensemble ainsi que plusieurs travaux expérimen-

taux publiés récemment, ils permettent d'identifier 5 distributions, attribuées, par ordre croissant d'énergie, aux nanotubes (7,5), (6,5), (8,3), (9,1) et (6,4). Les valeurs statistiques moyennes $\langle E_{11} \rangle$ et les valeurs de E_{11} déduites de la mesure en cuvette du spectre d'émission de la solution RICE (Fig. 5.11), sont comparées directement aux résultats de Bachilo *et al.* [Bachi:02], Hartschuh *et al.* [Harts:03a], Dukovic *et al.* [Dukov:05], et de Maultzsch *et al.* [Mault:05a].

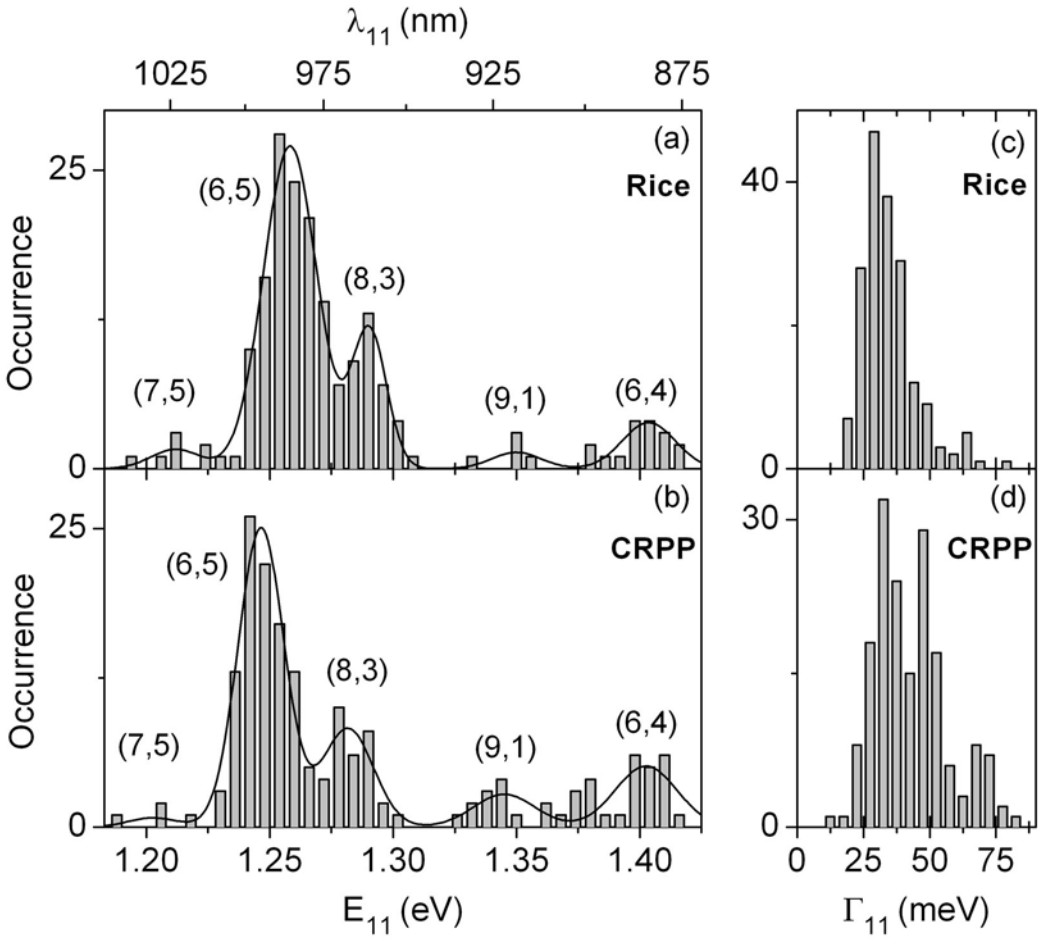


FIG. 5.13 : Distribution des positions E_{11} et des largeurs homogènes Γ_{11} des spectres de luminescence de luminescence de nanotubes de carbone individuels. Histogramme des valeurs de E_{11} pour (a) 180 nanotubes individuels synthétisés à Rice University et (b) 175 nanotubes individuels synthétisés au CRPP. Sur chaque histogramme, un ajustement utilisant 5 fonctions gaussiennes (traits pleins) permet d'identifier les nanotubes de chiralité (6,4), (9,1), (8,3), (6,5) et (7,5). (c) et (d) Histogrammes des valeurs de la largeur homogène des transitions S_{11} des mêmes nanotubes.

Si les écarts relatifs entre les différentes valeurs de E_{11} sont quasiment identiques pour toutes les séries de données présentées, les positions absolues des transitions optiques diffèrent légère-

ment. En particulier, nous constatons qu'à partir d'une même solution mère (nanotubes RICE), les valeurs de E_{11} subissent un léger décalage vers le rouge ($\sim 10\ meV$) lorsque les nanotubes ne sont plus en solution mais déposés sur une lamelle de verre, d'indice de réfraction plus élevé que celui de l'eau. Ce décalage est attribué à l'existence d' effets d'écran plus importants lorsque les nanotubes sont déposés sur une surface d'indice plus élevé que celui de la solution d'origine. Par ailleurs pour des nanotubes en solution, il est possible d'observer de légers décalages dus aux solvants et aux surfactants utilisés [Moore:03].

D'après les histogrammes, nous avons majoritairement détecté des nanotubes (6,5). Ceci pourrait signifier que cette espèce est présenté en forte proportion dans nos échantillons. Sans exclure cette possibilité, nous pensons que la forte proportion de nanotubes individuels (6,5) détectés est due à la valeur de l'énergie d'excitation, proche de leur transition S_{22}.

A 2.20 eV, d'après le tableau 5.2 les nanotubes (6,5) (et dans une moindre mesure les (6,4)) sont quasi-résonants avec le laser excitateur, alors que les nanotubes (7,5), (8,3) et (9,1) sont clairement hors résonance. Comme le signal de luminescence proche infrarouge est parfois trop faible pour être détecté, il est raisonnable de supposer que nous imageons préférentiellement les nanotubes quasi résonants avec le laser. A ce titre, la très faible proportion de nanotubes (6,4) observée, signifie vraisemblablement que cette espèce est rare.

Enfin, nous remarquons sur les deux histogrammes, et en particulier pour les nanotubes CRPP que la séparation entre les distributions (9,1) et (6,4) n'est pas clairement définie. En raison du faible poids statistique de ces distributions, nous ne pouvons pas déterminer si les quelques pics mesurés entre 1.35 et 1.40 eV sont dus à des nanotubes (9,1) et (6,4) ou à d'autres espèces, comme par exemple les nanotubes (6,2), dont la transition S_{11} est prédite à 1.387 eV [Weism:03], mais est rarement observée expérimentalement. De même, il n'est pas formellement exclu que des nanotubes (7,3) contribuent à la distribution attribuée aux nanotubes (6,5) [Jones:05]. Toutefois, les nanotubes (7,3) ne sont pas résonants à 2.2 eV [Weism:03].

De telles mesures à l'échelles du nanotube individuel sont particulièrement intéressantes car elles mettent en évidence la dispersion des valeurs de E_{11} au sein d'une famille donnée. Les dispersions de l'ordre de $\pm 10\ meV$ que nous observons sont généralement attribuées à l'existence de défauts structuraux[9] ou chimiques [Charl:02] le long du nanotube, voire de déformations mécaniques [Tombl:00]. Dans notre cas, l'interaction des nanotubes avec la surface solide sur laquelle ils sont déposés, et donc l'environnement diélectrique local doivent également être pris en compte [Harts:05a]. Tous ces effets sont susceptibles de modifier la structure électronique des nanotubes, et par conséquent la position de leurs résonances optiques. Des expériences de spectroscopie de luminescence à température cryogénique ont ainsi mis en évidence l'existence d'une grande variété de sous-espèces, couvrant une gamme continue de valeurs de E_{11} au sein d'une famille (n, m) donnée [Htoon:04b]. Ces travaux ont également montré qu'il était possible d'observer plusieurs régimes de diffusion spectrale de faible amplitude ($< 10\ meV$) sur certains nanotubes indivi-

[9] Il s'agit le plus souvent de lacunes atomiques ou formation de paires adjacentes heptagone-pentagone dans la structure hexagonale du graphite (défaut de Stone-Wales) [Miyam:04].

duels. Ainsi des fluctuations très rapides quasi continues et des sauts spectraux sporadiques ont été observés.

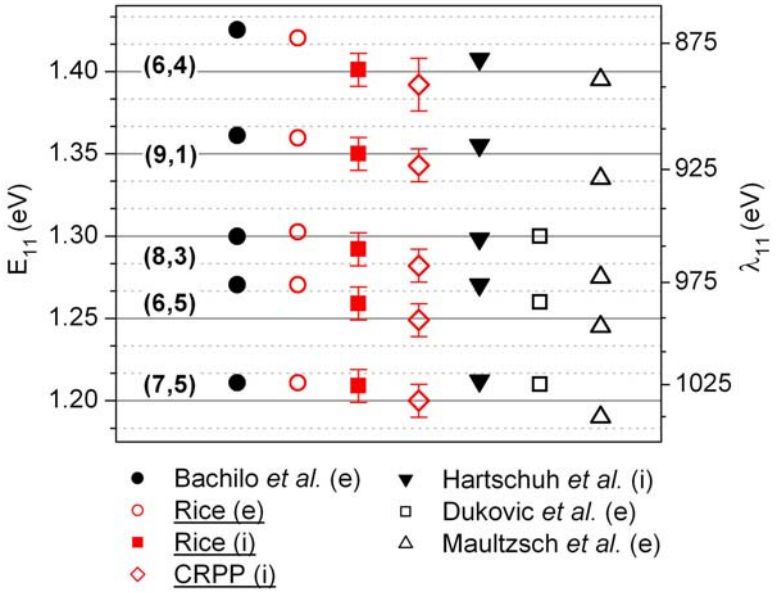


FIG. 5.14 : Comparaison des valeurs de E_{11} avec d'autres résultats expérimentaux. Les valeurs obtenues au cours de ce travail (soulignées dans la légende du graphe) sont comparées aux résultats expérimentaux de Bachilo *et al.* [Bachi:02], Hartschuh *et al.* [Harts:03a], Dukovic *et al.* [Dukov:05], et de Maultzsch *et al.* [Mault:05a]. Les résultats obtenus à partir d'une mesure d'ensemble ou d'une distribution de spectres de nanotubes uniques sont respectivement notés « e » et « i ». Les barres d'erreurs sur nos valeurs moyennes statistiques correspondent aux écarts types.

Pour la plupart de nos nanotubes, plusieurs spectres successifs ont été acquis pendant des périodes de 10 s, durée minimale nécessaire à l'acquisition d'un spectre à température ambiante. Sur cette échelle de temps, nous n'avons pas observé de phénomène de diffusion spectrale. Ceci étant, nous ne pouvons pas exclure l'éventualité d'une diffusion spectrale rapide d'amplitude plus faible que la largeur homogène de nos spectres.

5.6.1.b Largeur homogène des transitions S_{11}

Les histogrammes des valeurs de Γ_{11} des nanotubes Rice et CRPP sont représentés sur les figures 5.13 (c) et 5.13 (d). Pour les deux solutions, nous n'avons pas constaté de variation significative de la largeur homogène en fonction des indices (n, m) (ou du diamètre du nanotube). Toutefois, il faut garder à l'esprit que les nanotubes que nous pouvons détecter ont des diamètres trop proches (cf. 5.1) pour permettre d'étudier de tels effets. Très récemment, Inoue *et al.* ont observé une augmentation de Γ_{11} d'un facteur ~ 2 lorsque d_t diminue de 1.2 à 0.7 nm [Inoue:06].

La distribution des largeurs homogènes des nanotubes Rice est monomodale, et centrée sur une valeur statistique moyenne de 30 meV. Par contre, les valeurs de Γ_{11} mesurées sur des nanotubes CRPP sont plus dispersées autour d'une valeur moyenne statistique de 40 meV. Sur l'histogramme 5.13 (d), on remarque, au delà d'une première distribution centrée sur de 30 meV (valeur moyenne statistique), une proportion non négligeable de nanotubes dont la largeur homogène est de l'ordre de 40 à 60 meV.

De façon générale, l'interaction d'un nanotube mis en micelles avec une surface de verre a tendance à réduire le temps de déphasage des excitons, et donc à élargir le spectre d'émission. Ainsi, les spectres de luminescence de nanotubes suspendus synthétisés *in situ* par la méthode CVD, font état d'une largeur de 8 à 15 meV [Lefeb:03; Inoue:06], contre 23 meV, valeur mesurée par Hartschuh *et al.* pour des nanotubes HiPco en micelles de SDS déposés sur une lamelle de verre [Harts:03a]. Nos valeurs moyennes relativement élevées de Γ_{11}, sont probablement dues à la forte interaction des nanotubes avec le substrat de verre et/ou l'huile de silicone. Comme cela a pu être suggéré par Hagen *et al.* [Hagen:05], la largeur pourrait aussi être due à l'existence de plusieurs sites émissifs localisés le long du nanotube, émettant à des énergies voisines. Par ailleurs, il est possible que des processus de diffusion spectrale de faible amplitude contribuent aux élargissements homogènes mesurées à température ambiante.

(n,m)	$E^e_{11,R}$	$\langle E_{11,R} \rangle$	$\langle E_{11,P} \rangle$	E_{22}
(6,4)	1.420	1.401 ± 0.010	1.392 ± 0.015	2.146*
(9,1)	1.360	1.350 ± 0.010	1.343 ± 0.010	1.794*
(8,3)	1.303	1.292 ± 0.010	1.282 ± 0.010	1.863*
(6,5)	1.270	1.259 ± 0.010	1.249 ± 0.010	2.190*
(7,5)	1.211	1.209 ± 0.010	1.200 ± 0.010	1.921*

Tab. 5.2 : Positions (en eV) des transitions optiques S_{11} déterminées par microscopie de luminescence. Les valeurs entre crochets sont des moyennes statistiques obtenues à partir des distributions de la figure 5.13, et les indices « R » et « P » désignent respectivement les nanotubes synthétisés à Rice et au CRPP. L'indice « e » de la deuxième colonne fait référence à nos mesures d'ensemble. Les données de la dernière colonne (signalées par des astérisques) sont issues de la référence [Weism:03].

5.6.1.c Comparaison entre les échantillons RICE et CRPP

Les transitions S_{11} des nanotubes CRPP déposés sont décalées vers le rouge de 10 meV par rapport à celles des nanotubes RICE déposés. Ce décalage est clairement visible en comparant les histogrammes 5.13 (a) et 5.13 (b). Comme nous venons de le voir ce décalage vers le rouge est accompagné d'un élargissement significatif des transition S_{11} des nanotubes CRPP par rapport aux nanotubes RICE Ces observations indiquent que les nanotubes CRPP sont plus riches en

défauts et autre hétérogénéités que les nanotubes RICE, ce qui semble probable étant donné que la solution CRPP a subi une centrifugation et une sonication plus longues et intenses que la solution RICE.

5.6.1.d Détection simultanée de deux nanotubes

Les échantillons que nous utilisons sont suffisamment dilués pour considérer que nous ne pouvons trouver au plus qu'un nanotube de carbone par micelle et par volume confocal. Ainsi plus de 95% des taches focales observées en microscopie de luminescence n'ont révélé qu'un seul pic d'émission lorentzien. Dans certains cas très rares, nous avons pu observer des spectres d'émission comportant deux pics à des positions correspondant aux espèces identifiées plus haut. La figure 5.15 en montre quatre exemples. Sur les figures 5.15 on distingue successivement des nanotubes (9,1) à 1.339 eV et (6,4) à 1.404 eV (a), des nanotubes (6,5) à 1.253 eV et (8,3) à 1.302 eV (b), des nanotubes (6,5) à 1.240 eV et (6,4) à 1.393 eV (c). Dans ces trois premiers cas, les positions des pics sont proches des valeurs moyennes (cf. TAB. 5.2).

Enfin il est intéressant de remarquer que le spectre de la figure 5.15 (d), attribué à la présence d'un nanotube (6,5) à 1.223 eV et d'un (6,4) à 1.376 eV, est décalé de 17 meV vers le rouge par rapport au spectre de la figure 5.15 (c) contenant les mêmes espèces. Sur chacun des de ces deux spectres, le décalage entre les deux pics (153 meV) est identique et correspond bien à l'écart séparant les transitions S_{11} de ces deux familles (cf. TAB. 5.2). Nous pouvons établir un lien entre cette observation et les résultats récents de Wang *et al.*, qui ont observé un décalage des transitions optiques de quelques dizaines de meV vers le rouge, lorsque des nanotubes interagissent au sein d'un fagot. Les auteurs de la référence [Wang:06] ont caractérisé cet effet en mesurant le spectre de diffusion Rayleigh de longs nanotubes suspendus ($\sim 20\,\mu m$) formant une structure en « Y » [10].

Ainsi, nous attribuons le spectre de la figure 5.15 (d) à deux nanotubes (un (6,5) et un (6,4)) isolés dans la même micelle de SDS. Les trois autres spectres sont attribués à des paires de nanotubes isolés dans des micelles séparées, mais situés dans le même volume confocal. La position inchangée des pics des figures figure 5.15 (a-c) montre que la plupart des nanotubes sont isolés individuellement dans des micelles. Toutefois, du fait de la sensibilité limitée de notre détecteur dans le proche infrarouge, nous ne pouvons exclure que certains spectres « décalés » attribués à des nanotubes individuels proviennent en fait d'un fagot contenant un nanotube semiconducteur émettant de 1.18 eV. D'après de ce qui précède, de tels évènement semblent très peu probables.

[10] Cette jonction se forme au cours de la synthèse CVD de deux nanotubes initialement séparés, qui se rejoignent en un point et poursuivent leur croissance entremêlés. La longueur remarquable de ces nanotubes permet de comparer les spectres mesurés sur chacune des branches puis au niveau du fagot. Le décalage vers le rouge observé est interprété en termes d'écrantage diélectrique mutuel.

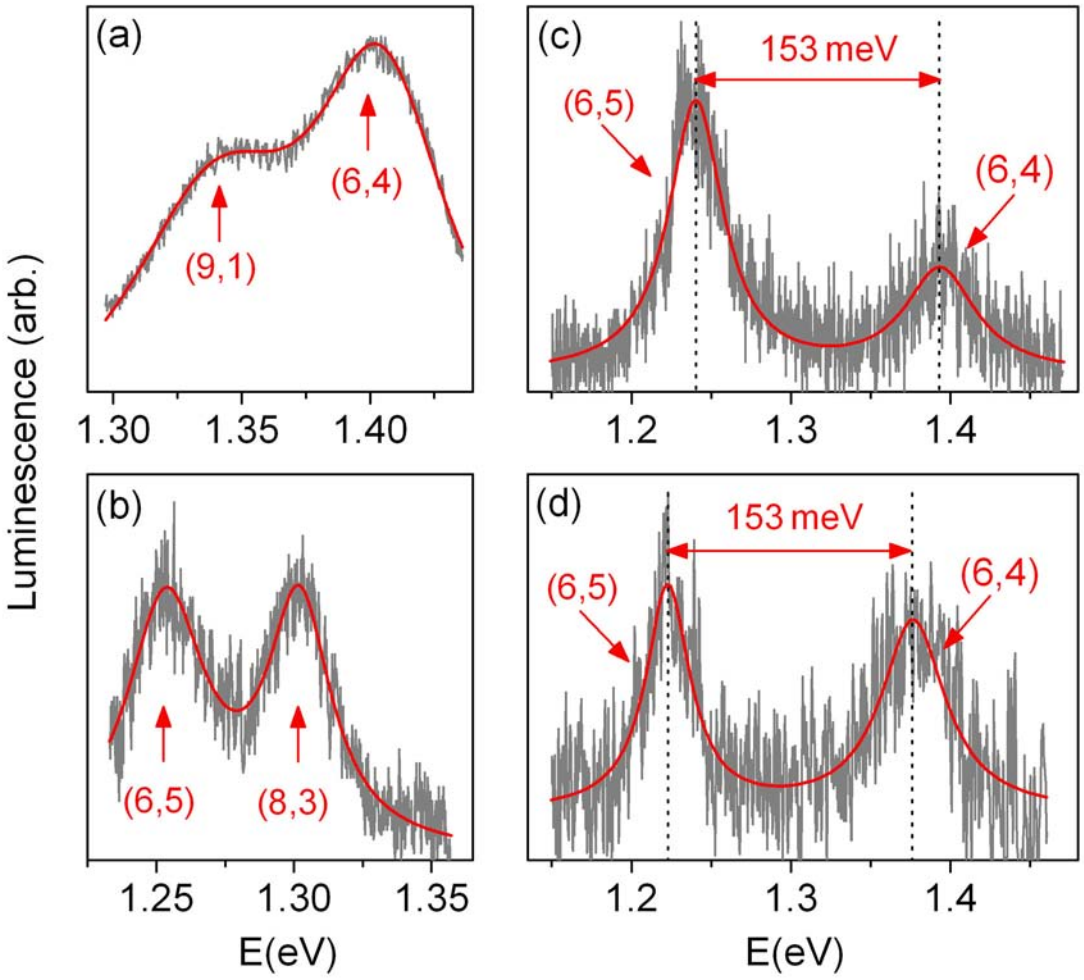


Fig. 5.15 : Spectres de luminescence observés dans le cas où deux nanotubes luminescents se situent dans le même volume confocal. (a) Nanotubes (9,1) et (6,4). (b) Nanotubes (6,5) et (8,3). (c) Nanotubes (6,5) et (6,4). Le spectre présenté en (d), décalé de 17 meV par rapport au spectre (c) est attribué à deux nanotubes (6,5) et (6,4) situés dans la même micelle de SDS. Les spectres sont ajustés par des doubles lorentziennes (trait rouge).

