



HAL
open science

Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocristal individuel de CdSe/ZnS

Laurent Coolen

► **To cite this version:**

Laurent Coolen. Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocristal individuel de CdSe/ZnS. Physique [physics]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2006. Français. NNT: . tel-00138537

HAL Id: tel-00138537

<https://theses.hal.science/tel-00138537>

Submitted on 26 Mar 2007

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

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

UNIVERSITE PARIS 7 - DENIS DIDEROT
UFR de Physique

DOCTORAT DE PHYSIQUE DES SOLIDES

Laurent COOLEN

**COHERENCE TEMPORELLE DES PHOTONS UNIQUES
EMIS PAR UN NANOCRISTAL INDIVIDUEL DE CdSe**

Thèse dirigée par Jean-Pierre HERMIER
au Laboratoire Kastler-Brossel
Soutenue le 8 décembre 2006

JURY

M. Carlo SIRTORI	Président
M. Benoît DUBERTRET,	Rapporteur
M. Brahim LOUNIS,	Rapporteur
M. Francesco MARIN	
M. François TREUSSART	
M. Jean-Pierre HERMIER	

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe Optique Quantique du Laboratoire Kastler-Brossel, au Département de Physique de l'École Normale Supérieure. Je remercie Franck Laloë et Paul Indelicato, directeurs successifs du laboratoire, de m'avoir accueilli dans cet environnement exceptionnel. J'en remercie aussi les responsables de l'équipe, Claude Fabre et Elisabeth Giacobino, et tout particulièrement cette dernière qui a suivi et conseillé nos recherches.

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, Jean-Pierre Hermier, pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans un domaine aussi passionnant et dans d'aussi bonnes conditions matérielles, pour sa disponibilité sur les questions les plus fondamentales comme les plus triviales, pour sa compétence, son sérieux, sa patience et sa bonne humeur.

Merci aussi à Xavier Brokmann, qui terminait sa thèse quand je la commençais, et dont les nombreuses bonnes idées ont beaucoup contribué à ce travail, et à Piernicola Spinicelli à qui je souhaite bonne chance pour la suite de sa thèse.

Je remercie Carlo Sirtori, Brahim Lounis, Benoît Dubertret, François Treussart et Francesco Marin, qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail et d'y apporter leurs observations.

Tout au long de ma thèse, j'ai bénéficié de l'aide de Jean Hare et de Valérie Lefèvre, de l'équipe Electrodynamique Quantique en Cavité, et de Pierre Desbiolles et de Maxime Dahan, de l'équipe Optique et Biologie. Je les en remercie, ainsi que leurs thésards, Sébastien Steiner, Fedja Orucevic, Aurélien Crût, Cédric Bouzigues, Marie-Virginie Ehrensperger, Stéphane Bonneau, Isabelle Bonnet et Pierre-Louis Porté, et que Malo Cadoret, Jean Cvilinski, Camilla Luccardini, Sébastien Courty et Emilie Mercey, pour leur serviabilité constante.

Je remercie encore Benoît Dubertret ainsi que Benoît Mahler, qui m'ont aidé à caractériser mes nanocristaux par TEM et par spectroscopie; Claude Fabre, Serge Reynaud et Antoine Heidmann, pour leurs conseils sur les calculs d'optique quantique; et Agnès Maître, qui s'est beaucoup investie dans la préparation de ma soutenance.

Merci aussi à tous les membres des services qui assurent le bon fonctionnement du laboratoire et du département, notamment Monique Bonnamy et Laetitia Morel au secrétariat du LKB-Jussieu, Olivier Andrieu et Willy Daney de Marcillac au service cryogénie, et François-René Ladan et Michael Rosticher pour la gestion de la salle blanche, pour leur compétence, leur disponibilité et leur gentillesse.

Merci enfin à ma famille pour son soutien constant, à mes colocataires pour leur compréhension, et à tou-te-s mes ami-e-s pour leur humour jovial et sophistiqué.

Table des matières

1 Propriétés optiques des nanocristaux	11
1.1 Confinement de l'électron et du trou	13
1.1.1 Cadre théorique	13
1.1.2 Confinement de l'électron	16
1.1.3 Confinement du trou	17
1.2 Spectre d'énergie de la paire électron-trou	18
1.2.1 Interaction coulombienne	18
1.2.2 Absorption du nanocristal	19
1.2.3 Structure fine du niveau $1S_e1S_{3/2}$	21
1.2.4 Emission du nanocristal	22
1.3 Interactions entre excitons - effet Auger	24
1.3.1 Multiexcitons	24
1.3.2 Dégrouperement de photons	25
1.3.3 Nanocristal chargé et scintillement	25
1.4 Interactions avec les phonons	29
1.4.1 Phonons confinés	29
1.4.2 Phonons et relaxation intrabande	29
1.4.3 Phonons et relaxation interbande	30
1.5 Mesure de la largeur spectrale d'émission	32
1.5.1 Source cohérente	32
1.5.2 Largeur et diffusion spectrales d'un nanocristal individuel	33
1.5.3 Méthodes pour s'affranchir de la diffusion spectrale	33
2 Théorie de la spectroscopie de Fourier à corrélations de photons	39
2.1 Position du modèle	40
2.1.1 Source de photons uniques	40
2.1.2 Champ émis	43
2.1.3 Interféromètre de Michelson	44
2.2 Spectroscopie par TF standard	45
2.2.1 Calcul de l'intensité	46
2.2.2 Moyennage temporel	49
2.3 Spectroscopie de Fourier à corrélation de photons	53
2.3.1 Calcul des corrélations d'intensité	53

2.3.2	Moyennage temporel	55
2.3.3	Corrélations sans diffusion spectrale	56
2.3.4	Influence de la diffusion spectrale	59
2.3.5	Mesure du taux de décohérence Γ_2	61
3	Caractéristiques spectrales de l'émission d'un nanocrystal individuel	65
3.1	Dispositif expérimental	66
3.1.1	Echantillon	66
3.1.2	Dispositif de microscopie	67
3.1.3	Interféromètre de Michelson	69
3.1.4	Détection et acquisition	70
3.1.5	Expériences préliminaires	71
3.2	Méthodes de spectroscopie de Fourier	73
3.2.1	Spectroscopie par transformation de Fourier	73
3.2.2	Spectroscopie de Fourier à corrélation de photons	76
3.3	Résultats et interprétation	82
3.3.1	Emission à température ambiante	82
3.3.2	Emission à 10 K	83
3.3.3	Emission à 20 K	90
4	Caractéristiques dynamiques de l'émission d'un nanocrystal individuel	95
4.1	Etude de la diffusion spectrale par SFCP	96
4.1.1	Traitement théorique du cas d'une diffusion quelconque	96
4.1.2	Résultats expérimentaux	97
4.2	Fluctuations de la fluorescence	100
4.2.1	Mesures dynamiques de \mathcal{S} , Γ_1 et de la diffusion spectrale	100
4.2.2	Taux de désexcitation radiatif et non radiatif	101
4.2.3	Application d'un champ électrique externe	104

Introduction

Contexte scientifique

Confinement quantique

L'invention du transistor en 1947, puis la réalisation des premiers circuits intégrés en 1959, ont ouvert la voie à une électronique toujours plus performante et miniaturisée. Les progrès de l'épitaxie par jet moléculaire, utilisée pour déposer sur un substrat une couche cristalline semi-conductrice, ont permis dans les années 70 de réaliser avec une bonne précision des couches semi-conductrices de quelques nanomètres. L'épaisseur d'une telle structure est beaucoup plus petite que le libre parcours moyen (donné par la longueur d'onde de de Broglie) des électrons dans le matériau. Le mouvement est donc libre dans un plan, et confiné quantiquement suivant la troisième dimension ; le mouvement dans cette dimension est celui d'une particule dans un puits de potentiel - d'où le nom de *puits quantiques* donné à ces structures.

Depuis les années 80, il a été possible par différents procédés de fabriquer des structures semi-conductrices à zéro dimension, dans lesquelles les particules sont confinées suivant les trois dimensions de l'espace. Parmi ces structures, les *boîtes quantiques* sont synthétisées par croissance épitaxiale d'un puits quantique très mince : sous l'effet des tensions de surface, la couche s'auto-organise en îlots de quelques dizaines de nm de largeur. D'autres structures, les *nanocristaux*, sont des sphères de quelques nm réalisées par synthèse chimique.

La théorie du confinement quantique prévoit pour les charges contenues dans ces structures des niveaux d'énergie quantifiés. Ceci se manifeste de manière remarquable par des spectres d'émission et d'absorption discrets, déterminés par la taille de la structure, faisant dans une certaine mesure de ces nano-objets des « atomes artificiels ». Cette propriété, prédite d'abord par Froehlich [85] puis Kubo [111], fut observée pour la première fois dans les années 1980.

Nanocristaux colloïdaux

La réduction de solides en une poudre de grains nanométriques est utilisée depuis l'Antiquité, notamment dans la préparation de colorants. Au Moyen-Age, des techniques sont développées pour colorer des vitraux, reposant en fait sur la nucléation d'atomes de

zinc, de sulfure ou de sélénure de cadmium dissous dans une matrice vitreuse. Elles sont reprises au XX^e siècle dans la production commerciale de filtres optiques coupe-bande.

C'est par des mesures d'absorption sur de tels verres colorés que l'équipe d'A. I. Ekimov à Leningrad observe, en 1980, les premiers effets de quantification des niveaux d'énergie par confinement quantique [67, 68, 69]. En 1983, la même expérience est réalisée avec succès sur des cristaux synthétisés en solution par l'équipe de L. E. Brus dans les laboratoires Bell [167]. Les progrès réalisés depuis par cette équipe ou celles d'A. P. Alivisatos à Berkeley, de M. G. Bawendi au MIT ou de Ph. Guyot-Sionnest à Chicago ont permis de synthétiser des *nanocristaux colloïdaux* de très bonne qualité cristalline, se traduisant par une taille monodisperse, une grande photostabilité et un bon rendement quantique, y compris à température ambiante. Dans le cas des nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe), couramment utilisés et diffusés commercialement depuis 2002, l'émission peut être accordée graduellement de 480 à 650 nm en ajustant le diamètre entre 2 et 10 nm.

Détection optique de nanocristaux individuels

A la fin des années 80, l'observation de systèmes quantiques individuels, d'abord limitée à des jets atomiques [101] et des ions piégés [59, 148], s'étend à des molécules immobilisées dans des matrices solides [144, 159], puis, dans les années 90, aux « atomes artificiels » que constituent les boîtes quantiques [34, 35, 134] et les nanocristaux [72, 151]. Alors que les premières études de molécules individuelles furent effectuées à température cryogénique et à l'aide de dispositifs très sensibles, il s'est avéré possible dans les années suivantes d'obtenir un rapport signal-sur-bruit suffisant avec un simple dispositif de microscopie confocale, y compris, pour les nanocristaux ou certaines molécules, à température ambiante [183].

L'engouement suscité par ces expériences tient à ce qu'elles permettent de mesurer, sur un émetteur individuel, des grandeurs dont les mesures d'ensemble ne fournissent que des valeurs moyennées.

Ainsi, la raie d'émission d'un nanocristal individuel présente une largeur beaucoup plus fine que celle d'un ensemble de nanocristaux - cette dernière étant principalement la largeur de la distribution des raies des différents nanocristaux (largeur inhomogène).

En outre, la raie d'un nanocristal individuel diffuse aléatoirement dans le temps, sous l'effet de fluctuations de son environnement proche ; cette *diffusion spectrale* est masquée dans les mesures d'ensemble [72].

Domaines d'utilisation

L'un des principaux avantages des nanocristaux colloïdaux est leur grande souplesse d'utilisation : il est possible de choisir leur longueur d'onde d'émission, de les fonctionnaliser chimiquement, de les disperser en solution ou de les déposer sur un substrat. Ils possèdent en outre de bonnes propriétés optiques, sont très stables (pas de photoblanchiment), très brillants, et fonctionnent à température ambiante.

Par ailleurs, la force d'oscillateur étant concentrée dans quelques transitions discrètes, l'absorption des nanocristaux est plus facile à saturer que celle d'un matériau massif. Les toutes premières études portant sur les verres colorés se sont intéressées à cette forte nonlinéarité [157, 199], et ont abouti à l'utilisation de ces verres dans un laser pulsé comme filtres dont la transmission croît avec l'intensité lumineuse [25].

Plus récemment, des nanocristaux colloïdaux déposés en couche compacte ou incorporés dans un polymère ont manifesté des propriétés d'électroluminescence [53] et d'émission laser [41, 42, 108, 136], et des effets de mémoire [78]; ils ont permis de réaliser des capteurs solaires stables et peu onéreux [158] et des LEDs hybrides nanocristaux/polymère semi-conducteur émettant dans le visible [50] et le proche infrarouge [186].

Dans le domaine de la biologie, les progrès décisifs réalisés en 1998 dans la solubilisation des nanocristaux en milieu aqueux ont fait émerger un nouveau champ d'utilisation des nanocristaux [139]: attachés à des biomolécules placées dans un milieu cellulaire, ils constituent des sondes fluorescentes très stables et lumineuses [32, 40] qui peuvent être suivies individuellement [55].

Du point de vue de l'optique quantique, l'étude de nanocristaux individuels a montré en 2000 que ceux-ci, de même que les ions chargés, les boîtes quantiques, les centres colorés (des impuretés du diamant) ou certaines molécules, émettent leurs photons un par un, de façon dégroupée [127, 138, 141].

De tels *photons uniques* peuvent être utilisés comme bits de cryptographie quantique; une première expérience complète a été effectuée avec des centres colorés [19]. Dans le domaine de l'information quantique, la réalisation de dispositifs utilisant des photons uniques comme q-bits est plus exigeante. Des schémas ont été proposés pour mettre en œuvre des opérations élémentaires à partir de composants standards d'optique linéaire [109]. Ils requièrent l'émission de *photons uniques cohérents*, c'est-à-dire n'ayant pas subi de déphasage, de sorte que deux photons distincts soient indiscernables et puissent interférer. Des interférences à deux photons illustrant le caractère bosonique de ces derniers [121, 201], puis un algorithme d'information quantique [176] ont été mis en place très récemment, utilisant une boîte quantique comme source lumineuse.

Position du problème

Le taux de décohérence de l'émission - qui correspond à sa largeur spectrale - joue donc un rôle important dans les expériences d'optique quantique réalisées à partir de sources de photons uniques dans une matrice solide.

Pour les nanocristaux, la cohérence de l'émission est mal connue; les spectres enregistrés à ce jour sur des nanocristaux individuels ont tous été élargis, dans une mesure difficile à estimer, par la diffusion spectrale [72].

Cette thèse a porté principalement sur l'étude de la largeur du spectre d'émission d'un nanocristal individuel. Pour cela, nous proposons, à partir d'un dispositif simple (interféromètre de Michelson), une méthode interférométrique originale, baptisée spectroscopie

de Fourier à corrélation de photons (SFCP), permettant de s'affranchir de la diffusion spectrale.

Ce travail de thèse a donc permis à la fois d'évaluer la cohérence et la diffusion de l'émission au niveau du nanocristal individuel, et d'illustrer la portée de la SFCP.

Des expériences complémentaires ont aussi été réalisées, portant sur les fluctuations des propriétés optiques du nanocristal. Elles sont mises en lien avec les différents mécanismes de diffusion spectrale et de mouvements de charges locaux proposés dans la littérature.

Plan de la thèse

Le chapitre 1 détaille les principales caractéristiques optiques des nanocristaux colloïdaux. Des éléments de modélisation du nanocristal sont développés, permettant d'expliquer ses propriétés d'absorption et d'émission. Des phénomènes plus complexes tels que l'émission de photons uniques ou le scintillement sont introduits ainsi que les mécanismes habituellement retenus pour les expliquer. Enfin, nous passons en revue différentes méthodes de spectroscopie, en montrant en quoi elles ne sont pas adaptées à l'étude d'un nanocristal individuel.

Le chapitre 2 développe, dans un formalisme entièrement quantique, un modèle de l'expérience d'interférométrie de Michelson sur un nanocristal individuel. Nous montrons en quoi la spectroscopie de Fourier standard n'est pas adaptée au cas d'un émetteur présentant une diffusion spectrale rapide. Par contre, les corrélations des intensités détectées ne sont pas affectées aux temps courts par la diffusion spectrale : c'est cette propriété qui est utilisée dans la méthode de SFCP. Par une étude théorique rigoureuse du comportement des corrélations d'intensité aux temps courts, nous déterminons la résolution de cette technique, et montrons qu'elle est a priori suffisante pour effectuer des mesures pertinentes sur un nanocristal.

Le chapitre 3 présente la réalisation expérimentale d'une mesure spectroscopique par SFCP sur un nanocristal individuel. Nous décrivons le dispositif expérimental et ses caractéristiques, ainsi que la procédure de traitement des données. Nous présentons d'abord les résultats de la spectroscopie de Fourier standard (et ses limites), puis les résultats obtenus par SFCP, à 10, 20 et 300 K : largeur spectrale, forme de la raie d'émission, répliques et ailes de phonons.

Le chapitre 4 s'intéresse à la diffusion spectrale et aux fluctuations des autres propriétés optiques du système. Dans une première section, nous montrons théoriquement comment la SFCP peut être utilisée pour caractériser la diffusion spectrale d'un émetteur, et nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour des nanocristaux. Dans la seconde section, nous présentons des mesures dynamiques simultanées de l'intensité de fluorescence, de la durée de vie du niveau excité et de la diffusion spectrale. Nous mettons en évidence des fluctuations de ces grandeurs, nous étudions l'influence d'un champ électrique externe,

et nous commentons ces données en lien avec le scintillement et les mouvements de charge à proximité du nanocristal.

Chapitre 1

Propriétés optiques des nanocristaux

Introduction

La petite taille des nanocristaux leur confère de nombreuses propriétés optiques remarquables. La plus connue est la discrétisation des spectres d'absorption et d'émission par le confinement quantique. Mais l'exaltation des interactions exciton-exciton et exciton-phonon, ainsi que l'environnement immédiat du nanocristal jouent aussi un rôle important et sont à l'origine de phénomènes tels que l'émission de photons uniques, le scintillement ou la diffusion spectrale.

Ce chapitre décrit les propriétés optiques de nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux - plus précisément, des nanocristaux de CdSe - à partir de modèles et de données expérimentales de la littérature. Les grandeurs numériques sont données pour des nanocristaux de rayon $R = 1,8$ nm comme ceux qui seront utilisés dans la partie expérimentale.

Plan du chapitre

La section 1.1 présente le formalisme utilisé pour la modélisation d'un nanocristal et les fonctions d'onde de l'électron et du trou confinés. La section 1.2 décrit les niveaux excités du nanocristal, constitués d'une paire électron-trou, et les relie à ses propriétés expérimentales d'absorption et d'émission. Dans la section 1.3, les particularités des interactions entre excitons dans le nanocristal (effet Auger) expliquent deux de ses propriétés principales: l'émission de photons uniques et le scintillement. La section 1.4 présente des données expérimentales sur le rôle des phonons sur les propriétés optiques: thermalisation des niveaux très excités, élargissement de la raie d'émission et apparition de répliques. Enfin, la section 1.5 détaille l'intérêt de mesurer la largeur spectrale d'un nanocristal, et les difficultés rencontrées jusqu'ici (élargissement par la diffusion spectrale).

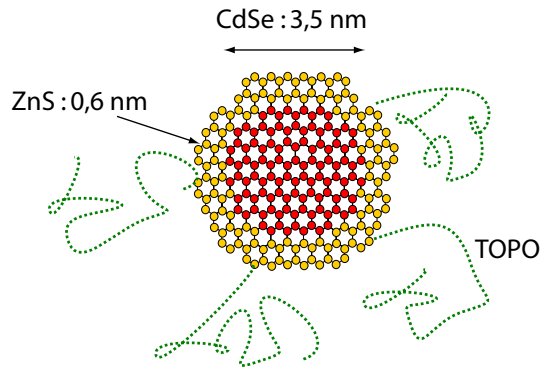


Fig. 1.1: Représentation schématique des nanocristaux de CdSe(ZnS).

Synthèse colloïdale de nanocristaux semi-conducteurs

La synthèse de cristaux quasi-sphériques, de taille nanométrique et raisonnablement monodisperse, est délicate dans la mesure où elle nécessite la maîtrise de la cinétique de formation des nanocristaux. Il faut en particulier éviter une agglomération des particules.

Une possibilité est de faire réagir des ions dissous dans une matrice vitreuse, portée à haute température : cette méthode est utilisée depuis le Moyen-Age dans la fabrication des vitraux, et plus récemment dans la fabrication des filtres de sociétés telles que Corning aux Etats-Unis¹. Au début des années 1980, les premières études de nanocristaux, notamment la mise en évidence de l'effet du confinement, ont porté sur des échantillons synthétisés de cette manière [67, 68].

Dans le même temps, une autre voie de synthèse était explorée : grâce à un contrôle soigneux des quantités de réactifs et d'agents stabilisateurs, de la température et de la durée de la réaction, des nanocristaux de CdS ou de CdSe (mais aussi de PbSe, CdTe, PbS etc.) ont été produits en solution [3, 146, 167]. Cette voie colloïdale a été la plus empruntée depuis, en particulier parce que les nanocristaux sont obtenus sous une forme qui permet l'ajout de coquilles protectrices ou de fonctions chimiques.

Les nanocristaux de CdSe, brillants et de bonne qualité, sont ceux qui ont suscité le plus d'intérêt.

Les liaisons pendantes en surface du nanocristal constituent des pièges qui perturbent la fluorescence et affectent son rendement quantique. Elles ont été passivées d'abord par des molécules organiques (ammoniac etc. [190]), puis par l'ajout d'une coquille de 1-2 couches d'un autre semi-conducteur [54, 93] - protégeant en outre le nanocristal de l'oxydation (figure 1.1).

Le semi-conducteur constituant la coquille doit posséder :

- une bande interdite plus large que celle du CdSe (1,7 eV) afin que les porteurs de charge restent confinés dans le cœur du nanocristal (figure 1.2).

¹Des effets de confinement ont d'ailleurs été observés sur ces filtres [180, 193].

- un paramètre de maille proche de celui du CdSe de sorte que la coquille se dépose sur le cœur sans trop déformer sa surface.

On choisit en général le sulfure de zinc (ZnS), ou parfois le sulfure de cadmium (CdS) ou le séléniure de zinc (ZnSe).

La solubilisation du nanocrystal est assurée par des ligands organiques. Pour nos nanocristaux conservés dans du butanol, on utilise généralement l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO).

Enfin, l'ajout de fonctions chimiques a permis d'attacher les nanocristaux à des molécules, ouvrant la voie à de nombreuses applications, notamment dans le domaine biologique [32, 40].

Les nanocristaux utilisés au cours de cette thèse ont été synthétisés par décomposition de précurseurs organométalliques [182] : les précurseurs, le diméthylcadmium et le séléniure de TOP, sont dissous dans un peu de TOP et rapidement injectés dans un mélange de TOPO et d'hexadécylamine chauffé à 300 °C. Il se forme des noyaux de CdSe de 2 nm de diamètre, que l'on laisse croître ensuite en choisissant la température (entre 250 et 310 °C) et la durée (de quelques minutes à quelques heures) en fonction de la taille de nanocristaux souhaitée. La coquille de ZnS est ajoutée de même en introduisant progressivement une solution de diéthyle zinc et de sulfure de bi(triméthylsilyl). Les nanocristaux peuvent alors être précipités en une poudre et redispersés en solution.

Ces techniques permettent d'obtenir une dispersion sur la taille des nanocristaux inférieure à 5 %.

L'observation par microscopie électronique en transmission de nanocristaux de CdSe(ZnS) indique une structure monocristalline du cœur de CdSe, et un dépôt épitaxial de la coquille² [54]. Certaines études ont montré une cristallisation suivant une structure cubique (blende) pour les plus petits nanocristaux [6], mais en règle générale les nanocristaux considérés ont une structure hexagonale (wurtzite).

Le cœur a une forme légèrement allongée suivant l'axe c du réseau cristallin, caractérisée par une ellipticité³ d'environ 0,2 [54].

1.1 Confinement de l'électron et du trou

1.1.1 Cadre théorique

Un nanocrystal peut être décrit comme une molécule géante par des calculs de chimie quantique (méthode des liaisons fortes, méthode des pseudo-potentiels...) combinant une

²c'est-à-dire que le ZnS se dépose sur le cœur de CdSe en adoptant la même orientation du réseau cristallin.

³définie comme $d_{\parallel}/d_{\perp} - 1$, pour un ellipsoïde de révolution de dimensions d_{\parallel} et d_{\perp} respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe de révolution.

approche *ab initio* et des paramètres empiriques. Ces méthodes ont permis de décrire des cristaux allant jusqu'à un millier d'atomes ($R \sim 1,9$ nm) avec une très bonne précision [191], et de prendre en compte simplement la forme quelconque du nanocristal [125], la reconstruction de la surface [166] et la présence d'une coquille, de ligands [191] ou d'un défaut de surface [38].

Néanmoins, cette approche « bottom-up » (de l'atome au nanocristal) impliquant des calculs complexes et donnant une vision moins claire des effets et paramètres physiques en jeu, on lui préfère souvent l'approche « top-down » (du cristal massif au nanocristal) présentée ci-dessous.

Semi-conducteur massif

Un électron dans un cristal massif étant soumis à un potentiel périodique, sa fonction d'onde peut se décomposer en une somme de fonctions de Bloch de la forme :

$$\Psi_{\mu, \vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\mu, \vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

où $u_{\mu, \vec{k}}$ a la périodicité du réseau cristallin et traduit les variations de la fonction à l'échelle d'une maille du réseau, tandis que $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ traduit ses variations à des échelles plus grandes. L'indice μ permet de distinguer les différentes fonctions locales associées au même vecteur d'onde. Les énergies correspondantes constituent des bandes d'énergie $E_{\mu}(\vec{k})$.

Les semi-conducteurs possèdent uniquement des bandes totalement remplies et des bandes totalement vides ; la bande remplie de plus haute énergie est la bande de valence (BV), la bande vide de plus basse énergie est la bande de conduction (BC). Pour le sélénure de cadmium, les relations de dispersion $E_{BC}(\vec{k})$ et $E_{BV}(\vec{k})$ présentent respectivement un minimum et un maximum en $k = 0$, et peuvent donc se développer autour de ces extrema en : $E_{BC} = E_g + \hbar^2 k^2 / 2m_e^*$ et $E_{BV} = -\hbar^2 k^2 / 2m_h^*$ (où l'origine des énergies est prise en haut de la bande de valence, et E_g est la largeur de la bande interdite entre la BV et la BC).

Les électrons dans la bande de conduction et les lacunes (« trous ») dans la bande de valence se comportent donc comme des particules libres d'impulsion $\hbar \vec{k}$ et de masses effectives m_e^* et m_h^* .

Confinement

Nous considérons à présent un cristal de taille nanométrique. Le *formalisme de la fonction enveloppe* repose sur l'hypothèse que, bien que le nanocristal soit suffisamment petit pour confiner les porteurs de charge, il reste beaucoup plus grand que le pas du réseau cristallin (0,43 nm), de sorte que le milieu peut être considéré comme continu et que les notions de bandes de valence et de conduction sont toujours valables⁴ [10].

⁴Il faut signaler que, pour nos nanocristaux de rayon 1,8 nm, cette hypothèse est tout juste vérifiée ; pour des nanocristaux plus petits, la théorie commence à diverger par rapport aux niveaux d'énergie

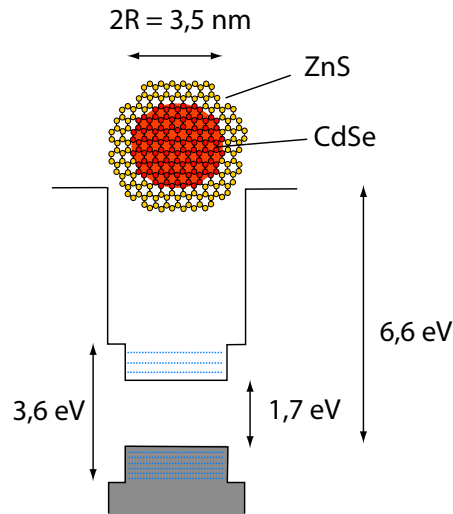


Fig. 1.2: Représentation schématique d'un nanocristal et du puits de potentiel lié aux différentes largeurs de bande interdite dans le nanocristal et en-dehors

La fonction d'onde d'une particule de la bande μ est ainsi écrite sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}) = \Phi(\vec{r})u_{\mu}(\vec{r}) \quad (1.2)$$

où la fonction locale u_{μ} est la même que la fonction $u_{\mu,0}$ du semi-conducteur massif. L'influence du confinement porte uniquement sur l'enveloppe $\Phi(\vec{r})$.

Confinement fort

Nous considérons en outre des nanocristaux plus petits que le rayon de Bohr de l'exciton ($R_B \approx 5,6$ nm pour CdSe), c'est-à-dire que l'énergie de confinement des porteurs de charge est plus grande que l'interaction coulombienne, ces deux énergies variant respectivement en $1/R^2$ et $1/R_B R$ [87]. Nous sommes dans le *régime de confinement fort*.

Dans ces conditions, les effets du confinement sur l'électron et le trou sont d'abord traités séparément, puis l'interaction coulombienne est ajoutée comme perturbation⁵ - si le confinement était faible, il faudrait d'abord décrire l'exciton comme une particule hydrogénéoïde, puis prendre en compte l'effet du confinement sur le mouvement de son centre de masse.

Hypothèses complémentaires

La base du modèle de confinement fort est donc de supposer valable la notion de bandes de valence et de conduction, et de traiter ces bandes séparément.

mesurés expérimentalement [155].

⁵N.B. : Ceci ne veut pas dire que l'interaction coulombienne disparaît quand $R \rightarrow 0$. Au contraire, plus les particules sont confinées, plus elles interagissent.

Nous ajoutons ici l'hypothèse de *bandes paraboliques*, qui permet de définir les masses effectives m_e^* et m_h^* ; certains auteurs ont traité le cas de bandes non paraboliques, sans prévoir de conséquences physiques majeures [71].

Le problème se ramène donc à celui d'une charge (électron ou trou) dans un *puits de potentiel sphérique*, ainsi que représenté sur la figure 1.2 - en notant que la masse effective de la charge est différente dans chacun des trois milieux.

Nous considérons pour la suite des calculs le puits constitué par le cœur du nanocristal comme *infini* - une hypothèse valable au moins pour les niveaux d'énergie les plus bas. L'effet d'un puits fini est de baisser légèrement les énergies de confinement, et d'étaler les fonctions d'onde des porteurs légèrement en dehors du cœur.