5.6.2 Etude du signal de luminescence

5.6.2.a Trace temporelle

Nous avons acquis la trace temporelle de luminescence de la plupart des nanotubes étudiés. Sur le grand nombre de traces temporelles acquises (>100), nous avons constaté plusieurs comportements caractéristiques qui sont illustrés sur la figure 5.16.

Sur l'ensemble des traces étudiées, nous n'avons jamais observé de phénomène de photoblanchiment rapide en une seule étape. Dans l'ensemble l'intensité du signal luminescence tend à

diminuer au cours du temps, jusqu'à se noyer dans le signal de fond. Ce processus est le plus souvent très lent, et il est généralement possible de détecter le signal de luminescence issu d'un nanotube individuel pendant plusieurs minutes[11].

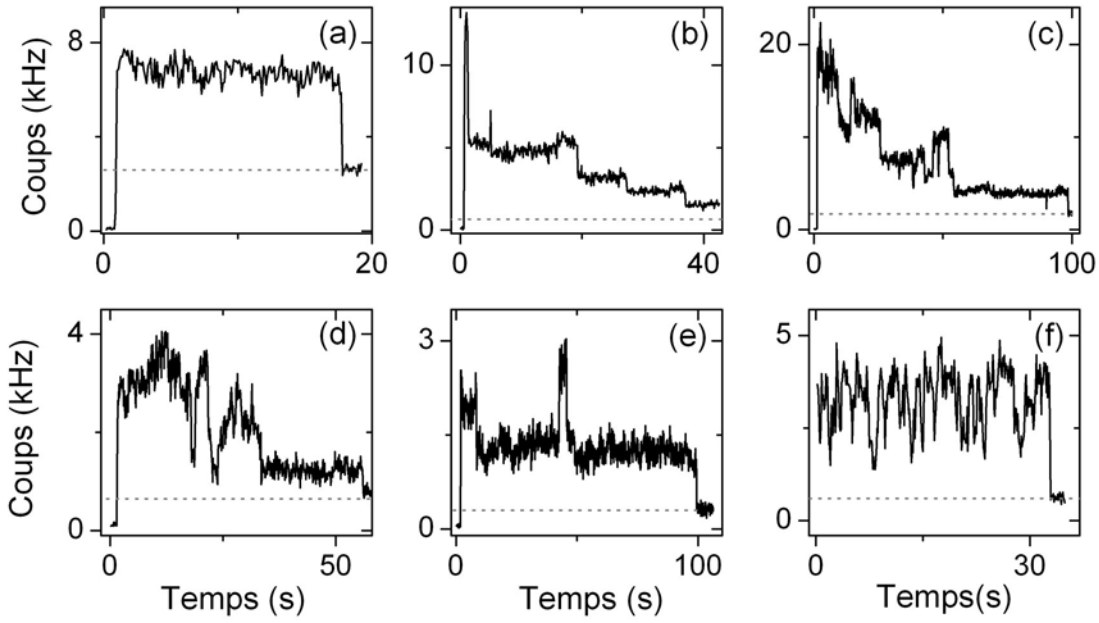


FIG. 5.16 : Exemples de traces temporelles de luminescence pour 6 nanotubes individuels. Sur chaque graphe, le niveau du signal de fond est indiqué par un trait pointillé gris. Le laser est éteint avant chaque acquisition. Ainsi, le signal d'obscurité est visible en début d'acquisition. Sur toutes les traces, le temps d'intégration est de 100ms par point et l'intensité d'excitation est de 20 kW/cm^2 à 2.2 eV.

D'après la figure 5.16 (a), le signal de luminescence peut être stable durant plusieurs dizaines de secondes. Nous avons constaté que le signal issu des nanotubes les moins brillants était particulièrement stable. En revanche, comme cela apparaît clairement sur les figures 5.16 (b) et (c), le signal issu de certains nanotubes initialement « brillants » décroît par pas successifs discrets. Entre deux pas le signal se stabilise à un niveau constant durant plusieurs dizaines de secondes. Fréquemment, le signal effectue une chute brutale dans les premières 100 ms suivant l'excitation laser continue (cf. 5.16 (b)). Cette allure en « marches d'escalier » semble être caractéristique des nanotubes de carbone en micelles de SDS [Weism:06]. Sur les figures 5.16 (d) et 5.16 (e), on observe également le phénomène inverse, où le signal, au lieu de poursuivre sa chute, remonte à un niveau d'intensité plus élevé. Enfin, nous n'avons observé qu'un seul nanotube (cf. 5.16 (f)) dont

[11]Notons que le pH de la solution mais aussi la nature du surfactant ont un effet considérable sur la qualité du signal de luminescence des nanotubes semiconducteurs. Ainsi le signal de luminescence est particulièrement stable et intense à des pH légèrement basiques, alors qu'il est quasi nul à pH acide [Dukov:04]. Par exemple, l'utilisation d'un surfactant comme le Sodium DodecylBenzene Sulfonate (SDBS) permet d'augmenter le rendement de luminescence de manière significative[Moore:03].

le signal de luminescence alterne rapidement et aléatoirement entre deux niveaux d'intensités distinctes. Comme en témoigne ce cas isolé, les nanotubes de carbone sont donc étonnamment peu sujets au clignotement « télégraphique » , contrairement au cas des nanocristaux semiconducteurs pour lesquels ce phénomène est utilisé comme critère d'identification. Les sauts brutaux d'intensités sont probablement dus à la présence de défauts au sein du nanotube, pouvant servir de pièges pour des charges fortement localisés. Le fort champ électrique généré par de telles charges réduit le recouvrement des fonctions de l'électron et du trou constituant un exciton, ce qui induit une chute du signal de luminescence [Matsu:05]. L'observation de plusieurs niveaux discrets de signal plaide en faveur de l'existence de plusieurs sites émissifs répartis le long d'un nanotube, comme cela a été observé par Hartschuh *et al.* en microscopie de champ proche [Harts:05b].

5.6.2.b Etude en fonction de la polarisation

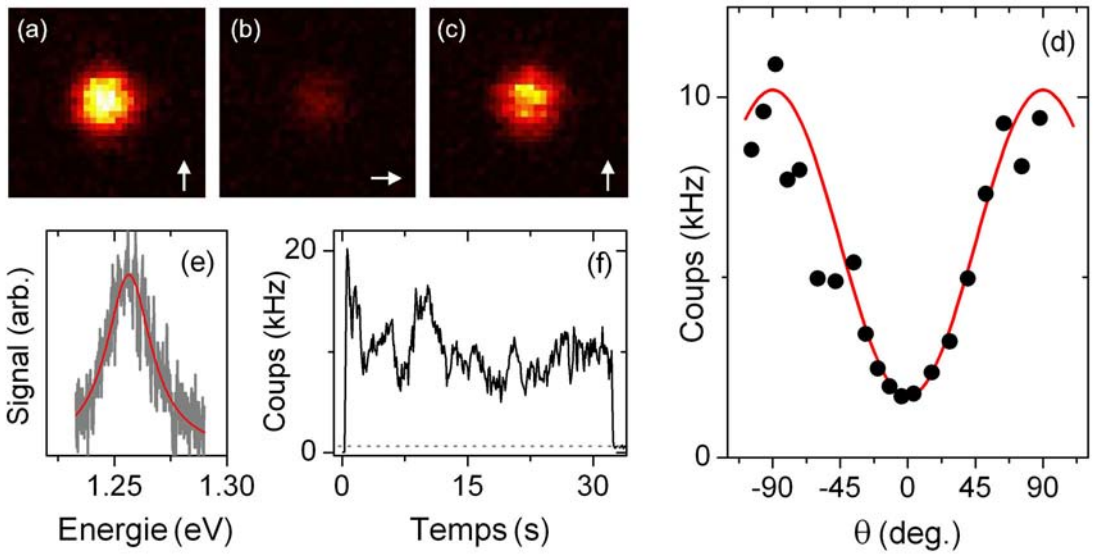


Fig. 5.17 : Luminescence d'un nanotube (6,5) individuel en en fonction de la polarisation du laser excitateur. (a), (b), (c) : Images de microscopie confocale ($1.5 \times 1.5\ \mu m^2$, 10 ms par pixel) acquises successivement avec une polarisation verticale, horizontale puis verticale. L'échelle de couleurs est la même pour les trois images. (d) Dépendance du signal de luminescence en fonction de la polarisation du laser excitateur. (e) Spectre du nanotube individuel. (f) Trace temporelle de luminescence acquise avec un temps d'intégration de 100 ms par point. Pour toutes les mesures le nanotube est excité à 560 nm avec une intensité de 20 kW/cm^2.

Du fait de la géométrie particulière des nanotubes, le dipôle d'absorption d'un tube individuel est orienté selon son axe [Harts:03a; Sfeir:04]. Nous avons testé cette propriété expérimentalement en étudiant l'évolution de l'intensité du signal de luminescence en fonction de la polarisation du

laser excitateur. Dans nos échantillons, les nanotubes déposés sur la lamelle de verre, ont des orientations aléatoires vis à vis du champ excitateur. Dans un premier temps, nous avons repéré des nanotubes pour lesquels une extinction quasi totale du signal de luminescence peut être observée lorsque l'on tourne la polarisation du laser de $\pi/2$. Un exemple est représenté sur les figures 5.17 (a-c). L'image (c) acquise après les images (a) et (b) confirme que l'extinction est issue d'un effet de polarisation et non à une chute du signal de luminescence.

La figure, 5.17 (d) représente la dépendance du signal de luminescence en fonction de l'angle entre la polarisation du laser et l'axe du nanotube[12]. Nos mesures sont correctement ajustées par une fonction sinusoïdale de période π. Les fluctuations du signal, clairement visibles sur la trace de luminescence de la figure 5.17 (f) sont à l'origine du bruit important sur nos points expérimentaux, et de l'intensité relative plus faible de l'image (c) par rapport à l'image (a).

5.6.2.c Linéarité

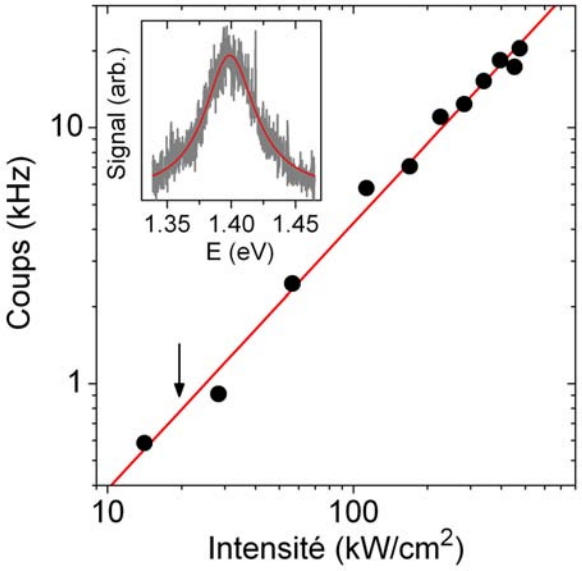


FIG. 5.18 : Signal de luminescence (le signal de fond a été soustrait) d'un nanotube de carbone individuel (6,4) en fonction de l'intensité d'excitation à 560 nm (soit 2.2 eV) (en échelle logarithmique). L'intensité d'excitation généralement utilisée est indiquée par une flèche noire. Le spectre d'émission du nanotube étudié est présenté en insert.

La figure 5.18 présente l'évolution du signal de luminescence émis par un nanotube (6,4) individuel (cf. spectre d'émission en insert) excité à 2.2 eV, sur l'aile « bleue » de la transition S_{22}. Les points ont été mesurés dans un ordre aléatoire avec un temps d'intégration court de 100 ms par point afin de limiter l'influence des fluctuations du signal.

[12]Etant donné que l'image du nanotube est limitée par diffraction, nous ne pouvons déterminer son orientation de manière absolue (voir 5.7.2).

Le signal de luminescence est linéaire jusqu'à des intensités supérieures à 1 MW/cm^2 et ne montre aucun signe de saturation[13]. Ce comportement est général et a pu être observé sur plusieurs nanotubes.

Aux intensités d'excitation utilisées au cours de nos acquisitions, et en particulier lors de l'acquisition des spectres d'excitation de la luminescence présentés en section 5.6.3, les nanotubes sont donc bien étudiés en régime de faible excitation.

5.6.3 Excitation de la luminescence

Le spectre d'émission d'un nanotube nous renseigne sur la position de la transition S_{11}. En général, la position du maximum d'émission suffit à déterminer la famille (n, m) à laquelle appartient le nanotube. Toutefois, il s'avère délicat de déterminer la chiralité d'un nanotube dont le maximum d'émission se situe entre les transitions S_{11} de deux familles émettant à des énergies voisines. Dans ce cas, il est souvent possible de lever toute ambiguïté et de déterminer la chiralité du nanotube en étudiant la transition S_{22}. Ceci est particulièrement valable pour des nanotubes ayant des valeurs différentes de ν et de $2n + m$ [Bachi:02; Weism:03]. A titre d'exemple, nous pouvons considérer le cas pour les familles (8,3) et (6,5), dont les transitions S_{11} ne sont séparées que de $\sim 30\ meV$, alors que leurs transitions S_{22} attendues respectivement vers $1.86eV$ et $2.19\ eV$ sont séparées de plus de $300\ meV$ (cf. TAB. 5.2). Afin de confirmer définitivement l'attribution des indices (n, m) établie à partir des spectres d'émission, nous avons mesuré le spectre d'excitation de la luminescence de plusieurs nanotubes individuels semiconducteurs au voisinage de la transition S_{22} des nanotubes (6,5).

Sur la figure 5.19 sont présentés 5 spectres d'émission de nanotubes individuels RICE accompagnés des spectres d'excitation de la luminescence mesurés dans la gamme $2.10 - 2.33\ eV$. D'après les spectres d'émission, et en accord avec la figure 5.13 (a), nous attribuons respectivement les indices (6,4), (8,3), (6,5) et (7,5) aux nanotubes (a), (b), (d) et (e). Ce diagnostic est confirmé par les spectres de PLE. Ainsi, pour le nanotube (a) nous observons un pic à $2.11\ eV$, correspondant à la transition S_{22} d'un nanotube (6,4). Aucun pic n'est observé dans la gamme étudiée pour les nanotubes (b) et (e), conformément aux positions prédites des transitions S_{22} des nanotubes (8,3) et (7,5). Enfin pour le nanotube (d), nous observons un pic d'absorption très prononcé à $2.187\ eV$, caractéristique d'un nanotube (6,5).

Si on ne considère que son spectre de luminescence, la situation du nanotube (c) est moins claire. Ce spectre, piqué à $E_{11} = 1.272\ eV$, peut en effet être attribué à un nanotube (6,5) ou (8,3). Par contre, la présence d'un pic d'émission à $E_{22} = 2.180\ eV$ sur le spectre de PLE permet d'attribuer sans hésitation les indices (6,5) au nanotube (c).

Nous avons étudié une distribution de 15 nanotubes individuels émettant au voisinage de $\langle E_{11} \rangle = 1.26 \pm 0.01\ eV$ (cf. FIG. 5.20 (a)). Comme en témoignent les figures 5.19 (c) et (d),

[13] Ceci est en accord avec les mesures de la section efficace d'absorption [Islam:04] et de durées de vie du premier état excitonique [Hagen:05], qui permettent d'estimer des intensités de saturation élevées, de l'ordre de quelques MW/cm^2.

nous avons pu observer, pour chacun de ces nanotubes, un pic centré au voisinage de $\langle E_{11} \rangle = 2.18 \pm 0.01\ eV$ sur le spectre de PLE correspondant (cf. FIG. 5.20 (a)). La figure 5.20 (b), présente l'histogramme des rapports E_{22}/E_{11}. Nous obtenons une valeur moyenne de 1.73±0.02 en excellent accord avec la valeur d'ensemble de 1.72 mesurée par Bachillo *et al.* pour des nanotubes (6,5) [Bachi:02].

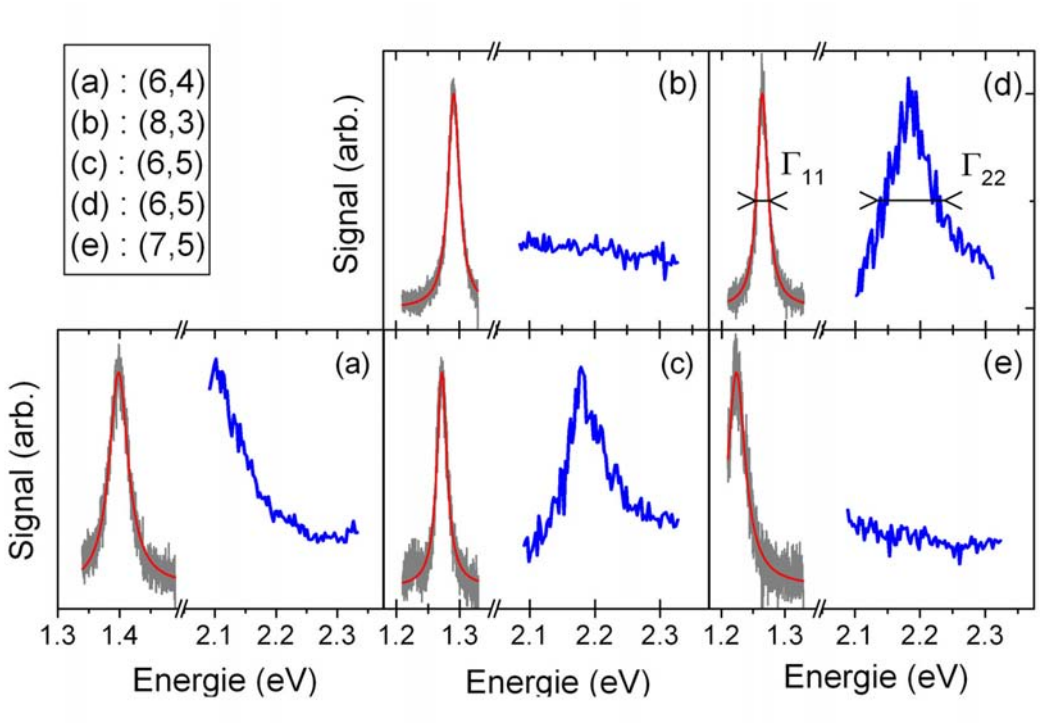


FIG. 5.19 : Spectres de luminescence (en gris) et d'excitation de la luminescence mesurés dans la gamme $2.08 - 2.33\ eV$ (en bleu) sur des nanotubes de carbone individuels. Les spectres de luminescence sont ajustés par des courbes Lorentziennes (en rouge). Les largeurs à mi-hauteur Γ_{11} et Γ_{22} sont indiquées pour une nanotube (6,5) en (d). L'analyse comparée des deux types de spectres permet d'attribuer les indices (n, m) sans ambiguïté (voir encadré).

Par ailleurs, l'analyse des spectres de PLE dissipe nos doutes concernant la contribution éventuelle des nanotubes (7,3) dans les distributions de la figure 5.13. En effet, nous n'avons observé aucun nanotube présentant un spectre d'émission autour de $1.26\ eV$, dont le spectre de PLE est « plat » au voisinage de $2.18\ eV$. Ce constat confirme que les nanotubes (7,3), s'ils sont présents dans nos échantillons, ne le sont qu'en proportion marginale.

Enfin, comme le montre la figure 5.21, les largeurs à mi-hauteur des spectres de PLE sont systématiquement plus élevées que celles des spectres de luminescence. Nous avons obtenu une largeur moyenne $\langle \Gamma_{22} \rangle = 75 \pm 20\ meV$ pour les spectres de PLE alors de la largeur moyenne des spectres de luminescence est de $\langle \Gamma_{11} \rangle = 30 \pm 10\ meV$. Cet écart important a également pu être observé sur des mesures d'ensemble [Miyau:06].