1.1.2 Confinement de l'électron

Ayant fait ces approximations, l'enveloppe de l'électron se réduit à celle d'une particule libre de masse m_e^* dans un puits de potentiel. La solution, en coordonnées sphériques, est le produit d'une fonction de Bessel du premier type j et d'une harmonique sphérique Y [56], d'où la fonction d'onde :

$$\Psi_{nLL_zS_{ez}}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{j_L(k_{nL}r)}{j_{L+1}(k_{nL}r)} Y_{LL_z}(\theta, \phi) u_{BC}^{S_{ez}}(\vec{r}) \quad (1.3)$$

où la condition aux limites $\Psi(r = R) = 0$ détermine la valeur de k_{nL} : $k_{nL}R$ doit être la n^{ime} racine de j_L .

Les indices n, L et L_z caractérisant la fonction enveloppe peuvent prendre les valeurs : $n = 1, 2, \dots$, $L = 0, 1, \dots$ et $|L_z| = 0 \dots L$. Comme pour l'atome hydrogénoïde, n est le nombre quantique radial, L et L_z caractérisent le moment cinétique orbital⁶ de l'enveloppe de l'électron, noté ici \vec{L}_e^E .

$u_{BC}^{S_{ez}}$ est la partie locale de la fonction de Bloch pour la bande de conduction, et inclut le spin $S_{ez} = \pm 1/2$ de l'électron.

Les énergies des états propres sont donc quantifiées :

$$E_{nL} = \frac{\hbar^2 k_{nL}^2}{2m_e^*} + E_g \quad (1.4)$$

k_{nL} étant proportionnel à $1/R$, l'énergie de confinement varie avec la taille du nanocristal en $1/R^2$.

Par analogie avec le cas atomique, les états propres électroniques sont notés $n\mathcal{L}_e$, où \mathcal{L} correspond à $S, P, D \dots$ quand $L = 0, 1, 2 \dots$. Ces états sont donc dégénérés $2L + 1$ fois suivant L_z et 2 fois suivant S_{ez} .

⁶ V_z désignera toujours la projection d'un vecteur \vec{V} suivant l'axe z . Pour l'instant, le choix de l'axe n'a pas d'importance, mais nous choisissons l'axe c du réseau cristallin pour simplifier les calculs ultérieurs.

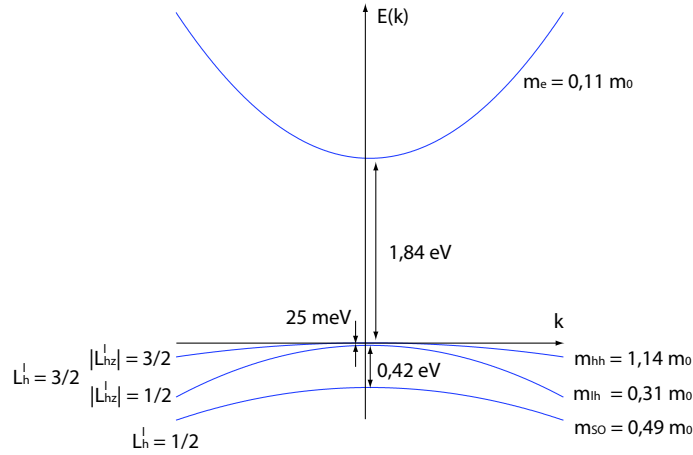


Fig. 1.3: Structure de bande du CdSe massif (valeurs numériques tirées des références [130] et [155])

1.1.3 Confinement du trou

Le cas du trou est plus délicat en raison de la *structure complexe de la bande de valence* du CdSe massif.

Le sélénure de cadmium est un semi-conducteur II-VI : la règle de l'octet est satisfaite via la cession par le cadmium (configuration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$) de ses 2 électrons $5s$ au sélénium ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$). La bande de conduction provient donc de l'orbitale s du cadmium ; son moment orbital (noté ici \vec{L}_e^o) est nul. La bande de valence, par contre, constituée principalement des 6 orbitales $4p$ du sélénium⁷, est de moment $L_h^o = 1$ et dégénérée 6 fois : 2 fois suivant S_{hz} et 3 fois suivant L_{hz}^o [10].

L'interaction spin-orbite couple \vec{L}_h^o et \vec{S}_h , de sorte que le bon nombre quantique pour décrire la fonction d'onde locale u_{BV} du trou est en fait $\vec{L}_h^l = \vec{L}_h^o + \vec{S}_h$, et que la bande $L_h^l = 1/2$ est décalée par rapport à la bande $L_h^l = 3/2$ (« split-off band »). De plus, cette dernière se divise pour $k > 0$ en deux bandes, de courbures (donc de masses effectives) différentes : $L_{hz}^l = \pm 3/2$ (« trous lourds ») et $L_{hz}^l = \pm 1/2$ (« trous légers »). Enfin, la structure hexagonale du réseau cristallin décale légèrement les bandes des trous lourds et légers ; ce dernier terme sera traité plus tard en perturbation.

Cette structure de bande du CdSe massif, schématisée dans la figure 1.3, peut être modélisée par un hamiltonien phénoménologique de type Kohn-Luttinger [200] auquel on ajoute un terme de couplage spin-orbite⁸ :

$$H_{KL} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[(\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2) \vec{\nabla}^2 - 2\gamma_2 (\vec{\nabla} \cdot \vec{J})^2 \right] + \frac{\Delta_{SO}}{3} \left[\vec{J}^2 - \frac{15}{4} \right] \quad (1.5)$$

⁷Les orbitales $4s$ interviennent peu car elles sont plus basses en énergie.

⁸Les masses effectives des trous lourd et léger sont reliées aux paramètres de Luttinger γ_2 et γ_1 par les relations $m_0/m_{hh} = \gamma_1 - 2\gamma_2$ et $m_0/m_{lh} = \gamma_1 + 2\gamma_2$.

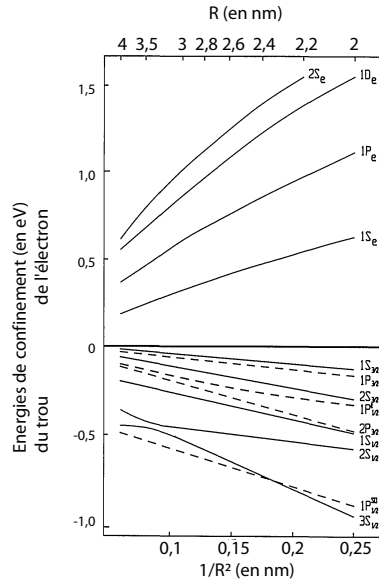


Fig. 1.4: Niveaux d'énergie du trou et de l'électron, calculés en fonction de R dans un modèle de confinement fort, incluant un potentiel fini et la non-parabolicité des bandes (ref. [71]). L'origine est prise en haut de la bande de valence pour le trou et en bas de la bande de conduction pour l'électron.

Dans un nanocristal, l'enveloppe du trou sera donc une fonction propre de H_{KL} qui s'annulera en $r = R$. Sans développer ce calcul complexe⁹, nous retiendrons que cette fois-ci c'est le moment cinétique total du trou $\vec{L}_h = \vec{L}_h^E + \vec{L}_h^l$ qui est conservé. Les bons nombres quantiques sont donc L_h et L_{hz} , ainsi que la parité. Chaque état propre contiendra des contributions des trois bandes de valence pour sa partie locale, et, pour son enveloppe, des harmoniques sphériques accessibles et de même parité, c'est-à-dire L_h^E et $L_h^E + 2$ (« couplage $S - D$ »); il sera noté $n\mathcal{L}_{L_h}$ (où \mathcal{L} correspond à L_h^E).

Ainsi le premier niveau $1S_{3/2}$ est pair, quatre fois dégénéré par rapport à L_{hz} ($\pm 3/2, \pm 1/2$), et contient des contributions des composantes $(L_h, L_h^l, L_h^E) = (3/2, 3/2, 0), (3/2, 3/2, 2)$ et $(3/2, 1/2, 2)$.

1.2 Spectre d'énergie de la paire électron-trou

1.2.1 Interaction coulombienne

Dans un nanocristal neutre, les états excités sont constitués d'une¹⁰ paire électron-trou, ou *exciton*¹¹.

⁹Il est détaillé par exemple dans la référence [57].

¹⁰ou plusieurs : ce cas sera abordé dans la section suivante.

¹¹On parle parfois d'« exciton dans une boîte quantique », le terme « exciton » étant réservé à l'exciton hydrogénoïde du semi-conducteur massif. Nous ne ferons pas cette distinction et emploierons indifférem-

Les fonctions de l'électron et du trou sont couplées par l'interaction coulombienne, d'autant plus importante que les porteurs sont rapprochés par le confinement. Comme toute interaction entre particules identiques [48], l'interaction coulombienne se décompose en un terme direct et un terme d'échange (figure 1.5). Le terme d'échange est faible et n'agit que sur la structure fine du spectre (voir plus bas). En revanche, le terme direct $-e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}_e - \vec{r}_h|$ est important, et peut mélanger des niveaux d'énergies différentes, même en régime de confinement fort [36]. On se limite néanmoins souvent à un traitement perturbatif. Le terme direct ne lève alors aucune dégénérescence (suivant L_{hz} ou S_{ez}), et décale simplement les niveaux. Ainsi, on calcule pour le niveau excité le plus bas, $1S_e1S_{3/2}$ une diminution d'énergie de $1,8e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_rR \sim 150$ meV [57].

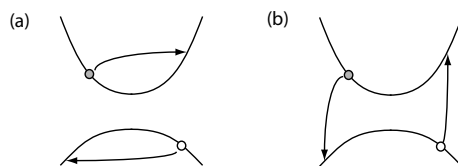


Fig. 1.5: Représentation schématique des deux composantes de l'interaction coulombienne : (a) terme direct (processus intrabande) et (b) terme d'échange (processus interbande).

Dans un nanocristal, l'interaction coulombienne n'est pas la même que dans un semi-conducteur massif car les lignes de champ se prolongent dans le milieu extérieur, de constante diélectrique plus faible, et où l'effet d'écrantage des charges est donc moindre. Cet effet de confinement diélectrique peut être pris en compte dans le calcul par l'ajout d'un terme de polarisation de surface [36, 181], qui fait apparaître des états supplémentaires où les charges sont localisées en surface [7]. Ces états ont d'abord été invoqués pour expliquer le décalage Stokes entre les raies d'absorption et d'émission. On l'a ensuite attribué à la structure fine du niveau $1S_e1S_{3/2}$ (voir plus bas). Récemment, un modèle proposé pour décrire le scintillement (et dont on reparlera au chapitre 4) a fait appel à de tels états de surface [83].

1.2.2 Absorption du nanocristal

Les premières mesures d'absorption sur des nanocristaux, dans les années 80, ont mis en évidence plusieurs niveaux dépendant du rayon R [68, 168].

Le confinement du trou a d'abord été expliqué par une simple bande de valence parabolique [69], puis en introduisant le couplage spin-orbite [44, 70]. Enfin, dans les années 90, la synthèse d'échantillons suffisamment monodisperses [71] et le recours à des techniques de spectroscopie pompe-sonde sélectives en taille [153, 155] ont permis de diminuer l'élargissement inhomogène du spectre d'absorption. Il a alors été possible d'observer jusqu'à 10 raies d'absorption, décrites par un modèle élaboré prenant notamment en compte la structure complexe de la bande de valence, qui s'avère jouer un rôle crucial.

ment les termes « exciton » et « paire électron-trou ».

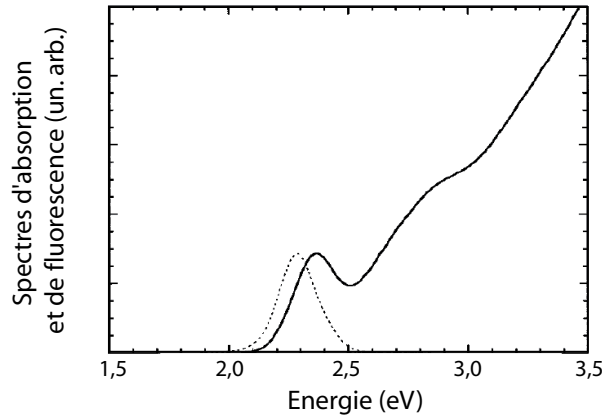


Fig. 1.6: Spectres d'absorption (trait plein) et d'émission (trait pointillé) mesurés sur un ensemble de nanocristaux de CdSe(ZnS) à température ambiante (d'après [20])

Les niveaux d'énergie supérieurs (plus de 1,2 eV au-dessus du niveau $1S_e1S_{3/2}$) n'ont pu être isolés car ils tendent à se fondre en un continuum d'énergie (figure 1.6). En effet :

- aux hautes énergies, les relations de dispersion $E(k)$ ne sont plus convexes (car paraboliques) mais concaves, les niveaux sont donc de plus en plus rapprochés.
- les niveaux du trou sont très serrés en raison de sa grande masse effective et de sa structure à trois bandes ; la dégénérescence est plus forte pour les niveaux élevés, et levée par des termes perturbatifs (voir plus bas).
- les niveaux sont élargis par leur taux de relaxation intrabande rapide (la relaxation étant favorisée par la densité d'états importante) [95].

En excitant à une longueur d'onde inférieure à 400 nm, c'est-à-dire (pour nos nanocristaux de $R=1,8$ nm) plus de 1 eV au-dessus du niveau $1S_e1S_{3/2}$, on mesure des sections efficaces d'absorption proportionnelles au volume du nanocristal [123]. Celles-ci peuvent être décrites avec une assez bonne précision dans le cadre de la théorie de Mie de la diffusion par de petites sphères diélectriques [97, 142] : le confinement joue peu sur les niveaux très excités.

La présence d'un continuum d'absorption permet une excitation simple des nanocristaux par différentes sources. L'excitation est d'autant plus simple que les nanocristaux ont une section efficace d'absorption importante : elle est de 10 \AA^2 pour $R=1,8$ nm (mesurée via l'absorption en solution [123] ou la saturation d'un nanocristal individuel [127]), par comparaison avec 4 \AA^2 pour la Rhodamine 6G.

1.2.3 Structure fine du niveau $1S_e1S_{3/2}$

Nous verrons dans la section 1.4.2 que *la paire électron-trou dans un état très excité relaxe rapidement et de façon non radiative vers son niveau le plus bas $1S_e1S_{3/2}$, d'où se fait ensuite l'émission.*

Les propriétés d'émission du nanocristal, abordées dans la partie suivante, dépendent donc fortement de la structure fine du niveau $1S_e1S_{3/2}$.

La dégénérescence de ce niveau (2 fois suivant le spin S_{ez} de l'électron, 4 fois suivant le moment total L_{hz} du trou) est levée par différentes perturbations :

- la structure hexagonale du réseau cristallin,
- la forme légèrement prolata du nanocristal,
- l'interaction coulombienne d'échange, exaltée par le confinement (elle est proportionnelle à $(R_B/R)^3$).

Pour nos nanocristaux de CdSe de rayon 1,8 nm et d'ellipticité 1,2, on calcule respectivement pour ces termes les valeurs $\Delta_{hex} = 23$ meV [63], $\Delta_{ell} = -9$ meV [64] et $\Delta_{éch} = 9$ meV [57].

Les hamiltoniens associés à la structure hexagonale et à l'ellipticité sont diagonaux dans la base (S_{ez}, L_{hz}) : le premier sépare les états $L_{hz} = \pm 3/2$ des états $L_{hz} = \pm 1/2$ de 23 meV, le second les rapproche de 9 meV. Par contre, l'interaction d'échange couple les fonctions d'onde de l'électron et du trou, si bien que le bon nombre quantique est finalement le moment cinétique total de la paire électron-trou : $\vec{L}_{eh} = \vec{S}_e + \vec{L}_h$. La prise en compte de tous les termes perturbatifs fait apparaître cinq niveaux d'énergie (figure 1.7) caractérisés par la valeur de $|L_{ehz}| = 0, 1$ ou 2 (en précisant U ou L - « upper » ou « lower » - pour les niveaux de même L_{ehz}) [65] :

$$\begin{aligned}
 E_2 &= -\frac{3}{2}\Delta_{éch} - \frac{1}{2}(\Delta_{hex} + \Delta_{ell}) & E_0^{U/L} &= \frac{1}{2}\Delta_{éch} + \frac{1}{2}(\Delta_{hex} + \Delta_{ell}) \pm 2\Delta_{éch} \\
 E_1^{U/L} &= \frac{1}{2}\Delta_{éch} \pm \sqrt{(\Delta_{éch} - \frac{1}{2}(\Delta_{hex} + \Delta_{ell}))^2 + 3\Delta_{éch}^2}
 \end{aligned}
 \tag{1.6}$$

Les niveaux $|L_{ehz}|=1$ et 2 sont chacun dégénérés deux fois.

Le moment cinétique du photon étant \hbar , le système dans l'état $|\pm 2\rangle$ ne peut pas émettre par un processus dipolaire : ce niveau dégénéré, qui est le plus bas en raison de l'interaction d'échange, est métastable et non émetteur (on parle de « dark exciton »).

La recombinaison radiative depuis l'état $|0^L\rangle$ est aussi interdite, car alors les composantes $(S_{ez}, L_{hz})=(1/2,-1/2)$ et $(-1/2,1/2)$ de $|0^L\rangle$ interfèrent destructivement.

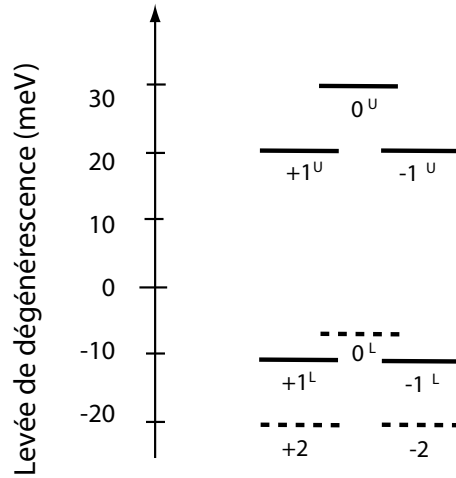


Fig. 1.7: Structure fine du niveau $1S_e 1S_{3/2}$ calculée pour nos nanocristaux de CdSe de rayon 1,8 nm (voir texte); les états métastables sont indiqués en pointillés.

1.2.4 Emission du nanocristal

Le pic d'émission étant légèrement décalé (« Stokes shift ») par rapport au pic d'absorption (figure 1.6), et la désexcitation à basse température étant très lente (presque $1 \mu\text{s}$ à 2 K), l'émission a d'abord été attribuée à un état de surface métastable légèrement plus bas que le niveau $1S_e 1S_{3/2}$ [11, 12] - cet état de surface étant créé soit par un piège, soit par l'effet de confinement diélectrique mentionné plus haut.

Des expériences de spectroscopie d'absorption plus sophistiquées ont ensuite invalidé cette hypothèse [154]. La mesure de la structure fine du niveau $1S_e 1S_{3/2}$, en très bon accord avec la théorie [156], a alors suggéré l'explication suivante: l'absorption se fait principalement par les niveaux $|0^U\rangle$ et $|\pm 1^U\rangle$, qui ont la force d'oscillateur la plus grande (c'est-à-dire que ce sont les plus couplés au champ électrique), puis le système se thermalise vers le niveau le plus bas, $|\pm 2\rangle$, d'où se fait l'émission. Le faible taux radiatif à très basse température (2 K) s'explique alors par le caractère interdit de la transition (l'émission se fait soit par un processus non linéaire, soit par le concours d'un phonon) [65].

Cette hypothèse est encore confirmée par des expériences en présence d'un champ magnétique: $|\pm 2\rangle$ est alors mélangé aux niveaux optiquement actifs, ce qui se traduit par une diminution du temps de vie radiatif [150].

Au-dessus de 2K, l'émission se fait principalement par le niveau $|\pm 1^L\rangle$, peuplé thermiquement à partir du niveau $|\pm 2\rangle$: ce mécanisme a permis de décrire l'augmentation du taux de désexcitation avec la température [118], et explique qu'à température ambiante la durée de vie du niveau émetteur ne soit plus que d'une vingtaine de ns (figure 1.8).

Le niveau émetteur $|\pm 1^L\rangle$ étant dégénéré, après chaque excitation, le nanocristal se thermalise en une composition aléatoire des états $|+1^L\rangle$ et $|-1^L\rangle$, ou encore des états

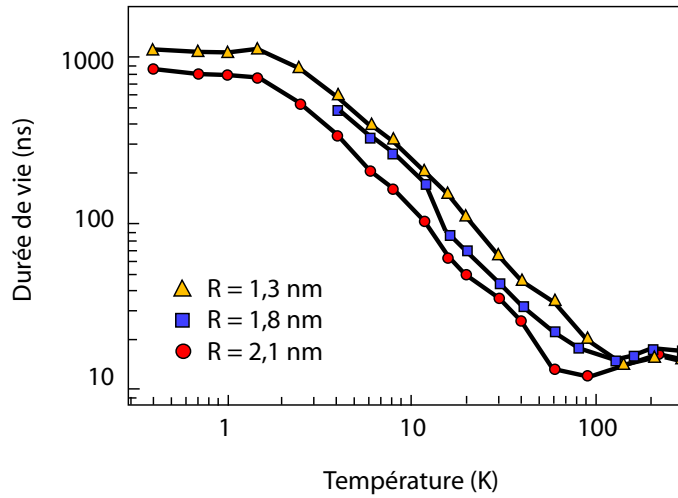


Fig. 1.8: Durée de vie du niveau émetteur mesurée pour des nanocristaux de CdSe(ZnS) de différentes tailles, en fonction de la température (d'après [52])

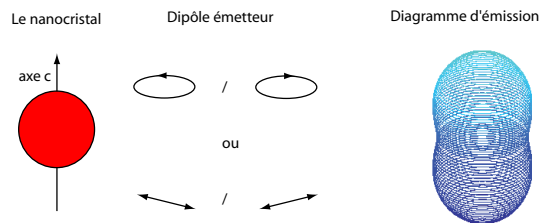


Fig. 1.9: Représentation schématique des propriétés d'émission du nanocristal, dipôle dégénéré à deux dimensions

$| + 1^L \rangle + i | - 1^L \rangle$ et $| + 1^L \rangle - i | - 1^L \rangle$, qui définissent une base orthogonale du plan perpendiculaire à l'axe cristallin : le dipôle émetteur est *dégénéré à deux dimensions*.

Ceci se traduit (figure 1.9) :

- au niveau de la polarisation : l'émission est une somme incohérente de deux composantes polarisées circulairement σ^+ et σ^- (ou encore de deux composantes de polarisations rectilignes orthogonales) [45, 75].
- au niveau du diagramme d'émission : l'émission est une somme de l'émission de deux dipôles linéaires orthogonaux à l'axe c (émission toroïdale dans le plan perpendiculaire à l'axe de chaque dipôle) ; elle se fait donc principalement dans la direction de l'axe c . [29]

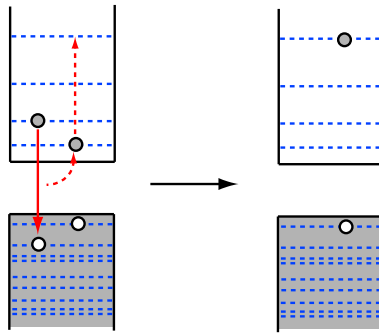


Fig. 1.10: Recombinaison d'un multiexciton en exciton par effet Auger

1.3 Interactions entre excitons - effet Auger

1.3.1 Multiexcitons

Connaissant la section efficace d'absorption d'un nanocristal (voir plus haut), il est possible, en choisissant une puissance d'excitation suffisante, de créer plusieurs paires électron-trou (on parle de « multiexcitons ») dans le même nanocristal. Dans le spectre d'absorption, on peut distinguer une raie correspondant à la création d'un biexciton - légèrement décalée vers le rouge par rapport à la raie à un exciton à cause de l'énergie de liaison qui stabilise le biexciton [96, 100, 104, 195].

Dans des nanocristaux de 5 nm de rayon [80], ou des boîtes quantiques - d'une dizaine de nm de largeur -, la recombinaison de ces multiexcitons donne lieu à l'émission d'une cascade de photons successifs (ce qui peut être utilisé pour la génération de paires de photons corrélés en temps, voire en polarisation [170]).

Dans des nanocristaux plus petits, l'effet Auger empêche ces cascades radiatives.

Ce mécanisme, étudié pour la première fois dans les années 20 à travers l'autoionisation d'atomes excités, consiste en un transfert d'énergie entre électrons via l'interaction coulombienne. Il est difficile de prévoir qualitativement si le confinement exaltera la recombinaison Auger : il l'exalte en rapprochant les porteurs mais la rend plus difficile en quantifiant les états finaux accessibles. L'expérience montre que l'effet Auger est beaucoup plus important dans les nanocristaux.

Notamment, la recombinaison Auger d'un multiexciton en un exciton unique (figure 1.10) est exaltée par le confinement. On mesure pour $R=1,8$ nm des durées de vie de 20 ps pour le biexciton, et de quelques ps pour le triexciton [23, 107]. Ainsi, avant qu'un multiexciton ait eu le temps de se recombiner de manière radiative en émettant plusieurs photons, il se recombine par effet Auger en un seul exciton, qui émettra ensuite un seul photon.

L'effet Auger est ainsi à l'origine d'une caractéristique majeure des nanocristaux de CdSe : à l'échelle de la ns à laquelle a lieu l'émission de photons, tout se passe comme

si le système ne pouvait contenir plus d'un exciton. Il se comporte comme un *système à deux niveaux* : le « vide » et l'état à un exciton. Le système ne peut donc émettre *qu'un photon à la fois* (on parle de « photons uniques »), c'est-à-dire que deux photons émis par un même nanocristal seront séparés d'un intervalle de l'ordre du temps de désexcitation - soit quelques dizaines voire centaines de ns selon la température.

1.3.2 Dégrouperement de photons

Cette émission de photons uniques, manifestation du caractère non classique de la lumière, se vérifie par une expérience de dégroupement de photons (« photon antibunching »), qui consiste à mesurer le délai entre deux photons successifs, et à vérifier que ce délai n'est jamais nul. Expérimentalement, les photons uniques sont détectés au moyen de photodiodes à avalanche. Le temps mort de celles-ci (50 ns) empêchant de mesurer des délais très faibles avec une seule photodiode, on a recours au montage de Hanbury-Brown et Twiss [90] (fig. 1.11) : l'intensité de fluorescence est envoyée sur un cube séparateur, et on mesure la fonction de corrélation entre les intensités détectées aux deux sorties. S'il s'agit bien d'une source de photons uniques, cette fonction sera de la forme $(1 - e^{-(\Gamma_1+r)\tau})$, Γ_1 et r étant respectivement le taux de désexcitation et le taux de pompage, et elle s'annulera en $\tau = 0$ (dégroupement total) [178].

Cet effet de dégroupement a été observé pour la première fois en 1977 sur la lumière émise par un jet d'atomes de sodium [101], de façon partielle car plusieurs atomes étaient parfois observés en même temps. En 1987, le piégeage d'un ion Mg^+ individuel a permis de mesurer un dégroupement total [59]. Le développement des techniques d'observation de molécules individuelles incluses dans une matrice de polymère a simplifié la génération de photons uniques, d'abord à température cryogénique [8], puis en 2000 à température ambiante [81, 128, 187]. La même année, d'autres sources de photons uniques dans un milieu solide ont été mises en évidence, comme les centres colorés du diamant [31, 117], les boîtes quantiques épitaxiées [140] et les nanocristaux de CdSe [127, 138, 141].

Les sources de photons uniques peuvent trouver une utilisation dans le domaine de la cryptographie quantique, chaque photon étant utilisé comme bit de codage [88]. La cryptographie quantique repose sur le principe selon lequel toute mesure sur un système quantique le perturbe, si bien qu'un espion qui intercepterait le message trahirait obligatoirement sa présence (alors que si un bit est codé sur plusieurs photons, on peut a priori envisager qu'un espion en utilise un pour effectuer sa mesure et laisse passer les autres). Une telle expérience a été réalisée en 2002 avec les photons uniques émis par un centre coloré [19].

1.3.3 Nanocristal chargé et scintillement

La détection en 1995 de nanocristaux individuels a révélé un autre phénomène : les nanocristaux basculent de façon aléatoire entre un état « on » (allumé) et un état « off » (éteint)

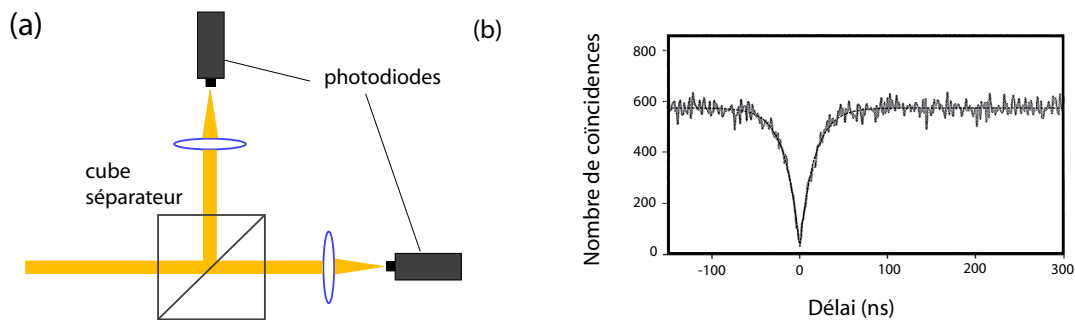


Fig. 1.11: Etude du dégroupement : (a) Montage de Hanbury-Brown et Twiss (b) Corrélations d'intensités mesurées entre les deux photodiodes pour la fluorescence d'un nanocristal de CdSe(ZnS) à température ambiante (d'après [138])

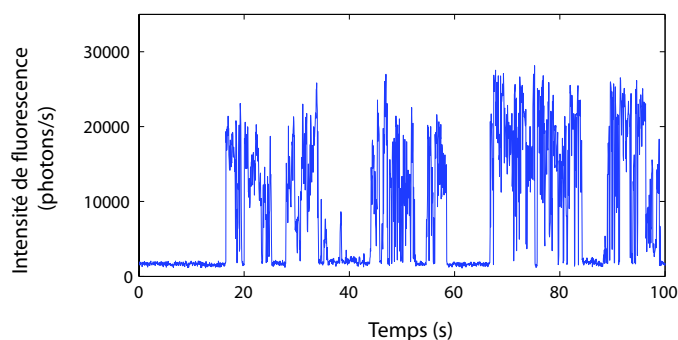


Fig. 1.12: Scintillement de l'un de nos nanocristaux de CdSe(ZnS) à température ambiante

[151] (figure 1.12). Ce *scintillement* (« blinking ») se manifeste chez d'autres nanocristaux - CdTe [179], Si [47, 135] -, mais aussi avec les molécules de terrylène [9, 177] ou des protéines fluorescentes comme la GFP [58].

Il a rapidement été supposé que *l'état éteint correspondait à un nanocristal chargé* [66]. Une des charges - supposons que c'est l'électron puisqu'il est plus léger - étant éjectée, soit dans la coquille soit dans la matrice de polymère, le trou reste dans le nanocristal jusqu'à ce que l'électron éjecté (ou un autre) vienne se recombinaison avec lui. Le nanocristal ainsi ionisé n'est pas fluorescent. En effet, toute paire électron-trou nouvellement excitée se recombine par effet Auger en cédant son énergie à la charge restante, avant d'avoir eu le temps de se recombinaison radiativement (fig. 1.13).

Des études par microscopie de force électrostatique ont montré que les nanocristaux commutaient bien entre un état neutre et un état positivement chargé [43, 110], ce qui constitue un argument en faveur de cette hypothèse. Une autre expérience a montré que le champ électrique local pouvait varier brusquement d'environ $500 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ [73] : des

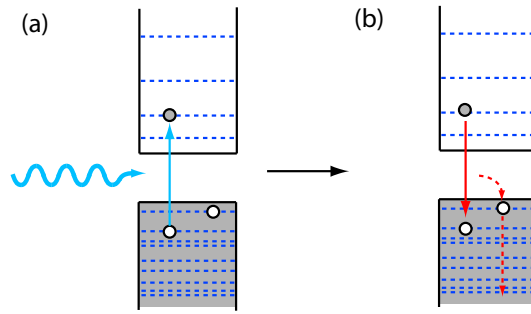


Fig. 1.13: Inhibition de la fluorescence dans un nanocristal chargé: (a) excitation d'une paire électron-trou, (b) recombinaison non-radiative par effet Auger

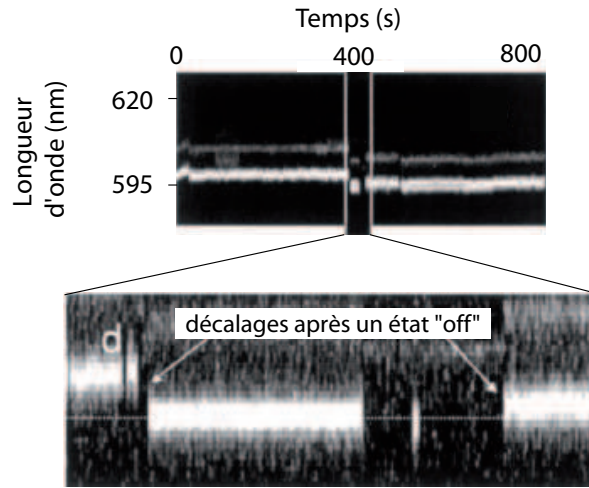


Fig. 1.14: Diffusion du pic de fluorescence d'un nanocristal de CdSe(ZnS) à $T = 10$ K (d'après [149]). Le pic secondaire à 5 nm au-dessus du pic principal correspond à la réplique à un phonon.

mouvements de piégeage/dépiégeage de charges autour du nanocristal pourraient créer de telles fluctuations.

Cette dernière observation explique aussi que l'émission présente des sauts aléatoires de longueur d'onde [20]: la paire électron-trou étant polarisable, son spectre est décalé par le champ électrique local [73]. Cette *diffusion spectrale* est corrélée au scintillement (figure 1.14), ce qui semble confirmer le modèle [149].

Si l'extinction de la fluorescence semble clairement causée par l'ionisation du nanocristal, le mécanisme d'ionisation est par contre mal connu. A la différence des sauts quantiques observés chez les atomes piégés/dépiégés dans un état métastable [16, 51, 147], avec des durées « on » et « off » obéissant à une distribution exponentielle, le scintillement des nanocristaux présente des durées allumées et éteintes T_{on} et T_{off} réparties selon une loi

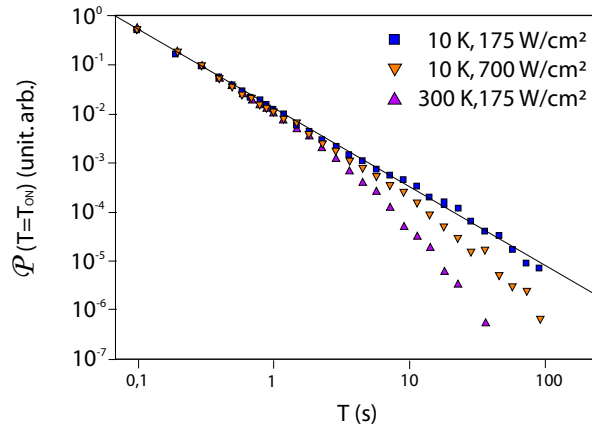


Fig. 1.15: Distribution des durées allumées T_{on} d'un nanocristal de CdSe(ZnS) pour différentes températures et puissances d'excitation (d'après [179])

de puissance: $\mathcal{P}(T_{on/off} = T) \propto T^{-\mu_{on/off}}$ avec μ_{on} et μ_{off} proches de 1,5 [114, 179, 189]. Ces lois dites de Lévy sont des *lois larges*: les durées T_{on} et T_{off} peuvent prendre, avec une probabilité non négligeable, des valeurs allant de moins de 0,2 ms à plus de 100 s. Leur valeur moyenne est même a priori infinie, puisque l'intégrale de $T\mathcal{P}(T)$ diverge en $T \rightarrow \infty$. En fait, les distributions de T_{on} et T_{off} sont tronquées aux temps longs respectivement aux environs de 10 s [179] et 4000 s [46](figure 1.15).

La distribution de T_{on} est tronquée pour des temps d'autant plus courts que (i) la température ou (ii) la puissance d'excitation sont élevées. Ces deux éléments suggèrent respectivement que le mécanisme d'ionisation responsable de la troncature implique un apport d'énergie (i) par le bain de phonons ou bien (ii) par effet Auger [5].

Par contre, pour expliquer la loi de puissance, il faut un phénomène se déroulant sur des échelles de temps très larges. Par exemple, un modèle statique à un ou plusieurs pièges aboutirait à une distribution de T_{on} exponentielle [115]. Pour rendre compte de notre distribution, il faut faire intervenir un taux d'ionisation fluctuant, par exemple en supposant que la charge sort du nanocristal par effet tunnel à travers une barrière de hauteur ou de largeur variables. Le taux de passage de la barrière de potentiel dépendant de la hauteur V de la barrière et de l'éloignement d du piège selon $k_{tun} \propto \exp(-d\sqrt{8m_e V/\hbar^2})$, une petite variation de V ou d suffit à causer une variation de k_{tun} sur plusieurs ordres de grandeur [115, 116].

Récemment, un modèle totalement différent a été proposé, dans lequel l'état « off » ne correspond pas à un état ionisé, et la diffusion spectrale est la cause (et non la conséquence) du scintillement. Ce modèle, qui sera détaillé dans la section 4.2.3, rend compte avec une certaine élégance de la loi en $T^{-3/2}$ et de sa troncature, mais il a le défaut de ne pas expliquer les fluctuations importantes du champ électrique local rapportées dans la référence [73].

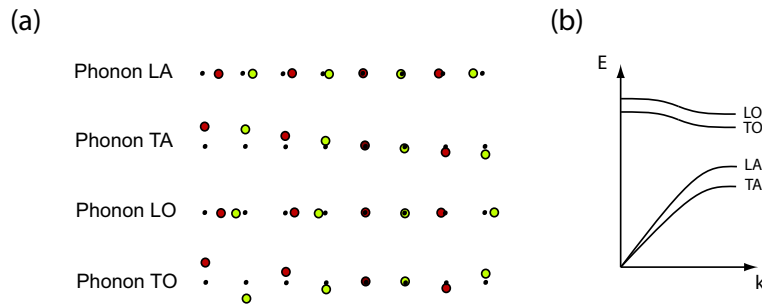


Fig. 1.16: Représentation schématique (a) des modes vibratoires d'une chaîne à deux atomes par maille: longitudinale acoustique (LA), transverse acoustique (TA), longitudinale optique (LO) et transverse optique (TO), et (b) des courbes de dispersion correspondantes (les ronds représentent les atomes et les points leur position à l'équilibre).

1.4 Interactions avec les phonons

1.4.1 Phonons confinés

Nous considérons à présent les interactions des électrons avec les ions du réseau cristallin. Le réseau du CdSe massif étant constitué de deux atomes par maille, ses modes de vibration se décomposent en trois modes acoustiques (atomes oscillant en phase) et trois modes optiques (atomes en opposition de phase), dont quatre sont transverses et deux longitudinaux (fig. 1.16).

Comme les porteurs de charge, les phonons sont affectés par le confinement. Notamment, des niveaux discrets dépendant du rayon du nanocristal ont été observés pour les phonons longitudinaux optiques (LO) [184] et acoustiques (LA) [39, 197]; des modes de surface, d'énergie intermédiaire entre celles des phonons LA et LO, ont aussi été prédits [82] et observés [89].

Les premières descriptions supposaient des répartitions identiques de l'électron et du trou au sein du nanocristal, et en déduisaient une absence de champ électrique créé par l'exciton, donc de couplage polaire avec les phonons optiques - le couplage (non polaire) aux phonons acoustiques étant par contre accentué par le confinement [174]. Des modèles plus complets ont par la suite prévu, pour des rayons inférieurs à 7 nm, une exaltation du couplage exciton-phonon LO par le confinement [152], ce qui fut confirmé expérimentalement [171].

1.4.2 Phonons et relaxation intrabande

Les phonons interviennent dans la thermalisation d'un exciton vers son niveau fondamental: la relaxation se fait en cédant de l'énergie à un ou plusieurs phonons. Dans un nanocristal, l'exciton et les phonons ont des niveaux d'énergie discrets, si bien qu'a priori

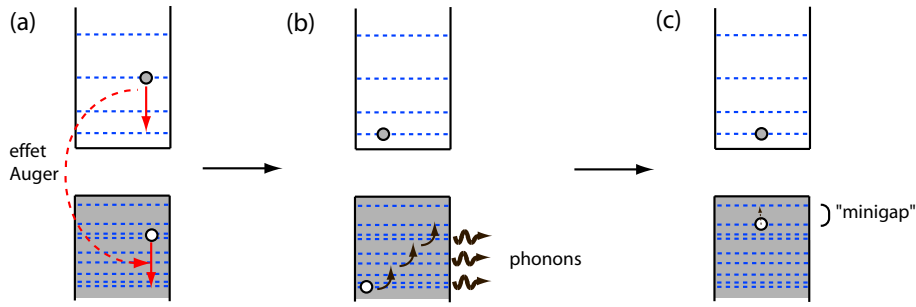


Fig. 1.17: Thermalisation d'une paire électron-trou assistée par effet Auger : (a) transfert d'énergie de l'électron au trou, (b) relaxation du trou par émission de phonons, (c) relaxation aux basses énergies ralentie par l'effet de « phonon bottleneck »

une transition intrabande donnée ne peut pas se faire car il n'existe pas de phonon qui puisse être créé et qui ait la même énergie que la transition. La relaxation intrabande sera donc fortement ralentie par rapport au semi-conducteur massif [22]. Cet effet de *goulot d'étranglement de phonon* (« *phonon bottleneck* ») peut être un avantage comme un inconvénient, suivant que l'on souhaite garder la paire électron-trou dans un état de haute énergie (capteur solaire [172]) ou l'amener rapidement dans son fondamental (laser [108]). En empêchant l'interaction de l'exciton avec les phonons, il préserve aussi plus longtemps la cohérence de celui-ci.

Pour des nanocristaux aussi petit que les nôtres, on attend une relaxation encore plus lente car la séparation entre les niveaux $1S_e$ et $1P_e$ de l'électron (environ 400 meV [71]) est nettement supérieure à l'énergie de tous les phonons (26 meV pour les phonons LO).

L'expérience révèle qu'au contraire, la relaxation est exaltée par le confinement [105, 196]. Ainsi, pour $R=1,7$ nm, l'électron relaxe de $1P_e$ à $1S_e$ en 100 fs, c'est-à-dire à un taux de 4 eV/ps, dix fois supérieur à sa valeur dans le CdSe massif [106]. En effet, l'électron transfère par effet Auger son énergie au trou [92] (fig. 1.17), qui présente des niveaux plus serrés et relaxe aussi vite que dans le CdSe massif (1,5 eV/ps) [198] - du moins aux hautes énergies : dans la phase finale de la relaxation, la structure fine du niveau $1S_e 1S_{3/2}$ faisant apparaître des sous-niveaux séparés par un « minigap » de 50-100 meV [37, 95], l'effet de « phonon bottleneck » réduit le taux de relaxation à 0,3 eV/ps.

1.4.3 Phonons et relaxation interbande

Au niveau de la relaxation interbande, l'interaction exciton-phonon se manifeste de deux manières :

- par un élargissement de la raie lorentzienne d'émission. Cet élargissement est proportionnel au nombre de phonons présents, qui obéit à une distribution de Bose : $1/(e^{E_{phon.}/k_B T} - 1)$. Etant donné que les phonons LA et LO ont des énergies respec-

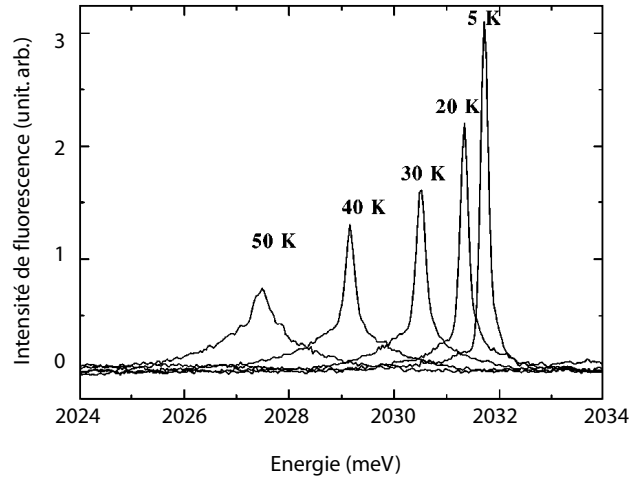


Fig. 1.18: Raie d'émission d'une boîte quantique unique InAs/GaAs à différentes températures (d'après [18]). Le décalage de la raie est dû à la variation de la largeur de la bande interdite E_g avec la température.

tives de l'ordre de 3 meV et 26 meV, ce rôle des phonons sera probablement faible pour des températures inférieures à 20-30 K.

- par des répliques correspondant à l'émission ou l'absorption de phonons : pic à un phonon LO décalé vers le rouge de 26 meV, pics à quelques meV pour les phonons LA.

Le pic à un phonon LO a été clairement observé dès les premières études sur les nanocristaux [167].

Les structures plus fines sont bien connues pour les boîtes quantiques [18, 24, 77] : on distingue nettement, à température croissante, l'élargissement de la raie (lorentzienne) à zéro phonon, puis sa disparition par rapport aux ailes de phonons acoustiques¹² (figure 1.18).

Pour les nanocristaux, le pic à un phonon LA a été observé [39, 160, 197], et la largeur du pic à zéro phonon a bien montré la dépendance en T attendue (figure 1.19), mais les mesures spectroscopiques sont fortement perturbées par la diffusion spectrale, comme nous allons le voir ci-dessous.

¹²Les boîtes quantiques ont une taille plus importante, c'est pourquoi on observe le continuum de phonons LA sans qu'il soit discrétisé par le confinement.

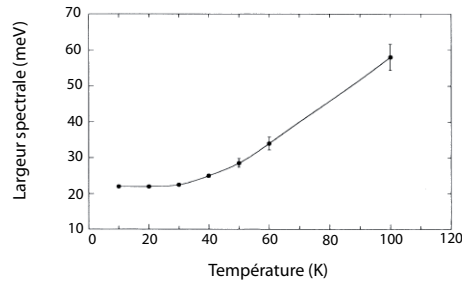


Fig. 1.19: Largeur spectrale mesurée à différentes températures par « spectral hole burning » sur des nanocristaux de rayon 2,3 nm (d'après [194])

1.5 Mesure de la largeur spectrale d'émission

1.5.1 Source cohérente

Pour un émetteur non isolé, la raie d'émission à zéro phonon est une lorentzienne dont la largeur Γ_2 est le taux de décohérence du dipôle émetteur, lié au taux de relaxation du dipôle Γ_1 par la relation :

$$\Gamma_2 = \frac{1}{2}\Gamma_1 + \Gamma_{\text{déph.}} \quad (1.7)$$

$\Gamma_{\text{déph.}}$ est un terme de déphasage causé, notamment, par les collisions avec le bain de phonons.

Γ_2 prend la valeur limite $\Gamma_1/2$ dans le cas où l'émission est beaucoup plus rapide que $\Gamma_{\text{déph.}}$ et se produit sans subir de déphasage. Les photons émis sont alors :

- cohérents individuellement¹³.
- indiscernables entre eux.

Une propriété des photons indiscernables, liée à leur caractère bosonique, est de pouvoir *coalescer*, c'est-à-dire que deux photons A et B arrivant chacun d'un côté d'une lame séparatrice (fig. 1.20) repartent tous les deux du même côté : la fonction d'onde en sortie est $(|1\rangle + |2\rangle)_A \otimes (|1\rangle - |2\rangle)_B = |1\rangle_A|1\rangle_B + |2\rangle_A|2\rangle_B$ puisque $|1\rangle_A|2\rangle_B = |2\rangle_B|1\rangle_A$.

Outre son intérêt théorique, cette propriété est cruciale car elle intervient pour l'application de certains protocoles développés pour l'information quantique [109]. Elle a été démontrée avec des photons émis par un atome [124], une molécule [103], et une boîte quantique couplée à une cavité¹⁴ - micropilier [201] ou cristal photonique [121] .

¹³c'est-à-dire, suivant l'image classique du train d'onde, qu'il n'y a pas de déphasage pendant toute la durée du train d'onde.

¹⁴Le couplage à la cavité permet de diminuer Γ_1 par effet Purcell de sorte que la condition 1.7 est réalisée.

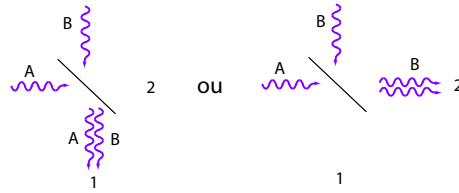


Fig. 1.20: Coalescence de deux photons indiscernables

1.5.2 Largeur et diffusion spectrales d'un nanocrystal individuel

Il a été possible d'étudier la fluorescence d'une boîte quantique unique avec une très grande résolution spectrale, à l'aide d'un double monochromateur [13] ou d'un interféromètre de Michelson [99]. Les largeurs spectrales mesurées, de 2 à 10 μeV , correspondaient à des temps de cohérence de quelques centaines de ps, ce qui (la durée de vie étant environ 1 ns) a justifié la réalisation d'expériences de coalescence.

Pour les nanocristaux, par contre, les spectres observés sont élargis par la diffusion spectrale ; par spectroscopie sur un nanocrystal individuel, on mesure une largeur typique de 1 meV - au mieux 120 μeV [72], mais il s'agit de cas très rares [119].

La diffusion spectrale peut être observée pour des échelles de temps supérieures à 100 ms en mesurant des spectres successifs. Elle est corrélée au scintillement [149] (figure 1.14) et aux fluctuations du champ électrique [73] : on l'attribue aux mouvements de charges autour du nanocrystal (qui agissent par effet Stark sur le niveau émetteur).

Par ailleurs, l'élargissement spectral mesuré augmente avec le temps d'intégration et avec la puissance d'excitation (figure 1.21) : la diffusion spectrale est causée par l'excitation lumineuse [76]. La diffusion spectrale est aussi plus importante quand on excite le nanocrystal très au-dessus de la résonance, ce qui suggère que c'est l'énergie libérée lors de la relaxation intrabande qui provoque la diffusion.

Ces observations ont abouti à l'hypothèse suivante [74] : les sauts rares (séparés par quelques s ou mn) et de grande amplitude (jusqu'à 80 meV) sont attribués aux mouvements de charges des ionisations/neutralisations liées au scintillement ; les petits sauts rapides (sub-s, quelques meV) correspondent à des déplacements de charges d'un piège à l'autre autour du nanocrystal, induits par l'énergie fournie par l'illumination.

1.5.3 Méthodes pour s'affranchir de la diffusion spectrale

La diffusion spectrale n'est pas une caractéristique propre aux nanocristaux : de semblables diffusions photoinduites existent chez les molécules [129] ou les boîtes quantiques [102, 133, 188].

De plus, les milieux vitreux présentent intrinsèquement des mouvements de charges causant des fluctuations locales du champ électrique. Si le milieu contient des impuretés, leur raie d'émission diffuse en raison de ces fluctuations. L'étude de la diffusion spectrale des impuretés est alors un moyen de sonder la dynamique de leur environnement [84, 145].

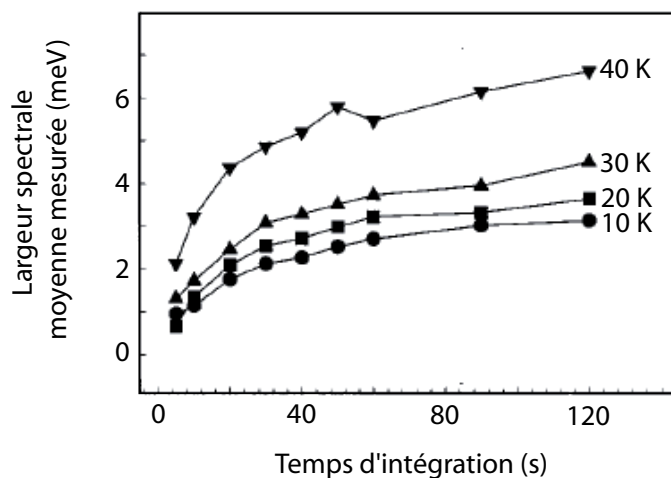


Fig. 1.21: Largeur de la raie d'émission mesurée par spectroscopie en fonction du temps d'intégration choisi, à différentes températures (d'après [76]). Chaque valeur donnée est une moyenne sur quelques dizaines de nanocristaux de CdSe(ZnS) de rayon 2,8 nm.

Nous présentons ci-dessous quelques méthodes utilisées pour étudier la diffusion spectrale ou pour s'en affranchir.

Mesures d'ensemble

La méthode du « *spectral hole burning* » a d'abord été utilisée pour mesurer la largeur spectrale sur un ensemble de nanocristaux en s'affranchissant de l'élargissement inhomogène [194]. Elle consiste à pomper d'abord l'échantillon avec une raie étroite et intense, de façon à n'exciter qu'une classe de nanocristaux ayant une taille donnée. Ensuite, (suffisamment tôt pour que les nanocristaux excités n'aient pas eu le temps de relaxer) on sonde l'absorption de l'échantillon et on la compare à l'absorption avant pompage : la courbe est creusée d'un trou spectral correspondant aux nanocristaux déjà excités et dont l'absorption est saturée (figure 1.22). La largeur du trou spectral est alors le double de la largeur spectrale homogène de la classe de nanocristaux sondée.

En modulant l'intensité de pompage à une période plus rapide que la diffusion, il est possible de sonder la diffusion spectrale [160]. Palinginis et al. ont ainsi mis en évidence sur des nanocristaux une diffusion spectrale à des temps caractéristiques de 100 μ s, et d'une amplitude d'une vingtaine de μ eV. Une largeur spectrale de 6 μ eV a été mesurée à T = 2 K - c'est la valeur la plus petite rapportée à ce jour pour les nanocristaux.

La cohérence des nanocristaux a aussi été étudiée par la détection *déchos de photons*. L'expérience consiste à exciter l'échantillon à $t = 0$ par une impulsion lumineuse $\pi/2$, puis à $t = \tau$ par une impulsion π (figure 1.23). La première impulsion fait précesser les émetteurs dans l'espace des phases, chacun à sa pulsation propre, donc ils se déphasent ; la deuxième impulsion inverse le sens de précession, si bien que les émetteurs, bien que de

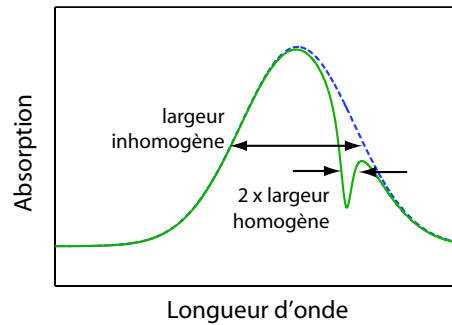


Fig. 1.22: Schéma de principe du «spectral hole burning» : spectres d'absorption de l'échantillon avant (trait pointillé) et après pompage (trait plein).

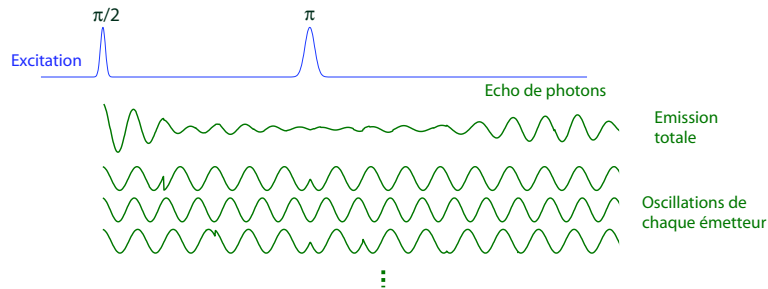


Fig. 1.23: Schéma de principe d'une expérience d'échos de photons à deux impulsions.

pulsations différentes, sont de nouveau en phase à $t = 2\tau$, et émettent un écho de photons [1]. L'atténuation du signal d'écho quand on augmente τ correspond donc au déphasage de chaque émetteur individuellement (changements de phase aléatoires séparés en moyenne de $1/\Gamma_2$) et non des émetteurs entre eux, ce qui permet de mesurer la largeur spectrale homogène. La diffusion spectrale, se produisant sur des échelles de temps plus longues, n'altère pas les échos de photons.

L'emploi d'une technique à trois impulsions permet de séparer les décohérences de la raie principale et de la raie à un phonon LO. Un temps de cohérence de 1 ps a ainsi été mesuré [143], soit une largeur de $1,3 \text{ meV}^{15}$.

Mesures sur un émetteur individuel

Pour résoudre la diffusion spectrale d'un émetteur individuel, une méthode proposée en 1998 [165] consiste à enregistrer très rapidement des spectres d'absorption successifs, et à calculer la somme des fonctions de corrélation entre spectres successifs - appelée « cor-

¹⁵Cette cohérence moins bonne que celle mesurée par « hole burning » dans la référence [160] s'explique soit par un échantillon de moins bonne qualité (pas de coquille de ZnS), soit parce que la mesure est réalisée à 15 K.

relation intensité-temps-fréquence» (CITF). Alors que les spectres individuels sont extrêmement bruités, la fonction CITF peut être tracée avec précision ; elle s'annule pour une fréquence qui est la largeur moyenne de ces spectres. Si chaque spectre est acquis plus rapidement que la diffusion spectrale, la fonction CITF permet donc de mesurer la largeur spectrale non élargie par la diffusion. Ainsi, la largeur mesurée pour une molécule individuelle est de $0,04 \mu\text{eV}$ à l'échelle de 10-100 s, et de $0,02 \mu\text{eV}$ à l'échelle de 1-100 ms.

La résolution temporelle de cette méthode étant limitée par la vitesse de balayage du laser d'excitation à 1 ms, elle ne peut résoudre la diffusion spectrale, plus rapide, d'un nanocristal.

On peut aussi envisager d'étudier la décroissance de la cohérence par des techniques de mélange à quatre ondes. Cette expérience a été réalisée très récemment sur des boîtes quantiques individuelles de CdTe/ZnTe, dont la largeur spectrale fut estimée à $0,1 \text{ meV}$ [163].

Ces deux méthodes reposent sur *l'excitation résonnante* de l'émetteur. On peut craindre qu'elles ne permettent pas de sonder la cohérence de l'émission par un nanocristal utilisé comme source de photons uniques, l'excitation étant alors non résonnante, et suivie d'une relaxation intrabande jusqu'au niveau de «dark exciton» et d'une thermalisation vers le niveau émetteur.

Conclusion

Les nanocristaux colloïdaux sont des émetteurs très brillants, y compris à température ambiante, et faciles à manipuler.

A la différence des molécules de colorants, leur fluorescence ne disparaît pas en quelques minutes (pas de photoblanchiment) ; par contre, un nanocristal considéré individuellement commute entre un état allumé et un état éteint (scintillement).

Une caractéristique importante des nanocristaux est la quantification de leurs niveaux d'énergie sous l'effet du confinement. Plus exactement, les niveaux les plus bas sont quantifiés, mais les niveaux élevés forment un continuum, si bien que le nanocristal peut être excité simplement à n'importe quelle longueur d'onde entre 350 et 520 nm et émet à une longueur d'onde précise, déterminée par sa taille.

Un autre effet du confinement est d'exalter l'interaction Auger entre les porteurs de charge. Une conséquence en est la recombinaison de tout biexciton en exciton en une vingtaine de ps ; cette caractéristique est à l'origine de l'émission de photons uniques.

C'est pourquoi le modèle souvent retenu pour l'émission du nanocristal est celui d'un système à deux niveaux. Nous avons néanmoins constaté les limites de cette représentation. Notamment, les propriétés de directionnalité, de polarisation et de durée de vie de l'émission ne peuvent s'expliquer que par la structure fine du niveau émetteur. Pour

décrire correctement l'émission, il faudrait aussi introduire autour de la raie principale des répliques correspondant à l'émission ou l'absorption de phonons.

Une autre conséquence de la petite taille des nanocristaux est le rôle crucial joué par leur environnement local. D'importants mouvements de charges autour du nanocristal ou entre le cœur du nanocristal et son environnement se manifestent par le scintillement et la diffusion spectrale. La cohérence de l'émission, indispensable à certaines expériences d'optique quantique et aux applications d'information quantique, est difficilement mesurée en raison de cette diffusion qui élargit les spectres enregistrés. Les données disponibles ont été obtenues uniquement par des mesures d'ensemble. Certaines techniques peuvent s'appliquer à un émetteur individuel, mais en l'excitant à résonance.

Nous privilégierons donc la méthode proposée dans le chapitre suivant, qui permet une caractérisation résolue en temps et en fréquence du spectre d'émission d'une source lumineuse excitée hors résonance.