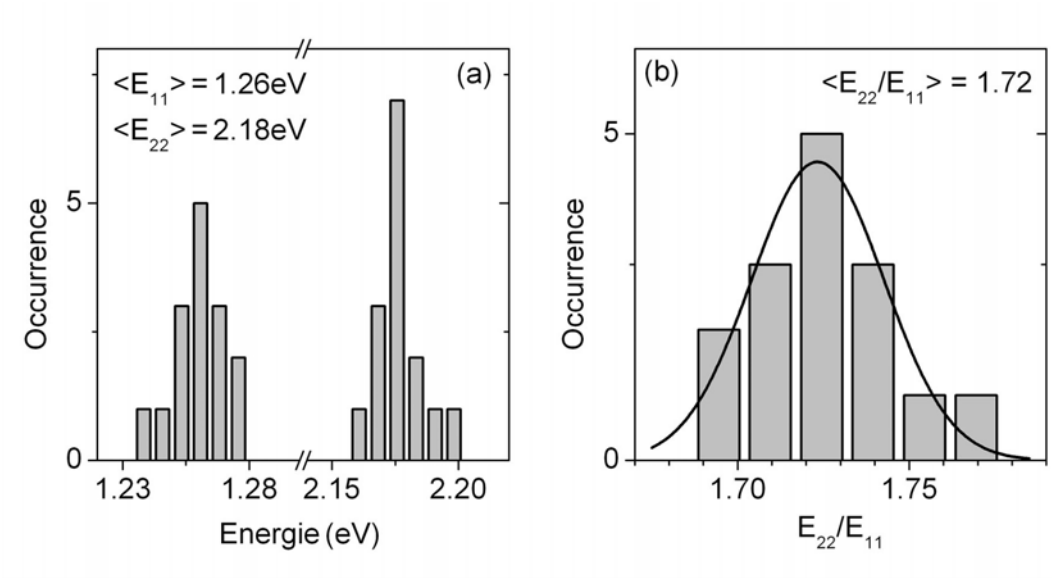


Fig. 5.20 : (a) Histogramme des valeurs de E_{11} et de E_{22} déterminées par ajustement des spectres de luminescence et d'excitation de la luminescence de 15 nanotubes (6,5) individuels. (b) Histogramme des valeurs du rapport E_{22}/E_{11}

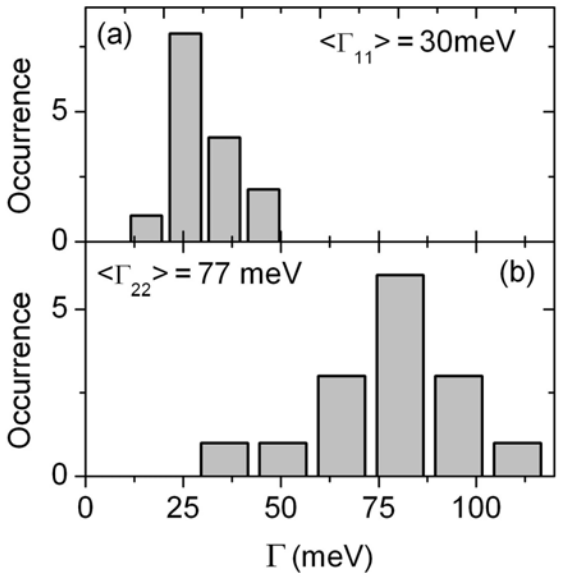


Fig. 5.21 : Histogramme des valeurs de Γ_{11} (a) et de Γ_{22} (b) déterminées par ajustement des spectres de luminescence et d'excitation de la luminescence de 15 nanotubes (6,5) individuels.

A partir de mesures de photoémission résolue en temps sur des fagots de nanotubes de carbone, Hertel *et al.* ont caractérisé la dynamique femtoseconde des états électroniques excités, en fonction

de leur énergie au delà du niveau de Fermi [Herte:00b]. Ces travaux ont mis en évidence une diminution considérable de la durée de vie des états électroniques de $\sim 300\ fs$ à $\sim 10\ fs$ lorsque l'écart par rapport à l'énergie de Fermi augmente de 0 à 2.5 eV. Ces résultats prédisent donc un élargissement progressif des transitions optiques S_{ii} et M_{ii} au fur et à mesure que leur énergie augmente. L'élargissement relatif des transitions S_{22} par rapport aux transitions S_{11}, constitue une vérification expérimentale des prédictions de Hertel *et al.* à l'échelle du nanotube individuel. Plus récemment, Manzoni et al. ont mesuré des temps de relaxation extrêmement brefs ($\sim 40\ fs$) entre les transitions excitoniques S_{22} et S_{11} dans des films de nanotubes isolés [Manzo:05]. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Hertel *et al.*.

5.7 Imagerie de nanotubes de carbone individuels

5.7.1 Imagerie photothermique et Imagerie de Luminescence

Les résultats de la section précédente, en excellent accord avec des résultats expérimentaux très récents, nous ont permis de caractériser certains nanotubes semiconducteurs présents dans nos échantillons. A présent, nous allons montrer que la méthode PHI permet de recueillir plus d'informations que la microscopie de luminescence, limitée aux seuls nanotubes luminescents.

Tout d'abord, comme lors de l'étude des nanocristaux de CdSe (cf. section 4.5), nous avons acquis successivement l'image de luminescence (dans la gamme $1.18 - 1.50\ eV$) et l'image photothermique d'une même zone d'un échantillon. Du fait de la forte dépendance des signaux vis à vis de la polarisation du faisceau excitateur, nous avons acquis des images pour deux polarisations orthogonales de ce faisceau. Un exemple caractéristique est présenté sur la figure 5.22.

Les images de luminescence (FIG. 5.22 (a) et (b)) acquises avec une intensité d'excitation de 20 kW/cm^2 à 2.20 eV sont comparées aux images photothermiques correspondantes (FIG. 5.22 (c) et (d)) acquises avec une intensité d'excitation de 500 kW/cm^2 à 2.20 eV, en présence du faisceau sonde HeNe à 1.97 eV. Les nanotubes luminescents détectables (donc semiconducteurs, (6,4), (9,1), (8,3), (6,5) ou (7,5)) ne constituent qu'une faible proportion de tous les nanotubes observables sur les images photothermiques. Comme en témoignent les cercles verts sur la figure 5.22, la position de chaque spot de l'image de luminescence est parfaitement corrélée à un spot de l'image photothermique. Celles-ci contiennent nettement plus de spots que les images de luminescence, et donnent donc une idée plus complète de la composition de nos échantillons de nanotubes. La grande majorité des nanotubes sont imagés avec de très bons rapports signal à bruit (de 10 à > 1000). La plupart des spots photothermiques absents des images de luminescence sont très probablement issus de nanotubes métalliques ou de nanotubes semiconducteurs émettant avec un trop faible rendement de luminescence ou à des énergies inférieures à la limite de sensibilité de notre détecteur ($\sim 1.18\ eV$). Bien entendu nous ne pouvons pas exclure la possibilité que quelques rares spots correspondent à des nanotubes agrégés en fagots non luminescents ou à des impuretés métalliques. Sachant que nos échantillons contiennent environ 1/3 de nanotubes métalliques, et

que seulement $\sim 20\%$ de tous les nanotubes luminescents ont des pics d'émission accessibles à nos détecteurs, nous pouvons estimer que les images photothermiques présenteront en moyenne ~ 10 fois plus de spots que les images de luminescence correspondantes. Cette estimation est tout à fait en accord avec nos mesures (FIG. 5.22).

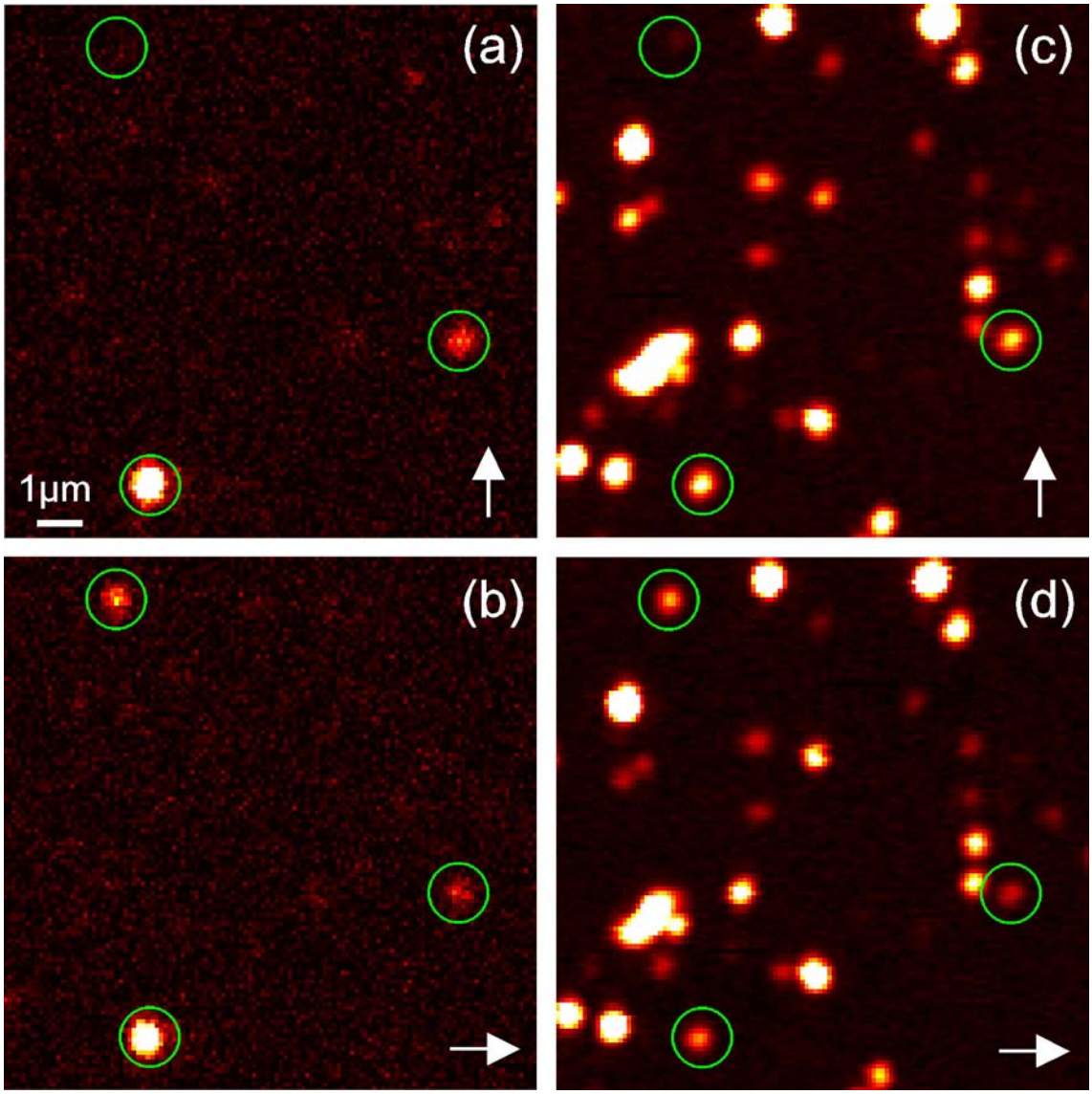


FIG. 5.22 : (a-b) Images de luminescence et images photothermiques (c-d) d'une même région d'un échantillon contenant des nanotubes de carbone insérés dans des micelles de SDS. Sur chaque image, une flèche blanche indique la polarisation du faisceau absorbé.

La dépendance de l'absorption en fonction de la polarisation (cf. 5.6.2.b) apparaît clairement sur les images de luminescence mais aussi sur les images photothermiques. L'extinction est presque totale pour le nanotube semiconducteur repéré par en cercle en haut à gauche des images de la

figure 5.22.

Trois facteurs principaux sont à l'origine de la forte dispersion des signaux photothermiques, évidente sur les figures 5.22 (c) et (d).

- La distribution relativement large des longueurs des nanotubes.
- L'orientation aléatoire des nanotubes vis à vis de la polarisation du laser excitateur.
- Le désaccord variable de la longueur d'onde du faisceau laser absorbé par rapport aux résonances optiques des nanotubes appartenant aux différentes espèces (n, m).

L'intensité du signal de luminescence est aussi influencée par ces trois facteurs, auxquels s'ajoutent les variations de la réponse spectrale de nos détecteurs dans le proche infrarouge, ainsi que la présence, en quantités variables, de défauts et d'états pièges à la surface des nanotubes [Hagen:05; Ander:05].

5.7.2 Observation de nanotubes de carbone résolus optiquement

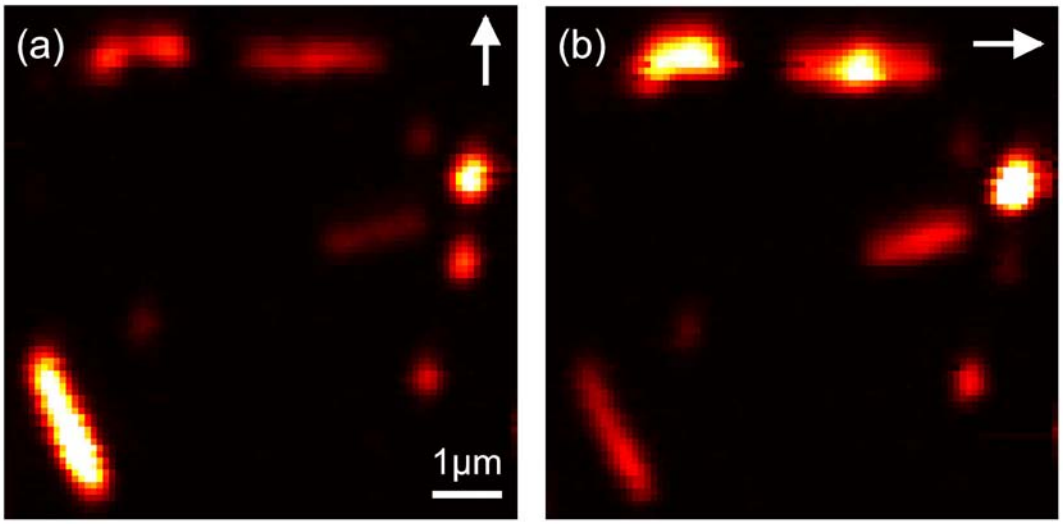


FIG. 5.23 : Observation de longs nanotubes de carbone résolus optiquement. Images photothermiques d'une même région d'un échantillon contenant des nanotubes de carbone insérés dans des micelles de SDS. Sur chaque image, une flèche blanche indique la polarisation du faisceau absorbé.

La quasi totalité des nanotubes détectés sur la figure 5.22 apparaissent comme des taches focales limitées par diffraction sur les images de luminescence et les images photothermiques. Ce résultat, en accord avec les observations similaires d'autres groupes [Wang:04; Hagen:05] confirme qu'à l'issue du processus de sonication, la longueur moyenne de nos nanotubes est inférieure à la limite de résolution de nos dispositifs ($\sim 300\ nm$).

Néanmoins, nous avons pu occasionnellement observer des nanotubes, dont la longueur ($\geq 1\ \mu m$) est suffisante pour être résolue optiquement. Les images 5.23 (a) et (b), acquises avec

deux polarisations orthogonales du laser excitateur représentent quelques exemples de nanotubes résolus optiquement. L'orientation de tels nanotubes résolus par rapport au champ laser excitateur peut donc être visualisée. En comparant les images 5.23 (a-b), nous pouvons directement vérifier que l'amplitude relative du signal photothermique est maximale lorsqu'un nanotube est aligné avec la polarisation du laser excitateur. A l'inverse on obtient une extinction presque totale pour un nanotube perpendiculaire à champ excitateur. Par ailleurs, le signal photothermique n'est pas uniforme le long de certains longs nanotubes. Lors de la poursuite de ce projet, nous envisageons d'utiliser des échantillons contenant de plus grandes proportions de *longs* nanotubes. Il sera alors possible de sonder l'absorption en plusieurs sites le long d'un tube unique et donc de caractériser plus précisément l'influence des défauts et des états pièges.

5.8 Spectroscopie d'absorption de nanotubes de carbone individuels

5.8.1 Spectroscopie d'absorption de nanotubes semiconducteurs individuels

Nous avons montré que la position de tout spot luminescent attribué à un nanotube corrèle parfaitement avec un spot photothermique. La dépendance des deux signaux vis à vis de la polarisation indique que le signal photothermique n'est pas issu d'une des impuretés présentes dans l'échantillon, mais bien du même nanotube semiconducteur. Ce résultat important est susceptible d'être directement confirmé par la mesure du spectre d'absorption d'un nanotube semiconducteur autour de la position du pic d'émission.

5.8.1.a Absorption, Emission et décalage de Stokes

Dans un premier temps, nous identifions des nanotubes (6,5) individuels sur des images de luminescence, grâce à leur spectre de luminescence. Après avoir localisé ces mêmes nanotubes sur les images PHI associées, nous mesurons leur spectre d'absorption photothermique dans la gamme $1.20 - 1.31\ eV$ à l'aide un laser Ti :Sa (cf. 5.5.2).

Un exemple de spectre d'absorption et d'émission d'un nanotube (6,5) est présenté sur la figure 5.24[14]. On remarque clairement un pic d'absorption à une énergie E_{11}^A très proche du pic d'émission E_{11}^E. Ce resultat prouve directement que le signal photothermique mesuré est issu d'un nanotube (6,5).

Le spectre d'émission ne permet de sonder que les états émissifs, alors que le spectre d'absorption sonde l'ensemble des états non-luminescents, en plus des états émissifs. Ainsi, alors que le signal de luminescence est nul en dehors du voisinage de la transition S_{11}, le signal photothermique issu d'un nanotube semiconducteur ne chute jamais à zéro. Ce résultat n'est pas surprenant

[14]Sur l'ensemble des spectres d'absorption présentés, on peur remarquer l'existence d'une légère modulation du signal, due à une modulation de la puissance de sortie du laser en fonction de la longueur d'onde, qui n'est pas totalement compensée par notre asservissement de puissance (cf. 2.4.3). Pour plus de clarté un lissage (en rouge) sera systématiquement superposé aux des données brutes (en gris).

pour la partie « bleue » du spectre, où d'autres transitions excitoniques sont attendues. En revanche, la partie rouge du spectre d'absorption se situe dans la bande interdite du nanotube semiconducteur et devrait voir le signal chuter jusqu'à s'annuler en deçà de E_{11}. Nous attribuons l'existence d'un signal photothermique au delà de la transition S_{11} (i.e. d'un fond d'absorption) à l'existence d'états pièges non luminescents. Ces états sont probablement à l'origine de l'élargissement des spectres d'absorption par rapport aux spectres de luminescence. Ainsi, la faible plage d'accordabilité du laser ne permet pas toujours de mesurer la pleine largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption. Par ailleurs, la notion de largeur à mi-hauteur reste difficile à définir en présence d'un fond[15] d'absorption important. D'après l'étude des spectres de nanotubes (6,5) nous estimons que la largeur du pic d'absorption S_{11} est de l'ordre de 100 meV.

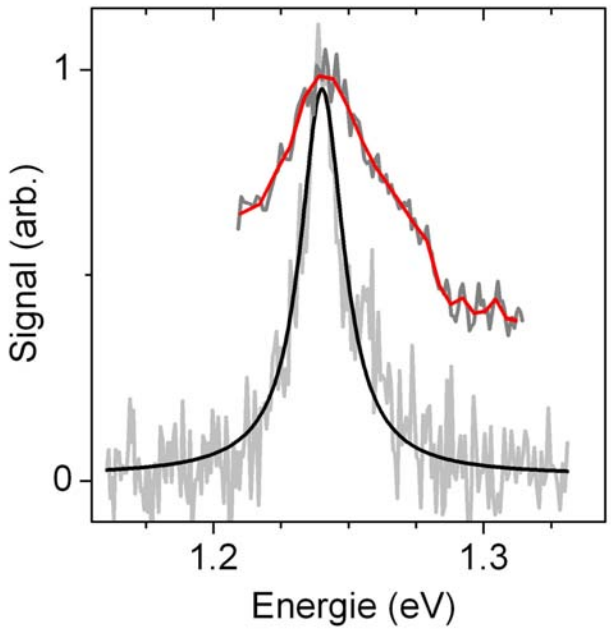


FIG. 5.24 : Spectre de luminescence (données expérimentales en gris clair ajustées par une fonction lorentzienne) et d'absorption (données brutes en gris, données groupées en rouge) d'un nanotube de carbone (6,5) individuel.

Nous avons recueilli les spectres d'émission et d'absorption de 37 nanotubes (6,5). Les histogrammes des positions respectives des pics d'absorption (E_{11}^A), et d'émission (E_{11}^E) ainsi que les valeurs correspondantes du décalage de Stokes sont reportés sur la figure 5.25. La distribution des valeurs de E_{11}^E est étroitement piquée autour de $\langle E_{11}^E \rangle = 1.25 \pm 0.01\ eV$. Par contre, les pics d'absorption sont sensiblement plus dispersés autour de la valeur moyenne statistique $\langle E_{11}^A \rangle = 1.26 \pm 0.015\ eV$. En conséquence, la distribution des décalages de Stokes est centrée

[15]Ce fond est dû à l'absorption du nanotube et ne doit pas être confondu avec le signal quasi-nul mesuré en un point éloigné de tout nanotube.

sur $\langle \Delta_S \rangle = 10\ meV$, comme en témoigne qualitativement la fonction gaussienne de la figure 5.25 (c). Ce résultat est en bon accord avec des mesures d'ensemble, faisant état d'un décalage de Stokes très faible, généralement inférieur à 10 meV [OConn:02; Jones:05]. Contrairement à d'autres nano-objets luminescents (les molécules fluorescentes et dans une moindre mesure les nanocristaux semiconducteurs), le couplage entre les niveaux excitoniques et la dynamique du réseau[16] est faible.

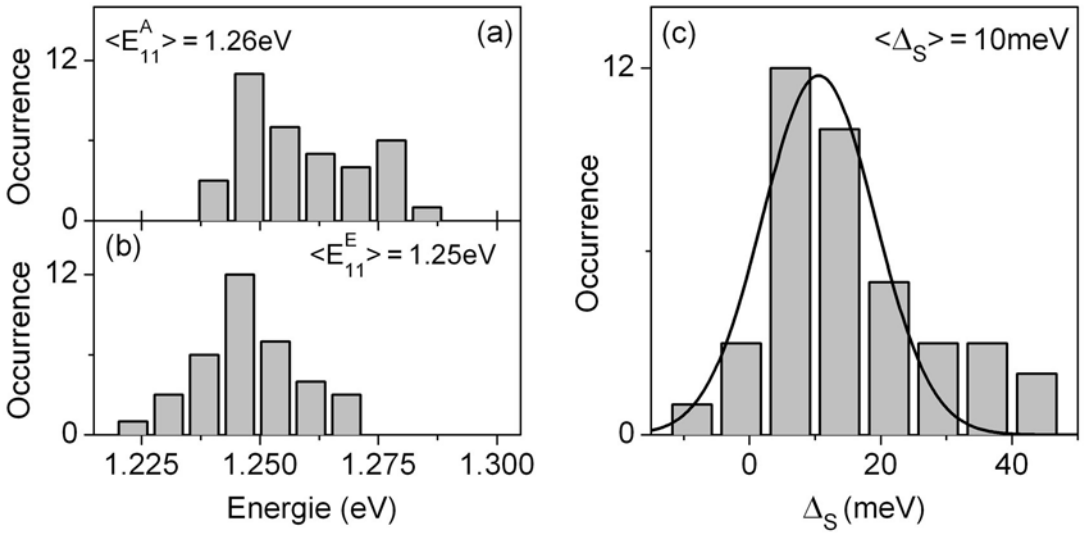


Fig. 5.25 : Histogrammes des valeurs des premiers maxima d'absorption E_{11}^A (a), des pics de luminescence E_{11}^E (b), et des valeurs correspondantes du décalage de Stokes Δ_S obtenus à partir de l'analyse des spectres d'absorption photothermique et de photoluminescence de 37 nanotubes de carbone (6,5) individuels. Une fonction gaussienne (trait noir) est superposée à la distribution (c) afin de souligner la faible valeur moyenne de Δ_S.

En raison de la distribution peu piquée des valeurs de E_{11}^A, la distribution des valeurs de Δ_S comporte une aile droite non négligeable. Ainsi, pour environ 20% des nanotubes étudiés le décalage de Stokes est supérieur à 20 meV. Les valeurs élevées de Δ_S sont vraisemblablement liées à l'existence de défauts ou d'états pièges non-luminescents, autorisant des transitions sensiblement décalées par rapport à E_{11}^E.

5.8.1.b Influence du faisceau sonde

Nous avons constaté que les spectres d'absorption sont systématiquement plus larges que les spectres de luminescence E_{11}^E. En plus de la contribution des états pièges non luminescents, il est possible qu'une part non négligeable de la largeur soit due à la saturation des transitions exci-

[16] C'est à dire le couplage exciton-phonon.

toniques impliquées. La combinaison du faisceau excitateur modulé (quasi résonant avec la transition S_{11} et d'intensité $\sim 500\ kW/cm^2$), et du faisceau sonde continu, (dont l'énergie ($1.97\ eV$) se situe entre les transitions S_{11} et S_{22} et d'intensité $\sim 4\ MW/cm^2$) est susceptible de saturer l'absorption de nos nanotubes. Notre dispositif actuel ne permet pas de disposer d'intensités d'excitation suffisamment importantes pour tester l'éventualité d'un saturation due au faisceau modulé. Cependant, il est possible d'atténuer le faisceau sonde tout en conservant une intensité d'excitation de $\sim 500\ kW/cm^2$.

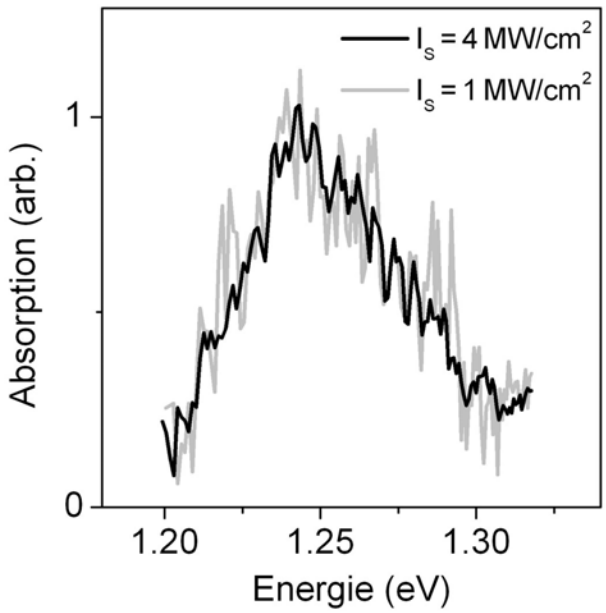


FIG. 5.26 : Influence de l'intensité du faisceau sonde : Spectre d'un même nanotube (6,5) individuel enregistré pour une intensité d'excitation usuelle ($I_{sonde} = 4\ MW/cm^2$, trait noir) et atténuée ($I_{sonde} = 1\ MW/cm^2$, trait gris).

La figure 5.26 présente le spectre d'absorption d'un nanotube (6,5) enregistré successivement avec une faible intensité de sonde atténuée de $1\ MW/cm^2$ (en gris) et une intensité de $4\ MW/cm^2$ (en noir). Le spectre acquis avec une sonde de faible intensité présente un niveau de bruit sensiblement supérieur au spectre acquis à plus forte intensité. Par contre, les allures des deux spectres sont identiques. La même expérience a été répétée sur plusieurs nanotubes (dont des nanotubes (7,5) pour lesquels l'énergie de la sonde est proche de la transition S_{22} (cf. 5.2). Nous n'avons jamais observé d'élargissement dû à la sonde dans la gamme d'énergie étudiée. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec la linéarité du signal de luminescence décrite dans la section 5.6.2.c. Cependant, il reste nécessaire de mesurer directement l'évolution du signal photothermique *à résonance* en fonction de l'intensité, et ce pour différents niveaux de l'intensité de sonde.

5.8.1.c Influence de la chiralité

La figure 5.27 résume l'étude des spectres d'absorption de nanotubes semiconducteurs de différentes chiralités. Du fait de la rareté des nanotubes (6,4) et (9,1), nous nous sommes concentrés sur les nanotubes (8,3), (6,5) et (7,5)[17]. Les figures 5.27 (a) et (b), et la figure 5.27 (d) présentent les spectres d'absorption de nanotubes individuels (8,3), (6,5) et (7,5), respectivement. L'histogramme des positions des pics d'absorption E_{11}^A met en évidence 3 distributions, correspondant aux chiralités précitées. Comme en témoigne l'insert de la figure 5.27 (a), nous avons constaté que le décalage de Stokes, mesurable uniquement pour les familles (6,5) et (8,3), ne dépend pas de la chiralité. Les résultats de la section 5.8.1.a sont donc généralisables aux nanotubes semiconducteurs.

5.8.1.d Observation d'états liés exciton-phonon

Les spectres des figures 5.27 (a-c) ont été acquis sur une large bande ($1.24 - 1.55\,eV$), dans le but de sonder la présence d'effets excitoniques à l'échelle du nanotube individuel. Ainsi, mis à part un pic d'absorption[18] correspondant à la transition S_{11}, nous observons sur chacun des spectres un pic secondaire situé à $\sim 200\ meV$ de la transition S_{11}, une énergie proche de celle des modes de vibration de la bande G (cf. section 5.2.5). En accord avec de récentes mesures d'ensemble[19][20] [Chou:05; Plent:05; Miyau:06] de PLE et des simulations théoriques de Perebinos *et al.* [Pereb:05], nous attribuons ce pic à l'existence d'états liés exciton-phonon. En d'autres termes, ces pics secondaires correspondent à des transitions vibroniques entre l'état fondamental et la bande de phonons du premier état excitonique. De tels effets ne sont pas attendus dans le cadre d'un modèle négligeant les interactions entre porteurs et sont donc une manifestation du caractère excitonique des excitations élémentaires dans les nanotubes de carbone. Dans le complexe exciton-phonon, l'interaction électron-phonon mélange des excitons optiquement actifs, possédant un vecteur d'onde nul avec des excitons de vecteur d'onde fini $+\mathbf{q}$ et des phonons possédant un vecteur d'onde $-\mathbf{q}$, afin d'assurer la conservation du vecteur d'onde. La conservation de l'énergie est satisfaite lorsque le photon absorbé possède l'énergie de l'état lié exciton-phonon. D'après les simulations de Perebinos *et al.*, la contribution principale aux états exciton-phonon est due aux modes de phonons Longitudinaux Optiques du graphite au voisinage des points K ($E_{K,LO} = 180\,meV$) et Γ ($E_{\Gamma,LO} = 197\,meV$) de la première zone de Brillouin. Le faible décalage entre l'énergie des modes de phonons impliqués et la position de la bande latérale que

[17] Nous n'avons pu détecter que très peu de nanotubes (7,5) en microscopie de luminescence , mais cette espèce est bien représentée dans nos échantillons, comme en témoigne le spectre d'absorption d'ensemble de la figure 5.10 et le spectre d'émission de la figure 5.11.

[18] La transition S_{11}, attendue à $1.19\ eV$ ne peut pas être résolue avec ce réglage pour les nanotubes (7,5).

[19] Des effets semblables avaient été préalablement observés sur des nanotubes individuels par Htoon *et al.* [Htoon:05], mais furent interprétés en termes de transitions électroniques *bande à bande* assistées par phonons, sans considérer d'effets excitoniques.

[20] En 2005, Qiu *et al.* ont également observé une bande latérale située à $\sim 200\ meV$ sur les spectres de photoconductivité de nanotubes de carbone individuels incorporés dans des transistors à effet de champ [Qiu:05].

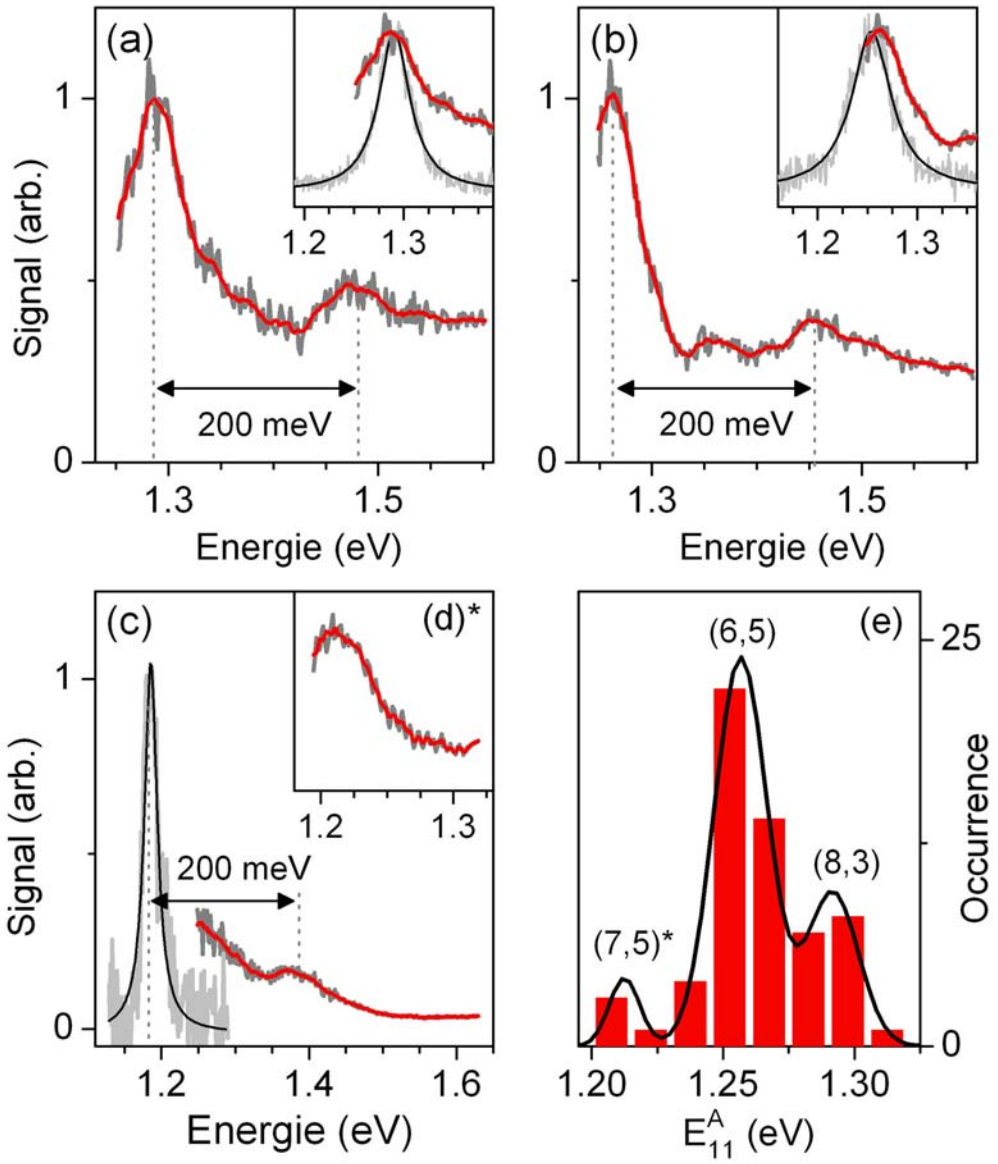


FIG. 5.27 : (a-c) Spectres d'absorption (gris : données brutes, rouge : données groupées) de nanotubes individuels (8,3), (6,5), et (7,5), respectivement. Une bande latérale d'absorption située à 200 meV au dessus de la transition S_{11} est observable sur chacun des trois spectres. Inserts sur (a) et (b) : Agrandissement du spectre d'absorption autour de la transition S_{11} accompagné du spectre de luminescence correspondant (gris : données, noir : ajustement Lorentzien). (d)* Spectre d'absorption (gris : données brutes, rouge : données groupées) d'un autre nanotube (7,5) autour de sa transition S_{11}. (e) Histogramme des valeurs de E_{11}^A construit à partir de 62 spectres d'absorption. Les positions des espèces (7,5), (6,5), et (8,3) peuvent être repérées à l'aide de la courbe en trait plein (somme de trois distributions gaussiennes). Les données signalées d'un astérisque en (d) et (e) ont été obtenues avec un laser Ti:Sa optimisé sur la gamme $1.20-1.31\ eV$.

nous observons pourrait être dû à des transitions impliquant des états excitoniques optiquement inactifs d'énergie supérieure au premier état excitonique optiquement actif [Pereb:05].

Très récemment, la comparaison des spectres d'ensemble de PLE de nanotubes de carbone ^{12}C et de carbone ^{13}C a mis en évidence un décalage systématique vers le rouge des bandes latérales exciton-phonon des nanotubes de carbone ^{13}C par rapport aux nanotubes de carbone ^{12}C, dont l'amplitude correspond exactement au décalage isotopique attendu pour les modes de phonons du graphite [Miyau:06]. Ces résultats confirment l'origine physique de ces bandes latérales. Remarquons que malgré l'observation de bandes latérales exciton-phonon, les interactions exciton-phonon restent dans la limite d'un couplage faible comme en témoignent les faibles valeurs du décalage de Stokes (cf. 5.8.1.a).

Enfin, les spectres présentés sur les figures 5.27 (a-c) ne mettent pas en évidence d'autres pics secondaires, correspondant à des transitions optiques *sans phonons* vers des états excitoniques de la transition S_{11} (de type $2u$ par exemple). Pour des processus d'absorption linéaire, l'état excitonique $1u$ contient l'essentiel de la force d'oscillateur de la transition S_{11}. D'autres états de la série (les états $2g$ par exemple) ne peuvent être observés qu'à partir d'une excitation à deux photons [Wang:05; Mault:05a].

5.8.1.e Spectroscopie d'absorption des transitions S_{22}

La spectroscopie d'excitation de la luminescence et la spectroscopie d'absorption sont toutes deux capables de sonder les transitions S_{22}. Dans cette section nous comparons les spectres de PLE et d'absorption enregistrés autour de la transition S_{22} des nanotubes (6,5). D'après les spectres d'émission et de PLE (en pointillés) des figures 5.28 (a) et (b), nous identifions, en accord avec les résultats de la section 5.6.3, un nanotube (6,5) (a) et un nanotube (8,3) (b). Le spectre d'absorption du nanotube (b), comme le spectre de PLE ne présente aucune structure remarquable. Par contre, le spectre d'absorption du nanotube (a), piqué autour de 2.17 eV est plus large que le spectre de PLE correspondant. Les largeurs des spectres d'absorption des transitions S_{22} sont élevées ($\gtrsim 200\ meV$). Cet élargissement résulte de l'effet cumulé de l'élargissement des transitions S_{22} par rapport aux transitions S_{11} (cf. section 5.6.3) d'une part et de l'élargissement des spectres d'absorption par rapport aux spectres d'émission (cf. section 5.8.1.a).

La méthode photothermique permet donc également de résoudre les transitions S_{22} de nanotubes semiconducteurs. En principe, une bande latérale due aux états liés exciton-phonon est observable à $\sim 200\ meV$ au delà de la transition S_{22} (soit à $\sim 2.37eV$ pour les nanotubes (6,5)) [Qiu:05; Jones:05; Miyau:06]. Néanmoins, en raison de la bande de gain limitée de notre laser à colorant nous n'avons pas pu mesurer l'absorption dans ce domaine. Comme pour les spectres d'absorption autour de la transition S_{11}, il n'est pas exclu que la largeur des spectres d'absorption soit partiellement due à la saturation de l'absorption par le faisceau excitateur ou le faisceau sonde.

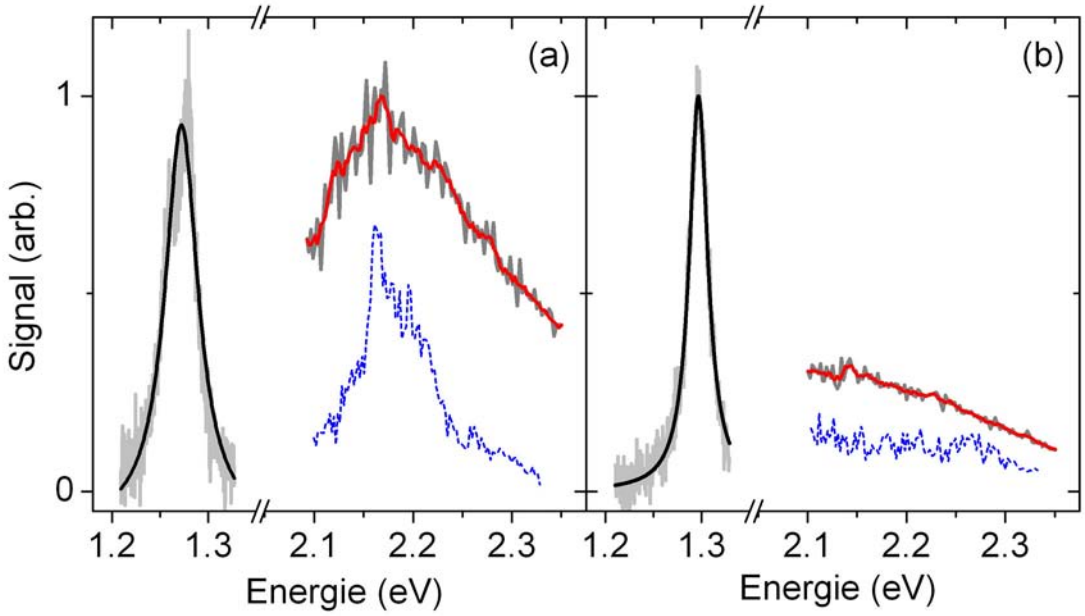


FIG. 5.28 : Spectroscopie d'absorption de la transition optique S_{22} de nanotubes de carbone individuels. Spectres de luminescence (gris : données, noir : ajustement Lorentzien), d'excitation de la luminescence (trait pointillé bleu), et d'absorption (gris : données brutes, rouge : données groupées) d'un nanotube (6,5)(a) et d'un nanotube (8,3) (b). Pour plus de clarté, les spectres d'absorption et d'excitation de la luminescence sont normés par des valeurs différentes. Pour le nanotube (6,5), un pic d'absorption est clairement identifié à $E_{22} \sim 2.17\ eV$, alors qu'aucun pic n'est détecté pour le nanotube (8,3) dans la gamme $2.08 - 2.33\ eV$.

5.8.2 Spectroscopie d'absorption de nanotubes métalliques individuels

5.8.2.a Résultats expérimentaux

De par sa nature, un nanotube métallique n'est pas luminescent. Ainsi, nous ne pourrons pas identifier un nanotube métallique individuel autrement que par l'intermédiaire de la méthode PHI. Ceci constitue l'un des principaux intérêts de cette méthode en vue d'applications aux nanotubes de carbone. Afin de caractériser les nanotubes métalliques présents dans nos échantillons, nous avons considéré les nanotubes non détectés en microscopie de luminescence.