Chapitre 2

Théorie de la spectroscopie de Fourier à corrélations de photons

Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons une description théorique de l'expérience d'interférométrie qui sera présentée au chapitre 3. Nous introduisons une méthode de spectroscopie originale baptisée *spectroscopie de Fourier à corrélations de photons* (SFCP), reposant sur la mesure des corrélations entre les signaux de photodétection en sortie d'un interféromètre de Michelson. Nous montrons que cette méthode, à l'inverse des méthodes de spectroscopie par transformation de Fourier standard, permet de déterminer la cohérence de l'émission en s'affranchissant d'une éventuelle diffusion rapide.

L'efficacité de la méthode dépendant crucialement du comportement des corrélations aux temps courts, auxquels des phénomènes spécifiquement quantiques se produisent, le problème est entièrement traité dans un formalisme quantique. Ceci permettra d'évaluer la résolution de la mesure.

Plan du chapitre

La section 2.1 est consacrée à la description du modèle retenu pour la source lumineuse (un système à deux niveaux incluant un terme de diffusion spectrale) et pour l'interféromètre de Michelson.

Dans la section 2.2, nous déterminons l'intensité en chacune des sorties de l'interféromètre. Nous montrons que la spectroscopie par transformation de Fourier standard, qui consiste à mesurer ces intensités, se révèle non pertinente en cas de diffusion spectrale rapide.

Dans la section 2.3, nous calculons les corrélations temporelles de ces intensités, et montrons que la diffusion spectrale n'a pas d'influence sur la valeur des corrélations à des temps courts. Nous proposons donc une méthode de spectroscopie reposant sur la mesure de ces corrélations, et prévoyons que la résolution spectrale de cette méthode devrait être suffisante pour nos nanocristaux.

Spectroscopie par transformation de Fourier

Depuis 1880, l'interféromètre mis au point par Michelson a été utilisé dans de nombreux domaines, depuis la mesure de la vitesse de la lumière et la réfutation de l'hypothèse de l'éther jusqu'aux projets actuels de détection des ondes gravitationnelles comme Virgo.

Une application majeure en est la spectroscopie par transformation de Fourier (STF). Michelson avait saisi le potentiel de cette technique et s'en servit pour mettre en évidence des doublets d'émission. La portée de ces études resta cependant très limitée par le caractère rudimentaire du système de détection (ses yeux) et des méthodes de calcul des transformées de Fourier (TF); la STF ne se répandit que dans les années 1950.

Le principe de la STF est de déplacer l'un des miroirs en balayant une certaine distance, et de tracer l'intensité i détectée à l'une des sorties en fonction du retard d entre les deux bras de l'interféromètre. Ce graphe, appelé *interférogramme*, est à une constante près la fonction d'autocorrélation du champ électrique détecté, laquelle est, d'après le théorème de Wiener-Khinchin, la TF du spectre d'émission¹. *L'interférogramme $i(d)$ est donc la TF du spectre d'émission $s(\omega)$.*

Ainsi, si nous considérons (cf tableau 2.1) une raie d'émission centrée en $\hbar\omega_0$ et de largeur $2\hbar\delta\omega$, l'interférogramme sera une sinusoïde de période $2\pi/\omega_0$ (les *franges*), modulée par une fonction enveloppe (le *contraste*) qui diminue à mesure que l'on s'éloigne de la position $d = 0$ (appelée *teinte plate*). Le contraste des franges décroît significativement quand d est de l'ordre de $1/\delta\omega$ (le temps de cohérence de l'émission). L'interférogramme permet donc de mesurer $\delta\omega$, et de mesurer ω_0 avec une précision $\delta\omega$.

De plus, la forme du contraste est liée à la forme de la raie d'émission (et donne donc une indication sur la nature des processus d'élargissement spectral mis en jeu). Si la raie est une gaussienne, le contraste est gaussien; si la raie est lorentzienne, le contraste est exponentiel.

Enfin, la présence de deux raies d'émission, séparées de $\Delta\omega$, se manifeste par des battements (contraste en $\cos(d\Delta\omega)$).

2.1 Position du modèle

2.1.1 Source de photons uniques

Nous modélisons ici une source de photons uniques. Notre objectif est de décrire la fluorescence d'un nanocristal de CdSe, mais le modèle pourrait aussi s'appliquer à d'autres sources nanométriques subissant une diffusion spectrale.

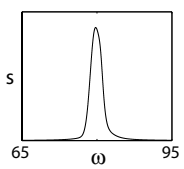
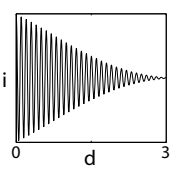
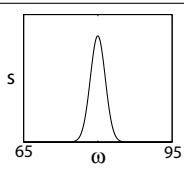
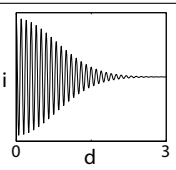
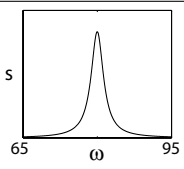
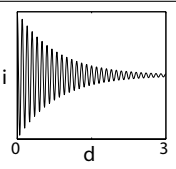
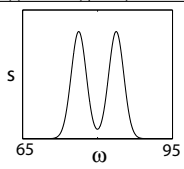
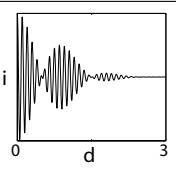
Système à deux niveaux

Nous considérons l'émetteur comme un système à deux niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$, correspondant respectivement à zéro et une paire électron-trou. Ce point de vue, malgré ses limites évo-

¹La démonstration peut être trouvée par exemple dans la référence [14].

quées au chapitre 1, est approprié à notre problématique de photons uniques. L'émetteur (fig. 2.1) est alors caractérisé par sa pulsation ω_0 , son taux de désexcitation Γ_1 (inverse de la durée de vie du niveau excité) et son taux de relaxation de la cohérence du dipôle émetteur Γ_2 (inverse du temps de cohérence).

Le tableau 2.2 donne quelques ordres de grandeur de ces valeurs pour différentes sources de photons uniques.

Spectre $s(\omega)$	Interférogramme $i(d)$
 <p>(a)</p>	
 <p>(b)</p> $e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega-\omega_0}{\delta\omega}\right)^2}$	 $\frac{\delta\omega}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2}(\delta\omega d)^2} \cos \omega_0 d$
 <p>(c)</p> $\frac{1}{1+\left(\frac{\omega-\omega_0}{\delta\omega}\right)^2}$	 $\frac{\delta\omega}{2} e^{-\delta\omega d} \cos \omega_0 d$
 <p>(d)</p> $e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega-\omega_0-\Delta\omega/2}{\delta\omega}\right)^2} + e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\omega-\omega_0+\Delta\omega/2}{\delta\omega}\right)^2}$	 $\frac{\delta\omega}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\frac{1}{2}(\delta\omega d)^2} \cos \omega_0 d \cos \Delta\omega d$

TAB. 2.1: Spectres $s(\omega)$ centrés en $\omega_0 = 80$ (en unités arbitraires) de largeur $2\delta\omega = 3$, et interférogrammes $i(d) = \frac{1}{2}I(0) + \int_0^\infty s(\omega) \cos(\omega d) d\omega$ correspondants pour (a) un spectre quelconque (b) un spectre gaussien (c) un spectre lorentzien (d) un doublet de raies gaussiennes séparées de $\Delta\omega = 7$.

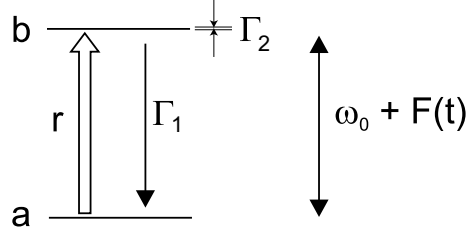


Fig. 2.1: Le modèle à deux niveaux choisi pour la source de photons uniques

Emetteur	ω_0 (rad/s)	$1/\Gamma_1$ (ns)	$1/\Gamma_2$ (ns)
Nanocristal de CdSe [118, 160]	$3,3 \cdot 10^{15}$	150	0,22
Boîte quantique [13]	$2 \cdot 10^{15}$	1	0,45
Centre NV [31]	$2,9 \cdot 10^{15}$	10	
Molécule de TDI [103]	$2,8 \cdot 10^{15}$	3,4	3
Atome de Rb en cavité [124]	$2,4 \cdot 10^{15}$	220	440

TAB. 2.2: Ordres de grandeur de caractéristiques spectroscopiques pour quelques sources de photons uniques à basse température : pulsation ω_0 , durée de vie $1/\Gamma_1$, temps de cohérence $1/\Gamma_2$.

Pompage hors résonance

Une émission spontanée se décrit par la matrice densité du système (notée ici $\hat{\sigma}$), dont l'évolution est déterminée par son équation pilote (ref. [49], chapitre IV).

Les nanocristaux sont en général excités hors résonance, en raison de la difficulté, en cas d'excitation résonnante, de séparer la lumière émise de l'excitation réfléchiée par l'échantillon ; il en est de même pour d'autres sources [13, 31, 127, 140, 169]. L'effet du pompage non résonnant étant de peupler $|b\rangle$ et de dépeupler $|a\rangle$ sans modifier la cohérence, nous le traduisons par l'ajout du terme de pompage $\pm r\sigma_{aa}$ dans l'équation pilote.

Nous écrivons donc les équations d'évolution :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\sigma_{aa}}{dt} &= -r\sigma_{aa} + \Gamma_1\sigma_{bb} & ; & & \sigma_{ba} &= \sigma_{ab}^* \\
 \frac{d\sigma_{ab}}{dt} &= i(\omega_0 + F(t))\sigma_{ab} - \Gamma_2\sigma_{ab} & ; & & \sigma_{aa} + \sigma_{bb} &= 1
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Emetteur		$2\hbar\Gamma_2$ (en μeV)	$\hbar\Delta$ (en μeV)	τ_c
Nanocristal de CdSe	[160]	6	25	0,1 ms
	[74]		80.000	10 mn
Boîte quantique	[188]		500	1 s
	[161]	3	20	1 μs
Molécule	[102]	0,2	2	50

TAB. 2.3: Ordres de grandeur de caractéristiques spectroscopiques pour quelques sources de photons uniques à basse température : largeur spectrale $2\hbar\Gamma_2$, amplitude $\hbar\Delta$ et temps caractéristique τ_c de la diffusion spectrale.

Diffusion spectrale

Le terme $F(t)$ est ajouté à ω_0 pour rendre compte de la diffusion spectrale. Nous aborderons le cas d'une diffusion spectrale quelconque dans la section 4.1, qui sera consacré à l'étude de la diffusion spectrale par SFCP. Pour le moment, notre objectif étant de nous affranchir de la diffusion spectrale, sa forme exacte importe peu. Afin de simplifier les calculs, nous posons l'hypothèse que F est un processus d'Ornstein-Uhlenbeck, c'est-à-dire stationnaire², markovien et gaussien. Ses corrélations sont alors déterminées entièrement par ses corrélations à deux temps, dont la forme est donnée par le théorème de Doob [62] :

$$\overline{F(t)F(t')} = \Delta^2 e^{-\frac{|t-t'|}{\tau_c}} \quad (2.2)$$

(pour toute la suite, la notation $\overline{\dots}$ désignera une moyenne statistique, et $\langle \dots \rangle$ une moyenne au sens quantique).

Des ordres de grandeur de l'amplitude Δ et du temps caractéristique τ_c de la diffusion spectrale de différents émetteurs peuvent être trouvés dans le tableau 2.3. Notons que la raie d'émission diffuse en fait à différentes échelles de temps : on pourrait traduire cela par une somme de plusieurs processus de paramètres $\{\Delta, \tau_c\}$ différents.

2.1.2 Champ émis

L'amplitude du champ lointain émis est proportionnelle à celle du dipôle émetteur (ref. [178], chapitre 10). Pour simplifier les notations, nous supposons que ce champ est polarisé rectilignement et nous le décrivons par un scalaire (sinon, il suffirait de le projeter dans une base de deux vecteurs orthogonaux). Nous écrivons donc :

²Dans le cas des nanocristaux, la diffusion spectrale, étant photoinduite, augmente en amplitude pendant l'acquisition et n'est donc pas stationnaire (figure 1.21). Nous considérons qu'au moment où la mesure commence le nanocristal est déjà illuminé depuis suffisamment longtemps pour avoir atteint un régime quasi-stationnaire (du moins à l'échelle de la durée de l'expérience).

$$\hat{E} = w(|a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|) \quad (2.3)$$

où le coefficient w dépend de la source et de l'efficacité de collection du système.

\hat{E} peut se décomposer en \hat{E}^+ et \hat{E}^- (qui sont ses composantes de fréquences respectivement positive et négative), avec

$$\begin{aligned} \hat{E}^\pm &= w\hat{\mathcal{S}}^\mp \\ \hat{\mathcal{S}}^+ &= |b\rangle\langle a| \\ \hat{\mathcal{S}}^- &= |a\rangle\langle b| \end{aligned} \quad (2.4)$$

\hat{E}^+ et \hat{E}^- correspondent donc respectivement à une création et une annihilation de photons.

Nous introduisons aussi l'opérateur $\hat{\mathcal{S}}_z$, qui traduit la différence de population entre les niveaux $|a\rangle$ et $|b\rangle$:

$$\hat{\mathcal{S}}_z = |b\rangle\langle b| - |a\rangle\langle a| \quad (2.5)$$

et remarquons que $(\hat{\mathcal{S}}_z + 1)/2 = |b\rangle\langle b| = \hat{\mathcal{S}}^+ \hat{\mathcal{S}}^-$.

2.1.3 Interféromètre de Michelson

La lumière émise est collimatée puis dirigée dans un interféromètre de Michelson, composé d'un cube séparateur 50/50, de deux coins de cube et de deux compteurs de photons en sortie (fig. 2.2). L'utilisation des coins de cube permet de mesurer les intensités aux deux sorties du Michelson (alors que de simples miroirs renverraient la deuxième sortie vers la source).

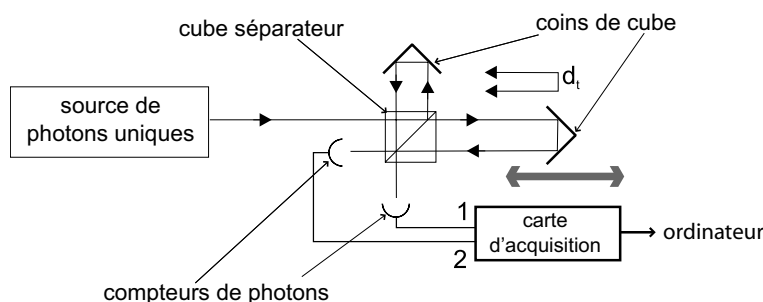


Fig. 2.2: L'interféromètre de Michelson

Nous notons d_t le retard entre les deux voies. Ce chapitre donnera des expressions générales en fonction de d_t , mais les figures et discussions se concentreront sur le cas d'une

translation uniforme : $d_t = \eta t$, avec $\eta = 2v_{tr}/c$. La vitesse de translation du coin de cube v_{tr} étant très inférieure à c , nous ferons toujours l'approximation $|d_{t'} - d_t| \ll |t' - t|$. Elle correspond au fait que le coin de cube peut être considéré comme immobile pendant le temps de passage d'un photon dans l'interféromètre.

Nous écrivons donc, en adoptant les notations de la figure 2.3 et en supposant des déphasages respectifs de 0 et 2π par réflexion sur les faces gauche et droite de la lame séparatrice³ :

$$\begin{aligned}\hat{E}_a(t) &= \frac{1}{2}\hat{E}(t - t_1) & \hat{E}_1(t) &= \frac{1}{2}(\hat{E}_a(t - t_3 - t_2) - \hat{E}_b(t - t_3 - t_2 - d_t)) \\ \hat{E}_b(t) &= \frac{1}{2}\hat{E}(t - t_1) & \hat{E}_2(t) &= \frac{1}{2}(\hat{E}_a(t - t_3 - t_2) + \hat{E}_b(t - t_3 - t_2 - d_t))\end{aligned}$$

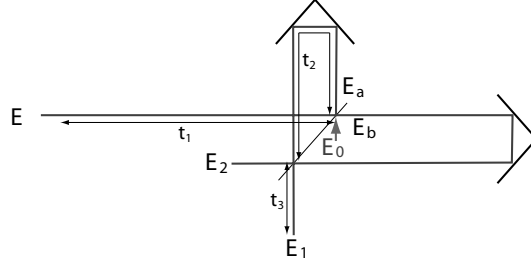


Fig. 2.3: Notations choisies pour le calcul des réflexions partielles dans l'interféromètre

Les champs $E_{i=1,2}$ peuvent alors s'écrire (dans une base de temps translatée de $t_1 + t_2 + t_3$ par rapport à celle de E pour plus de simplicité) sous la forme :

$$\hat{E}_i(t) = \frac{1}{4}(\hat{E}(t) + \epsilon_i \hat{E}(t - d_t)) \quad (2.6)$$

avec $\epsilon_1 = -1$ et $\epsilon_2 = 1$.

N. B. : nous nous sommes restreints ici aux valeurs positives de d_t : le cas $d_t < 0$ peut se retrouver en remplaçant $(d_t, \epsilon_1, \epsilon_2)$ par $(-d_t, \epsilon_2, \epsilon_1)$.

2.2 Spectroscopie par TF standard

Dans cette partie, nous déterminons l'intensité sur chaque détecteur. Nous retrouvons les caractéristiques standard de l'interférogramme, et examinons l'effet de la diffusion spectrale.

³En toute rigueur, il faudrait aussi faire intervenir le champ du vide E_0 au niveau de la première réflexion sur la séparatrice. Nous l'omettons dès à présent, car son rôle sera nul dans les intensités et les corrélations d'intensités que nous allons calculer (ref. [49], appendice V.D).

2.2.1 Calcul de l'intensité

Définition

Puisque nous étudions des sources de photons uniques, nous utilisons des détecteurs en mode de comptage de photons. La mesure au niveau du détecteur i consistant en l'absorption d'un photon, elle fera intervenir l'opérateur \hat{E}_i^+ . On peut montrer⁴ que la probabilité de détection d'un photon pendant l'intervalle $[t, t + dt]$ (où dt est choisi assez court pour que la probabilité de détection de plusieurs photons soit négligeable) sera $dt.I_i(t)$, où l'intensité détectée au niveau du détecteur⁵ i est :

$$I_i(t) = \langle \hat{E}_i^-(t) \hat{E}_i^+(t) \rangle \quad (2.7)$$

\hat{E}_i est donné par les équations 2.4 et 2.6, donc

$$I_i(t) = \frac{w^2}{16} \left(\langle (\hat{\mathcal{S}}^+ \hat{\mathcal{S}}^-)(t) \rangle + \langle (\hat{\mathcal{S}}^+ \hat{\mathcal{S}}^-)(t - d_t) \rangle + \epsilon_i \mathcal{R}(\langle \hat{\mathcal{S}}^+(t) \hat{\mathcal{S}}^-(t - d_t) \rangle) \right) \quad (2.8)$$

Sachant que $\hat{\mathcal{S}}^+ \hat{\mathcal{S}}^- = |b\rangle\langle b|$, les deux premiers termes sont chacun égaux à la valeur stationnaire de σ_{bb} : $r/(\Gamma_1 + r)$. Le dernier terme est une moyenne à deux temps et peut être calculé à l'aide du théorème de régression quantique.

Théorème de régression quantique

Nous aurons besoin de ce théorème sous une forme légèrement différente de celles trouvées dans la littérature ; pour la justifier, nous allons rappeler les principales étapes de la démonstration du théorème [122].

L'hypothèse principale est qu'à l'instant initial t_0 le système et le réservoir des modes du champ électro-magnétique sont décorrélés⁶, c'est-à-dire que la matrice-densité se factorise en $\hat{\rho}(t_0) = \hat{\rho}_R(t_0) \otimes \hat{\sigma}(t_0)$. Il est alors possible, $\hat{U}(t, t_0)$ étant l'opérateur unitaire d'évolution pour l'ensemble système+réservoir, et $|\phi_i\rangle$ étant une base du système, de définir les fonctions $O_{ijpq}(t > t_0, t_0)$

$$O_{ijpq}(t, t_0) = Tr_R[\langle \phi_p | \hat{U}^\dagger(t, t_0) | \phi_i \rangle \langle \phi_j | \hat{U}(t, t_0) | \phi_q \rangle \hat{\rho}_R(t_0)]$$

⁴Les formules utilisées dans cette section et la suivante concernant la détection d'un ou plusieurs photons (notamment les équations 2.7 et 2.16) sont démontrées au chapitre 12 de la référence [131].

⁵Plus rigoureusement, l'intensité détectée sera proportionnelle à $\langle \hat{E}_i^-(t) \hat{E}_i^+(t) \rangle$, et le facteur de proportionnalité dépendra du détecteur ; nous supposons pour alléger les notations que ce facteur a déjà été intégré dans le coefficient w défini par l'équation 2.4.

⁶Cette hypothèse, dite hypothèse markovienne, se justifie pour l'émission spontanée dans la mesure où le réservoir est constitué des (nombreux) modes du champ électro-magnétique et qu'ils sont presque tous inoccupés à tout instant.

qui jouent le rôle de propagateurs permettant de passer de t_0 à t :

$$\sigma_{ji}(t > t_0) = \sum_{pq} O_{ijpq}(t, t_0) \sigma_{qp}(t_0)$$

si bien que, pour des opérateurs \hat{M} , \hat{L} et \hat{N} , posant $M_{ij} = \langle \phi_i | \hat{M} | \phi_j \rangle$, $N_{ij} = \langle \phi_i | \hat{N} | \phi_j \rangle$ et $L_{ij} = \langle \phi_i | \hat{L} | \phi_j \rangle$, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \langle \hat{M}(t) \rangle &= \sum_{ij} \sum_{pq} M_{ij} O_{ijpq}(t, t_0) \sigma_{qp}(t_0) \\ \langle \hat{L}(t_0) \hat{M}(t) \hat{N}(t_0) \rangle &= \sum_{ij} \sum_{kl} \sum_{mn} O_{ijkl}(t, t_0) L_{nk} M_{ij} N_{lm} \sigma_{mn}(t_0) \end{aligned}$$

Cette décomposition permet de démontrer le théorème, sous la forme qui nous intéresse :

si l'opérateur \hat{M} est lié à l'ensemble des opérateurs \hat{M}_z par :

$$\langle \hat{M}(t) \rangle = \sum_z f_z(t, t_0) \langle \hat{M}_z(t_0) \rangle$$

$$\text{alors} \quad \langle \hat{L}(t_0) \hat{M}(t) \hat{N}(t_0) \rangle = \sum_z f_z(t, t_0) \langle \hat{L}(t_0) \hat{M}_z(t_0) \hat{N}(t_0) \rangle$$

En effet, l'hypothèse étant que

$$\sum_{pq} \left(\sum_{ij} M_{ij} O_{ijpq}(t, t_0) \right) \sigma_{qp}(t_0) = \sum_{pq} \left(\sum_{ij} \sum_z f_z(t, t_0) (M_z)_{ij} O_{ijpq}(t, t_0) \right) \sigma_{qp}(t_0)$$

quels que soient les coefficients de $\sigma_{qp}(t_0)$, on peut identifier les coefficients terme à terme et en déduire $\langle \hat{L}(t_0) \hat{M}(t) \hat{N}(t_0) \rangle$.

Application du théorème

Le système d'équations 2.1 se résoud en :

$$\begin{aligned} \sigma_{ab}(t) &= \sigma_{ab}(0) e^{(i\omega_0 - \Gamma_2)t + i \int_0^t F} & ; & \quad \sigma_{ba} = \sigma_{ab}^* \\ \sigma_{bb}(t) &= \frac{r}{\Gamma_1 + r} + \left(\sigma_{bb}(0) - \frac{r}{\Gamma_1 + r} \right) e^{-(\Gamma_1 + r)t} & ; & \quad \sigma_{aa} = 1 - \sigma_{bb} \end{aligned} \tag{2.9}$$

σ_{ab} , σ_{ba} et σ_{bb} étant les moyennes respectives de $\hat{\mathcal{S}}^+$, $\hat{\mathcal{S}}^-$ et $(\hat{\mathcal{S}}_z + 1)/2$, nous en déduisons :

$$\begin{aligned}
\langle \hat{\mathcal{S}}^+(t + \tau) \rangle &= f_1(t, \tau) \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t) \rangle \\
\langle \hat{\mathcal{S}}^-(t + \tau) \rangle &= f_1^*(t, \tau) \langle \hat{\mathcal{S}}^-(t) \rangle \\
\frac{1}{2} \langle (\hat{\mathcal{S}}_z(t + \tau) + 1) \rangle &= f_2(\tau) + \frac{1}{2} f_3(\tau) \langle (\hat{\mathcal{S}}_z(t) + 1) \rangle
\end{aligned} \tag{2.10}$$

$$\text{avec } f_1(t, \tau) = e^{(i\omega_0 - \Gamma_2)\tau + i \int_t^{t+\tau} F}$$

$$f_2(\tau) = \frac{r}{r + \Gamma_1} (1 - e^{-(r + \Gamma_1)\tau})$$

$$f_3(\tau) = e^{-(\Gamma_1 + r)\tau}$$

Le théorème de régression quantique montre alors que :

$$\langle \hat{\mathcal{S}}^+(t) \hat{\mathcal{S}}^-(t - d_t) \rangle = f_1(t - d_t, d_t) \langle (\hat{\mathcal{S}}^+ \hat{\mathcal{S}}^-)(t - d_t) \rangle$$

donc finalement nous obtenons :

$$I_i(t) = \frac{\mathcal{I}}{2} (1 + \epsilon_i e^{-\Gamma_2 d_t} \cos \phi_t) \tag{2.11}$$

$$\text{en posant } \mathcal{I} = \frac{w^2}{4} \frac{r}{r + \Gamma_1} \text{ et } \phi_t = \omega_0 d_t + \int_{t-d_t}^t F.$$

Nous retrouvons dans cette formule le comportement décrit en introduction : des franges quasi-sinusoïdales de période $\omega_0 + \frac{1}{d_t} \int_{t-d_t}^t F$ (la moyenne de la pulsation $\omega_0 + F$ pendant $[t - d_t, t]$), modulées par le contraste $e^{-\Gamma_2 d_t}$. Il est naturel que le contraste ait une forme exponentielle, puisque le modèle choisi (un niveau émetteur de taux de décohérence Γ_2) correspond à une raie d'émission lorentzienne.

Signalons à ce stade que le coefficient w correspondant à l'émission par le dipôle est proportionnel au terme dipolaire $|\langle a | \hat{p} | b \rangle|$ (ref. [178], appendice 10.A). La loi de Fermi faisant apparaître un taux de désexcitation Γ_1 proportionnel à $|\langle a | \hat{p} | b \rangle|^2$ (voir par exemple la réf. [61]), w^2 est proportionnel à Γ_1 et on peut écrire :

$$\mathcal{I} \propto \frac{1}{1/\Gamma_1 + 1/r} \tag{2.12}$$

c'est-à-dire que l'intensité détectée est bien proportionnelle à l'inverse de la durée $1/\Gamma_1 + 1/r$ d'un cycle excitation-désexcitation.

2.2.2 Moyennage temporel

Intensité mesurée par le compteur de photons et résolution temporelle

Nous avons défini dans la section précédente $dt.I_i(t)$ comme la probabilité de détecter un photon sur le détecteur i pendant l'intervalle $[t, t + dt]$, en précisant que cette formule n'est théoriquement valable que pour des temps dt suffisamment courts pour que $dt.I_i(t) \ll 1$. C'est cette grandeur que nous mesurons en pratique : la plupart du temps, aucun photon n'est détecté, mais à certains instants (connus avec une précision dt d'une centaine de ns) on détecte un photon.

Nous cherchons à tracer l'interférogramme $I_i(t)$; nous ne pouvons le tracer avec une résolution dt , car alors I_i ne prendrait que les valeurs 0 et 1. Il faut donc, pour que le graphe soit interprétable et que le rapport signal-sur-bruit ne soit pas excessivement faible - disons, supérieur à 5 -, compter les photons arrivés pendant un intervalle $[t, t + \delta t]$ plus long, tel qu'il y ait au moins 25 photons par intervalle. L'intensité détectée étant, au mieux, d'une dizaine de milliers de coups par seconde, la meilleure résolution possible sera $\delta t \sim 25/I \sim 2,5$ ms.

La courbe ainsi tracée sera $\int_t^{t+\delta t} I_i$, que nous notons $\delta t.I_i^{\delta t}(t)$: il s'agit de l'interférogramme avec une résolution temporelle δt .

Un spectromètre permet de mesurer la vraie largeur spectrale - non élargie par la diffusion - à condition que la résolution temporelle de la mesure soit inférieure au temps caractéristique de la diffusion. Dans le cas de la STF, si nous simulons des courbes $I_i^{\delta t}(t)$ avec $\delta t = 10$ ms et différentes valeurs de τ_c (fig. 2.4), des comportements différents peuvent être distingués suivant que $\delta t \ll \tau_c$ ou $\delta t \gg \tau_c$ (les deux cas peuvent se présenter en pratique - voir les données du tableau 2.3).

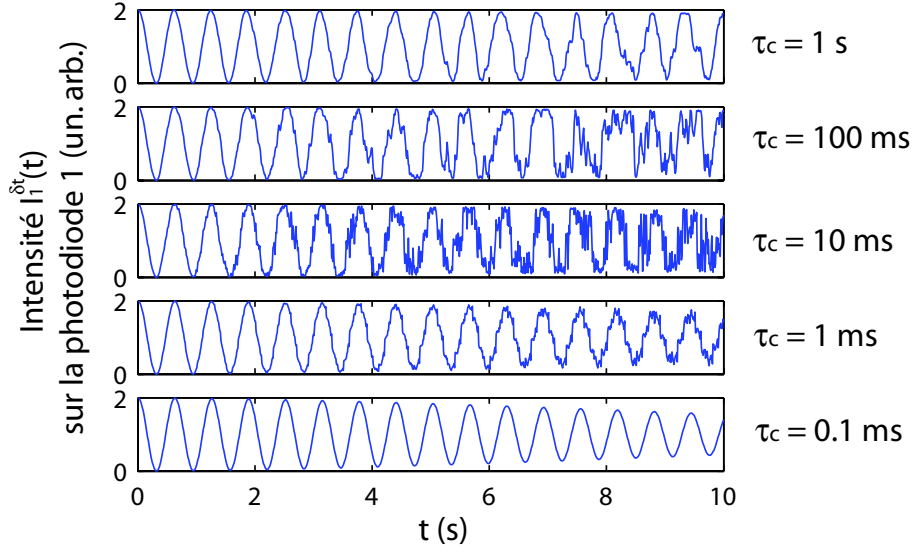


Fig. 2.4: Interferogramme $I_1^{\delta t}(t)$ simulé avec une résolution temporelle $\delta t = 10$ ms et différents temps de diffusion τ_c . On considère une translation uniforme $d_t = \eta t$ avec $\eta\omega_0 = 10\text{s}^{-1}$, $\eta\Delta = 0.1\text{s}^{-1}$, $\eta\Gamma_2 = 0.01\text{s}^{-1}$.