Nous avons ensuite acquis deux images de la même zone à deux énergies distinctes (2.20 et 2.10 eV) situées le domaine des transitions M_{11} (cf. FIG. 5.10). En comparant les images, nous avons régulièrement observé une variation très importante du signal relatif sur quelques rares spots dont nous avons mesuré le spectre sur la gamme $2.08 - 2.33\ eV$, balayée par le laser à colorant. Les figures 5.29 (a) et (b) présentent les spectres d'absorption de deux nanotubes *non-luminescents* pour lesquels nous observons des pics d'absorption à 2.08 eV et 2.23 eV, respectivement. La figure 5.29 (c) montre l'histogramme des énergies des pics d'absorption, mesurables dans la gamme

du laser à colorant, pour 23 nanotubes. L'histogramme met nettement en évidence deux sous-populations centrées sur $2.09 \pm 0.01 eV$ et $2.23 \pm 0.02 eV$. La largeur à mi-hauteur moyenne mesurée pour les nanotubes constituant la distribution piquée à 2.23 eV est de ~ 150 meV.

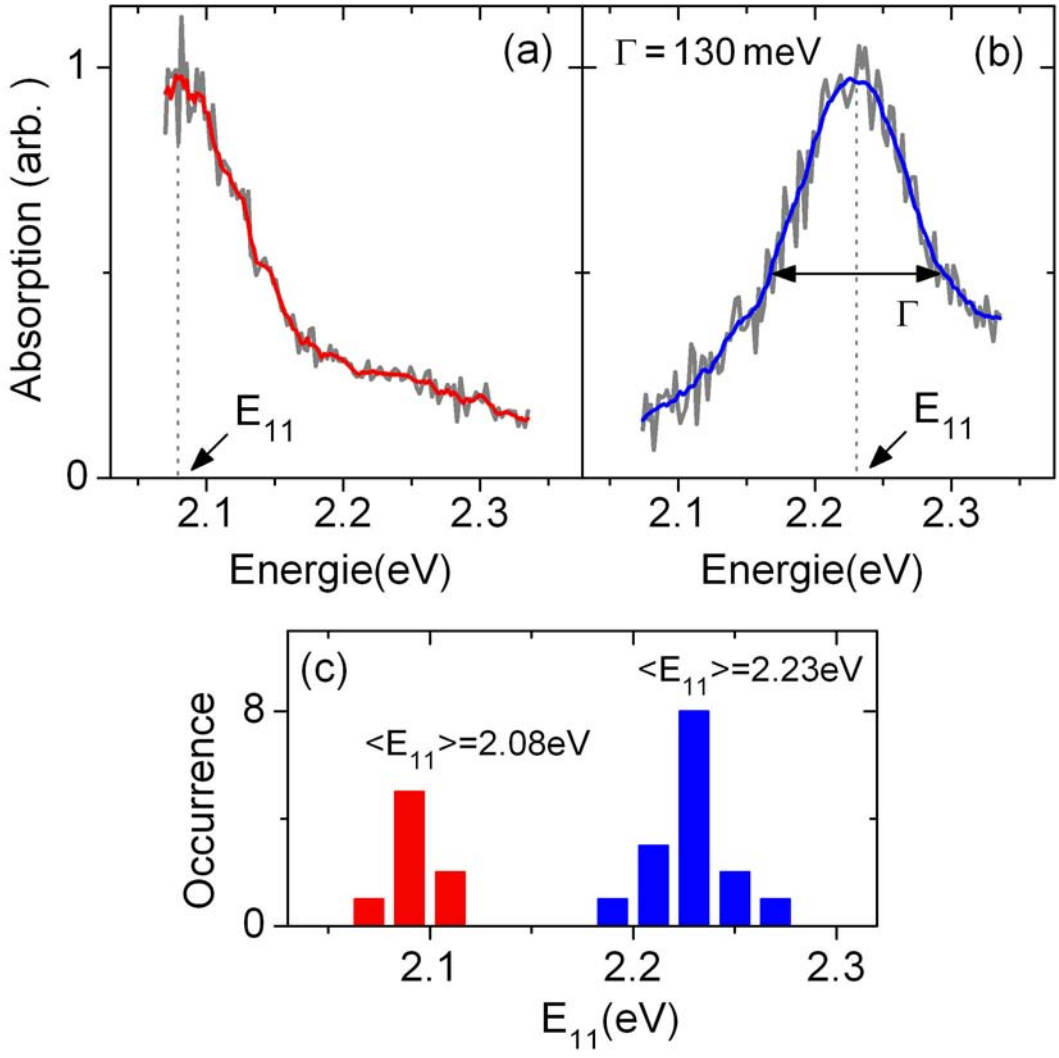


Fig. 5.29 : Spectroscopie d'absorption de la transition optique M_{11} de nanotubes de carbone métalliques individuels. Spectres d'absorption attribués à des nanotubes de carbone métalliques dont les indices chiraux satisfont les relations $2n + m = 27$ ((a) gris : données brutes, rouge : données lissées) et $2n + m = 24$ ((b) gris : données brutes, bleu : données lissées). (c) Distribution des énergies de résonance E_{11} d'après l'étude de 23 nanotubes métalliques. On distingue nettement deux groupes correspondant à $2n + m = 27$ (barres rouges) et $2n + m = 24$ (barres bleues).

Signalons enfin que nous avons observé une proportion non négligeable de spectres présentant un front montant très net vers la limite inférieure (2.08 eV) de notre balayage laser. Ces spectres

pour lesquels nous n'avons pu résoudre un maximum d'absorption n'ont pas été retenus dans l'histogramme de la figure 5.29 (c). Ainsi, la distribution autour de 2.09 eV est très probablement tronquée, et la valeur moyenne que nous avons extraite, surestimée.

5.8.2.b Discussion

Les pics observés pourraient *a priori* correspondre aux transitions S_{22} de nanotubes semiconducteurs dont le pic d'émission se situe en dehors de la gamme de sensibilité de notre détecteur. Nous pouvons par exemple citer les nanotubes (8,4) ($E_{11} = 1.11\ eV$, $E_{22} = 2.11\ eV$) ou (9,2) ($E_{11} = 1.09\ eV$, $E_{22} = 2.25\ eV$) [Bachi:02]. Cependant nous avons constaté que les spectres d'absorption à l'origine de la distribution de la figure 5.29 (c) sont systématiquement plus étroits que tous les spectres d'absorption des transitions S_{22} que nous avons identifiés (cf. 5.28 (a)). Ceci semble indiquer que les transitions observées correspondent à des transitions du premier ordre [Herte:00b]. Or les transitions S_{11} des nanotubes semiconducteurs se situent à des énergies $E < 1.5\ eV$ (FIG. 5.10), nettement inférieures à la gamme couverte par le laser à colorant. Par ailleurs, nous n'avons observé aucune bande latérale de type exciton-phonon sur l'ensemble des spectres piqués autour de 2.09 eV.

(n,m)	$E^a_{11^-}$	$E^b_{11^-}$	$E^c_{11^-}$	$E^c_{11^+}$
(8,8)	2.22	*2.23*	2.28	–
(9,6)	2.24	*2.25*	2.31	2.49
(10,4)	2.22	*2.24*	2.29	2.71
(11,2)	2.19	*2.22*	2.27	2.91
(12,0)	2.16	2.18	2.25	3.03
(9,9)	2.03	2.057	2.07	–
(10,7)	2.07	2.075	2.10	2.23
(11,5)	2.06	2.084	2.11	2.40
(12,3)	2.04	2.067	2.10	2.56
(13,1)	2.02	2.02	2.10	2.67

TAB. 5.3 : Positions (en eV) des transitions optiques M_{11} de nanotubes métalliques[21]. Des mesures expérimentales de E_{11^-} ((a), d'après la référence [Fanti:04], (b) d'après la référence [Mault:05b]) sont comparées à des calculs numériques de E_{11^-} et E_{11^+} (c) issus de la référence [Baron:05]. Les données en italique sont des valeurs extrapolées.

A la lumière de ces résultats, nous attribuons les pics d'absorption observés aux premières transitions optiques M_{11} de nanotubes métalliques individuels, pour lesquels les effets excitoniques sont de bien moindre importance [Spata:04; Korov:04; Wang.Z:06]. D'après des mesures d'ensemble de spectroscopie Raman résonante [Fanti:04; Mault:05b] et des simulations numériques [Baron:05] (voir aussi le tableau 5.3), les distributions centrées à 2.09 eV et 2.23 eV sont attri-

buées à des nanotubes métalliques dont les indices chiraux satisfont respectivement $2n + m = 27$ et $2n + m = 24$.

Sur l'ensemble des nanotubes métalliques que nous avons détectés, nous n'avons pu observer le dédoublement des pics d'absorption dû à l'effet de *Trigonal warping* (cf. section 5.2.2.b). Selon les simulations de Barone *et al.* (cf. TAB. 5.3), notre dispositif actuel ne permet d'observer cet effet que sur des nanotubes (10,7). La faible séparation attendue entre les deux pics ($130\,meV$) des nanotubes (10,7) est de l'ordre de la largeur de nos spectres d'absorption. Ainsi, il est fort probable que la gamme spectrale dont nous disposons soit trop restreinte pour résoudre l'effet recherché. Il est également possible que nous n'ayons détecté aucun nanotube $(10, 7)$ parmi les 8 nanotubes absorbant autour de $2.09\,eV$.

Remarquons enfin, que nous ne pouvons pas exclure le fait que certains pics attribués à des transitions M_{11^-} soient en fait issus des transitions M_{11^+} de nanotubes métalliques de plus grand diamètre. Cependant, d'après les simulations de Barone *et al.*, cette situation est peu probable dans la gamme que nous avons étudiée.

Par la suite, nous envisageons de combiner plusieurs lasers accordables dans le domaine visible afin d'étudier l'effet de trigonal warping plus en détails. L'étude systématique de l'écart $E_{11^+} - E_{11^-}$, entre les deux pics de la transition M_{11} permettra d'attribuer les indices (n, m) au sein d'une famille de nanotubes métalliques ayant des valeurs identiques de $2n + m$.

5.9 Bilan du chapitre 5

Au cours de ce chapitre, nous avons combiné l'utilisation de la microscopie de luminescence et de l'imagerie photothermique pour étudier la photophysique de nanotubes de carbone individuels.

Nous avons tout d'abord imagé des nanotubes semiconducteurs individuels dont nous avons étudié les spectres d'émission et les caractéristiques du signal de luminescence. En accord avec des mesures d'ensemble récentes, nous avons identifié 5 structures (n, m) semiconductrices émettant entre 1.18 et 1.42 eV. Au cours de cette étude, nous avons souligné l'influence des défauts et des pièges de surface sur la qualité du signal de luminescence. D'après nos résultats, le signal de luminescence mesuré est suffisamment intense et durable pour étudier la statistique des photons émis par un nanotube individuel. Nous envisageons en particulier de mesurer la fonction de corrélation de l'intensité et d'étudier l'évolution du déclin de luminescence à température cryogénique.

Le reste du chapitre, consacré à la détection photothermique et à la spectroscopie d'absorption de nanotubes individuels a mis en évidence l'apport de la méthode PHI. Pour la première fois, nous avons imagé par une méthode optique l'ensemble des nanotubes présents dans un échantillon. A ce titre, l'imagerie photothermique de nanotubes de carbone en tant que telle, est très prometteuse. Notamment, il serait intéressant de tirer parti de la forte dépendance du signal photothermique vis à vis de la polarisation pour étudier des processus dynamiques dans des canaux microfluidiques ou en milieu biologique.

Les spectres d'absorption de nanotubes semiconducteurs, comparés aux spectres d'émission nous ont donnés accès au décalage de Stokes à l'échelle du nanotube individuel. Comme ce décalage est très faible ($\lesssim 10$ meV pour 80% des nanotubes étudiés), la seule mesure du spectre d'absorption suffit à déterminer la chiralité du nanotube étudié sans nécessairement connaître la position du pic d'émission. L'observation d'états liés exciton-phonon constitue une mise en évidence de la nature excitonique des transitions optiques à l'échelle du nanotube individuel. Enfin, la largeur des spectres d'absorption, confirme la présence d'états absorbants mais non luminescents.

Afin de s'affranchir de toute possibilité de saturation de l'absorption, la poursuite de ce travail nécessite l'utilisation d'un faisceau de sonde infrarouge, d'énergie *inférieure* à celle des transitions S_{11} étudiées, comme par exemple un laser Nd :Yag continu émettant à 1064 nm soit 1.165 eV. Parallèlement, il est indispensable de mesurer précisément l'intensité de saturation des transitions excitoniques.

La méthode PHI offre la possibilité d'étudier le spectre d'absorption d'un grand nombre de nanotubes métalliques en des temps raisonnables. A terme, elle devrait permettre de réaliser une cartographie des transitions optiques de nanotubes métalliques individuels. Cette étude sera essentiellement centrée sur l'étude de l'effet de *trigonal warping*. Jusqu'à présent, cet effet a pu être observé directement sur le spectre de diffusion Rayleigh de deux nanotubes individuels suspendus [Sfeir:06], et indirectement, sur des spectres d'ensemble Raman [Stran:03; Son:06]. Néanmoins, aucune étude expérimentale systématique n'a encore été effectuée.

L'un des défis expérimentaux actuels consiste à étudier les propriétés optiques de nanotubes individuels dont la structure est déterminée indépendamment, via des mesures de diffraction aux rayons X, par exemple [Meyer:05; Sfeir:06]. Pour le moment, les échantillons de nanotubes HiPco utilisés en microscopie optique ne sont pas adaptés à de telles mesures. Il serait donc intéressant de concevoir des échantillons de nanotubes sur lesquels nous pourrions effectuer une caractérisation optique par la méthode PHI et une caractérisation structurale.

Une autre piste consiste à adapter un dispositif de microscopie Raman en champ proche au montage optique existant [Ander:05; Harts:03b]. Grâce à cet ajout, il sera possible non seulement d'imager les nanotubes avec une résolution transverse de l'ordre de 10 nm, mais aussi d'avoir accès au spectre Raman exalté d'un nanotube individuel. Le diamètre du tube pourra alors être déterminé indépendamment, en plus de la position des résonances optiques. En confrontant ces différentes mesures, il sera possible d'avoir une image optique complète d'un nanotube individuel et de lever toute ambiguïté relative à l'attribution des indices (n, m).

Conclusion et Perspectives

Bilan des résultats présentés

Dans le domaine très dynamique des nanosciences, il est devenu crucial de disposer de méthodes de caractérisation rapides et sensibles permettant l'étude de nano-objets individuels. Grâce à leur sensibilité, et leur caractère *non invasif*, les techniques de microscopie optique sont des outils tout à fait adaptés. Au cours de cette thèse nous avons développé une nouvelle méthode d'imagerie optique en champ lointain : L'Imagerie Photothermique Hétérodyne (PHI). Cette méthode permet une détection sur fond *noir* de l'absorption d'un nano-objet, et ne pâtit pas des limitations inhérentes à la microscopie de luminescence et aux techniques de détection de l'intensité de diffusion Rayleigh. Son principe repose sur la détection hétérodyne du champ diffusé par le gradient d'indice *sub-longueur d'onde* au voisinage d'un nano-objet individuel absorbant. Le montage expérimental utilise la combinaison d'un faisceau *excitateur* modulé, fortement absorbé et d'un faisceau *sonde* peu absorbé. Le signal photothermique détecté correspond à la composante, détectée à la fréquence de modulation, du battement entre le champ diffusé par le gradient d'indice photo-induit et le champ sonde (transmis ou réfléchi par l'échantillon), qui joue le rôle d'oscillateur local.

Cette technique a tout d'abord été appliquée à l'imagerie de nanoparticules d'or individuelles. La méthode PHI nous a permis de gagner deux ordres de grandeur en sensibilité par rapport aux dispositifs existants. Nous avons ainsi pu réaliser la première détection optique de nanoparticules d'or individuelles de 1.4 nm de diamètre. Il s'agit à l'heure actuelle des plus petits agrégats métalliques détectés à l'aide d'une méthode optique.

Afin de confirmer l'origine photothermique du signal photothermique, nous avons calculé analytiquement l'expression du champ diffusé par le gradient d'indice, puis le battement entre l'oscillateur local et le champ diffusé, à l'aide d'un modèle électrodynamique. Les simulations issues de ce modèle sont en excellent accord avec des résultats expérimentaux obtenus sur des nanoparticules d'or individuelles. Enfin, l'étude de l'amplitude du signal photothermique hétérodyne en fonction du diamètre des nanoparticules métalliques a confirmé la proportionnalité entre le signal détecté et la puissance absorbée par le nano-objet étudié.

L'imagerie photothermique hétérodyne est donc très prometteuse en vue d'applications à la spectroscopie d'absorption de nano-objets individuels. Dans ce contexte, nous avons développé

trois projets indépendants.

Nous avons tout d'abord abordé la spectroscopie de la *résonance plasmon de surface*, phénomène à l'origine de la section efficace d'absorption élevée des nanoparticules d'or dans le domaine visible. Nous avons mesuré les spectres d'absorption d'une distribution statistique de nanoparticules individuelles de diamètres compris entre 5 nm et 33 nm, insérées dans un milieu d'indice homogène. L'étude systématique de la position et de la largeur de la résonance plasmon de surface a révélé l'existence d'effets de taille *intrinsèques*, se traduisant par une nette augmentation de la largeur de la résonance plasmon de surface lorsque la taille diminue. Ce phénomène illustre l'importance des processus déphasants au niveau de la surface de la nanoparticule lorsque ses dimensions sont inférieures au libre parcours moyen électronique du matériau massif. Nous avons analysé ces effets quantitativement, dans le cadre de la théorie de Mie en ajoutant un terme *de taille* proportionnel à l'inverse du diamètre dans la partie imaginaire de la constante diélectrique de l'or massif. Les positions moyennes des énergies de résonance et des largeurs sont en bon accord avec la théorie de Mie et nous ont permis de déduire une valeur de l'amplitude du terme de taille. D'après notre étude, la position de la résonance plasmon de surface n'est pas affectée par des effets intrinsèques, dans le domaine de taille étudié. Enfin, les distributions statistiques donnent accès aux dispersions autour des valeurs moyennes mesurées. En raison de la faible ellipticité de nos nanoparticules, nous avons observé une dispersion non négligeable de l'énergie de résonance.

Nous avons ensuite appliqué la méthode PHI à l'étude de nanocristaux de CdSe individuels. En utilisant des intensités d'excitations suffisamment élevées, il est possible de préparer des multiexcitons au sein d'un nanocristal. En régime *multiexcitonique*, la relaxation est dominée par des processus non-radiatifs de type Auger. L'existence de ces voies de relaxation rapides permet de détecter le signal photothermique issu d'un nanocristal individuel. Nous avons observé une excellente corrélation entre l'image de microscopie confocale, enregistrée en régime *monoexcitonique* et l'image photothermique d'une même zone d'un échantillon, enregistrée en régime *multiexcitonique*. Pour une collection de nanocristaux individuels, nous avons confronté le spectre d'absorption en régime multiexcitonque au spectre de luminescence mesuré en régime monoexcitonique. En comparant la valeur moyenne statistique des décalages de Stokes à des mesures d'ensemble effectuées en régime monoexcitonique, nous avons pu démontrer l'origine du signal photothermique et donner une estimation de l'énergie de liaison des biexcitons et des trions préparés.

Comme les nanoparticules métalliques, les nanotubes de carbone constituent également un système modèle pour des méthodes de détection reposant sur l'absorption. Afin de démontrer la présence de nanotubes dans nos échantillons, nous avons procédé à une étude systématique de spectroscopie de luminescence puis de spectroscopie d'excitation de la luminescence. A la lumière des spectres de luminescence obtenus, nous avons identifié cinq familles de nanotubes *semiconducteurs* individuels de structures différentes. Nous avons également montré que la mesure

du spectre de luminescence, et du spectre d'excitation de la luminescence autour de la deuxième transition excitonique, permettait de lever toute ambiguïté concernant la détermination de la structure d'un nanotube individuel. Par la suite, nous avons démontré la possibilité de détecter des nanotubes individuels par la méthode PHI en corrélant une image confocale de luminescence à l'image photothermique correspondante.

Pour des nanotubes semiconducteurs individuels de différentes structures, préalablement identifiés par microscopie de luminescence, nous avons systématiquement observé d'un pic d'absorption au voisinage immédiat du spectre d'émission. Ce pic a été attribué à la première transition excitonique de nanotubes semi-conducteurs. Sur plusieurs spectres d'absorption, nous avons résolu, au-delà de la première transition excitonique, une bande latérale décalée d'une énergie voisine de celle des modes de vibration tangentiels des nanotubes de carbone. Ce maximum secondaire est dû à l'existence d'états liés de type exciton-phonon. Son observation valide la nature excitonique des résonances optiques des nanotubes semiconducteurs.

Par ailleurs, les spectres d'absorption de la deuxième transition excitonique, mesurés sur de nanotubes semi-conducteurs individuels, sont en bon accord avec les spectres d'excitation de la luminescence des mêmes nanotubes. Ces résultats confirment de manière définitive que le signal photothermique provient de l'absorption d'un nanotube de carbone individuel et non d'une impureté métallique présente dans l'échantillon. La méthode PHI offre donc la possibilité de déterminer la structure d'un nanotube de carbone individuel de manière autonome, *via* la mesure de son spectre d'absorption.

Cette méthode est particulièrement prometteuse en vue de la spectroscopie de nanotubes *métalliques* individuels, par nature non luminescents. Nous avons mesuré les spectres d'absorption d'une distribution de nanotubes individuels non-détectés en microscopie de luminescence. La distribution des maxima d'absorption permet de distinguer deux sous-familles de nanotubes métalliques de structures différentes.

Quelques Perspectives

Comme en témoigne la variété des nano-objets qui ont pu être étudiés au cours de cette thèse, la méthode PHI promet de nombreuses applications prometteuses que ce soit en physique fondamentale, en biologie, voire pour des développements plus technologiques. La plupart de nos objectifs *à court terme* ont déjà été mentionnés lors des bilans des chapitres précédents. Nous signalons ici quelques perspectives plus lointaines.

Etude de l'émission de lumière par des nanoparticules métalliques

Comme nous l'avons mentionné dans le bilan du chapitre 3, un signal de luminescence issu de nanoparticules d'argent individuelles a été observé à plusieurs reprises. Ceci étant, l'origine physique exacte de ce signal reste méconnue. Ainsi, en 2005, Treguer *et al.* ont reporté l'observation

de spots luminescents intenses dans un échantillon dilué contenant des nanoparticules d'argent [Tregu:05]. Néanmoins, il n'a pas été possible de démontrer sans ambiguïté que l'émission impliquait des nanoparticules d'argent. La combinaison de la microscopie confocale de luminescence et de l'imagerie photothermique offre la possibilité d'élucider ce type de situation.

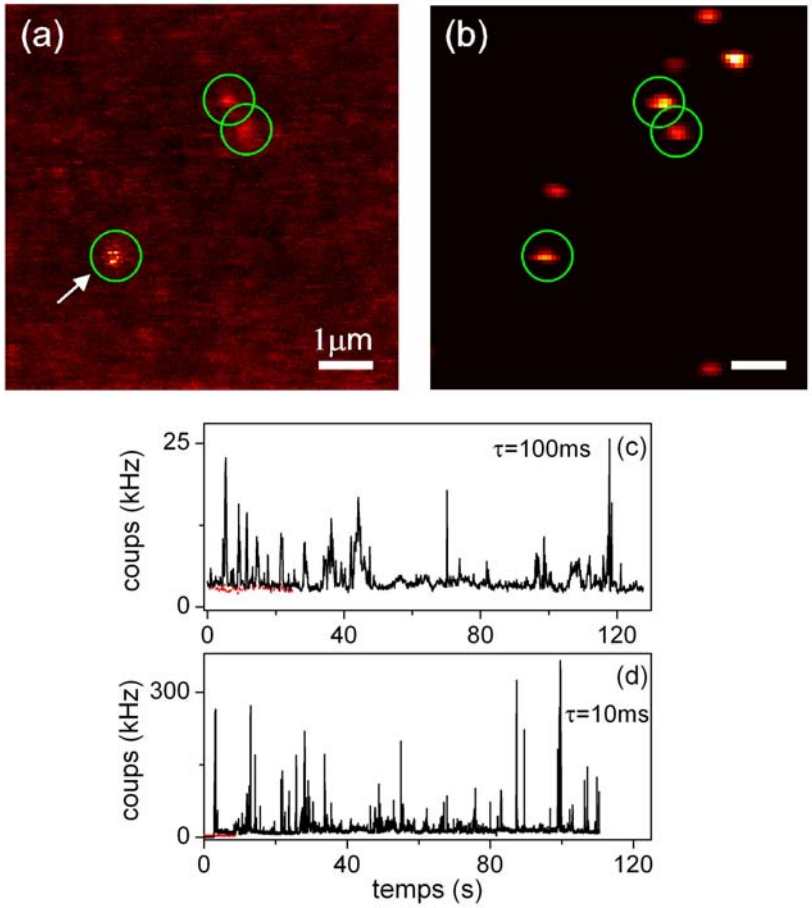


Fig. I : (a) Image de fluorescence et image photothermique correspondante de nanoparticules d'argent individuelles de 20 nm. (c) Trace temporelle de luminescence de la nanoparticule repérée par une flèche sur (a). (d) trace temporelle d'une autre nanoparticule d'argent. Le signal de fond est indiqué par les traces grises superposées aux traces de luminescence en début d'acquisition. Le temps d'intégration par point est indiqué sur chaque trace.

A ce titre, la figure I représente des résultats préliminaires obtenus durant cette thèse sur des nanoparticules d'argent individuelles. A partir d'une excitation à 405 nm, proche de leur résonance plasmon de surface nous avons pu imager des nanoparticules d'argent individuelles de 20 nm de diamètre[22] en microscopie de luminescence. L'image photothermique correspondante

[22]Contrairement aux nanoparticules d'argent de 5 nm de diamètre mentionnées dans le bilan du chapitre 3, ces nanoparticules commerciales ne sont pas recouvertes d'une couche de poly-ethylène glycol. Elles sont donc plus

permet de confirmer la présence d'une nanoparticule d'argent au niveau de chaque spot luminescent. Comme en témoigne la trace temporelle (c), le signal de luminescence d'une nanoparticule d'argent sous une excitation laser continue présente des pics d'émission brefs et très intenses apparaissant aléatoirement sur un signal proche du niveau du fond. La trace (d), acquise sur une autre nanoparticule d'argent met en évidence la brièveté des pics et surtout leur intensité (plus de 300 000 coups par seconde pour une intensité d'excitation de $5\,kW/cm^2$).

Nous envisageons d'étudier les caractéristiques spectrales et temporelles de ce signal de luminescence surprenant, et de corréler son évolution à celle du signal photothermique.

Etude de couplages entre nano-objets individuels

La réponse optique de nanoparticules métalliques individuelles est modifiée lorsque celles-ci sont séparées par des distances inférieures à leur rayon [Gluod:02; Su:03; Sönni:05a]. Ces effets de couplage dipolaire n'ont à l'heure actuelle jamais été étudiés pour des nanoparticules de petite taille. L'imagerie photothermique hétérodyne offre la possibilité séduisante d'étudier cet effet quantitativement. En collaboration avec les équipes de D. Fernig et M. Brust à l'université de Liverpool, nous envisageons une étude systématique de dimères de nanoparticules métalliques. A l'aide un dispositif à deux (ou plus) longueurs d'ondes d'excitation bien choisies, la distance séparant deux nanoparticules métalliques de petite taille peut en principe être déduite d'un décalage de la résonance plasmon de surface, i.e. à des variations des signaux photothermiques mesurés.

A terme, cette technique, pourrait permettre de caractériser des processus d'interaction entre protéines en milieu biologique sur des temps beaucoup plus longs qu'avec la technique de transfert résonant d'énergie de fluorescence (FRET) [Jares:03].

Des expériences récentes, combinant les techniques de microscopie en champ lointain et de *nano*manipulation en champ proche ont montré qu'il était possible d'utiliser une nanoparticule métallique individuelle, adsorbée sur une fibre optique fortement étirée comme *nano-antenne plasmonique*. A titre d'exemple, les modifications de la résonance plasmon de surface peuvent être utilisées pour sonder la topographie d'une surface avec une résolution de l'ordre de l'ordre de $100\,nm$ [Kalkb:05]. Ce type de manipulations permet également de tirer parti de l'exaltation considérable du champ électromagnétique au voisinage d'une nanoparticule métallique excitée près de la résonance plasmon de surface pour modifier les caractéristiques d'un nano-émetteur. En déplaçant une nanoparticule d'or au voisinage d'une molécule unique, les auteurs des références [Anger:06; Kuhn:06] ont observé une exaltation de plus d'un ordre de grandeur du taux d'émission spontanée lorsque la nanoparticule s'approche de la molécule.

Il serait donc très avantageux de coupler le dispositif de microscopie complet utilisé au cours de ce travail à un *nanoscope* à sonde locale. Nous pourrions ainsi étudier les effets du couplage entre deux nanoparticules métalliques individuelles ou entre une nanoparticule métallique et un nano-objet luminescent, à travers des mesures combinées d'absorption et d'émission.

sensibles aux processus de photo-oxydation.

Bibliographie

[Acher:03] M. Achermann, J.A. Hollingsworth, and V.I. Klimov. *Multiexcitons confined within a subexcitonic volume : Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals.* Phys. Rev. B **68**, 245302, 2003.

[Alexa:01] I. Alexandre, S. Hamels, S. Dufour, J. Collet, N. Zammatteo, F. De Longueville, J. L. Gala, and J. Remacle. *Colorimetric silver detection of DNA microarrays.* Anal. BioChem. **295**, 1, 2001.

[Alivi:96] A.P. Alivisatos. *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots.* Science **271**, 933, 1996.

[Ander:05] N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin, and L. Novotny. *Nanoscale vibrational analysis of single-walled carbon nanotubes.* J. Am. Chem. Soc. **127**, 2533, 2005.

[Anger:06] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. *Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence.* Phys. Rev. Lett. **96**, 113002, 2006.

[Arbou:03] A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. D. Fatti, F. Vallee, J. Lerme, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni, and M. Treguer. *Electron-phonon scattering in metal clusters.* Phys. Rev. Lett. **90**, 177401, 2003.

[Arbou:04] A. Arbouet, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallee, J. R. Huntzinger, L. Arnaud, P. Billaud, and M. Broyer. *Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption.* Phys. Rev. Lett. **93**, 127401, 2004.

[Arnol:06] M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, and M.C. Hersam. *Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation.* Nature Nanotechnology **1**, 60, 2006.

[Aschc:76] N.W. Aschcroft and N.D. Mermin. *Solid state physics.* Brooks Cole, 1976.

[Bachi:02] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman. *Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes.* Science **298**, 2361, 2002.

[Bagga:06] A. Bagga, P. K. Chattopadhyay, and S. Ghosh. *Origin of stokes shift in inas and cdse quantum dots : Exchange splitting of excitonic states.* Phys. Rev. B **74**, 035341, 2006.

[Barma:89] M Barma and V Subrahmanyam. *Optical absorption in small metal particles.* J. Phys. **1**, 7681, 1989.

[Barne:03] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. *Surface plasmon subwavelength optics.* Nature **424**, 824, 2003.

[Baron:05] V. Barone, J. E. Peralta, and G. E. Scuseria. *Optical transitions in metallic single-walled carbon nanotubes.* Nano Lett. **5**, 1830, 2005.

[Bawen:95] M. Bawendi. *Synthesis and spectroscopy of ii-vi quantum dots : An overview. in Confined Electrons and Photons - New Physics and Applications.* Plenum Press, (New York), 1995.

[Benni:91] H. Bennisty, C. Sotomayor-Torres, and C. Weisbuch. *Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems.* Phys. Rev. B **44**, 10945, 1991.

[Berbe:00] S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek. *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **84**, 4613, 2000.

[Bethu:93] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls.* Nature **363**, 605.

[Betzi:93] E. Betzig and R.J. Chichester. *Single Molecules Observed by Near-Field Scanning Optical Microscopy.* Science **262**, 1422, 1993.

[Bever:02] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, and P. Grangier. *Single photon quantum cryptography.* Phys. Rev. Lett. **89**, 187901, 2002.

[Bever:03] M.R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny. *Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions.* Phys. Rev. B **68**, 115433, 2003.

[Bigot:00] J.Y. Bigot, V. Halté, J.C. Merle, and A. Daunois. *Electron dynamics in metallic nanoparticles.* Chem. Phys. **251**, 181, 2000.

[Bigot:95] J.Y. Bigot, J.C. Merle, O. Cregut, and A. Daunois. *Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses.* Phys. Rev. Lett. **75**, 4702, 1995.

[Bimbe:99] N.N. Ledentsov D. Bimberg, M. Grundmann. *Quantum Dot Heterostructures.* John Wiley and sons, 1999.

[Binni:82] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. *Surface studies by scanning tunneling microscopy.* Phys. Rev. Lett. **49**, 57, 1982.

[Binni:86] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. *Atomic force microscope.* Phys. Rev. Lett. **56**, 930, 1986.

[Blab:06] G. A. Blab, L. Cognet, S. Berciaud, I. Alexandre, D. Husar, J. Remacle, and B. Lounis. *Optical readout of gold nanoparticle-based DNA microarrays without silver enhancement.* Biophys J.**90**, L13, 2006.

[Blant:96] S.A. Blanton, M.A. Hines, and P. Guyot-Sionnest. *Photoluminescence wandering in single cdse nanocrystals.* Appl. Phys. Lett. **69**, 3905, 1996.

[Bocca:80] A. C. Boccara, D. Fournier, and J. Badoz. *Thermo-optical spectroscopy : Detection of the "mirage effect".* Appl. Phys. Lett. **36**, 130, 1980.

[Bocke:90] U. Bockelmann and G. Bastard. *Phonon scattering and energy relaxation in two-, one- and zero dimensional electron gases.* Phys. Rev. B **42**, 8947, 1990.

[Bockr:97] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley. *Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes.* Science **275**, 1922, 1997.

[Bohre:83] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles.* John Wiley and sons, (New York), 1983.

[Bonat:05] C. Bonati, M.B. Mohamed, D. Tonti, G. Zgrablic, S. Haacke, F. van Mourik, and M. Chergui. *Spectral and dynamical characterization of multiexcitons in colloidal CdSe semiconductor quantum dots.* Phys. Rev. B **71**, 205317, 2005.

[Born:99] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics.* Cambridge University Press, Cambridge, 1999.

[Bosba:02] J. Bosbach, C. Hendrich, F. Stietz, T. Vartanyan, and F. Träger. *Ultrafast dephasing of surface plasmon excitation in silver nanoparticles : influence of particle size, shape, and chemical surrounding.* Phys. Rev. Lett. **89**, 257404, 2002.

[Bouhe:05] A. Bouhelier, R. Bachelot, G. Lerondel, S. Kostcheev, P. Royer, and G.P. Wiederrecht. *Surface plasmon characteristics of tunable photoluminescence in single gold nanorods.* Phys. Rev. Lett. **95**, 267405, 2005.

[Boyer:02] David Boyer, Philippe Tamarat, Abdelhamid Maali, Brahim Lounis, and Michel Orrit. *Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers.* Science **297**, 1160, 2002.

[Boyer:03] D. Boyer. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2003.

[Brack:93] M. Brack. *The physics of simple metal clusters : self-consistent jellium model and semiclassical approaches.* Reviews of Modern Physics **65**, 677, 1993.

[Brech:93] C. Bréchignac, Ph Cahuzac, J. Leygnier, and A. Sarfati. *Optical response of large lithium clusters : Evolution toward the bulk.* Phys. Rev. Lett. **70**, 2036, 1993.

[Brokm:03] X. Brokmann, J. P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J. P. Bouchaud, and M. Dahan. *Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals.* Phys. Rev. Lett. **90**, 120601, 2003.

[Brokm:04a] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, and J. P. Hermier. *Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals.* App. Phys. Lett. **85**, 712, 2004.

[Brokm:04b] X. Brokmann. *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels.* Thèse de doctorat, Université Paris VI, Pierre et Marie Curie, 2004.

[Brokm:04c] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J. P. Hermier. *Measurement of the radiative and nonradiative decay rates of single CdSe nanocrystals through a controlled modification of their spontaneous emission.* Phys. Rev. Lett. **93**, 107403, 2004.

[Bruch:98] Jr. Bruchez, M., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A. P. Alivisatos. *Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels.* Science **281**, 2013, 1998.

[Brune:99] Tamarat P. Brunel, C., B. Lounis, and M. Orrit. *Triggered source of single photons based on controlled single molecule fluorescence.* Phys. Rev. Lett. **83**, 2722, 1999.

[Bussi:05] G. Bussi, J. Menéndez, J. Ren, M. Canonico, and E. Molinari. *Quantum interferences in the Raman cross section for the radial breathing mode in metallic carbon nanotubes.* Phys. Rev. B **71**, 041404, 2005.

[Carsl:59] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger. *Conduction of heat in solids.* Oxford University Press, (Oxford), 2nd edition, 1959.

[Carug:04] J. M. Caruge, Y. Chan, V. Sundar, H.J. Eisler, and M. G. Bawendi. *Transient photoluminescence and simultaneous amplified spontaneous emission from multiexciton states in CdSe quantum dots.* Phys. Rev. B **70**, 085316, 2004.

[Chama:96] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya, and A.I. Ekimov. *Enhancement og electron-hole interaction in CdSe nanocrystals : A quantum confinement effect.* Phys. Rev. B **53**, 1336, 1996.

[Chang:04] E. Chang, G. Bussi, A. Ruini, and E. Molinari. *Excitons in carbon nanotubes : An ab initio symmetry-based approach.* Phys. Rev. Lett. **92**, 196401, 2004.

[Charl:02] J.-C. Charlier. *Defects in carbon nanotubes.* Acc. Chem. Res.**35**, 1063, 2002.

[Chen:05] J. Chen, V. Perebeinos, M. Freitag, J. Tsang, Q. Fu, J. Liu, and P. Avouris. *Applied physics : Bright infrared emission from electrically induced excitons in carbon nanotubes.* Science **310**, 1171, 2005.

[Chou:05] S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, G. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Phonon-assisted excitonic recombination channels observed in DNA-wrapped carbon nanotubes using photoluminescence spectroscopy.* Phys. Rev. Lett. **94**, 127402, 2005.

[Chu:74] B. Chu. *Laser Light Scattering.* Academic Press, New York, 1974.

[Cogne:03] L. Cognet, C. Tardin, D. Boyer, D. Choquet, P. Tamarat, and B. Lounis. *Single metallic nanoparticle imaging for protein detection in cells.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA **100**, 11350, 2003.

[Cogne:06] L. Cognet, L. Groc, B. Lounis, and D. Choquet. *Multiple Routes for Glutamate Receptor Trafficking : Surface Diffusion and Membrane Traffic Cooperate to Bring Receptors to Synapses.* Science STKE **327**, pe13, 2006.

[Cohen:73] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique.* Hermann, (Paris), 1973.

[Court:06] S. Courty, C. Luccardini, Y. Bellaiche, G. Cappello, and M. Dahan. *Tracking individual kinesin motors in living cells using single quantum dot imaging.* Nano Lett. **6**, 1491, 2006.

[Cumin:00] J. Cumings and A. Zettl. *Low-friction nanoscale linear bearing realized from multi-wall carbon nanotubes.* Science **289**, 602, 2000.

[Dahan:03] M. Dahan, S. Levi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau, and A. Triller. *Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking.* Science **302**, 442, 2003.

[Danie:03] M.C. Daniel and D. Astruc. *Gold nanoparticles : Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.* Chem. Rev. **104**, 293, 2003.

[DeHee:93] W.A. de Heer. *The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models.* Reviews of Modern Physics **65**, 611, 1993.

[Dicks:97] R.M. Dickson, A.B. Cubitt, R.Y. Tsien, and W.E. Moerner. *On/Off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein.* Nature **338**, 355, 1997.

[Ditlb:02] H. Ditlbacher, J.R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. *Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons.* Appl. Phys. Lett. **81**, 1762, 2002.

[Dorem:64] R.H. Doremus. *Optical properties of small gold particles.* J. Chem. Phys. **40**, 2389, 1964.

[Doty:05] R. C. Doty, T. R. Tshikhudo, M. Brust, and D. G. Fernig. *Extremely stable water-soluble ag nanoparticles.* Chem. Mater.**17**, 4630, 2005.

[Dress:05] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. *Raman spectroscopy of carbon nanotubes.* Phys. Rep. **409**, 47, 2005.

[Drude:00] P.K.L. Drude. *Zur elektronentheorie der metalle.* Annalen der Physik **1**, 566, & **3**, 369, 1900.

[Dukov:04] G. Dukovic, B. E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M. L. Steigerwald, T. F. Heinz, R. A. Friesner, N. J. Turro, and L. E. Brus. *Reversible surface oxidation and efficient luminescence quenching in semiconductor single-wall carbon nanotubes.* J. Am. Chem. Soc. **126**, 15269, 2004.

[Dukov:05] G. Dukovic, F. Wang, D. Song, M. Y. Sfeir, T. F. Heinz, and L. E. Brus. *Structural dependence of excitonic optical transitions and band-gap energies in carbon nanotubes.* Nano Lett. **5**, 2314, 2005.

[Dulke:04] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T. Klar, J. feldmann, G. Von Plessen, D. I. Gittins, K.S. Mayya, and F. Caruso. *Plasmon emission in photoexcited gold nanoparticles.* Phys. Rev. B **70**, 205424, 2004.

[Ebbes:92] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan. *Large-scale synthesis of carbon nanotubes.* Nature **358**, 220, 1992.

[Ebbes:96] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio. *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes.* Nature **382**, 54, 1996.

[Efros:92] A.L Efros. *Luminescence polarization of CdSe microscystals.* Phys. Rev. B **46**, 7448, 1992.

[Efros:95] A.L. Efros, V.A. Kharchenko, and M. Rosen. *Breaking the phonon bottleneck in nanonmeter quantum dots : Role of Auger like processes.* Sol. Sta. Commun. **93**, 281, 1995.

[Efros:96] 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, 1996.

[Efros:97] A. L. Efros and M. Rosen. *Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot.* Phys. Rev. Lett. **78**, 1110, 1997.

[Ekimo:93] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, and A. L. Efros. *Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : assignment of the first electronic transitions.* J.Opt. Soc. Am. B **10**, 100, 1993.