Le processus d'Ornstein-Uhlenbeck $F(t)$ a été simulé avec une résolution $dt = 10\mu\text{s}$ en prenant

$$F(n.dt) = \sqrt{1 - e^{-2dt/\tau_c}} \sum_{i=1}^n e^{(i-n)dt/\tau_c} \zeta_i$$

où ζ_i obéit à la distribution $\mathcal{P}(\zeta_i = \zeta) = e^{-|\zeta|^2}$.

$I_1^{dt}(t)$ est déduite via la relation 2.11, puis $I_1^{\delta t}(t)$ par intégration de $I_i^{dt}(t)$.

Cas $\delta t \ll \tau_c$

Quand $\delta t \ll \tau_c$, F est presque constante pendant $[t, t + \delta t]$, si bien que ⁷

$$I_i^{\delta t \ll \tau_c}(t) \simeq \frac{\mathcal{J}}{2} \left[1 + \epsilon_i e^{-\Gamma_2 dt} \cos d_t (\omega_0 + F(t)) \right] \quad (2.13)$$

C'est ce qui est observé sur la figure pour le cas $\tau_c = 1$ s : l'interférogramme présente des oscillations sinusoïdales, avec des déphasages aléatoires séparés par des temps de l'ordre de τ_c . A mesure que l'on s'éloigne de la teinte plate, la diffusion spectrale joue un rôle plus important (puisque le déphasage $d_t F(t)$ est proportionnel à d_t), mais le contraste reste $e^{-\Gamma_2 dt}$ et peut-être mesuré.

⁷en supposant aussi que $\delta t \ll \eta\omega_0$, c'est-à-dire que l'on a (bien sûr) balayé suffisamment lentement pour pouvoir observer les franges.

Il est donc possible de tracer $e^{-\Gamma_2 d_t}$ en fonction de d_t et d'en déduire Γ_2 : une diffusion spectrale à des temps plus longs que la résolution temporelle ne perturbe pas la spectroscopie par transformation de Fourier.

Cas $\delta t \gg \tau_c$

Par contre, quand $\delta t \gg \tau_c$, les déphasages sont tellement fréquents qu'ils atténuent les franges: ceci correspond à un élargissement du spectre mesuré par la diffusion spectrale.

I_i étant ici intégrée sur un intervalle de durée δt très supérieure au temps caractéristique τ_c de ses fluctuations, nous faisons l'hypothèse ergodique: $I_i^{\delta t}$, moyenne temporelle de I_i sur δt , est égale à la moyenne statistique de I_i .

Nous allons donc calculer la moyenne de l'expression 2.11. $F(t)$ correspondant à un processus gaussien, elle obéit à la relation (voir ref. [112] chapitre 1.4):

$$\overline{\exp\left(i \sum_j \xi_j F(t_j)\right)} = \exp\left(-\frac{1}{2} \sum_{jk} \xi_j \xi_k \overline{F(t_j)F(t_k)}\right) \quad (2.14)$$

Il en découle (on remplace la somme par une intégrale):

$$\begin{aligned} \overline{\cos\left(\int_{t-d_t}^t F\right)} &= \exp\left(-\frac{1}{2} \iint_{t-d_t}^t \overline{F(t_1)F(t_2)} dt_1 dt_2\right) \\ \text{et } \overline{\sin\left(\int_{t-d_t}^t F\right)} &= 0 \end{aligned}$$

si bien que:

$$I_i^{\delta \gg \tau_c}(t) \simeq \frac{\mathcal{I}}{2} \left[1 + \epsilon_i e^{-\Gamma_2 d_t - a(d_t)} \cos(\omega_0 d_t)\right]$$

avec

$$a(d_t) = \frac{1}{2} \iint_{t-d_t}^t dt_1 dt_2 \overline{F(t_1)F(t_2)} = \Delta^2 \tau_c^2 \left(\frac{d_t}{\tau_c} - 1 + e^{-\frac{d_t}{\tau_c}}\right) \quad (2.15)$$

Dans cette expression, e^{-a} dépend de d_t , avec $e^{-a(0)} = 1$ et $e^{-a(+\infty)} = 0$. $e^{-a(d_t)}$ joue donc le rôle d'un terme de contraste supplémentaire.

La TF de $e^{-a(d_t)}$ peut être considérée comme l'élargissement spectral causé dans la mesure par la diffusion spectrale: nous l'appellerons *spectre effectif de la diffusion spectrale*. Nous privilégierons autant que possible ce point de vue dont la signification physique est plus claire.

Quand le terme de contraste $e^{-a(d_t)}$ diminue trop vite, c'est-à-dire quand l'élargissement effectif par la diffusion est plus grand que la largeur spectrale à mesurer Γ_2 , la mesure par STF n'est pas pertinente.

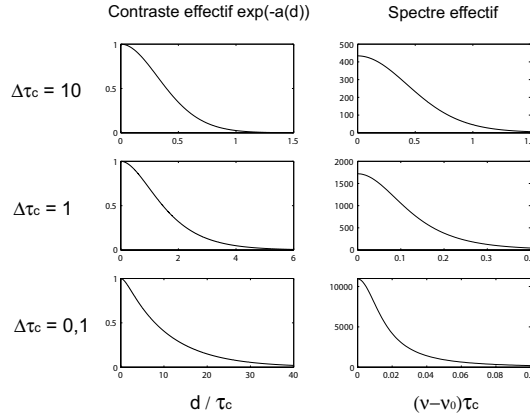


Fig. 2.5: Terme de contraste $e^{-a(d)}$ et spectre effectif correspondant (TF inverse), pour différentes valeurs de $\Delta\tau_c$

Forme du spectre effectif

La figure 2.5 trace le contraste effectif $e^{-a(d)}$ et sa TF pour différentes valeurs de $\Delta\tau_c$.

Considérant l'équation 2.15, on peut distinguer deux situations :

quand $\Delta\tau_c \gg 1$

quand $\Delta\tau_c \ll 1$

$$e^{-a(d_t \ll \tau_c)} \simeq e^{-\Delta^2 d_t^2 / 2}$$

$$e^{-a(d_t \ll \tau_c)} \simeq 1$$

$$e^{-a(d_t \gg \tau_c)} \simeq 0$$

$$e^{-a(d_t \gg \tau_c)} \simeq e^{-\Delta^2 \tau_c d_t}$$

Donc le contraste est
gaussien

exponentiel

d'où un spectre effectif

gaussien

lorentzien

de largeur

$$2\Delta$$

$$2\Delta^2\tau_c$$

Dans le cas $\tau_c > 1/\Delta$, l'élargissement est simplement 2Δ . Par contre, dans le cas $\tau_c < 1/\Delta$ (diffusion rapide), le spectre effectif est plus étroit : $2\Delta^2\tau_c < 2\Delta$. Il s'agit d'un exemple du *rétrécissement par le mouvement* décrit par Anderson [4] et bien connu par exemple en résonance magnétique nucléaire [2].

Récemment, ce phénomène a été étudié sur la fluorescence de boîtes quantiques individuelles ; en variant la puissance d'excitation, la diffusion spectrale (photoinduite) a pu être rendue plus ou moins rapide, et une transition est apparue entre les deux régimes [17].

On peut donner du rétrécissement par le mouvement l'image suivante : supposons deux émetteurs séparés de $\pm\Delta$, avec le signe \pm commutant aléatoirement tous les $\tau_c \ll 1/\Delta$.

Au bout d'une durée τ_c , ils se déphasent de $\pm\Delta\tau_c$. Au bout de t , ils se déphasent t/τ_c fois de $\pm\Delta\tau_c$ dans un sens aléatoire, donc de $\Delta\tau_c\sqrt{t/\tau_c}$ en moyenne. Un déphasage unité est atteint au bout de $t \sim 1/\Delta^2\tau_c$, c'est-à-dire que la largeur spectrale du système est $\Delta^2\tau_c$. Le rétrécissement intervient donc parce que la diffusion spectrale est plus rapide que le déphasage et se moyenne pendant celui-ci.

Conclusion

Nous avons montré qu'il était possible, à l'aide d'un interféromètre de Michelson (comme à l'aide d'un spectromètre), de résoudre la diffusion spectrale quand elle est plus lente que la résolution temporelle. Par contre, une diffusion spectrale plus rapide crée un élargissement dont la STF, pas plus que la spectroscopie, ne permet de s'affranchir. Une illustration expérimentale de ce phénomène sera donnée dans la partie 3.2.1.

Nous présentons maintenant une méthode permettant de surmonter cette difficulté par la *mesure des corrélations d'intensité*.

2.3 Spectroscopie de Fourier à corrélation de photons

2.3.1 Calcul des corrélations d'intensité

Définition

On définit les corrélations d'intensité $G_{ij}(t, \tau)$ par :

$$G_{ij}(t, \tau > 0) = \langle \hat{E}_i^-(t) \hat{E}_j^-(t + \tau) \hat{E}_j^+(t + \tau) \hat{E}_i^+(t) \rangle \quad (2.16)$$

De la même manière que dans la partie 2.2.1, $G_{ij}(t, \tau).dtd\tau$ est la probabilité de détecter un photon en i pendant $[t, t + dt]$ et un photon en j pendant $[t + \tau, t + \tau + d\tau]$, avec dt et $d\tau$ suffisamment courts pour que $G_{ij}(t, \tau).dtd\tau \ll 1$ (les opérateurs aux temps supérieurs $\hat{E}_j^\pm(t + \tau)$ sont au milieu de l'expression 2.16 puisque la détection de deux photons successifs aux temps t et $t + \tau$ fait intervenir l'absorption d'un photon en t puis l'absorption d'un photon en $t + \tau$).

De même que I_i , G_{ij} se développe à partir de l'équation 2.6 :

$$G_{ij}(t, \tau) = \frac{1}{4^4} \sum_{\substack{t_1, t_4 = t, t - d_t \\ t_2, t_3 = t + \tau, t + \tau - d_{t+\tau}}} \mathcal{W}(t_1, t_2, t_3, t_4) \langle \hat{E}^-(t_1) \hat{E}^-(t_2) \hat{E}^+(t_3) \hat{E}^+(t_4) \rangle \quad (2.17)$$

$$\text{avec les coefficients} \quad \mathcal{W}(t_1, t_2, t_3, t_4) = \begin{cases} 1 & \text{si } t_1 = t_4 \text{ et } t_2 = t_3 \\ \epsilon_i & \text{si } t_1 \neq t_4 \text{ et } t_2 = t_3 \\ \epsilon_j & \text{si } t_1 = t_4 \text{ et } t_2 \neq t_3 \\ \epsilon_i \epsilon_j & \text{si } t_1 \neq t_4 \text{ et } t_2 \neq t_3 \end{cases}$$

Les moyennes à quatre temps sur \hat{E}^\pm sont reliées aux moyennes sur $\hat{\mathcal{S}}^\mp$ par la relation :

$$\langle \hat{E}^-(t_1)\hat{E}^-(t_2)\hat{E}^+(t_3)\hat{E}^+(t_4) \rangle = w^4 \langle : \hat{\mathcal{S}}^+(t_1)\hat{\mathcal{S}}^+(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_4) : \rangle \quad (2.18)$$

La notation $::$ indique que les opérateurs $\hat{\mathcal{S}}^+$ (resp. $\hat{\mathcal{S}}^-$) doivent être mis à gauche (resp. à droite) et que pour des raisons de causalité entre \hat{E} et $\hat{\mathcal{S}}$ les opérateurs aux temps les plus élevés (resp. les plus bas) doivent être au milieu (resp. sur les côtés) [91].

Application du théorème de régression quantique

Le calcul de ces seize termes repose toujours sur l'application du théorème de régression quantique.

Considérons tout d'abord un terme du type $\langle : \hat{\mathcal{S}}^+(t_1)\hat{\mathcal{S}}^+(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) : \rangle$ avec $t_2 > t_1$. Notant que $(\hat{\mathcal{S}}^+\hat{\mathcal{S}}^-)(t_2) = \frac{\hat{\mathcal{S}}_2(t_2)+1}{2}$ et que $\hat{\mathcal{S}}^+\hat{\mathcal{S}}^+ = 0$, nous calculons :

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t_1)\hat{\mathcal{S}}^+(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle &= f_2(t_2 - t_1) \langle (\hat{\mathcal{S}}^+\hat{\mathcal{S}}^-)(t_1) \rangle \\ &\quad + f_3(t_2 - t_1) \langle (\hat{\mathcal{S}}^+\hat{\mathcal{S}}^+\hat{\mathcal{S}}^-\hat{\mathcal{S}}^-)(t_1) \rangle \\ &= f_2(t_2 - t_1) \sigma_{bb}(\infty) \\ &= \left(\frac{r}{r + \Gamma} \right)^2 (1 - e^{-(\Gamma+r)(t_2-t_1)}) \end{aligned}$$

Les moyennes à trois temps différents peuvent être calculées de la même manière, par exemple $\langle \hat{\mathcal{S}}^+(t_2)\hat{\mathcal{S}}^+(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle$ avec $t_1 < t_2 < t_3$. Nous introduisons l'opérateur $\hat{\mathcal{O}}(t) = \hat{\mathcal{S}}^+(t)(\hat{\mathcal{S}}^+\hat{\mathcal{S}}^-)(t_3 - t_2 + t)$. Une première application du théorème de régression quantique donne : $\langle \hat{\mathcal{O}}(t) \rangle = f_2(t_3 - t_2) \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t) \rangle$, et donc $\langle \hat{\mathcal{O}}(t + \tau) \rangle = f_2(t_3 - t_2) f_1(t, \tau) \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t) \rangle$. On peut ensuite appliquer le théorème de régression quantique une seconde fois :

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t_2)\hat{\mathcal{S}}^+(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle &= \langle \hat{\mathcal{O}}(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle \\ &= f_2(t_3 - t_2) f_1(t_1, t_2 - t_1) \langle (\hat{\mathcal{S}}^+\hat{\mathcal{S}}^-)(t_1) \rangle \\ &= f_2(t_3 - t_2) f_1(t_1, t_2 - t_1) \sigma_{bb}(\infty) \end{aligned}$$

Les autres termes s'obtiennent de même :

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t_1)\hat{\mathcal{S}}^+(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle &= f_2(t_2 - t_1) f_1(t_2, t_3 - t_2) \sigma_{bb}(\infty) \\ \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t_2)\hat{\mathcal{S}}^+(t_4)\hat{\mathcal{S}}^-(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle &= f_2(t_3 - t_2) f_1(t_1, t_2 - t_1) f_1(t_3, t_4 - t_3) \sigma_{bb}(\infty) \\ \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t_2)\hat{\mathcal{S}}^+(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_4)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle &= f_2(t_3 - t_2) f_1(t_1, t_2 - t_1) f_1^*(t_3, t_4 - t_3) \sigma_{bb}(\infty) \\ \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t_2)\hat{\mathcal{S}}^+(t_3)\hat{\mathcal{S}}^-(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle &= 0 \\ \langle \hat{\mathcal{S}}^+(t_3)\hat{\mathcal{S}}^+(t_4)\hat{\mathcal{S}}^-(t_2)\hat{\mathcal{S}}^-(t_1) \rangle &= 0 \end{aligned}$$

Finalement, nous écrivons les fonctions de corrélations sous la forme générale :

$$\begin{aligned}
G_{ij}(t, \tau) = & \frac{\mathcal{I}^2}{16} \left[4 - 2e^{-(\Gamma_1+r)\tau} - e^{-(\Gamma_1+r)(\tau+d_t)} - e^{-(\Gamma_1+r)|\tau-d_t|} \right. \\
& + 2 \left(\epsilon_i e^{-\Gamma_2 d_t} \cos \phi_t + \epsilon_j e^{-\Gamma_2 d_{t+\tau}} \cos \phi_{t+\tau} \right) \times \left(1 - e^{-(\Gamma_1+r)\tau} + H(\tau - d_t)(1 - e^{-(\Gamma_1+r)(\tau-d_t)}) \right) \\
& + 2\epsilon_i \epsilon_j \left(1 - e^{-(\Gamma_1+r)|\tau-d_t|} \right) \times \left(H(d_t - \tau) e^{-2\Gamma_2 \tau} \cos(\phi_{t+\tau} - \phi_t) \right. \\
& \quad \left. + 2H(\tau - d_t) e^{-\Gamma_2(d_{t+\tau}+d_t)} \cos \phi_{t+\tau} \cos \phi_t \right) \left. \right] \tag{2.19}
\end{aligned}$$

où H est la fonction de Heaviside.

2.3.2 Moyennage temporel

De même que dans la partie 2.2.2, la courbe $G_{ij}(t, \tau)$, définie avec des résolutions dt et $d\tau$, n'est pas lisible car elle prend des valeurs trop faibles (souvent 0, parfois 1). Il faut donc sommer les paires de photons détectées sur des intervalles δt et $\delta \tau$ plus importants, de sorte que le nombre de photons considérés pour chaque point tracé, de l'ordre de $\mathcal{I}^2 \delta t \delta \tau$, soit au moins 25. Les résolutions δt et $\delta \tau$ sont donc liées par $\delta \tau \sim 25/I^2 \delta t$.

Il est donc possible d'avoir sur τ une résolution aussi petite que souhaité, en sommant sur une durée δt suffisamment grande.

Nous allons donc calculer la fonction de corrélation $G_{ij}^{\delta t} = \frac{1}{\delta t} \int_t^{t+\delta t} G_{ij}(t_1, \tau) dt_1$ moyennée uniquement sur δt . La résolution sur τ est considérée comme infinie pour le moment (ce point sera discuté par la suite).

Pour les besoins de la mesure par SFCP, nous choisirons lors de l'expérience le temps d'intégration δt de sorte qu'il vérifie les trois propriétés ci-dessous ⁸ :

- (i) $|d_{t+\delta t} - d_t| \omega_0 \gg 2\pi$: on fait défiler beaucoup de franges pendant δt . Alors $\frac{1}{\delta t} \int_t^{t+\delta t} \cos(\omega_0 d_{t_1}) dt_1 = 0$ et $\frac{1}{\delta t} \int_t^{t+\delta t} \cos(\omega_0 d_{t_1+\tau}) dt_1 = 0$, si bien que la moyenne temporelle de la deuxième ligne de l'équation 2.19 est nulle.
- (ii) $\delta t \gg \tau_c$, de sorte que le principe ergodique s'applique et que l'on peut remplacer les moyennes temporelles par des moyennes statistiques⁹.

⁸Ici δt devra être plutôt long, alors que dans la section précédente δt était choisi aussi court que possible.

⁹Le remplacement de la moyenne temporelle sur δt par la moyenne statistique n'est pas toujours indispensable. Il permet

- d'obtenir des formules simples dans les calculs théoriques,
- d'extraire à partir des données expérimentales des informations sur la statistique de la diffusion spectrale (section 4.1),

mais, concernant la mesure de Γ_2 , le comportement qualitatif de la moyenne temporelle suffirait à justifier la méthode.

(iii) $\delta t \ll t$, si bien que $(d_{t+\delta t} - d_t) \ll d_t$ et $(d_{t+\tau} - d_t) \ll d_t$ (ceci permet de simplifier les expressions obtenues en remplaçant, par exemple, $\frac{1}{\delta t} \int_t^{t+\delta t} e^{-\Gamma_2 d_{t_1}} dt_1$ par $e^{\Gamma_2 d_t}$).

Il reste alors à calculer les moyennes statistiques de $\cos(\phi_{t+\tau} - \phi_t)$ et $\cos \phi_{t+\tau} \cos \phi_t$, ce qui se ramène à calculer :

$$\overline{\cos\left(\int_{t+\tau-d_t}^{t+\tau} F - \int_{t-d_t}^t F\right)} \quad (2.20)$$

L'équation 2.14 permet d'écrire ce terme sous la forme e^{-2b} , avec

$$\begin{aligned} 2b(\tau, d_t) &= \frac{1}{2} \iint_{t-d_t}^t dt_1 dt_2 \overline{F(t_1)F(t_2)} + \frac{1}{2} \iint_{t+\tau-d_{t+\tau}}^t dt_1 dt_2 \overline{F(t_1)F(t_2)} \\ &\quad - \int_{t-d_t}^t dt_1 \int_{t+\tau-d_{t+\tau}}^{t+\tau} dt_2 \overline{F(t_1)F(t_2)} \\ &= \Delta^2 \tau_c^2 \left[e^{-\frac{d_t+\tau}{\tau_c}} + e^{-\frac{d_t}{\tau_c}} - 2 + 2e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} - e^{-\frac{\tau+d_t}{\tau_c}} - e^{-\frac{|\tau-d_t|}{\tau_c}} \right. \\ &\quad \left. + \begin{cases} \frac{2\tau}{\tau_c} & \text{si } \tau < d_t \\ \frac{d_t+d_{t+\tau}}{\tau_c} & \text{si } \tau > d_t \end{cases} \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

et finalement on obtient l'expression :

$$\begin{aligned} G_{ij}^{\delta t}(t, \tau) &= \frac{\mathcal{G}^2}{16} \left[4 - 2e^{-(\Gamma_1+r)\tau} - e^{-(\Gamma_1+r)(\tau+d_t)} - e^{-(\Gamma_1+r)|\tau-d_t|} \right. \\ &\quad \left. + 2\epsilon_i \epsilon_j (1 - e^{-(\Gamma_1+r)|\tau-d_t|}) \cos \omega_0(d_{t+\tau} - d_t) e^{-2(\Gamma_2 \min(d_t, \tau) + b)} \right] \end{aligned} \quad (2.22)$$

C'est cette expression qui sera utilisée par la suite ; nous l'écrirons simplement G_{ij} , étant entendu que la mesure des corrélations se fait nécessairement avec une certaine résolution temporelle δt . Nous allons maintenant décrire ces fonctions G_{ij} dans le cas sans diffusion spectrale (partie 2.3.3), puis avec diffusion spectrale (partie 2.3.4). Nous pourrons enfin expliquer comment - et avec quelle résolution - la mesure des corrélations permettra de déterminer Γ_2 (partie 2.3.5).

2.3.3 Corrélations sans diffusion spectrale

Sur la figure 2.6 sont tracées les fonctions $G_{11}(t, \tau) = G_{22}(t, \tau)$ et $G_{12}(t, \tau) = G_{21}(t, \tau)$, données par l'expression 2.22 en l'absence de diffusion spectrale ($b = 0$), à des échelles de τ courtes et plus longues.

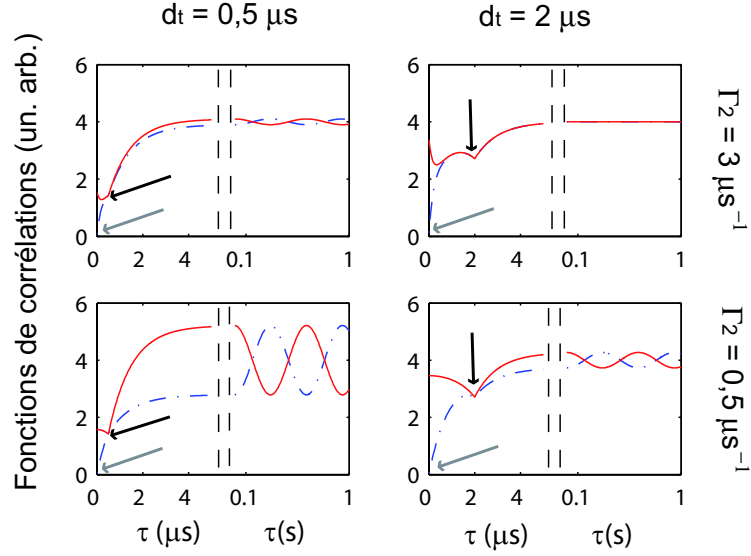


Fig. 2.6: Les fonctions de corrélation $G_{11}(t, \tau) = G_{22}(t, \tau)$ (traits pleins) et $G_{12}(t, \tau) = G_{21}(t, \tau)$ (traits pointillés) en fonction de τ aux échelles de la microseconde et de la seconde, pour différentes valeurs du délai d_t et du taux de décohérence Γ_2 , avec $\eta\omega_0 = 10s^{-1}$ et $\Gamma_1 + r = 1\mu s^{-1}$. Les flèches noires et grises indiquent respectivement les trous de dégroupement et de coalescence.

Corrélations aux temps courts

Aux temps courts ($\tau \sim d_t$ ou $\tau \sim 1/(\Gamma_1 + r)$), deux effets se manifestent :

Un **creux en** $\tau = d_t$ (indiqué par une flèche noire), correspondant au terme $-e^{-(\Gamma_1+r)|\tau-d_t|}$ de l'expression 2.22, est dû à l'unicité des photons considérés : il s'agit du phénomène de *dégroupement de photons* décrit dans la section 1.3.2, et abondamment observé sur de nombreuses sources lumineuses (figure 1.11).

Une explication simple est que chacun des deux photons considérés peut emprunter soit le bras court soit le bras long de l'interférogramme, soit quatre possibilités au total. Quand $\tau = d_t$, l'une de ces situations (le premier photon passe par le bras long et le second par le bras court) ne peut pas se produire car il faudrait alors que les deux photons aient été émis en même temps, ce qui est impossible pour une source de photons uniques - d'où une baisse de 25 % des corrélations.

L'expression 2.22 prévoit aussi un creux en $-d_t$ (terme $-e^{-(\Gamma_1+r)(\tau+d_t)}$) et un « double » creux en 0 (terme $-2e^{-(\Gamma_1+r)\tau}$), qui correspondent à la suppression de l'un ou de deux autres de ces quatre cas possibles (ils sont moins visibles sur la courbe, le premier parce qu'il est centré en une valeur de τ négative, le second parce qu'il est masqué par l'effet de coalescence - voir ci-dessous).

Un **trou de** G_{12} en $\tau = 0$ (indiqué par une flèche grise) est dû à la *coalescence* :

Pour $\tau \ll 1/\Gamma_1$, les deux photons considérés ne peuvent qu'arriver chacun d'un côté du cube séparateur (à cause du dégroupement : s'ils étaient passés par le même bras, ils

auraient dû être émis en même temps). Si on les considère sur un intervalle $\tau < 1/\Gamma_2$, ils sont indiscernables dans la mesure où leur émission n'a subi aucun déphasage pendant cet intervalle. Etant indiscernables, ils coalescent et sont détectés tous les deux sur le même détecteur, d'où l'annulation totale de G_{12} en 0.

Notre dispositif permet ainsi a priori d'observer directement la coalescence (même s'il n'était pas nécessaire pour cela de faire varier le délai entre les bras). Cet effet a été observé, avec une géométrie un peu différente, pour les photons émis par un atome en cavité [124], car alors $1/\Gamma_2 \sim 0.5\mu\text{s}$ peut être résolu. Par contre, pour une boîte quantique, la résolution sur τ étant insuffisante (les photodiodes les plus récentes atteignent une résolution de 50 ps alors que $1/\Gamma_2 \sim 70$ ps), un dispositif un peu différent (dispositif de Hong-Ou-Mandel [94]) a été utilisé pour mettre en évidence la coalescence [121]. Pour nos nanocristaux, les temps de cohérence rapportés au chapitre 3 atteindront des valeurs un peu plus importantes (200 ps) et pourraient être résolus par des photodiodes assez rapides, mais au prix d'un temps d'acquisition très long et probablement inaccessible¹⁰.

Notons qu'à cette échelle $\tau < 1/\Gamma_2$ (et uniquement à cette échelle) la modélisation de la fluorescence d'un nanocristal par un système à deux niveaux est incorrecte : l'émission provenant en réalité de deux niveaux dégénérés, l'interférence à deux photons observée (uniquement) à $\tau < 1/\Gamma_2$ se fait entre deux photons identiques à seulement 50 %, donc le trou de coalescence ne devrait être que la moitié de celui prévu par notre théorie.

Corrélations aux temps plus longs

A l'échelle $\tau \gg 1/(\Gamma_1 + r)$, les fonctions de corrélation présentent des oscillations de période $2\pi/\omega_0\eta$ (le temps nécessaire pour balayer une frange). Ceci s'explique par le fait qu'un photon a plus de chances d'être détecté sur une photodiode quand elle est sur une frange brillante, si bien que le délai entre deux photons arrivés sur les photodiodes i et j a plus de chances d'être $n\frac{2\pi}{\omega_0\eta}$ si $i = j$ et $(n + \frac{1}{2})\frac{2\pi}{\omega_0\eta}$ si $i \neq j$. En d'autres termes, la corrélation de deux sinusoïdes de même période est une sinusoïde.

L'amplitude de ces oscillations est proportionnelle à $e^{-2\Gamma_2 d_t}$, c'est-à-dire au carré du contraste (puisque G_{ij} est un produit d'intensités). En mesurant cette amplitude en fonction de d_t , on peut donc déterminer Γ_2 . Nous montrons dans la section suivante que cette démarche peut s'appliquer même dans le cas d'un émetteur présentant une diffusion spectrale.

¹⁰Suivant nos précédentes estimations, il faudrait un temps d'acquisition de l'ordre de $25/I^2\delta\tau$, soit 16 mn si on souhaite $\delta\tau = 25$ ps. Nous verrons au chapitre 3 qu'en pratique après 10 mn d'acquisition on atteint seulement une résolution de 20 ns.

2.3.4 Influence de la diffusion spectrale

Le terme $e^{-2b(\tau, d_t)}$

En présence de diffusion spectrale, le terme de contraste $e^{-2\Gamma_2 \min(d_t, \tau)}$ est multiplié par $e^{-2b(\tau, d_t)}$.

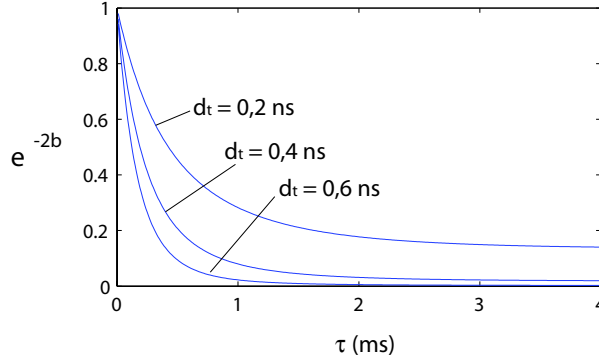


Fig. 2.7: Le terme de diffusion spectrale $e^{-2b(\tau, d_t)}$ en fonction de τ pour différentes valeurs de d_t , avec $\tau_c = 1$ ms et $\Delta = 10$ ns⁻¹.

Sur la figure 2.7 e^{-2b} est tracé en fonction de τ pour différentes valeurs de d_t . Pour τ suffisamment court, la diffusion spectrale n'a pas d'effet ($e^{-2b} \sim 1$). Quand τ dépasse un temps, que nous appellerons par la suite temps de coupure, e^{-2b} diminue (voire s'annule), c'est-à-dire que les oscillations de G_{ij} s'atténuent (voire disparaissent).

En effet, au bout d'un certain temps ces intensités $I_i(t)$ et $I_j(t+\tau)$ ne sont plus corrélées, puisque pendant τ la raie d'émission a diffusé aléatoirement.

En suivant ce raisonnement, on pourrait intuitivement s'attendre à ce que le temps de coupure soit égal au temps de corrélation de la diffusion spectrale τ_c ; nous constatons sur la courbe qu'il n'en est rien. Le temps de coupure diminue à mesure que l'on augmente le délai d_t : nous avons déjà vu dans la section 2.2 que le rôle de la diffusion spectrale est plus important quand on s'éloigne de la teinte plate.

Nous traçons ensuite $e^{-2b(\tau, d_t)}$ en fonction de d_t (fig. 2.8). On note que $e^{-2b(\tau, 0)} = 1$ et $e^{-2b(\tau, \infty)} = 0$: comme à la section 2.2, nous pouvons considérer e^{-b} comme un terme de contraste effectif qui s'ajoute à $e^{-\Gamma_2 d_t}$.

Pour $\tau \gg \tau_c$, le contraste effectif s'annule quand $d_t \sim \Delta$. Plus précisément, $b(\tau \gg \tau_c, d_t) \simeq a(d_t)$: le contraste effectif introduit par la diffusion spectrale à une échelle de τ supérieure à τ_c est le même que celui de la section 2.2.

Par contre, pour $\tau \ll \tau_c$, le contraste effectif persiste pour des valeurs de d_t plus importantes, c'est-à-dire que le spectre effectif est rétréci: la diffusion spectrale considérée sur des temps τ inférieurs à τ_c a un effet moindre.

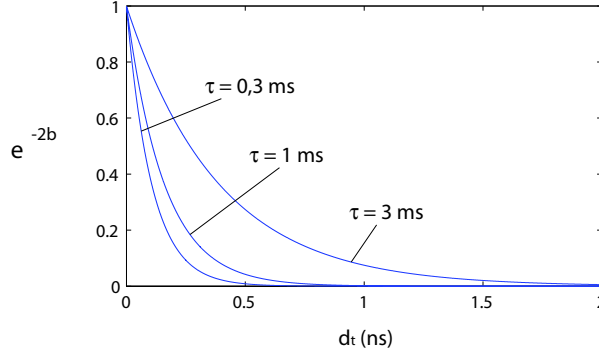


Fig. 2.8: Le terme de diffusion spectrale $e^{-2b(\tau, d_t)}$ en fonction de d_t pour différentes valeurs de τ , avec $\tau_c = 1 \text{ ms}$ et $\Delta = 10 \text{ ns}^{-1}$.

Largeur spectrale effective de la diffusion spectrale

Considérons plus précisément le spectre effectif de la diffusion spectrale sur un temps τ , c'est-à-dire la TF inverse de $e^{-b(\tau, d_t)}$. Nous noterons sa largeur $\Gamma_\tau(\tau_c, \Delta)$.

Nous observons tout d'abord que $b(\tau \gg \tau_c, d_t) \simeq a(d_t)$, si bien que nous retrouvons les deux cas de la section 2.2 :

$$\begin{aligned} \Gamma_\tau(\tau \gg \tau_c, \Delta > 1/\tau_c) &= \Delta \\ \text{ou } \Gamma_\tau(\tau \gg \tau_c, \Delta < 1/\tau_c) &= \Delta^2 \tau_c \end{aligned} \quad (2.23)$$

Pour $\tau \ll \tau_c$, b peut s'écrire :

$$\begin{aligned} b(\tau \ll \tau_c, d_t < \tau) &\simeq \Delta^2 d_t^2 \tau / 2\tau_c \\ b(\tau \ll \tau_c, d_t > \tau) &\simeq \Delta^2 \tau^2 (1 - e^{-d_t/\tau_c}) / 2 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Si $\tau \ll \tau_c$ et $\tau < 1/\Delta$, e^{-b} ne s'annule jamais, et donc

$$\Gamma_\tau(\tau_c \gg \tau, \Delta < 1/\tau) = 0 \quad (2.25)$$

c'est-à-dire qu'à une échelle de temps plus petite que $1/\Delta$ (le temps au bout duquel deux émetteurs distants de Δ se déphasent) et τ_c , la diffusion spectrale ne peut pas avoir d'effet.

Enfin, pour $1/\Delta < \tau \ll \tau_c$, on distingue deux situations. Quand $\Delta^2 \tau^3 / \tau_c > 1$ (resp. < 1), le spectre effectif est dominé par sa composante gaussienne (resp. lorentzienne). La largeur spectrale effective sera :

$$\begin{aligned} \Gamma_\tau(\tau_c \gg \tau, \Delta \gg \sqrt{\tau_c/\tau^3}) &= \Delta \sqrt{\tau/\tau_c} \\ \text{ou } \Gamma_\tau(\tau_c \gg \tau > 1/\Delta, \Delta \ll \sqrt{\tau_c/\tau^3}) &= \Delta^2 \tau^2 / \tau_c \end{aligned} \quad (2.26)$$

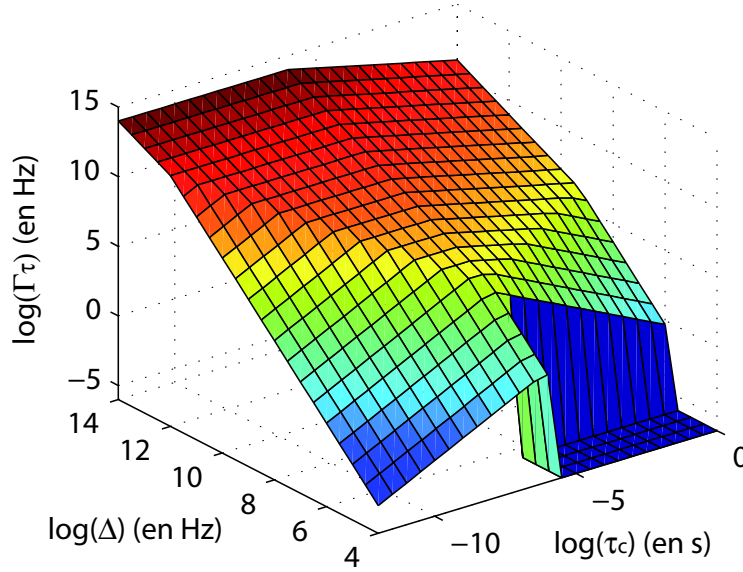


Fig. 2.9: Largeur spectrale effective causée par la diffusion Γ_τ au temps $\tau = 10^{-6}s$ en fonction de l'amplitude de la diffusion Δ et de son temps caractéristique τ_c (échelle logarithmique)

On retrouve une distinction semblable à la distinction $\Delta\tau_c > 1$ ou $\Delta\tau_c < 1$ de la section 2.2. Cela peut se comprendre ainsi : prendre la moyenne de diffusions spectrales de durée $\tau < \tau_c$ est équivalent à considérer une diffusion de temps caractéristique τ . L'amplitude de cette diffusion sera la diffusion moyenne pendant une durée τ , c'est-à-dire $\Delta\sqrt{\tau/\tau_c}$ suivant les modèles de diffusion standard. On est donc amené à considérer une diffusion spectrale de temps caractéristique τ et d'amplitude $\Delta\sqrt{\tau/\tau_c}$: le comportement gaussien ou lorentzien dépendra de la valeur de $\tau \times \Delta\sqrt{\tau/\tau_c}$.

Ces différents domaines apparaissent sur la figure 2.9, qui trace Γ_τ en fonction de τ_c et Δ , en se plaçant à une échelle de temps $\tau = 1\mu s$.

2.3.5 Mesure du taux de décohérence Γ_2

On a vu dans la 3e partie que l'amplitude des oscillations de G_{ij} était proportionnelle à $e^{-2\Gamma_2 dt}$. La 4e partie a montré que ces oscillations étaient atténuées par la diffusion spectrale, mais uniquement quand τ dépasse un temps de coupure. *Nous pouvons donc nous affranchir de la diffusion spectrale en mesurant G_{ij} pour des valeurs de τ plus petites que le temps de coupure.*

Plus précisément, le principe de la méthode de SFCP est le suivant : si nous mesurons les fonctions $G_{ij}(t, \tau)$ pour une valeur de τ

- petite devant la période $2\pi/\omega_0\eta$ de défilement des franges (c'est-à-dire $\tau \ll 0.1$ s pour la figure 2.6),
- bien sûr supérieure ou de l'ordre de la résolution en τ ,
- supérieure au domaine des « temps courts » de la partie 2.3.3, c'est-à-dire $\tau > 1/(\Gamma_1 + r)$ et $\tau > d_t$ (sinon les effets de dégroupement ou de coalescence modifient le principe de la mesure et les calculs ci-dessous ne sont plus valables),
- inférieure au temps de coupure imposé par la diffusion spectrale,

alors $(G_{11} + G_{22} - G_{12} - G_{21})(t, \tau)$ sera proportionnel à $e^{-2\Gamma_2 d_t}$. En traçant cette quantité en fonction de d_t nous pourrions donc déduire Γ_2 .

La réalisation de la mesure, et sa résolution, dépendront de la possibilité de remplir ces quatre conditions.

La première condition est facilement remplie : il suffit de translater le coin de cube suffisamment lentement (c'est-à-dire de prendre η assez petit).

La deuxième condition impose une valeur minimale pour τ de l'ordre de $25/(I^2 \delta t)$, donc potentiellement infiniment petite si $\delta t \rightarrow \infty$ (et limitée par la résolution du système de comptage de photons à quelques centaines de ps). En fait, on verra dans le chapitre suivant que δt sera limitée à une centaine de secondes, et qu'il sera difficile d'obtenir une résolution sur τ supérieure à une centaine de ns.

La troisième condition impose par ailleurs que $\tau \gtrsim 1/(\Gamma_1 + r)$.

Pour simplifier, nous résumons ces deux derniers points en disant que τ doit être plus grand qu'un certain τ_{\min} de l'ordre de $1\mu\text{s}$. Il faut par ailleurs que $\tau > d_t$: la valeur de τ la plus petite que l'on puisse choisir est donc finalement $\max(\tau_{\min}, d_t)$.

Il reste donc à savoir si la quatrième condition est remplie, ce qui dépend du délai d_t . Notre objectif étant de tracer $e^{-2\Gamma_2 d_t}$ en fonction de d_t pour déterminer Γ_2 , il faut que les quatre conditions puissent être remplies pour un délai d_t allant jusqu'à des valeurs de l'ordre de $1/\Gamma_2$. La résolution $\delta\Gamma$ - la plus petite valeur de Γ_2 mesurable - sera l'inverse de la valeur de d_t à partir de laquelle la quatrième condition n'est plus remplie, c'est-à-dire la valeur de d_t pour laquelle $\exp(-b(\max(\tau_{\min}, d_t), d_t))$ n'est plus proche de 1.

L'étude (non détaillée ici) de la fonction $\exp(-b(\max(\tau_{\min}, d_t), d_t))$ en fonction de d_t aboutit directement à la résolution spectrale (tracée sur la figure 2.10 pour $\tau_{\min} = 1\mu\text{s}$) :

$$\begin{array}{lll}
\text{pour } \tau_c < \tau_{\min} & \begin{array}{l} \text{si } \tau_c \Delta > 1 \\ \text{si } \tau_c \Delta < 1 \end{array} & \begin{array}{l} \delta\Gamma = \Delta \\ \delta\Gamma = \Delta^2 \tau_c \end{array} \\
\text{pour } \tau_c > \tau_{\min} & \begin{array}{l} \text{si } \Delta \tau_c < 1 \\ \text{si } \Delta \tau_c > 1 \text{ et } \Delta^2 \tau_{\min}^3 < \tau_c \\ \text{si } \Delta^2 \tau_{\min}^3 > \tau_c \end{array} & \begin{array}{l} \delta\Gamma = \Delta^2 \tau_c \\ \delta\Gamma = (\Delta^2 / \tau_c)^{\frac{1}{3}} \\ \delta\Gamma = \Delta \sqrt{\frac{\tau_{\min}}{\tau_c}} \end{array}
\end{array} \quad (2.27)$$

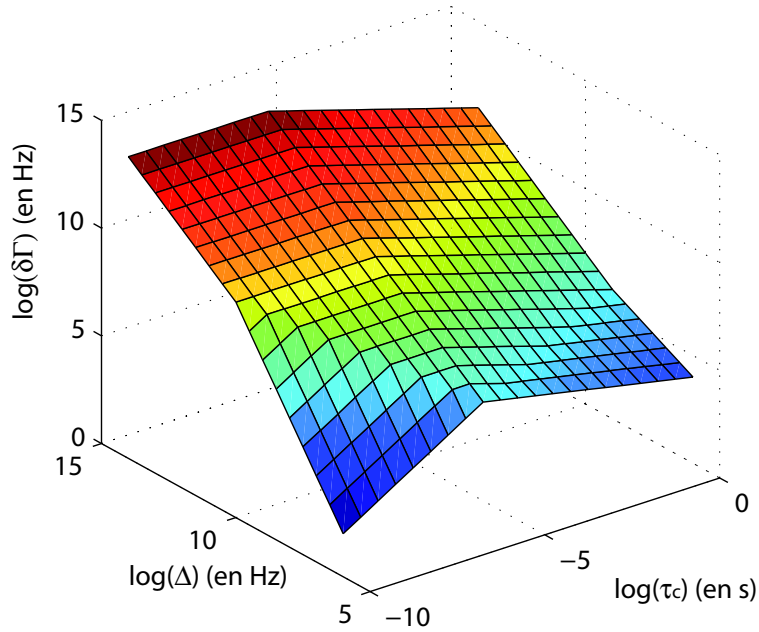


Fig. 2.10: Résolution de la mesure spectrale par SFCP selon les caractéristiques Δ et τ_c de la diffusion spectrale, en prenant $\tau_{\min} = 1\mu\text{s}$ (échelle logarithmique)

Ainsi, supposant que nous pouvons mesurer les corrélations à la résolution temporelle $\tau_{\min} = 10^{-6}$ s, et que la diffusion spectrale présente les caractéristiques $\tau_c = 10^{-4}$ s et $\hbar\Delta = 15\mu\text{eV}$ soit $\Delta = 2,3 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$ [160], nous sommes dans le cas $\Delta^2 \tau_{\min}^3 > \tau_c$ et les formules 2.27 donnent la résolution $\hbar\delta\Gamma = 1,5\mu\text{eV}$. Cette résolution est inférieure de deux ordres de grandeur aux plus petites largeurs obtenues par spectroscopie sur un nanocristal individuel [72].

La largeur du spectre (non élargi par la diffusion spectrale) étant, au mieux, de $6\mu\text{eV}$ d'après des mesures d'ensemble [160], elle peut a priori être mesurée par notre méthode.

Conclusion

Nous avons décrit théoriquement une expérience d'interférométrie de Michelson, où la source lumineuse est un nanocristal individuel, émetteur caractérisé par une faible intensité de fluorescence, une forte diffusion spectrale et l'émission de photons uniques.

Les spectres de fluorescence d'un nanocristal individuel enregistrés à l'aide d'un spectromètre sont élargis par diffusion spectrale quand celle-ci est plus rapide que la résolution temporelle de la mesure. Nous avons montré ici que la STF est affectée de la même manière.

Nous avons donc proposé une méthode baptisée SFCP basée sur la mesure des corrélations d'intensité en sortie de l'interféromètre. Pour des délais suffisamment courts, les corrélations ne sont pas affectées par la diffusion spectrale, et permettent de tracer la courbe de contraste et d'en déduire Γ_2 .

Nous avons étudié en détail ce que l'on entend par «délais suffisamment courts», ce qui nous a amenés à déterminer la résolution spectrale de notre technique en fonction des caractéristiques de la diffusion. Nous calculons pour le cas des nanocristaux une résolution de $1,5 \mu\text{eV}$, suffisante pour résoudre les largeurs spectrales rapportées dans la littérature.

Chapitre 3

Caractéristiques spectrales de l'émission d'un nanocristal individuel

Introduction

L'émission par un système à deux niveaux peut être décrite (voir chapitre 2) par deux temps caractéristiques : la durée de vie $1/\Gamma_1$ du niveau émetteur et le temps de cohérence $1/\Gamma_2$ du dipôle émetteur. Pour un nanocristal, la durée de vie est facilement mesurée, par un dispositif qui sera présenté plus bas. Le temps de cohérence peut être mesuré par spectroscopie via la largeur $2\hbar\Gamma_2$ de la raie d'émission.

Le résultat de la spectroscopie des nanocristaux a été décrit au chapitre 1. Le spectre se compose d'une raie centrale lorentzienne et de répliques situées à environ 2 et 26 meV, correspondant à l'émission assistée respectivement par un phonon LA et un phonon LO. La plus petite largeur rapportée pour la raie centrale, mesurée par « spectral hole burning » sur un ensemble de nanocristaux, est de 6 μeV [160], mais le spectre d'un nanocristal individuel, enregistré sur une durée d'acquisition minimale de 100 ms, est élargi de quelques meV par diffusion spectrale [76].

Nous présentons dans ce chapitre la réalisation de l'expérience d'interférométrie de Michelson décrite théoriquement au chapitre précédent. Notre objectif est de déterminer les caractéristiques du spectre d'émission d'un nanocristal individuel, en s'affranchissant autant que possible de la diffusion spectrale au moyen de la technique de SFCP introduite précédemment. Le résultat principal est la mesure de la largeur de la raie centrale, mais nous observerons aussi les répliques de phonons avec une précision meilleure que celle obtenue par spectroscopie.

Plan du chapitre

La première section décrit le dispositif expérimental d'étude interférométrique d'un nanocristal individuel à basse température, ainsi que quelques mesures préliminaires permettant de caractériser ses performances.

La deuxième section explique la démarche choisie pour traiter les données expérimentales. La première partie concerne la STF standard et montre son incapacité à résoudre la diffusion spectrale (conformément aux résultats théoriques du chapitre 2). La seconde partie détaille la procédure de SFCP, en prenant pour exemple un nanocristal à température ambiante.

La troisième section présente et analyse les résultats des calculs de SFCP, à température ambiante et à des températures cryogéniques (10 et 20 K).

3.1 Dispositif expérimental

3.1.1 Echantillon

Dépôt des nanocristaux

Les nanocristaux que nous utilisons ont été synthétisés par Thierry Gacoin, au LPMC (Ecole Polytechnique). Ils sont conservés en solution dans le butanol, à une concentration qui doit être suffisamment élevée ($\sim 10^{-8}$ mol/L), sinon les nanocristaux se dégradent car les ligands de TOPO se dissolvent dans le butanol et ne protègent plus le nanocristal.

Avant utilisation, la solution de nanocristaux est passée à la centrifugeuse, puis au bain à ultrasons afin de séparer d'éventuels agrégats de nanocristaux.

Nous observons les nanocristaux dispersés sur une lame de quartz (épaisseur : 200 μm) - le quartz est choisi pour sa fluorescence propre inférieure à celle du verre. Il suffit pour cela de déposer une goutte de la solution de nanocristaux, et d'attendre que le solvant s'évapore. Ceci se fait généralement à la tournette par la méthode de « spin coating », qui permet d'étaler la goutte de façon homogène par rotation rapide de la lame¹. Le choix de la concentration de la solution détermine la densité de nanocristaux sur l'échantillon ; en diluant la solution-mère au 1/100^e, on obtient des nanocristaux séparés de quelques microns.

Les nanocristaux sont protégés de l'oxydation par une couche d'une cinquantaine de nm de polyméthylméthacrylate (PMMA), dont l'indice de réfraction (1,49) est proche de celui du quartz. Le dépôt du PMMA se fait de même par « spin coating », à partir d'une solution de PMMA (de masse 120.000 g/mol) dans du toluène à la concentration massique 2 %.

Cryogénie

L'échantillon est refroidi grâce à un cryostat à circulation d'hélium Microstat-He d'Oxford Instruments. Un morceau de la lame est fixé sur un doigt froid en contact avec un flux d'hélium liquide (figure 3.1). Le doigt froid est optimisé pour assurer une bonne stabilité mécanique, et permet d'observer un nanocristal pendant une dizaine de minutes.

Par contre, le doigt froid se dilatant d'un demi-micron par kelvin, il est possible mais délicat de suivre un même nanocristal en faisant varier la température, d'autant qu'il peut

¹Paramètres de tournette : accélération 4000 trs/mn/s, vitesse 4000 trs/mn, durée 10 s

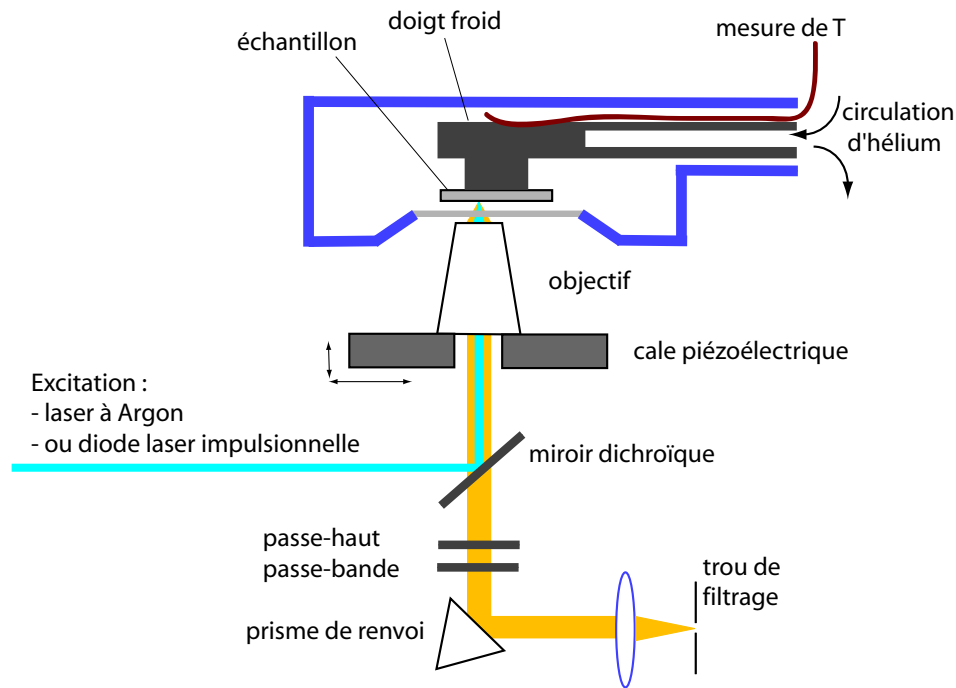


Fig. 3.1: Dispositif de microscopie confocale à basse température.

passer par des périodes d'extinction. Etant donné qu'une mesure de largeur spectrale par SFCP dure environ 10 mn, il n'a pas été possible de répéter cette mesure pour un même nanocrystal à différentes températures.

3.1.2 Dispositif de microscopie

Objectif

Le cryostat est placé sur un microscope inversé (IX70, Olympus), l'accès optique se faisant par un hublot de quartz d'épaisseur 1,5 mm, situé à 0,8 mm de l'échantillon.

L'objectif est ainsi séparé de l'échantillon par plusieurs mm, donc on ne peut pas utiliser d'objectif à grande ouverture numérique. Nous utilisons un objectif d'ouverture numérique 0,70 et de grossissement 60 (CFI PlanFluor ELWD, Nikon). Nous collectons donc la lumière émise dans un cône d'ouverture 28° .

Le nanocrystal observé est compris entre la lame de quartz et la couche de PMMA, tous deux d'indices proches de 1,5. Il s'agit donc d'un émetteur dans un milieu d'indice 1,5, à 50 nm d'une interface avec un milieu d'indice 1 (le vide dans le cryostat). Ce problème est traité en détail dans la référence [29], et le résultat est tracé sur la figure 3.2.

Pour notre objectif d'ouverture numérique 0,7, nous collectons entre 4 et 14 % de l'émission, selon l'orientation du nanocrystal. Cette collection est assez faible parce que

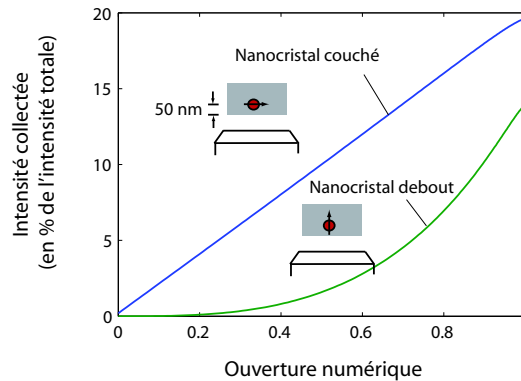


Fig. 3.2: Collection d'un objectif à air en fonction de son ouverture numérique, l'émetteur étant un nanocristal d'axe cristallin debout ou couché par rapport au plan de l'échantillon, et recouvert d'une couche de 50 nm de PMMA (l'épaisseur de cette couche, tant qu'elle reste inférieure à 100 nm, joue un rôle faible).

l'émission d'un dipôle près d'une interface se fait principalement en direction du milieu d'indice le plus élevé².

A température ambiante, par contre, il est possible d'utiliser un objectif à immersion d'huile que l'on plaque contre l'autre face de l'échantillon : on collecte alors l'émission du côté du quartz. On peut ainsi, avec un objectif d'ouverture 1,4, collecter 70 % de l'émission [29].

L'objectif est monté sur une cale piézo-électrique (Tritor3D-102, Piezosystem Jena), pilotée par une carte de sorties analogiques (DAQ 6713, National Instruments) et un programme Labview. Le déplacement dans le plan parallèle à l'échantillon (course : 80 μm) permet d'en cartographier une zone et de se positionner sur un nanocristal. Le déplacement suivant l'axe optique peut être utilisé pour affiner la focalisation.

Excitation

Le nanocristal est excité

- soit par un laser à argon ionisé (163C, Spectra Physics) dont on sélectionne la raie à 488 ou 514 nm par un filtre approprié
- soit par une diode laser (LDH-400, PicoQuant), émettant des impulsions de longueur d'onde 398 nm et de durée 80 ps à une cadence comprise entre 2,5 et 40 MHz - le passage par une fibre monomode permet de remédier à la mauvaise qualité transverse du faisceau produit par la diode.

²C'est pour cette raison que l'on collecte une faible fraction de la fluorescence des boîtes quantiques, incluses dans une matrice semi-conductrice d'indice très élevé.

Le faisceau est focalisé par l'objectif en un point dont la taille est proche de la limite de diffraction : $1,2 \cdot \frac{\lambda}{\text{ouverture num.}} \sim 0,8 \mu\text{m}$ - c'est la résolution spatiale de notre dispositif.

Nous excitons les nanocristaux à une puissance typique de $20 \mu\text{W}$. En considérant une section efficace d'absorption de 10 \AA^2 (valeur indiquée dans les références [123] et [127] pour notre taille de nanocristaux), nous estimons la puissance absorbée à $20 \mu\text{W} * \frac{10 \text{ \AA}^2}{\pi(0,4 \mu\text{m})^2} \simeq 4 \text{ pW}$, soit un taux de pompage $r \sim \frac{4 \text{ pW}}{\hbar \omega_{\text{excit.}}} \sim 10 \mu\text{s}^{-1}$ - c'est-à-dire que nous sommes proches de saturer la transition (nous mesurerons dans la partie 3.1.5 $\Gamma_1 \sim 7 \mu\text{s}^{-1}$).

Collection

La fluorescence est collectée par le même objectif. Elle est séparée de l'excitation par un miroir dichroïque transmettant la lumière de longueur d'onde supérieure à 525 nm , et focalisée sur un trou de $200 \mu\text{m}$: seule la lumière issue d'une zone objet de diamètre $\frac{200 \mu\text{m}}{\text{grossissement}} = 3 \mu\text{m}$ passe par le trou. Cette technique dite de microscopie confocale permet d'éliminer une partie de la lumière parasite par filtrage spatial - mais n'améliore pas la résolution spatiale qui reste $0,8 \mu\text{m}$.

L'excitation réfléchiée par l'échantillon (partiellement transmise par le dichroïque) et la fluorescence du PMMA sont filtrées, respectivement, par un passe-haut à 530 nm et un passe-bande centré en 560 nm ³ et de largeur 55 nm (nous avons choisi une bande très large pour éviter tout risque que la raie d'émission diffuse hors de la bande).

3.1.3 Interféromètre de Michelson

Le faisceau lumineux est ensuite collimaté et dirigé dans un interféromètre de Michelson, constitué d'un cube séparateur et de deux coins de cube (figure 3.3). Afin d'utiliser au mieux la lumière collectée, nous souhaitons récupérer les photons issus des deux voies de sortie : c'est pourquoi il faut utiliser des coins de cube (qui réfléchissent le faisceau en le décalant) et non de simples miroirs. Il faut de plus utiliser un cube et des coins de cube de taille importante (le cube mesure 5 cm) pour pouvoir isoler correctement la seconde sortie par rapport à la voie d'entrée.

Le coin de cube mobile est monté sur une platine de translation (M-ILS, Micro-control, Newport), dont le mouvement est asservi par un contrôleur (ESP300, Newport) commandé grâce à un programme Labview.

³Il faut prendre garde que la longueur d'onde d'émission à froid (555 nm) n'est pas la même que celle à température ambiante (585 nm) car la largeur E_g de la bande interdite dépend de la température à raison de $0,28 \text{ meV/K}$ [130].