[Emped:96] S.A. Empedocles, D.J. Norris, and M.G. Bawendi. *Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots.* Phys. Rev. Lett. **77**, 3873, 1996.

[Emped:98] S.A. Empedocles and M.G. Bawendi. *Quantum-confined Stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots.* Science **278**, 2114, 1998.

[Emped:99] S.A. Empedocles, R. Neuhauser, and M.G. Bawendi. *Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy.* Nature **399**, 126, 1999.

[Endo:95] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H.W. Kroto, and A. Sarkar. *Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers.* Carbon **33**, 873, 1995.

[Enüst:63] B.V. Enüstün and J. Turkevitch. *Coagulation of colloïdal gold.* J. Am. Chem. Soc. **85**, 3317, 1963.

[Fanti:04] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta. *Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy : Environment and temperature effects.* Phys. Rev. Lett. **93**, 147406, 2004.

[Farre:05] R. A. Farrer, F. L. Butterfiefd, V. W. Chen, and J. T. Fourkas. *Highly efficient multiphoton-absorption-lnduced luminescence from gold nanoparticles.* Nano Lett. **5**, 1139, 2005.

[Fenni:03] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W. Q. Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings, and A. Zetti. *Rotational actuators based on carbon nanotubes.* Nature **424**, 408, 2003.

[Fishe:05] B. Fisher, J. M. Caruge, D. Zehnder, and M. Bawendi. *Room-temperature ordered photon emission from multiexciton states in single CdSe core-shell nanocrystals.* Phys. Rev. Lett. **94**, 087403, 2005.

[Fluck:85] D.U. Fluckiger, H.B. Lin, and W.H. Marlow. *Composition measurement of aerosols of submicrometer particles by phase fluctuation absorption spectroscopy.* Appl. Opt. **24**, 1668, 1985.

[Fourn:80] D. Fournier, A. C. Boccara, N. M. Amer, and R. Gerlach. *Sensitive in situ trace-gas detection by photothermal deflection spectroscopy.* Appl. Phys. Lett. **37**, 519, 1980.

[Freit:03] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, and P. Avouris. *Photoconductivity of single carbon nanotubes.* Nano Lett. **3**, 1067, 2003.

[Fritz:03] W. Fritzsche and T. A. Taton. *Metal nanoparticles as labels for heterogeneous, chip-based DNA detection.* Nanotechnology **14**, R63, 2003.

[Gelle:88] J. Gelles, B.J. Schnapp, and M.P. Sheetz. *Tracking kinesin-driven movements with nanometre-scale precision.* Nature **331**, 450, 1988.

[Gimze:99] J.K. Gimzewski and C. Joachim. *Nanoscale science of single molecules using local probes.* Science **283**, 1683, 1999.

[Gluod:02] M. Gluodenis and C.A. Foss Jr. *The effect of mutual orientation on the spectra of metal nanoparticle rod-rod and rod-sphere pairs.* J. Phys. Chem. B **106**, 9484, 2002.

[Golds:84] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M.N. Charasse, and G. Le Roux. *Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices.* Appl. Phys. Lett. **47**, 1099, 1984.

[Groc:04] L. Groc, M. Heine, L. Cognet, K. Brickley, F.A. Stephenson, B. Lounis, and D. Choquet. *Differential activity-dependent regulation of the lateral mobilities of ampa and nmda receptors.* Nature Neuroscience **7**, 695, 2004.

[Guyot:99] P. Guyot-Sionnest, , M. Shim, C. Matranga, and M.A. Hines. *Intraband relaxation in CdSe quantum dots.* Phys. Rev. B **60**, R2181, 1999.

[Hache:86] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis. *Optical non linearities in small metal particles : surface mediated resonance and quantum size effects.* J. Opt. Soc. Am. B **3**, 1647, 1986.

[Hagen:05] A. Hagen, M. Steiner, M.B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A.J. Meixner, and A. Hartschuh. *Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **95**, 197401, 2005.

[Halte:99] V. Halté, J.Y. Bigot, B. Palpant, M. Broyer, B. Prével, and A. Pérez. *Size dependence of the energy relaxation in silver nanoparticles embedded in dielectric matrices.* Appl. Phys. Lett. **75**, 3799, 1999.

[Hamad:92] N. Hamada, S. Shin-ichi, and A. Oshiyama. *New one dimensional conducteors : Graphitic microtubules.* Phys. Rev. Lett. **68**, 1579, 1992.

[Harts:03a] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, and T. D. Krauss. *Simultaneous fluorescence and Raman scattering from single carbon nanotubes.* Science **301**, 1354, 2003.

[Harts:03b] A. Hartschuh, E.J. Sanchez, X.S. Xie, and L. Novotny. *High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **90**, 095503, 2003.

[Harts:05a] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, J. Peterson, L. Huang, P. Anger, H. Qian, A. J. Meixner, M. Steiner, L. Novotny, and T. D. Krauss. *Single carbon nanotube optical spectroscopy.* Chem. Phys. Chem. **6**, 577, 2005.

[Harts:05b] A. Hartschuh, H. Qian, A. J. Meixner, N. Anderson, and L. Novotny. *Nanoscale optical imaging of excitons in single-walled carbon nanotubes.* Nano Lett. **5**, 2310, 2005.

[Hendr:06] E. Hendry, M. Koeberg, F. Wang, H. Zhang, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelbergh, and M. Bonn. *Direct observation of electron-to-hole energy transfer in cdse quantum dots.* Phys. Rev. Lett. **96**, 057408, 2006.

[Herte:00a] T. Hertel and G Moos. *Electron-phonon interaction in single-wall carbon nanotubes : A time-domain study.* Phys. Rev. Lett. **84**, 5002, 2000.

[Herte:00b] T. Hertel and G Moos. *Influence of excited electron lifetimes on the electronic structure of carbon nanotubes.* Chem. Phys. Lett. **320**, 359, 2000.

[Hines:96] M.A. Hines and P. Guyot-Sionnest. *Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals.* J. Phys. Chem. **100**, 468, 1996.

[Htoon:04a] H. Htoon, P. J. Cox, and V. I. Klimov. *Structure of excited-state transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy.* Phys. Rev. Lett. **93**, 187402, 2004.

[Htoon:04b] 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**, 027401, 2004.

[Htoon:05] H. Htoon, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. *Single carbon nanotubes probed by photoluminescence excitation spectroscopy : the role of phonon-assisted transitions.* Phys. Rev. Lett. **94**, 127403, 2005.

[Hu:01] J. Hu, L.S. Li, W. Yang, L. Manna, L.W. Wang, and A.P. Alivisatos. *Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods.* Science **292**, 2060, 2001.

[Hu:73] C. Hu and J.R. Whinnery. *New thermooptical measurement method and a comparison with other methods.* Appl. Opt. **12**, 72, 1973.

[Huang:04a] L. Huang, X. Cui, B. White, and S. P. O'Brien. *Long and oriented single-walled carbon nanotubes grown by ethanol chemical vapor deposition.* J. Phys. Chem. B **108**, 16451, 2004.

[Huang:04b] L. Huang, H. N. Pedrosa, and T. D. Krauss. *Ultrafast ground-state recovery of single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **93**, 017403, 2004.

[Hussa:05] I. Hussain, S. Graham, Z. Wang, B. Tan, D. C. Sherrington, S. P. Rannard, A. I. Cooper, and M. Brust. *Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1-4 nm range using polymeric stabilizers.* J. Am. Chem. Soc. **127**, 16398, 2005.

[Hövel:93] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer. *Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping.* Phys. Rev. B **48**, 18178, 1993.

[Ignat:06] Filipp V. Ignatovich and Lukas Novotny. *Real-time and background-free detection of nanoscale particles.* Phys. Rev. Lett. **96**, 013901, 2006.

[Iijim:91] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon.* Nature **354**, 56, 1991.

[Iijim:93] S. Iijima and T. Ichihashi. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.* Nature **363**, 603, 1993.

[Inoue:06] T. Inoue, K. Miyam :, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu. *Diameter dependence of exciton-phonon interaction in individual single-walled carbon nanotubes studied by microphotoluminescence spectroscopy.* Phys. Rev. B **73**, 233401, 2006.

[Islam:04] M. F. Islam, D. E. Milkie, C. L. Kane, A.G. Yodh, and J.M. Kikkawa. *Direct measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **93**, 037404, 2004.

[Issac:05] A. Issac, C. Von Borczyskowski, and F. Cichos. *Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media.* Phys. Rev. B **71**, 161302, 2005.

[Itkis:06] M. E. Itkis, F. Borondics, A. Yu, and R. C. Haddon. *Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films.* Science **312**, 413, 2006.

[Izard:04] N. Izard. *Nanotubes de carbone : Systèmes pour la limitation optique.* Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2004.

[Jacks.J:98] J.D. Jackson. *Classical Electrodynamics.* Wiley, New-York, 3rd edition, 1998.

[Jacks.W:81] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier. *Photothermal deflection spectroscopy and detection.* Appl. Opt. **20**, 1333, 1981.

[Jacob:06] V. Jacobsen, P. Stoller, C. Brunner, V. Vogel, and V Sandoghdar. *Interferometric optical detection and tracking of very small gold nanoparticles at a water-glass interface.* Optics Express **14**, 405, 2006.

[Jares:03] E.A Jares-Erijman and T.M Jovin. *Fret imaging.* Nature Biotechnology **21**, 1387, 2003.

[Jin:01] R. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K. L. Kelly, G.C. Schatz, and J.G. Zheng. *Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms.* Science **294**, 1901, 2001.

[Jishi:93] R.A. Jishi, L. Venkataraman, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. *Phonon modes in carbon nanotubules.* Chem. Phys Lett. **209**, 77, 1993.

[Johns:72] P.B. Johnson and R.W. Christy. *Optical constants of the noble metals.* Phys. Rev. B **6**, 4370, 1972.

[Jones:05] M Jones, C. Engtrakul, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, M. J. Heben, and G Rumbles. *Analysis of photoluminescence from solubilized single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. B **71**, 115426, 2005.

[Kalkb:04] T. Kalkbrenner, U. Hakanson, and V. Sandoghdar. *Tomographic plasmon spectroscopy of a single gold nanoparticle.* Nano Lett. **4**, 2309, 2004.

[Kalkb:05] T. Kalkbrenner, U. Hakanson, A. Schadle, S. Burger, C. Henkel, and V. Sandoghdar. *Optical microscopy via spectral modifications of a nanoantenna.* Phys. Rev. Lett. **95**, 200801, 2005.

[Kane:03] C. L. Kane and E. J. Mele. *Ratio problem in single carbon nanotube fluorescence spectroscopy.* Phys. Rev. Lett. **90**, 207401, 2003.

[Katau:99] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. *Optical properties of single-wall carbon nanotubes.* Synthetic Metals**103**, 2555, 1999.

[Kawab:66] A. Kawabata and R. Kubo. *Electronic properties of fine metallic particles ii. plasma resonance absorption.* J. Phys. Soc. Jap. **21**, 1765, 1966.

[Kim.J:99] J. Kim, O. Benson, H. Kan, and Y. Yamamoto. *A single photon turnstile device.* Nature **397**, 500, 1999.

[Kim:99] P. Kim, T. W. Odom, J. L. Huang, and C. M. Lieber. *Electronic density of states of atomically resolved single-walled carbon nanotubes : Van hove singularities and end states.* Phys. Rev. Lett. **82**, 1225, 1999.

[Kiraz:05] A. Kiraz, M. Ehrl, Th. Hellerer, O.E. Müstecaplioglu, C. C. Braüchle, and A. Zumbusch. *Indistinguishable photons from a single molecule.* Phys. Rev. Lett. **94**, 223602, 2005.

[Klar:98] T. Klar, M. Perner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann. *Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles.* Phys. Rev. Lett. **80**, 4249, 1998.

[Klimo:00a] 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 **287**, 1011, 2000.

[Klimo:00b] V.I. Klimov, A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. Hollingsworth, C. Leatherdale, H. Eisler, and M.G. Bawendi. *Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots.* Science **300**, 1434, 2000.

[Klimo:03] V. I. Klimov, editor. *Semiconductor and Metal Nanocrystals : Synthesis, Electronic and Optical Properties.* Marcel Dekker, New York, 2003.

[Klimo:98] V.I. Klimov and D.W. McBranch. *Femtosecond 1P-to-1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals.* Phys. Rev. Lett. **80**, 4028, 1998.

[Klimo:99] 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, 1999.

[Kneip:97] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. . Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, and M.S. Feld. *Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (sers).* Phys. Rev. Lett. **78**, 1667, 1997.

[Knill:01] E. Knill, R. Laflamme, and G.J. Milburn. *A scheme for efficient computation with linear optics.* Nature **401**, 46, 2001.

[Kong:98] J. Kong, A.M. Cassel, and H. Dai. *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes.* Chem. Phys. Lett. **292**, 567, 1998.

[Korov:04] O. J. Korovyanko, C. X. Sheng, Z. V. Vardeny, A. B. Dalton, and R. H. Baughman. *Ultrafast spectroscopy of excitons in single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **92**, 174031, 2004.

[Korta:90] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, and L. E. Brus. *Nucleation and growth of CdSe on ZnS quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media.* J. Am. Chem. Soc. **112**, 1327, 1990.

[Kraus.R:05] R.M. Kraus, P.G. Lagoudakis, J. Müller, A.L. Rogach, J.M. Lupton, J. Feldmann, D.V. Talapin, and H. Weller. *Interplay between auger and ionization processes in nanocrystal quantum dots.* J. Phys. Chem. B **109**, 18214, 2005.

[Kraus.T:01] T.D. Krauss, S. O'Brien, and L.E. Brus. *Charge and photoionization properties of single semiconductor nanocrystals.* J. Phys. Chem. B **105**, 1725, 2001.

[Kraus.T:99] T. Krauss and L.E. Brus. *Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals.* Phys. Rev. Lett. **83**, 4840, 1999.

[Kreib:77] U. Kreibig. *Anomalous frequency and temperature dependance of the optical absorption of small gold particles.* J. Phys. **38**, C2–97, 1977.

[Kreib:85] U. Kreibig and L. Genzel. *Optical absorption of small metallic particles.* Surface Science **156**, 678, 1985.

[Kreib:95] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters.* Springer-Verlag, (Berlin), 1995.

[Kuhn:06] S. Kuhn, U. Hakanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar. *Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna.* Phys. Rev. Lett. **97**, 017402, 2006.

[Kuno:97] M. Kuno, J.K. Lee, B.O. Dabbousi, F.V. Mikulec, and M.G. Bawendi. *The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrytallites : Probing the luminescing state.* J. Chem. Phys. **106**, 9869, 1997.

[Kuwat:03] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, and K. Miyano. *Resonant light scattering from metal nanoparticles : Practical analysis beyond Rayleigh approximation.* Appl. Phys. Lett. **83**, 4625, 2003.

[Labea:03] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis. *Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots.* Phys. Rev. Lett. **90**, 257404, 2003.

[Labea:05] O. Labeau. *Détection et étude de nano-objets : Nanocristaux de CdSe/ZnS et molécules uniques.* Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2005.

[Lasne:06] D. Lasne, G.A. Blab, S. Berciaud, M. Heine, L. Groc, D. Choquet, L. Cognet, and B. Lounis. *Single nanoparticle photothermal tracking (SNaPT) of 5 nm gold beads in live cells.* Biophys. J. **91**, 4598, 2006.

[Lasto:67] J.B. Lastovka. *Light mixing spectroscopy and the spectrum of light scattered by thermal fluctuations in liquids.* Thèse de doctorat, MIT, 1967.

[Laure:03] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. *Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **90**, 057404, 2003.

[LeTho:05] N. Le Thomas, E. Herz, O. Schöps, and U. Woggon. *Exciton fine structure in single CdSe nanorods.* Phys. Rev. Lett. **94**, 016803, 2005.

[LeTho:06] N. Le Thomas, U. Woggon, O. Schöps, M. V. Artemyev, M. Kazes, and U. Banin. *Cavity qed with semiconductor nanocrystals.* Nano Lett. **6**, 557, 2006.

[Leath:02] C. A. Leatherdale, W.-K. Woo, F.V. Mikulec, and M. G. Bawendi. *On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots.* J. Phys. Chem. B **106**, 7619, 2002.

[Lefeb:03] J. Lefebvre, Y. Homma, and P. Finnie. *Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **90**, 2174011, 2003.

[Lefeb:06] J. Lefebvre, D. G. Austing, J. Bond, and P. Finnie. *Photoluminescence imaging of suspended single-walled carbon nanotubes.* Nano Lett. **6**, 1603, 2006.

[Lide:00] D. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* 2000.

[Lindf:04] K. Lindfors, T. Kalkbrenner, P. Stoller, and V. Sandoghdar. *Detection and spectroscopy of gold nanoparticles using supercontinuum white light confocal microscopy.* Phys. Rev. Lett. **93**, 037401, 2004.

[Link:03] S. Link and M. A. El-Sayed. *Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals.* Annu. Rev. Phys. Chem. **54**, 331, 2003.

[Link:99a] S. Link and M.A. El Sayed. *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods.* J. Phys. Chem. B **103**, 8410, 1999.

[Link:99b] S. Link and M.A. El Sayed. *Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles.* J. Phys. Chem. B **103**, 4212, 1999.

[Long:76] M.E. Long, R.L. Swofford, and A.C. Albrecht. *Thermal lens technique : a new method of absorption spectroscopy.* Science **191**, 183, 1976.

[Louni:00a] B. Lounis and W. E. Moerner. *Single photons on demand from a single molecule at room temperature.* Nature **407**, 91, 2000.

[Louni:00b] B. Lounis, H.A. Bechtel, D. Gerion, A. P. Alivisatos, and W. E. Moerner. *Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence.* Chem. Phys. Lett. **329**, 399, 2000.

[Louni:05] B. Lounis and M. Orrit. *Single-photon sources.* Rep. Prog. Phys. **68**, 1129, 2005.

[Lutti:55] J.M. Luttinger and W. Kohn. *Motion of electron in holes in perturbed periodic fields.* Phys. Rev. **97**, 869, 1955.

[Ma:04] Y. Z. Ma, J. Stenger, J. Zimmermann, S. M. Bachilo, R. E. Smalley, R. B. Weisman, and G. R. Fleming. *Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy.* J. Chem. Phys. **120**, 3368, 2004.

[Ma:05a] Y. Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming. *Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : evidence for exciton-exciton annihilation.* Phys. Rev. Lett. **94**, 157402, 2005.

[Ma:05b] Y. Z. Ma, L. Valkunas, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming. *Exciton binding energy in semiconducting single-walled carbon nanotubes.* J. Phys. Chem. B **109**, 15671, 2005.

[Macho:05] M. Machon, S. Reich, H. Telg, J. Maultzsch, P. Ordejon, and C. Thomsen. *Strength of radial breathing mode in single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. B **71**, 035416, 2005.

[Manzo:05] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, and G. Cerullo. *Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **94**, 207401, 2005.

[Matsu:05] K. Matsuda, Y. Kanemitsu, K. Irie, T. Saiki, T. Someya, S. Miyauchi, and S. Maruyama. *Photoluminescence intermittency in an individual single-walled carbon nanotube at room temperature.* Appl. Phys. Lett. **86**, 123116, 2005.

[Mault:05a] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau. *Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence.* Phys. Rev. B **72**, 241402(R), 2005.

[Mault:05b] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, and C. Thomsen. *Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes : Optical transition energies and chiral-index assignment.* Phys. Rev. B **72**, 205438, 2005.

[McBri:04] J.R. McBride, T.C. Kippeny, S.J Pennycook, and S.J. Rosenthal. *Aberration-corrected z-contrast scanning transmission electron microscopy of CdSe nanocrystals.* Nano Lett. **4**, 1279, 2004.

[Meier:83] M. Meier and A. Wokaun. *Enhanced fields on large metal particles : Dynamic depolarization.* Opt. Lett. **8**, 581, 1983.

[Meyer:05] J. C. Meyer, M. Paillet, T. Michel, A. Moreac, A. Neumann, G. S. Duesberg, S. Roth, and J. L. Sauvajol. *Raman modes of index-identified freestanding single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **95**, 217401, 2005.

[Michl:00] 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, 2000.

[Mie:08] G. Mie. *Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen.* Annalen der Physik **25**, 377, 1908.

[Milli:04] 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, 2004.

[Mintm:92] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White. *Are fullerene tubules metallic ?* Phys. Rev. Lett. **68**, 631, 1992.

[Mintm:98] J. W. Mintmire and C. T. White. *Universal density of states for carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **81**, 2506, 1998.

[Misew:03] J. A. Misewich, R. Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, and J. Tersoff. *Electrically induced optical emission from a carbon nanotube fet.* Science **300**, 783, 2003.

[Miyam:04] Y. Miyamoto, A. Rubio, S. Berber, M. Yoon, and D. Tomanek. *Spectroscopic characterization of stone-wales defects in nanotubes.* Phys. Rev. B **69**, 121413(R), 2004.

[Miyau:06] Y. Miyauchi and S. Maruyama. *Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes.* Phys. Rev. B **74**, 035415, 2006.

[Mock:02] J.J. Mock, D.R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz. *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles.* J. Chem. Phys. **116**, 6755, 2002.