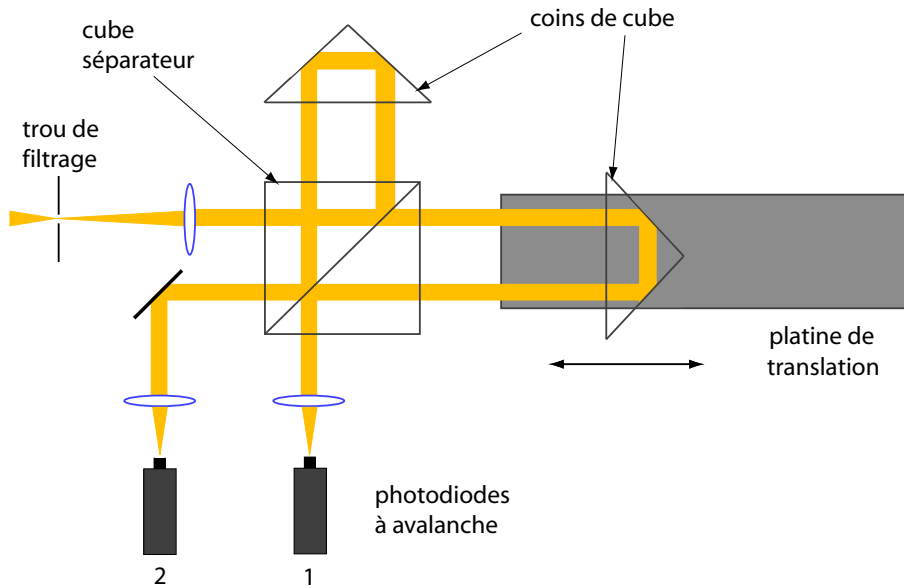


Fig. 3.3: Dispositif d'interférométrie de Michelson.

3.1.4 Détection et acquisition

Photodiodes

Finalement, les deux faisceaux sortant de l'interféromètre sont focalisés sur des photodiodes à avalanche (SPCM-AQR-13, Perkin-Elmer). Elles possèdent une résolution temporelle de 300 ps, et un temps mort⁴ de 50 ns, ce qui ne limitera pas notre expérience de façon importante comme nous le verrons par la suite.

Les photodiodes enregistrent 150 coups noirs par seconde. Ce bruit s'ajoute à la lumière parasite de la pièce (100 cps/s) et à la fluorescence résiduelle du PMMA⁵ (de 200 à 500 cps/s selon la zone de l'échantillon considérée et l'intensité d'excitation).

L'efficacité de détection des photodiodes est de 65 % à 560 nm.

Tenant compte de la collection de l'objectif - 10 % en moyenne (partie 3.1.2) -, et estimant les pertes dans le dispositif optique à 85 % (tableau 3.1), nous pensons détecter 1 % des photons émis par le nanocristal. Puisque nous détectons environ 5000 coups/s, d'après nos estimations le nanocristal émettrait $5 \cdot 10^5$ photons par seconde. Ceci est du même ordre que l'intensité⁶ $\frac{1}{1/r+1/\Gamma_1} \sim 4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ prévue à partir des valeurs $r \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ et $\Gamma_1 = 7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ obtenues dans les parties 3.1.2 et 3.1.5.

⁴C'est le temps consécutif à une détection pendant lequel la photodiode ne peut détecter un second photon.

⁵Nous sommes contraints de garder la couche de PMMA, malgré le bruit important qu'elle occasionne, sinon l'échantillon se dégrade et n'est pas utilisable (on ne distingue plus les nanocristaux).

⁶inverse de la durée d'un cycle pompage-désexcitation.

Hublot	5 %	Prisme de renvoi	-	Lentilles (2)	30 %
Objectif	20 %	Passe-haut	15 %	Cube (2 passages)	15 %
Dichroïque	5 %	Passe-bande	20 %	Coins de cube	20 %

TAB. 3.1: Pertes dans les différents composants optiques (valeurs mesurées ou données par le constructeur).

Carte d'acquisition

Le signal délivré par les photodiodes est enregistré par une carte d'acquisition (Timeharp 200, PicoQuant), équipée d'un routeur (PRT400, PicoQuant) permettant de traiter les signaux de plusieurs photodiodes à la fois.

Nous utilisons la carte en mode T3R (« time-tagged, time-resolved »), qui enregistre pour chaque photon détecté :

- par quelle photodiode il a été détecté.
- le moment de sa détection - avec une précision de 100 ns.
- le délai entre le photon (signal « start ») et le coup suivant (signal « stop ») sur une seconde voie (alimentée par une autre photodiode ou par un signal de synchronisation) - avec une précision choisie entre 36 et 1100 ps.

3.1.5 Expériences préliminaires

Pour conclure cette description du dispositif, nous présentons quelques réglages et expériences préliminaires :

Franges d'un laser

Pour le réglage de l'interféromètre, nous avons utilisé le faisceau laser réfléchi par l'échantillon. Le parallélisme des coins de cube est ajusté en optimisant les franges d'interférences du faisceau laser. Les interférences observées (figure 3.4(a)) présentent alors un contraste de 90 % - c'est-à-dire que le contraste mesuré par la suite sera affecté, par rapport au contraste réel lié à la décohérence, d'un facteur 0,9 dû à un recouvrement ou un parallélisme imparfait des fronts d'onde qui interfèrent.

Nous notons par ailleurs que la translation de la platine, malgré l'optimisation des paramètres d'asservissement⁷, est un peu irrégulière ; à des vitesses inférieures à 0,6 $\mu\text{m/s}$, le déplacement est très instable (figure 3.4(b)).

⁷ $K_p = 350, K_i = 350, K_d = 1500$

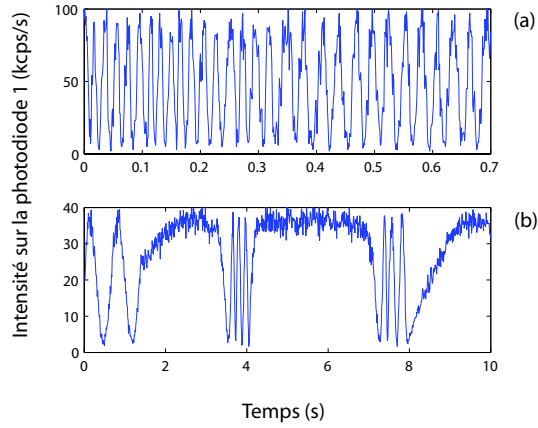


Fig. 3.4: Franges d'interférence de la raie à 514 nm du laser à argon avec (a) $v_{tr} = 10 \mu\text{m/s}$ et (b) $v_{tr} = 0,3 \mu\text{m/s}$

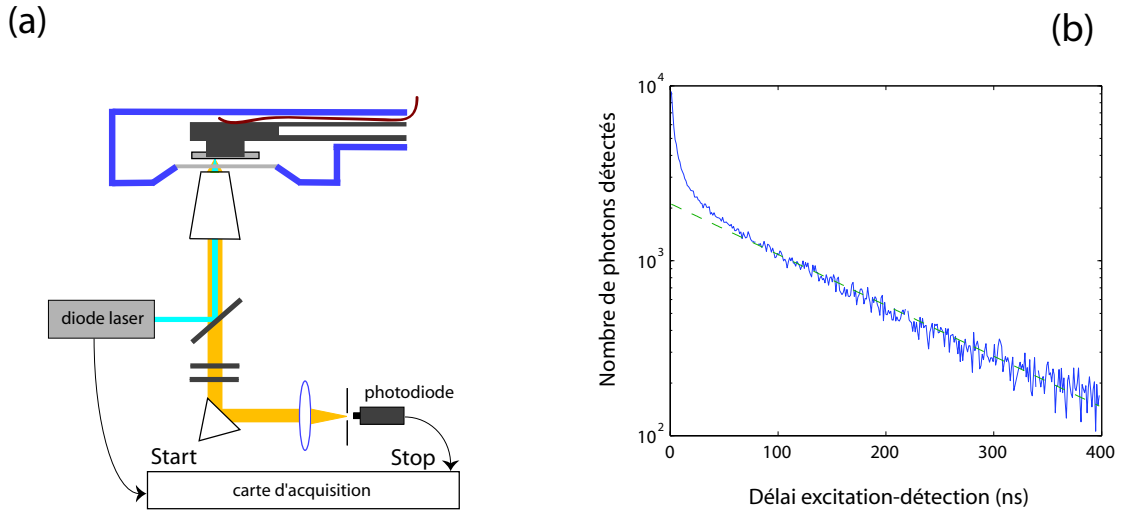


Fig. 3.5: (a) Dispositif de mesure de la durée de vie (b) Trait plein : histogramme des délais de désexcitation d'un nanocristal de CdSe(ZnS) à basse température (soustrait d'un fond de 700); trait pointillé: ajustement par une exponentielle avec $T_1 = 196 \text{ ns}$.

Durée de vie du niveau excité

Une fois l'échantillon refroidi à 4 K et l'objectif positionné sur un nanocristal, nous pouvons mesurer la durée de vie du niveau émetteur. Le nanocristal est excité par la diode impulsionnelle, et la carte Timeharp est utilisée en mode « start-stop » pour mesurer le délai entre la détection d'un photon et le signal de synchronisation délivré par le contrôleur du laser (figure 3.5 (a)). Un histogramme de ces délais est tracé sur la figure 3.5(b).

Aux temps courts (une dizaine de ns), un pic important correspondant à la fluorescence

du PMMA masque une éventuelle désexcitation rapide du nanocristal (notamment celle à l'échelle de la centaine de ps rapportée dans les références [106] et [118] et attribuée à une recombinaison non radiative via des pièges en surface).

Aux temps plus longs, la courbe est monoexponentielle, et nous mesurons une durée de vie typique de 150 ns : c'est beaucoup moins que la valeur de 500 ns à 4 K annoncée par la littérature [52, 118]. Nous pensons donc que la température indiquée par le contrôleur, mesurée par un fil en alliage rhodium-fer placé sur la face supérieure du doigt froid (voir figure 3.1), n'est pas la température réelle au niveau de l'échantillon.

Vraisemblablement, la laque d'argent (L-200, C.D.S.) utilisée pour coller l'échantillon sur le doigt froid n'assure pas un contact thermique parfait. La qualité du contact semble notamment dépendre de façon importante de la façon dont la goutte de laque est étalée sur le doigt froid et recouverte de l'échantillon de quartz (présence de bulles), de la quantité de laque utilisée et du temps de séchage.

A partir des données de la figure 1.8, nous évaluons en général la température atteinte, avec un débit d'hélium liquide maximal (3 L/h), à 8-12 K.

3.2 Méthodes de spectroscopie de Fourier

Le dispositif étant prêt, nous réalisons l'expérience standard de spectroscopie par transformation de Fourier : nous excitons un nanocristal (à température basse ou ambiante) avec le laser à argon à 20 μW , nous envoyons sa fluorescence dans l'interféromètre dont le miroir balaie un certain intervalle autour de la teinte plate, et nous enregistrons l'intensité en sortie grâce aux deux photodiodes.

Plus précisément, *l'information dont nous disposons est l'instant d'arrivée de chaque photon*, fourni par la carte Timeharp avec une précision de 100 ns (ici nous n'utilisons donc pas la fonction « start-stop » de la carte).

3.2.1 Spectroscopie par transformation de Fourier

La technique de STF consiste à sommer le nombre de photons détectés sur chaque photodiode pendant chaque intervalle $[t, t + \delta t]$, c'est-à-dire tracer $I_1^{\delta t}(t)$ et $I_2^{\delta t}(t)$ avec une résolution δt .

Intensité normalisée

Dans ce chapitre expérimental, nous devons intégrer à nos formules, par des termes phénoménologiques appropriés, certains aspects propres à l'expérience qui n'ont pas été pris en compte dans le chapitre 2 :

- La raie d'émission n'est pas a priori lorentzienne, donc le contraste $\mathcal{C}(d_t)$ ne sera pas nécessairement une exponentielle. A fortiori, il pourra inclure des battements causés par la présence de plusieurs raies d'émission (notamment les répliques de phonons).

- L'intensité totale détectée \mathcal{I} fluctue, d'une part en raison de réelles fluctuations de la fluorescence émise (scintillement), d'autre part parce que l'instabilité du doigt froid à l'échelle de quelques minutes fait sortir ou rentrer le nanocristal dans la zone sondée.
- L'intensité n'est pas répartie de façon rigoureusement égale entre les deux sorties de l'interféromètre si celui-ci n'est pas parfaitement réglé.
- A l'intensité de fluorescence des nanocristaux s'ajoutent des bruits $\mathcal{B}_1(t)$ et $\mathcal{B}_2(t)$ d'origines diverses.

Nous intégrons ces éléments à l'équation 2.15 et écrivons, pour le cas d'une diffusion spectrale plus rapide que la résolution temporelle δt :

$$I_i^{\delta t}(t) = \beta_i \mathcal{I}(t) \left(1 + \epsilon_i \mathcal{C}(d_t) e^{-a(d_t)} \cos \omega_0 d_t \right) + \mathcal{B}_i(t) \quad (3.1)$$

avec $\beta_1 \sim \beta_2 \sim 1/2$.

Le tracé de l'interférogramme va donc consister d'abord à soustraire $\overline{\mathcal{B}_1}$ et $\overline{\mathcal{B}_2}$ (mesurés sur une période d'extinction du nanocristal), puis à diviser par l'intensité totale pour s'affranchir des fluctuations de celle-ci ; c'est-à-dire que l'on calcule l'interférogramme normalisé⁸ :

$$i(t) = \frac{I_1^{\delta t}(t) - \overline{\mathcal{B}_1}}{I_1^{\delta t}(t) + I_2^{\delta t}(t) - \overline{\mathcal{B}_1} - \overline{\mathcal{B}_2}} = \frac{1}{2} \left(1 + \mathcal{C}(d_t) e^{-a(d_t)} \cos \omega_0 d_t \right) \quad (3.2)$$

Résultats

Les interférogrammes de nanocristaux à températures ambiante et basse (10 K) sont tracés sur les figures 3.6, 3.7 et 3.8. Ils présentent bien les franges attendues ; le contraste à la teinte plate est de 90 % : c'est bien le même que celui mesuré pour les franges d'un laser. Par ailleurs, nous retrouvons (par exemple en $t=11$ s de la figure 3.6) les irrégularités dans le défilement des franges dues au déplacement saccadé de la platine.

Ces interférogrammes seront interprétés en détail dans la section 3.3. Pour le moment, notons simplement que les longueurs de cohérence observées (10 μm à 300 K, 100 μm à 10 K) correspondent aux largeurs mesurées par spectroscopie⁹, et qu'à basse température les spectres de certains nanocristaux présentent une réplique à un phonon LO, qui se manifeste par des battements de période 51 μm (figure 3.8). Il n'est pas possible d'éliminer cette réplique grâce à un filtre passe-bande plus étroit, car alors la raie principale risquerait de

⁸Pour cette partie nous faisons l'hypothèse que $\beta_1 \simeq \beta_2$. La partie suivante, consacrée à la SFCP, sera plus rigoureuse.

⁹Afin de faciliter la conversion entre longueur de cohérence, largeur spectrale et temps de cohérence, un tableau de conversion est proposé en dernière page de ce manuscrit.

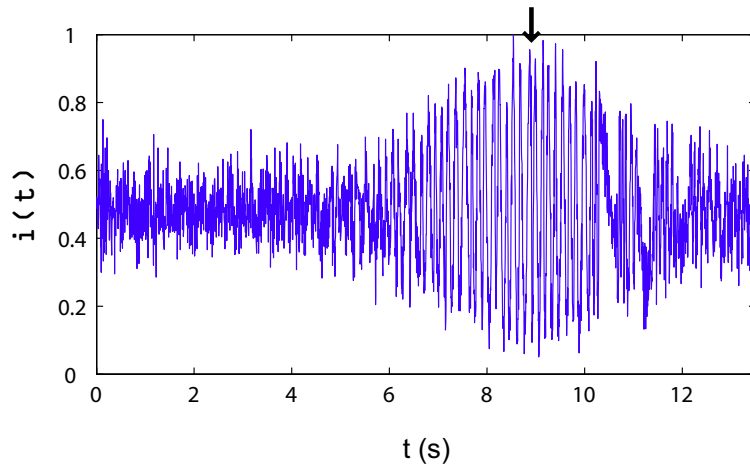


Fig. 3.6: Interférogramme d'un nanocristal à $T = 300$ K. Le coin de cube est translaté de $-18 \mu\text{m}$ à $+8 \mu\text{m}$ à la vitesse $v_{tr.} = 2 \mu\text{m.s}^{-1}$. L'interférogramme est tracé avec la résolution temporelle $\delta t = 5$ ms. La flèche indique le passage par la teinte plate.

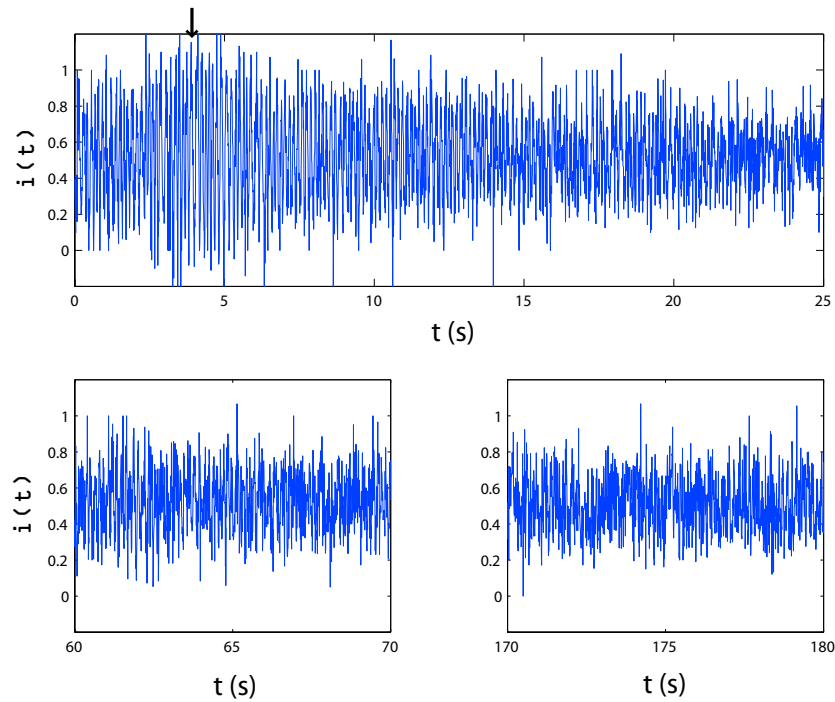


Fig. 3.7: Interférogramme d'un nanocristal à $T = 10$ K. Le coin de cube est translaté à partir de $-8 \mu\text{m}$ à la vitesse $v_{tr.} = 2 \mu\text{m.s}^{-1}$. L'interférogramme est tracé avec la résolution temporelle $\delta t = 8$ ms. La flèche indique le passage par la teinte plate.

sortir de la bande passante par diffusion spectrale (la raie principale est séparée de la raie

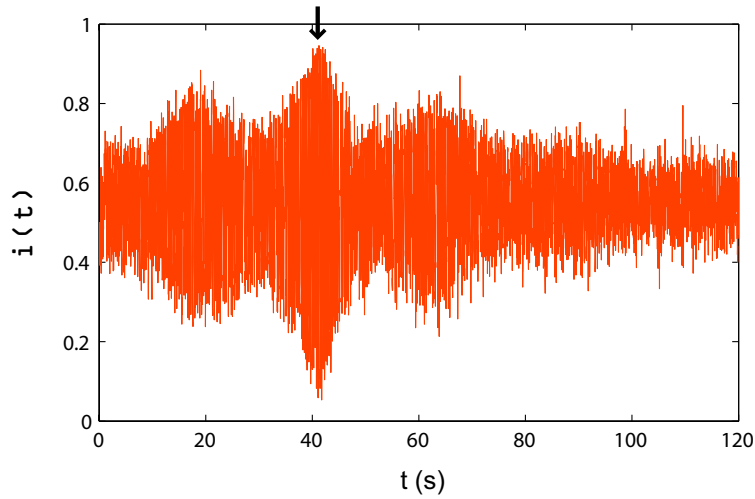


Fig. 3.8: Interférogramme d'un second nanocrystal à $T = 10$ K. Le coin de cube est translaté à partir de $-45 \mu\text{m}$ à la vitesse $v_{tr.} = 2 \mu\text{m.s}^{-1}$. L'interférogramme est tracé avec la résolution temporelle $\delta t = 20$ ms. La flèche indique le passage par la teinte plate.

à un phonon de 24 meV, alors qu'elle peut diffuser de 80 meV en quelques minutes [72]).

Sur la figure 3.7, nous notons que sur une dizaine de μm autour de la teinte plate, le contraste comporte une composante supplémentaire (le petit bourrelet entre $t = 3$ et 6 s), correspondant à une composante spectrale plus large - environ 150 meV soit 40 nm. Il s'agit probablement d'interférences dues à la fluorescence intrinsèque du PMMA¹⁰.

Loin de la teinte plate, nous distinguons des variations de $i(t)$ (figure 3.7), mais il est difficile de dire s'il s'agit de franges brouillées par la diffusion spectrale (voir figure 2.4), ou simplement du bruit. Il est assez délicat de jouer sur la résolution δt pour déterminer le rôle de la diffusion spectrale, car δt ne peut être variée que d'un ordre de grandeur, entre 5 ms (en-dessous, le signal est trop bruité) et 50 ms (au-dessus, il faudrait balayer plus lentement que $0,6 \mu\text{m/s}$ et le mouvement serait trop saccadé).

Nous allons donc avoir recours à la SFCP, afin d'améliorer la résolution et de nous affranchir de la diffusion spectrale.

3.2.2 Spectroscopie de Fourier à corrélation de photons

Fonctions de corrélations expérimentales

Commençons par présenter en détail cette méthode, sur l'exemple de l'enregistrement à température ambiante de la figure 3.6.

¹⁰Ceci explique que, sur la figure 3.7, près de la teinte plate i sorte de l'intervalle $[0, 1]$: le bruit $\mathcal{B}_1(t)$ présentant aussi des interférences, la formule 3.2 n'est plus valable.

Nous traçons les fonctions $G_{ij}(t, \tau)$ en comptant les paires de photons constituées d'un photon détecté sur la photodiode i au temps t , et d'un autre détecté sur la photodiode j au temps $t + \tau$ (voir figure 3.9).

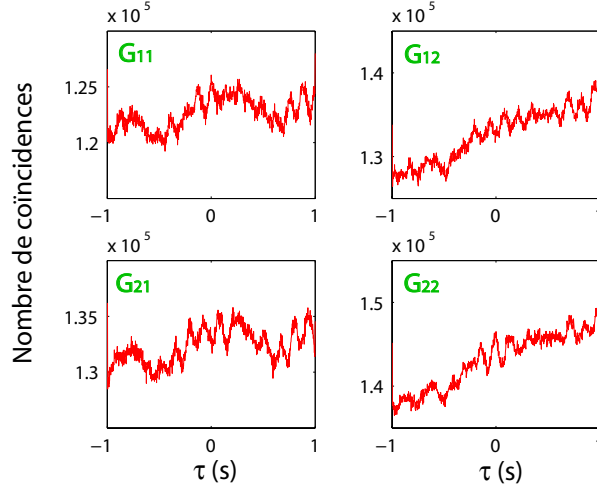


Fig. 3.9: Fonctions de corrélation $G_{ij}(t = 4, 5 \text{ s}, \tau)$ de la fluorescence d'un nanocrystal à température ambiante, tracées avec une précision $\delta\tau = 2 \text{ ms}$ sur τ et $\delta t = 1, 5 \text{ s}$ sur t , à partir de la même acquisition que celle considérée dans la figure 3.6.

Nous retrouvons la composante sinusoïdale, d'amplitude proportionnelle au carré du contraste, décrite au chapitre 2. Néanmoins, d'importantes différences avec le cas théorique apparaissent, notamment en raison des fluctuations de $\mathcal{I}(t)$.

En intégrant à l'équation 2.22 les termes empiriques définis dans la partie 3.2.1, en supposant des fluctuations de \mathcal{I} , v_{tr} , \mathcal{B}_1 et \mathcal{B}_2 non corrélées, et en se limitant au cas $\tau \gg d_t$ (qui sera le seul considéré en pratique), nous attendons des fonctions de corrélation de la forme :

$$G_{ij}(t, \tau) = \beta_i \beta_j \langle\langle \mathcal{I}(t) \mathcal{I}(t + \tau) \rangle\rangle (1 - e^{-(\Gamma_1 + r)\tau}) \times \left(1 + \frac{\epsilon_i \epsilon_j}{2} \mathcal{C}^2(d_t) e^{-2b(\tau, d_t)} \langle\langle \cos \omega_0(d_{t+\tau} - d_t) \rangle\rangle \right) + \langle\langle I_i(t) \rangle\rangle \langle\langle \mathcal{B}_j(t) \rangle\rangle + \langle\langle I_j(t) \rangle\rangle \langle\langle \mathcal{B}_i(t) \rangle\rangle - \langle\langle \mathcal{B}_i(t) \mathcal{B}_j(t + \tau) \rangle\rangle \quad (3.3)$$

où $\langle\langle \rangle\rangle$ correspond à la moyenne temporelle sur δt ¹¹.

Le terme $\cos \omega_0(d_{t+\tau} - d_t)$, qui était fixe dans le chapitre 2, fluctue ici avec t et τ en raison des irrégularités de déplacement de la platine.

¹¹ $\langle\langle \mathcal{I}(t) \mathcal{I}(t + \tau) \rangle\rangle$ peut être définie comme moyenne temporelle, mais elle n'est a priori pas équivalente à une moyenne statistique, puisque le processus de scintillement n'est pas ergodique en raison de sa statistique en loi de puissance [26, 132]. Pour ce calcul, il est suffisant de travailler avec des moyennes temporelles.

Fonction de corrélations normalisée

Afin d'éliminer le bruit et le terme $\langle\langle \mathcal{I}(t)\mathcal{I}(t+\tau) \rangle\rangle$, nous définissons la fonction normalisée :

$$g(t, \tau) = \frac{\sqrt{\tilde{G}_{11}\tilde{G}_{22}} - (\tilde{G}_{21} + \tilde{G}_{12})/2}{\sqrt{\tilde{G}_{11}\tilde{G}_{22}} + (\tilde{G}_{21} + \tilde{G}_{12})/2}(t, \tau) \quad (3.4)$$

avec les fonctions $\tilde{G}_{ij}(t, \tau)$ corrigées du bruit :

$$\tilde{G}_{ij}(t, \tau) = G_{ij}(t, \tau) - I_i^{\delta t}(t)\overline{\mathcal{B}_j} - I_j^{\delta t}(t)\overline{\mathcal{B}_i} + \overline{\mathcal{B}_i\mathcal{B}_j} \quad (3.5)$$

Par définition, $\langle\langle I_i(t) \rangle\rangle = I_i^{\delta t}(t)$. Nous identifions par ailleurs les moyennes temporelle et statistique $\langle\langle \mathcal{B}_i(t) \rangle\rangle$ et $\overline{\mathcal{B}_i}$, et nous supposons que \mathcal{B}_i et \mathcal{B}_j ne sont pas corrélés : cette condition est indispensable pour notre expérience, et nous l'avons vérifiée expérimentalement en mesurant les corrélations du bruit¹².

La fonction normalisée g vaut alors :

$$g(t, \tau) = \frac{1}{2}\mathcal{C}(d_t)^2 e^{-2b(\tau, d_t)} \langle \cos \omega_0(d_{t+\tau} - d_t) \rangle \quad (3.6)$$

Nous pouvons retenir, pour la suite de ce chapitre, que le contraste (TF de la raie d'émission) est donné par $\mathcal{C}(d_t) = \sqrt{2g(t, \tau \rightarrow 0)}$.

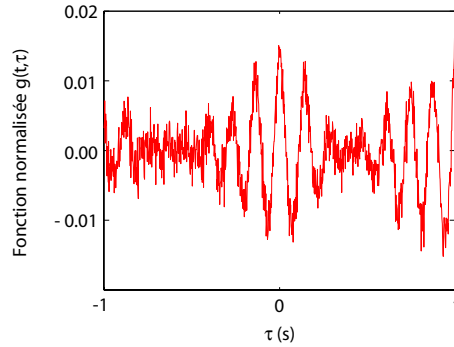


Fig. 3.10: Fonction normalisée $g(t = 4,5s, \tau)$ calculée à partir des corrélations de la figure 3.9

Nous traçons, à partir des courbes précédentes, la fonction $g(t = 4,5s, \tau)$ (figure 3.10). Les oscillations apparaissent avec beaucoup plus de netteté que sur la partie correspondante de l'interférogramme standard (figure 3.6), et de $g(t = 4,5s, \tau = 0) = 0,016$ on peut déduire que $\mathcal{C}(d_{t=4,5s}) = 0,18$. Ces oscillations sont très fortement atténuées sur les côtés

¹²Bien sûr, très près (à quelques μm) de la teinte plate, la fluorescence du PMMA risque de présenter des interférences et \mathcal{B}_i et \mathcal{B}_j ne seront plus décorrélés.

($|\tau| > 0$) par une fonction enveloppe liée aux irrégularités de déplacement de la platine (le terme $\langle\langle \cos \omega_0(d_{t+\tau} - d_t) \rangle\rangle$ dans l'équation 3.6¹³).

Nous traçons de même $g(t, \tau)$ pour différentes valeurs de t (figure 3.11), et nous vérifions que l'amplitude des oscillations de g est maximale au passage par la teinte plate ($t \approx 9$ s). La courbe $g(t, \tau = 0)$ (figure 3.12) donne le profil du (carré du) contraste des interférences, et nous retrouvons la longueur de cohérence $12 \mu\text{m}$.

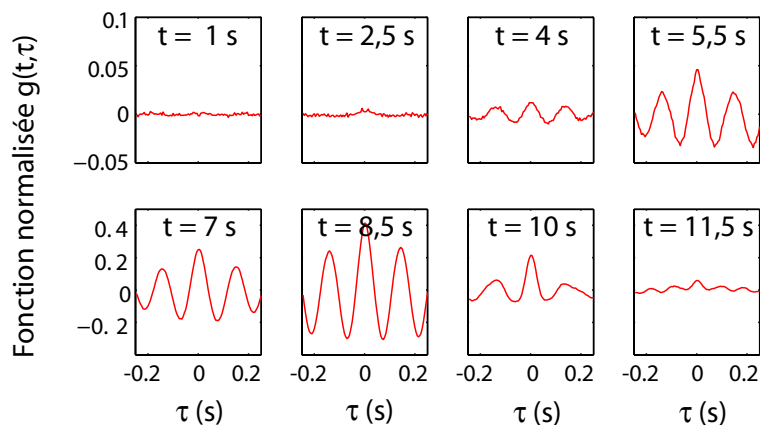


Fig. 3.11: Fonction normalisée $g(t, \tau)$, tracée en fonction de τ pour différentes valeurs de t , avec les résolutions $\delta t = 1,5$ s et $\delta \tau = 5$ ms.

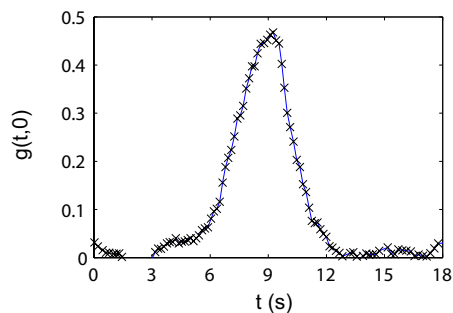


Fig. 3.12: Fonction $g(t, \tau = 0)$ calculée avec les résolutions $\delta \tau = 100 \mu\text{s}$ et $\delta t \sim 1.5$ s (toujours pour le même nanocristal à température ambiante).