[Mock:03] J.J. Mock, D.R. Smith, and S. Schultz. *Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles.* Nano Lett. **3**, 485, 2003.

[Moern:89] W. E. Moerner and L. Kador. *Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid.* Phys. Rev. Lett. **62**, 2535, 1989.

[Moern:99] W. E. Moerner and M. Orrit. *Illuminating single molecules in condensed matter.* Science **283**, 1670, 1999.

[Molin:02] R. A. Molina, D. Weinmann, and R. A. Jalabert. *Oscillatory size dependence of the surface plasmon linewidth in metallic nanoparticles.* Phys. Rev. B **65**, 1554271, 2002.

[Moore:03] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, and Y. Talmon. *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants.* Nano Lett. **3**, 1379, 2003.

[Morea:01] E. Moreau, I. Robert, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J.M. Gérard, and I. Abram. *Quantum cascade of photons in semiconductor quantum dots.* Phys. Rev. Lett. **87**, 183601, 2001.

[Murph:80] J.C. Murphy and L.C. Aamodt. *Photothermal spectroscopy using optical beam probing : Mirage effect.* J. Appl. Phys. **51**, 4580, 1980.

[Murra:93] 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, 1993.

[Muske:06] O. L. Muskens, N. Del Fatti, F. Vallée, J. R. Huntzinger, P. Billaud, and M. Broyer. *Single metal nanoparticle absorption spectroscopy and optical characterization.* Appl. Phys. Lett. **88**, 063109, 2006.

[Neuha:00] 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, 2000.

[Nie:94] S Nie, D.T Chiu, and R.N Zare. *Probing individual molecules with confocal fluorescence microscopy.* Science **266**, 1018, 1994.

[Nie:97] S. Nie and S. R. Emory. *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering.* Science **275**, 1102, 1997.

[Nikol:99] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, and R.E. Smalley. *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide.* Chem. Phys. Lett. **313**, 91, 1999.

[Nirma:95] 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, 1995.

[Nirma:96] 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, 1996.

[Norri:94] D.J. Norris, A. Sacra, C.B. Murray, and M.G. Bawendi. *Measurement of the size-dependent hole spectrum in CdSe quantum dots.* Phys. Rev. Lett. **72**, 2612, 1994.

[Norri:96a] D.J. Norris and M.G. Bawendi. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots.* Phys. Rev. B **53**, 16338, 1996.

[Norri:96b] 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, 1996.

[Novo:06] C. Novo, D. Gomez, J. Perez-Juste, Z. Zhang, H. Petrova, M. Reismann, P. Mulvaney, and G.V. Hartland. *Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods : a single particle study.* Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 3540, 2006.

[OConn:02] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley. *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes.* Science **297**, 593, 2002.

[Orrit:90] M. Orrit and J. Bernard. *Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal.* Phys. Rev. Lett. **65**, 2716, 1990.

[Ostoj:04] G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, M. S. Strano, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. *Interband recombination dynamics in resonantly excited single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **92**, 117402, 2004.

[Palik:85] E. Palik, editor. *Handbook of Optical Constants of Solids.* Academic Press, (New York), 1985.

[Peng:02] Z.A. Peng and X. Peng. *Nearly monodisperse and shape controlled CdSe nanocrystals via alternative routes.* J. Am. Chem. Soc. **124**, 3343, 2002.

[Pereb:04] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris. *Scaling of excitons in carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **92**, 257402, 2004.

[Pereb:05] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris. *Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **94**, 027402, 2005.

[Peren:81] J.A.A.J. Perenboom, P. Wyder, and F. Meier. *Electronic properties of small metallic particles.* Phys. Rep. **78**, 173, 1981.

[Perss:93] B.N.J. Persson. *Polarizability of small spherical metal particles : influence of the matrix environment.* Surface Science **281**, 153, 1993.

[Petro:01] P.M Petroff, A. Lorke, and A. Imamoglu. *Epitaxially self-assembled quantum dots.* Physics Today **281**, 56, 2001.

[Peyse:01] L.A. Peyser, A.E. Vinson, A.P. Bartko, and R.M. Dickson. *Photoactivated fluorescence from individual silver nanoclusters.* Science **291**, 103, 2001.

[Pilen:03] M.P. Pileni. *Nanocrystals : Fabrication, organization and collective properties.* Comptes rendus de Chimie **6**, 965, 2003.

[Pinch:03] A. Pinchuk and U. Kreibig. *Interface decay channel of particle surface plasmon resonance.* New Journal of Physics **5**, 151.1, 2003.

[Plent:05] F. Plentz, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. S. Strano, and M. A. Pimenta. *Direct experimental evidence of exciton-phonon bound states in carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **95**, 247401, 2005.

[Pohl:84] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. *Optical stethoscopy : Image recording with resolution* $\lambda/20$. Appl. Phys. Lett. **44**, 651, 1984.

[Qiu:05] X. Qiu, M. Freitag, V. Perebeinos, and P. Avouris. *Photoconductivity spectra of single-carbon nanotubes : Implications on the nature of their excited states.* Nano Lett. **5**, 749, 2005.

[Reich:00] S. Reich and C. Thomsen. *Chirality dependence of the density-of-states singularities in carbon nanotubes.* Phys. Rev. B **62**, 4273, 2000.

[Reich:04] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch. *Carbon Nanotubes : Basic Concpts and Physical Properties.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2004.

[Reich:05] S. Reich, M. Dworzak, A. Hoffmann, C. Thomsen, and M. S. Strano. *Excited-state carrier lifetime in single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. B **71**, 033402, 2005.

[Reiss:02] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron. *Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion.* Nano Lett. **2**, 781, 2002.

[Saito:00] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Trigonal warping effect of carbon nanotubes.* Phys. Rev. B **61**, 2981, 2000.

[Saito:92] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Electronic structure of chiral graphene tubules.* Appl. Phys. Lett. **60**, 2204, 1992.

[Saito:98] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.

[Sanch:99] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, and P. Ordejon. *Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes*. Phys. Rev. B **59**, 12678, 1999.

[Santo:02] C. Santori, D. Fattal, J. Vuckovic, G. Solomon, and Y. Yamamoto. *A single photon turnstile device*. Nature **419**, 594, 2002.

[Schle:02] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova, and Alf Mews. *Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **88**, 137401, 2002.

[Schul:00] S. Schultz, D.R. Smith, J.J. Mock, and D.A. Schultz. *Single-target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **97**, 996, 2000.

[Schul:03] D.A. Schultz. *Plasmon resonant particles for biological detection*. Current Opinion in Biotechnology **14**, 13, 2003.

[Schum:01] J. Schumway, A. Franceschetti, and A. Zunger. *Correlation versus mean-field contributions to excitons, multiexcitons, and charging energies in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. B **63**, 155316, 2001.

[Sfeir:04] M. Y. Sfeir, F. Wang, L. Huang, C. C. Chuang, J. Hone, P. O'Brien S, T. F. Heinz, and L. E. Brus. *Probing electronic transitions in individual carbon nanotubes by Rayleigh scattering*. Science **306**, 1540, 2004.

[Sfeir:06] M. Y. Sfeir, T. Beetz, F. Wang, L. Huang, X. M. Henry Huang, M. Huang, J. Hone, S. O'Brien, J. A. Misewich, T. F. Heinz, L. Wu, Y. Zhu, and L. E. Brus. *Optical spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes of defined chiral structure*. Science **312**, 554, 2006.

[Shimi:02] 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, 2002.

[Slot:85] J.W. Slot and H.J. Geuze. *A new method of preparing gold probes for multiple-labeling cytochemistry*. Eur. J. Cell. Biol.**38**, 87, 1985.

[Son:06] H. Son, A. Reina, G.G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, and J. Kong. *Raman characterization of electronic transition energies of metallic single-wall carbon nanotubes*. Phys. Rev. B **74**, 073406, 2006.

[Spata:04] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie. *Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **92**, 077402, 2004.

[Spata:05] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, and S. G. Louie. *Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **95**, 247402, 2005.

[Stiet:00] F. Stietz, J. Bosbach, T. Wenzel, T. Vartanyan, A. Goldmann, and F. Träger. *Decay times of surface plasmon excitation in metal nanoparticles by persistent spectral hole burning.* Phys. Rev. Lett. **84**, 5644, 2000.

[Stoll:06] P. Stoller, V. Jacobsen, and V. Sandoghdar. *Measurement of the complex dielectric constant of a single gold nanoparticle.* Opt. Lett. **31**, 2474, 2006.

[Stone:72] J. Stone. *Measuremeny of the absorption of light in low-loss liquids.* J. Opt. Soc. Am. **62**, 327, 1972.

[Stone:73] J. Stone. *Thermooptical technique for the measurement of absorption loss spectrum in liquids.* Appl. Opt. **12**, 1828, 1973.

[Stran:03] M.S. Strano, S.K. Doorn, E.H. Haroz, C. Kittrell, R.H Hauge, and R. E. Smalley. *Assignment of (n, m) Raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes.* Nano Lett. **3**, 1091, 2003.

[Su:03] K.H. Su, Q.H. Wei, X. Zhang, J.J. Mock, D.R. Smith, and S. Schultz. *Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles.* Nano Lett. **3**, 1087, 2003.

[Sönni:00] C. Sönnichsen, S. Geier, N.E. Hecker, G. Von Plessen, J. Feldmann, H. Ditlbacher, B. Lamprecht, J.R. Krenn, F.R. Aussenegg, V.Z.H. Chan, J.P. Spatz, and M. Müller. *Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy.* Appl. Phys. Lett. **77**, 2949, 2000.

[Sönni:01] C. Sönnichsen. *Plasmons in metal nanostrusctures.* Thèse de doctorat, Ludwig Maximilian Universität, München, 2001.

[Sönni:02a] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. *Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods.* Phys. Rev. Lett. **88**, 077402, 2002.

[Sönni:02b] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. Von Plessen, and J. Feldmann. *Plasmon resonances in large noble-metal clusters.* New Journal of Physics **4**, 93.1, 2002.

[Sönni:05a] C. Sönnichsen, B. M. Reinhard, J. Liphardt, and A. P. Alivisatos. *A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles.* Nature Biotechnology **23**, 741, 2005.

[Sönni:05b] C. Sönnichsen and A. P. Alivisatos. *Gold nanorods as novel nonbleaching plasmon-based orientation sensors for polarized single-particle microscopy.* Nano Lett. **5**, 301, 2005.

[Takam:99] A. Takami, H. Kurita, and S. Koda. *Laser-induced size reduction of noble metal particles.* J. Phys. Chem. B **103**, 1226, 1999.

[Talap:01] D. Talapin, A. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller. *Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-tricotylphospine mixture.* Nano Lett. **1**, 207, 2001.

[Tamar:00] P. Tamarat, A. Maali, B. Lounis, and M. Orrit. *Ten years of single-molecule spectroscopy.* J.Phys.Chem.A**104**, 1, 2000.

[Tans:97] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker. *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires.* Nature **386**, 474, 1997.

[Tardi:03] C. Tardin, L. Cognet, C. Bats, B. Lounis, and D. Choquet. *Direct imaging of lateral movements of ampa receptors inside synapses.* EMBO J.**22**, 4656, 2003.

[Taton:00] T. A. Taton, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger. *Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes.* Science **289**, 1757, 2000.

[Telg:04] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, and C. Thomsen. *Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **93**, 177401, 2004.

[Thess:96] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, and R. E. Smalley. *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes.* Science , **273**, 1996.

[Tombl:00] T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, and S. Y. Wu. *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation.* Nature **405**, 769, 2000.

[Treac:96] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. *Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes.* Nature **381**, 678, 1996.

[Tregu:05] M. Treguer, F. Rocco, G. Lelong, A. Le Nestour, T. Cardinal, A. Maali, and B. Lounis. *Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles.* Solid State Sciences **7**, 812, 2005.

[Tsybo:05] D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman. *Versatile visualization of individual single-walled carbon nanotubes with near-infrared fluorescence microscopy.* Nano Lett. **5**, 975, 2005.

[VanDi:05a] M. A. van Dijk, M. Lippitz, and M. Orrit. *Far-field optical microscopy of single metal nanoparticles.* Acc. Chem. Res. **38**, 594, 2005.

[VanDi:06] M.A. van Dijk, A.L. Tchebotareva, M. Orrit, M. Lippitz, S. Berciaud, D. Lasne, L. Cognet, and B. Lounis. *Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles.* Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 3486, 2006.

[Verbe:02] 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, 2002.

[Voisi:00] C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer. *Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles.* Phys. Rev. Lett. **85**, 2200, 2000.

[Wagne:00] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst, and K. P. Martinek. *Before striking gold in gold-ruby glass.* Nature **407**, 691, 2000.

[Wang.L:03] L. W. Wang, M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti. *Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe/ZnS quantum dots.* Phys. Rev. Lett. **91**, 056404, 2003.

[Wang.Z:06] Z. Wang, H. Pedrosa, T. Krauss, and L. Rothberg. *Determination of the exciton binding energy in single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **96**, 047403, 2006.

[Wang:04] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, and T.F. Heinz. *Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes.* Phys. Rev. Lett. **92**, 177401, 2004.

[Wang:05] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. *The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons.* Science **308**, 838, 2005.

[Wang:06] F. Wang, M. Y. Sfeir, L. Huang, X. M. H. Huang, Y. Wu, J. Kim, J. Hone, S. O'Brien, L. E. Brus, and T. F. Heinz. *Interactions between individual carbon nanotubes studied by Rayleigh scattering spectroscopy.* Phys. Rev. Lett. **96**, 167401, 2006.

[Weick:05] G. Weick, R.A. Molina, D. Weinmann, and R.A. Jalabert. *Lifetime of the first and second collective excitations in metallic nanoparticles.* Phys. Rev. B **72**, 115410, 2005.

[Weick:06] G. Weick. *Quantum dissipation and decoherence of collective excitations in metallic nanoparticles.* Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur & Universät Augsburg.

[Weism:03] R.B. Weisman and S.M. Bachilo. *Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension : An empirical kataura plot.* Nano Lett. **3**, 1235, 2003.

[Weism:06] R.B. Weisman. *Communication privée.* 2006.

[Weiss:99] S. Weiss. *Fluorescence spectroscopy of single biomolecules.* Science **283**, 1676, 1999.

[Wilso:84] T. Wilson and C. Sheppard. *Theory and practice of scanning optical microscopy.* Academic Press, 1984.

[Winel:87] D.J. Wineland, W.M. Itano, and J.C. Bergquist. *Absorption spectroscopy at the limit : Detection of a single atom.* Opt. Lett. **12**, 389, 1987.

[Wokau:82] A. Wokaun, J.P. Gordon, and P.F. Liao. *Radiation damping in surface-enhanced Raman scattering.* Phys. Rev. Lett. **48**, 1574, 1982.

[Wuelf:98] W.P. Wuelfing, S.M. Gross, D.T. Miles, and R.W. Murray. *Nanometer gold clusters protected by surface-bound monolayers of thiolated poly(ethylene glycol) polymer electrolyte.* J. Am. Chem. Soc. **120**, 12696, 1998.

[Xu:02] 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**, 53191, 2002.

[Yacam:93] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, and J.G. Santiesteban. *Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure.* Appl. Phys. Lett. **62**, 657, 1993.

[Yamam:99] Y. Yamamoto and A. Imamoglu. *Mesoscopic Quantum Optics.* Wiley, (New York), 1999.

[Yu:00] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff. *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load.* Science **287**, 637, 2000.

[Yu:01] P.Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors.* Springer, (Berlin), 2001.

[Zhang:06] K. Zhang, H. Chang, A. Fu, A. P. Alivisatos, and H. Yang. *Continuous distribution of emission states from single CdSe/ZnS quantum dots.* Nano Lett. **6**, 843, 2006.

[Zhao:04] H. Zhao and S. Mazumdar. *Electron-electron interaction effects on the optical excitations of semiconducting single-walled carbon nanotubes.* Phys. Rev. Lett. **93**, 157402, 2004.

[Zheng.J:02] J. Zheng and R. M. Dickson. *Individual water-soluble dendrimer-encapsulated silver nanodot fluorescence.* J. Am. Chem. Soc. **124**, 13982, 2002.

[Zheng.M:03] M. Zheng, A. Jagota, M.S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S.G. Chou, B.A. Diner, M.S. Dresselhaus, R.S. McLean, G.B. Onoa, G.G. Samsonidze, E.D. Semke, M. Usrey, and D.J. Watts. *Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly.* Science **302**, 1545, 2003.

[Ziegl:04] T. Ziegler, C. Hendrich, F. Hubenthal, T. Vartanyan, and F. Träger. *Dephasing times of surface plasmon excitation in au nanoparticles determined by persistent spectral hole burning.* Chem. Phys. Lett. **386**, 319, 2004.

Liste de publications

1 – S. Berciaud, L. Cognet, G. A. Blab & B. Lounis. *Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals.* Physical Review Letters **93**, 257402 (2004).

2 – S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat & B. Lounis. *Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles.* Nano Letters **5**, 515 (2005).

3 – S. Berciaud, L. Cognet & B. Lounis. *Photothermal Absorption Spectroscopy of Individual Semiconductor Nanocrystals.* Nano Letters **5**, 2160 (2005).

4 – G. A. Blab, L. Cognet, S. Berciaud, I. Alexandre, D. Husar, J. Remacle & B. Lounis. *Optical Readout of Gold Nanoparticle-Based DNA Microarrays without Silver Enhancement.* Biophysical Journal **90**, L13 (2006).

5 – S. Berciaud, D. Lasne, G.A. Blab, L. Cognet & B. Lounis. *Photothermal Heterodyne Imaging of Individual Metallic Nanoparticles : Theory versus Experiments.* Physical Review B **73**, 045424 (2006).

6 – M. A. van Dijk, A. L. Tchebotareva, M. Orrit, M. Lippitz, S. Berciaud, D. Lasne, L. Cognet & B. Lounis. *Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles.* Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 3486 (2006).

7 – D. Lasne, G. A. Blab, S. Berciaud, M. Heine, L. Groc, D. Choquet, L. Cognet & B. Lounis. *Single Nanoparticle Photothermal Tracking (SNaPT) of 5-nm Gold Beads in Live Cells.* Biophysical Journal **91**, 4598 (2006).

8 – S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R. B. Weisman & B. Lounis. *Absorption spectroscopy of individual carbon nanotubes.* Soumis à publication.

Résumé : Ce manuscrit décrit le développement de la technique d'Imagerie Photothermique Hétérodyne (PHI). Cette nouvelle méthode optique en champ lointain permet de détecter une grande variété de nano-objets individuels absorbants (nanoparticules métalliques jusqu'à 1.4 nm de diamètre, nanocristaux semiconducteurs, nanotubes de carbone métalliques et semiconducteurs,...), sur un fond « noir », avec un très bon rapport signal à bruit. Le signal photothermique a été caractérisé expérimentalement sur des nanoparticules d'or individuelles. Les mesures obtenues sont comparées à des calculs analytiques issus d'un modèle électrodynamique. Etant donné que ce signal est directement proportionnel à la puissance absorbée, la méthode PHI ouvre la voie à des expériences de spectroscopie d'absorption à l'échelle du nano-objet individuel. Dans un premier temps, nous avons sondé la résonance plasmon de surface de nanoparticules d'or individuelles de 5 à 33 nm de diamètre. Cette étude a abouti à l'observation d'effets de taille intrinsèques, analysés dans le cadre de la théorie de Mie. Nous avons ensuite mesuré les spectres d'absorption de nanocristaux individuels de CdSe en régime multiexcitonique. Pour un même nanocristal, la comparaison des spectres d'absorption photothermique et d'émission permet de discuter l'origine physique du signal photothermique. Enfin, nous avons caractérisé la structure de nanotubes de carbone semiconducteurs et métalliques individuels en analysant leurs spectres d'absorption autour de leurs premières résonances optiques.

Mots-clés : Microscopie, effet photothermique, spectroscopie d'absorption, luminescence, nanoparticules métalliques, résonance plasmon de surface, nanocristaux semiconducteurs, nanotubes de carbone.

Abstract : During this project, we have developed a new far field optical imaging technique, called Photothermal Heterodyne Imaging, which allows for highly sensitive, "background-free" detection of a large variety of individual absorbing nano-objects (metallic nanoparticles with diameter down to 1.4 nm, semiconductor nanocrystals, carbon nanotubes,...) . The photothermal signal was characterized experimentally on individual gold nanoparticles. Our measurements are in excellent agreement with analytical calculations based on an electrodynamical model. Since the photothermal signal arising from an isolated nana-object is directly proportional to the absorbed power, the PHI method opens new pathways towards quantitative absorption spectroscopy. Surface Plasmon Resonance spectra of individual gold nanoparticles with diameters from 5 to 33 nm were recorded. Intrinsic size were unambiguously observed and analyzed within the frame of Mie theory. Absorption spectroscopy of individual CdSe nanocrystals in the multiexcitonic regime was also performed. The physical origin of the photothermal signal is discussed by confronting the photothermal absorption spectrum and the emission spectrum of a same nanocrystal. Finally, the structure of individual semiconducting and metallic carbon nanotubes was characterized after analysis of their absorption spectra around the lowest optical resonances.

Keywords : Microscopy, photothermal effect, absorption spectroscopy, luminescence, metallic nanoparticules, surface plasmon resonance, semiconductor nanocrystals, carbon nanotubes.