¹³Ici, l'enveloppe n'est pas symétrique à partir de $\tau > 0, 1$ s. En effet, les coïncidences intervenant dans le calcul de $g(t, \tau)$ sont celles entre un photon détecté pendant $[t, t + \delta t]$ et un photon détecté pendant $[t + \tau, t + \tau + \delta t]$, alors que celles intervenant dans le calcul de $g(t, -\tau)$ sont celles entre un photon de $[t, t + \delta t]$ et un photon de $[t - \tau, t - \tau + \delta t]$: il ne s'agit donc pas tout-à-fait des mêmes coïncidences quand τ est de l'ordre de δt .

Artefacts

Pour finir, nous observons (toujours à partir des mêmes données) deux artefacts :

Le premier (figure 3.13 (a)) est une petite composante sinusoïdale, de période environ 6 ms, qui s'ajoute aux franges quand il y en a. Elle apparaît de même pour les franges d'un laser, et est probablement causée par des vibrations de la platine. Il vaudra donc mieux éviter des mesures fines à cette échelle de τ .

Le deuxième artefact, plus important, apparaît pour $|\tau| < 5\mu s$, et consiste en un creux sur $|\tau| < 1\mu s$ et une bosse sur $1\mu s < |\tau| < 5\mu s$ (figure 3.13(b)). Il semble causé par la carte d'acquisition. La mesure de g sera donc impossible pour des valeurs de τ inférieures à $10\mu s$. Par la suite, nous éliminerons ces valeurs de τ des graphes $g(t, \tau)$.

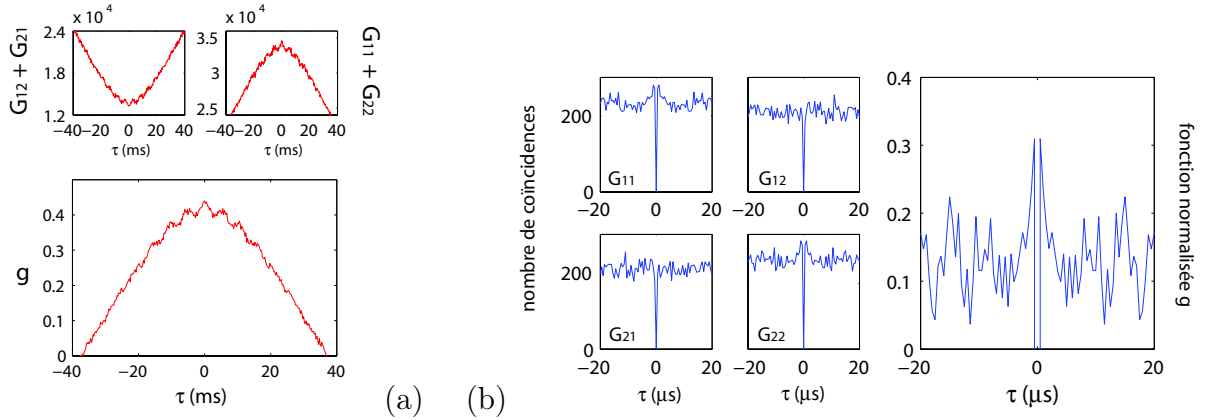


Fig. 3.13: (a) Fonctions de corrélation en $t = 9 s$, avec les résolutions $\delta\tau = 250\mu s$ et $\delta t \sim 1.5 s$ (b) Fonctions de corrélation tracées avec les résolutions $\delta\tau = 0,5\mu s$ et $\delta t \sim 12 s$.

Corrélations aux temps très courts

Pour mesurer les corrélations à une échelle de temps plus courte que $10\mu s$, nous avons utilisé la carte Timeharp dans une configuration différente : le signal de la photodiode 1 est toujours utilisé comme signal «start», mais c'est le signal de la photodiode 2 qui est utilisé comme signal «stop». Nous pouvons alors tracer $G_{12}(t, \tau)$ pour τ de $-0,3$ à $4\mu s$. Les valeurs de τ négatives sont mesurées via l'emploi d'une ligne à retard pour le signal «stop» (figure 3.14(a)).

La figure 3.14(b) montre un exemple de fonction $G_{12}(t, \tau)$ tracée en fonction de τ , à $d_t = 0,1 ps$ et $T = 10 K$. L'acquisition sur une durée particulièrement longue ($\delta t = 500 s$) permet d'atteindre une résolution sur τ de 20 ns, et de distinguer le trou de dégroupement de photons, de demi-largeur $1/\Gamma_1 \sim 150 ns$ ¹⁴. Le pic en $\tau \simeq 0$ est dû au «cross-talk» entre

¹⁴Le trou ne descend pas jusqu'à 0 en raison du bruit.

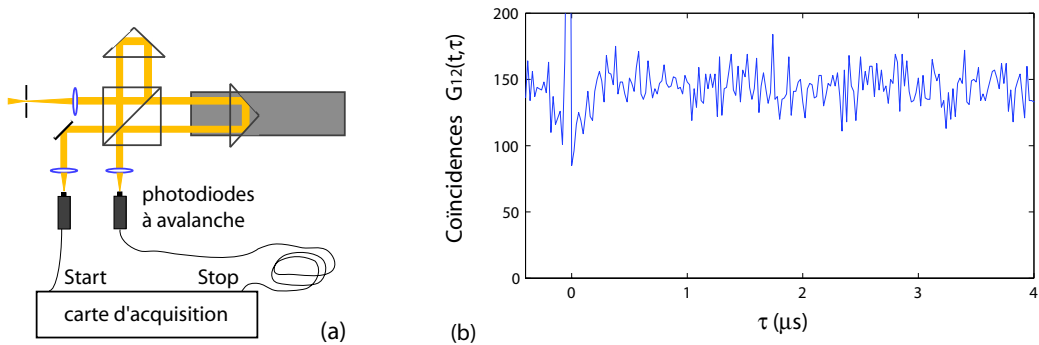


Fig. 3.14: (a) Dispositif de mesure des corrélations d'intensité aux temps très courts (b) Courbe $G_{12}(t, \tau)$ mesurée par ce dispositif à $d_t = 0,1$ ps avec une durée d'acquisition $\delta t = 500$ s.

les photodiodes, c'est-à-dire à certains photons émis lors du mécanisme de photodétection par la photodiode 1 et réfléchis par les optiques vers la photodiode 2¹⁵.

Les traces $I_1(t)$ et $I_2(t)$ sont mesurées simultanément par un autre dispositif avec une résolution de 100 ms, ce qui permet de connaître I_1 , I_2 , $\overline{\mathcal{B}_1}$ et $\overline{\mathcal{B}_2}$, et de calculer $\tilde{G}_{12}(t, \tau) / (\beta_1 \beta_2 \langle \mathcal{I}(t) \rangle^2)$. En supposant la diffusion spectrale résolue, ce terme vaut $(1 - \mathcal{C}) \langle \mathcal{I}(t) \mathcal{I}(t + \tau) \rangle / \langle \mathcal{I}(t) \rangle^2$ (cf equations 3.3 et 3.5), et permet donc de calculer \mathcal{C} à condition de connaître $\langle \mathcal{I}(t) \mathcal{I}(t + \tau) \rangle / \langle \mathcal{I}(t) \rangle^2$. Ce dernier terme est supérieur à 1, en raison du scintillement qui groupe l'émission ; il est typiquement compris entre 1,1 et 1,3 [138], mais ne peut pas être connu avec précision pour ce dispositif. Or, pour mesurer \mathcal{C} , $(1 - \mathcal{C}^2)$ doit être connu avec précision : une variation de 0,95 à 0,92 (par exemple) correspond à une variation de \mathcal{C} de 0,3 à 0,4.

A défaut de pouvoir mesurer précisément \mathcal{C} , nous avons considéré qualitativement $G_{12}(t, \tau)$ pour différentes valeurs de t : G_{12} devrait augmenter à mesure que l'on s'éloigne de la teinte plate et que le contraste diminue ; la diffusion spectrale éventuelle devrait se manifester par un creux en $\tau = 0$, de plus en plus étroit à d_t croissant. Malheureusement, le signal trop faible ne permet pas d'obtenir une résolution suffisante à la fois sur t et sur τ . De plus, la courbe G_{12} est fortement brouillée par l'effet du scintillement (terme $\langle \mathcal{I}(t) \mathcal{I}(t + \tau) \rangle / \langle \mathcal{I}(t) \rangle^2$), très différent d'un instant t à l'autre.

En raison de ces deux difficultés importantes, nous n'avons pas pu pour le moment obtenir d'informations exploitables sur les corrélations d'intensité à l'échelle de 1 μ s.

¹⁵Si nous avons été intéressés par les corrélations à des temps très courts (pour étudier le dégroupement par exemple), nous aurions pu éliminer le pic de « cross-talk » en ajoutant un filtre passe-bande devant la photodiode 2, mais au prix d'encore une perte de 20 % du signal.

3.3 Résultats et interprétation

3.3.1 Emission à température ambiante

Nous considérons toujours la même acquisition réalisée à température ambiante. Le graphe de $\sqrt{2g(t,0)} = \mathcal{C}(d_t)$ en fonction de t a été tracé sur la figure 3.12. Nous en traçons un autre sur la figure 3.15 ci-dessous, en choisissant la résolution sur t plus soigneusement de façon à avoir une meilleure résolution sur la courbe de contraste. Puisque pour cette mesure à température ambiante il y a peu de franges visibles, il faut prendre garde à bien choisir la durée pour chaque point δt , c'est-à-dire balayer plusieurs franges mais pas trop pendant δt . Les franges $\cos(\omega_0 d_t)$ et leur enveloppe $\mathcal{C}(d_t)$ défilant ici respectivement à des échelles de temps de 140 ms et 1 s, nous choisissons la résolution intermédiaire $\delta t = 300$ ms¹⁶.

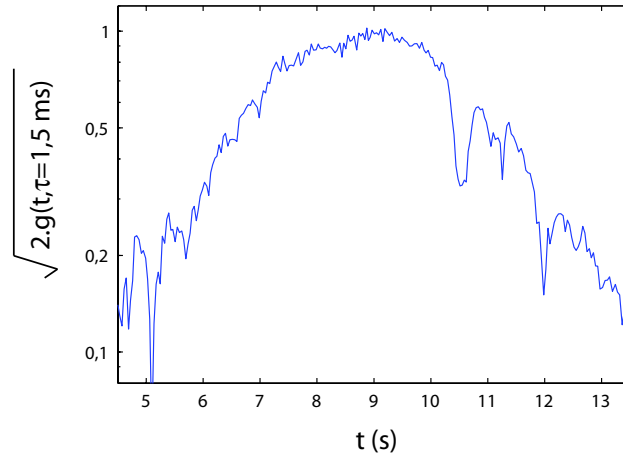


Fig. 3.15: Courbe $\mathcal{C}(d_t) = \sqrt{2g(t, \tau)}$ tracée en fonction de t avec $\tau = 1,5$ ms et $\delta t = 300$ ms, pour le nanocristal à température ambiante de la figure 3.6 (échelle logarithmique).

Nous avons déjà observé par SFCP (figure 3.6) un temps de cohérence de l'ordre de 30 fs pour les photons émis à température ambiante, soit une largeur spectrale de 40 meV - du même ordre que la largeur 65 meV de la référence [15]. Par SFCP nous retrouvons ce résultat (figures 3.12 et 3.15).

Nous vérifions, de plus, que les interférences disparaissent totalement ($g = 0$) pour des délais supérieurs (voir figure 3.12), c'est-à-dire que le spectre d'émission ne contient pas une autre composante plus étroite qui n'aurait pas été détectée par STF. La courbe de $g(t, \tau)$ en fonction de t est la même pour des résolutions en τ allant de 50 μ s à quelques ms : vraisemblablement, le rôle de la diffusion dans l'élargissement spectral est faible à température ambiante.

¹⁶ δt correspond à la durée d'intégration prise pour chaque point, mais rien n'interdit - comme ici - d'espacer les points par des intervalles beaucoup plus courts que δt .

Considérons ensuite la forme de la courbe de contraste.

L'interférogramme est difficile à interpréter ; tracé en échelle logarithmique, il suggère plutôt une forme gaussienne qu'exponentielle, mais de façon peu concluante.

Par contre, sur la figure 3.15, la forme du contraste est clairement exponentielle, en accord avec les spectres d'émission lorentziens rapportés dans la littérature [15]. La forme aplatie près de la teinte plate ($8 < t < 10$ s) indique une déviation par rapport au spectre purement lorentzien, peut-être introduite par le filtre passe-bande. A température ambiante, nous utilisons un filtre centré en 580 nm de largeur 30 nm, soit 110 meV : les simulations présentées dans la figure 3.16 montrent qu'une telle troncature du spectre, bien que marginale peut suffire à modifier l'interférogramme de façon importante. Cet effet explique sans doute aussi que nous mesurons un spectre plus fin que celui de la référence [15].

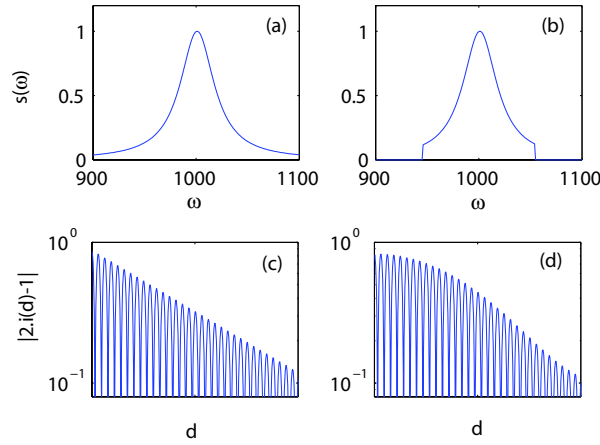


Fig. 3.16: Simulations de spectres $s(\omega)$ (a) lorentzien de largeur 40 et (b) lorentzien de largeur 40 tronqué par une fonction porte de largeur 110 et (c), (d) des interférogrammes $i(d)$ correspondants en échelle logarithmique.

3.3.2 Emission à 10 K

Considérons à présent la fluorescence émise à 10 K, en reprenant l'enregistrement de la figure 3.8 et en traçant $g(t, \tau)$ pour différentes valeurs de t (figure 3.17). Le comportement de cette fonction est bien décrit par la formule $g(t, \tau) \propto \mathcal{C}^2(d_t) e^{-2b(d_t, \tau)}$. $g(t, 0)$ décroît suivant $\mathcal{C}^2(d_t)$, tandis que $g(t, |\tau| > 0)$ décroît plus vite avec t en raison du terme e^{-2b} lié à la diffusion spectrale.

La méthode de SFCP permettra donc cette fois-ci, non seulement de distinguer nettement les interférences malgré le bruit, mais aussi de s'affranchir de la diffusion spectrale.

La figure 3.18 trace la fonction $\sqrt{2g(t, \tau = 20 \mu\text{s})} = \mathcal{C}(d_t)$ à deux échelles de délais d_t

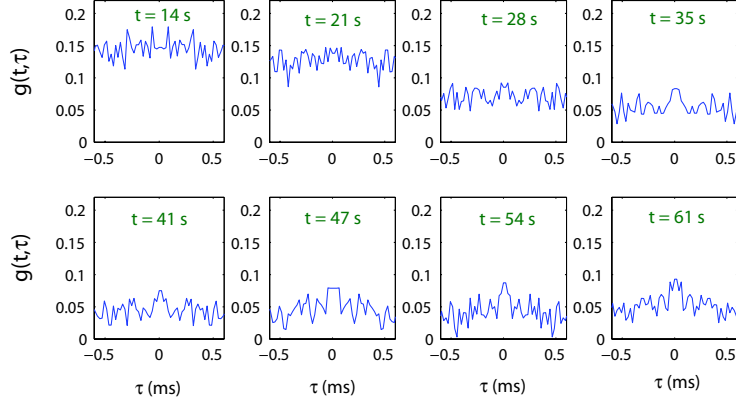


Fig. 3.17: Fonction $g(t, \tau)$, tracée en fonction de τ pour différentes valeurs de t , avec les résolutions $\delta t = 22$ s et $\delta \tau = 20$ μ s. L'enregistrement, effectué sur un nanocristal à $T = 10$ K, est le même que celui de la figure 3.7.

différentes. Plusieurs composantes à la courbe de contraste peuvent être distinguées. Nous les présentons ci-dessous par ordre de d_t caractéristiques croissants.

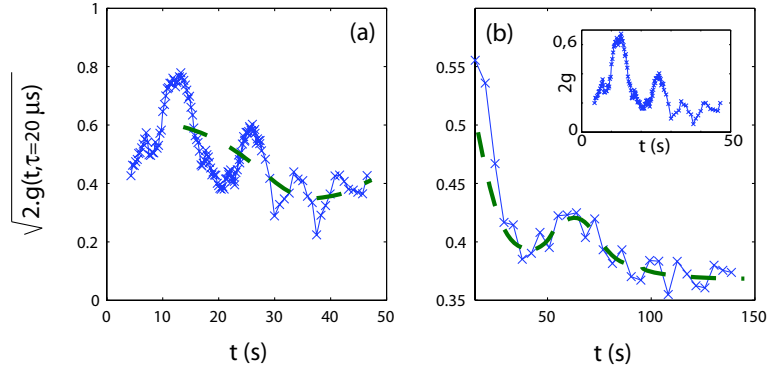


Fig. 3.18: Courbe de contraste $\mathcal{L}(d_t) = \sqrt{2g(t, \tau = 20 \mu\text{s})}$ tracée sur (a) $t = 0 - 50$ s et (b) $t = 20 - 150$ s ($T = 10$ K, $v_{tr.} = 2 \mu\text{m/s}$). La ligne pointillée est un guide pour l'œil, indiquant la courbe de contraste sans les battements de la réplique de phonon LO. Encart : courbe $2g(t, \tau = 20 \mu\text{s})$ tracée à partir des mêmes données.

Réplique à un phonon LO

Les battements liées à la raie à un phonon LO, qui étaient masqués sur l'interférogramme, apparaissent ici nettement (figure 3.18 (a)).

L'écart par rapport au pic à zéro phonon est de 24 meV, proche de la valeur 26 meV dans le matériau massif [130]. L'amplitude des battements est de 0,15, pour un contraste

à la teinte plate de 0,75, donc la raie à un phonon LO correspond à environ 20 % de l'émission.

L'interférogramme étant la somme des deux interférogrammes $\mathcal{C}_0(d_t) \cos(\omega_0 d_t)$ et $\mathcal{C}_1(d_t) \cos(\omega_1 d_t)$, correspondant respectivement aux pics à zéro et un phonon, son contraste \mathcal{C} doit être de la forme :

$$\mathcal{C}(d_t) = \sqrt{\mathcal{C}_0^2(d_t) + \mathcal{C}_1^2(d_t) + 2\mathcal{C}_0(d_t)\mathcal{C}_1(d_t) \cos(d_t(\omega_0 - \omega_1))} \quad (3.7)$$

L'encart de la figure 3.18 trace $2g = \mathcal{C}^2$. D'après la formule 3.7, l'amplitude des battements sur cette courbe diminue en $\mathcal{C}_0\mathcal{C}_1$. \mathcal{C}_1 s'atténuant beaucoup plus vite que \mathcal{C}_0 , nous supposons que $\mathcal{C}_0\mathcal{C}_1$ varie comme \mathcal{C}_1 . Les battements étant amortis sur un t caractéristique de 15 ns, en écrivant $e^{-\Gamma_2^{(1LO)} d_t} = e^{-t/15}$ nous évaluons le temps de cohérence de l'émission assistée par un phonon LO à $1/\Gamma_2^{(1LO)} = 200$ fs, ou encore la largeur de cette réplique à $2\hbar\Gamma_2^{(1LO)} = 7$ meV.

En observant plus attentivement l'encart de la figure 3.18, on ne retrouve pas exactement la forme sinusoidale attendue d'après la formule 3.7 : il s'agit sans doute d'une manifestation de la présence d'une réplique à deux phonons. On peut rendre compte de façon satisfaisante des battements observés en supposant une telle réplique, dont la hauteur serait le tiers de la réplique à un phonon (figure 3.19).

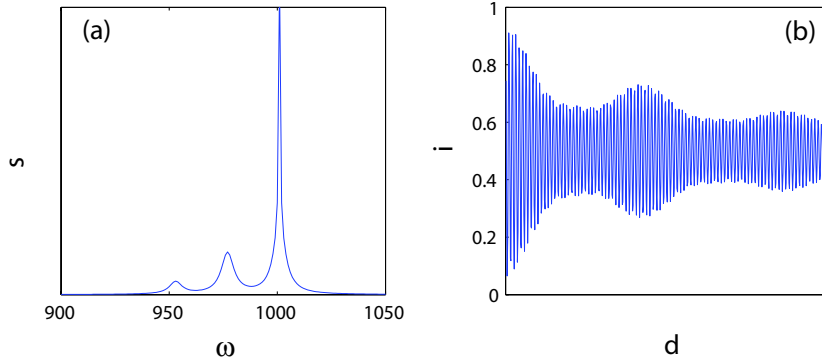


Fig. 3.19: Simulation (a) d'un spectre $s(\omega)$ à deux répliques de phonons et (b) des franges d'interférences $i(d)$ correspondantes.

Tous ces résultats - réplique représentant un quart de la raie principale, séparée de 24 meV, de largeur 7 meV - coïncident avec les résultats obtenus par spectroscopie sur un nanocristal individuel [72]. Sur le spectre de certains nanocristaux, il est aussi possible de distinguer la raie à deux phonons.

Le temps de cohérence de l'émission à un phonon mesuré par une technique d'échos de photons à trois impulsions sur un ensemble de nanocristaux [143, 175] est par contre un

peu meilleur (1 ps), peut-être parce que l'excitation est impulsionnelle et affecte moins la cohérence.

Ailes et réplique de phonons LA

Toujours sur les courbes de la figure 3.18, les pointillés verts schématisent la courbe de contraste de l'émission sans la réplique de phonon LO.

Une première composante, d'amplitude 0,25 - i.e. 40% de la raie principale ou 30% de l'émission totale - disparaît sur des valeurs de t comprises entre 15 et 80 s (il s'agit donc de la composante dont la décroissance était observée par STF), et est difficile à distinguer précisément à cause des battements. Elle se compose à la fois

- d'une décroissance en $e^{-t/20}$, correspondant à des ailes de largeur 2,5 meV autour de la raie principale.
- de battements de période $t = 60$ s, correspondant à une raie située à 5 meV de la raie principale, et de 4 meV de large.

Nous attribuons cette composante aux phonons LA, car ils ont des énergies de cet ordre [39, 160, 197]. La raie à 5 meV est due à la quantification du spectre des phonons LA par un effet de confinement des phonons, déjà mis en évidence par plusieurs études spectroscopiques d'ensemble [39, 160, 197].

On peut signaler qu'à basse température, il y a peu de phonons LA à absorber, l'aile de phonons LA du côté des hautes énergies est donc probablement moins importante que celle du côté des basses énergies. L'effet d'une telle asymétrie n'est pas discernable sur ce graphe.

La composante liée aux phonons LA n'a jamais pu être observée sur le spectre d'un nanocrystal individuel [72] (ni a fortiori le confinement des phonons) car elle ne peut être distinguée de la raie centrale, élargie par diffusion spectrale¹⁷.

Dans tous les cas, la spectroscopie de Fourier est plus appropriée que la spectroscopie pour observer ce genre de composante large : si on considère deux composantes spectrales lorentziennes, une large et une fine, contribuant également à l'émission, elles apparaîtront sous la forme de deux exponentielles de même amplitude dans la courbe de contraste, mais le spectre sera composé de deux raies de hauteur $1/\Gamma_{l/f}$, si bien que la raie large sera beaucoup plus petite que la raie fine.

Dans ces mêmes ordres de grandeur, de récentes mesures spectroscopiques d'ensemble résolues en polarisation [86] ont mis en évidence une levée de dégénérescence de 1-2 meV

¹⁷Sur les spectres de la référence [72], l'élargissement est plus important du côté des basses énergies. On serait tenté d'attribuer cet élargissement asymétrique à la recombinaison avec émission de phonon LA. Mais l'effet d'un champ électrique (responsable de la diffusion spectrale) étant de déplacer la raie vers les basses énergies, l'élargissement par diffusion spectrale est lui aussi asymétrique.

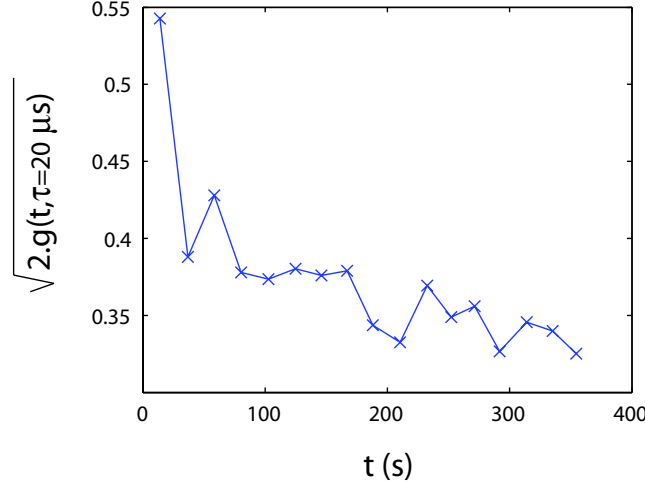


Fig. 3.20: Courbe de contraste $\mathcal{C}(d_t) = \sqrt{2g(t, \tau = 20 \mu\text{s})}$ tracée en fonction de t , toujours à partir de l'acquisition de la figure 3.7 ($T = 10 \text{ K}$, $v_{tr.} = 2 \mu\text{m/s}$).

entre les niveaux émetteurs $|+1^L\rangle$ et $|-1^L\rangle$ définis dans la partie 1.2.3, causée par la rupture de la symétrie de révolution du nanocristal. Des battements importants sur $t \sim 150\text{-}300 \text{ s}$ pourraient donc aussi apparaître, mais ce n'est pas le cas (figure 3.20).

Une explication possible est que, $k_B T$ valant seulement $0,9 \text{ meV}$ à $T = 10 \text{ K}$, si les deux niveaux sont séparés par exemple de 3 meV , l'émission du niveau le plus élevé est seulement $e^{3\text{meV}/k_B T} = 3\%$ de l'émission du niveau le plus bas, donc les battements sont faibles.

Raie principale

Au-delà de $d_t \sim 200 \text{ fs}$, environ 50% de la cohérence est conservée, et ne diminue que lentement ensuite (figure 3.20). Considérons donc une autre acquisition, réalisée avec le même nanocristal, sur des distances de balayage beaucoup plus importantes (figure 3.21). Nous retrouvons le pic centré en $\tau = 0$ lié à la diffusion spectrale.

La courbe $\sqrt{2g(t, \tau = 20 \mu\text{m})}$, tracée sur la figure 3.22, est bien ajustée par une exponentielle de temps caractéristique $t = 1200 \text{ s}$, c'est-à-dire que nous mesurons un temps de décohérence : $1/\Gamma_2 = 200 \text{ ps}$, ou une largeur spectrale $2\hbar\Gamma_2 = 6,5 \mu\text{eV}$. Ce résultat est meilleur de presque deux ordres de grandeur que pour les raies les plus fines observées sur un nanocristal individuel par spectroscopie ($120 \mu\text{eV}$), et du même ordre que les temps de cohérence rapportés pour les boîtes quantiques ($60\text{-}600 \text{ ps}$ [121, 24]).

Les mesures présentées jusqu'ici à 10 K sur différentes échelles de d_t ont pu être effectuées sur le même nanocristal car ce dernier est resté allumé très longtemps : c'est un nanocristal de particulièrement bonne qualité - et dans un très bon environnement. Les

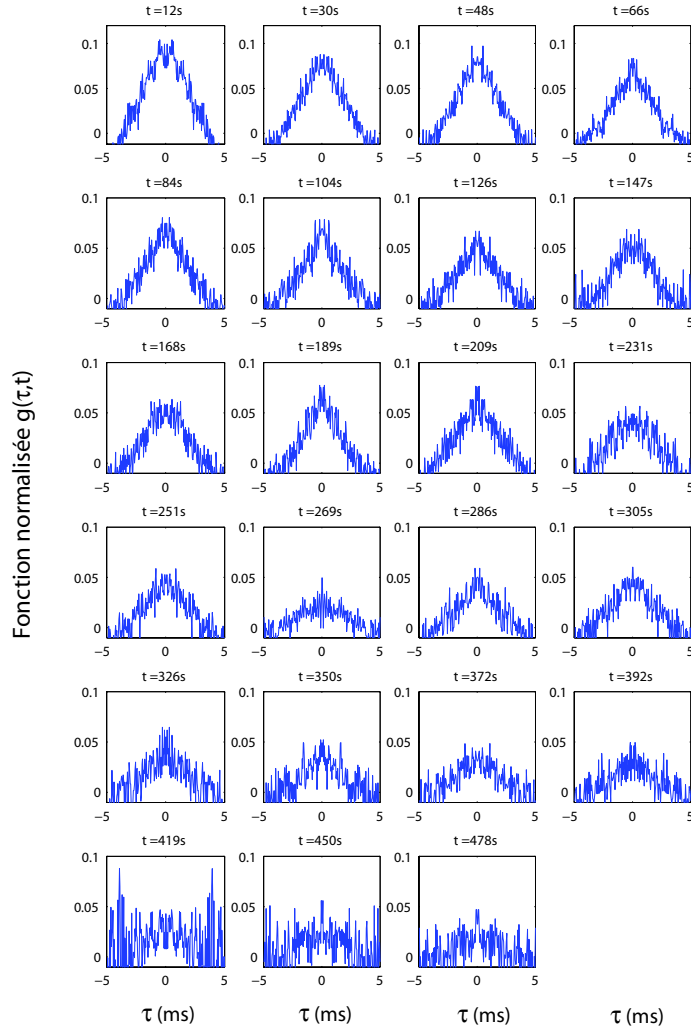


Fig. 3.21: Courbes $g(t, \tau)$ en fonction de τ pour différentes valeurs de t , pour une acquisition à 10 K sur le même nanocristal que les figures précédentes, avec $v_{tr.} = 25 \mu\text{m/s}$. Chaque courbe est tracée à partir de 100.000 photons. La résolution sur τ est de $45 \mu\text{s}$, et on a retiré les valeurs $|\tau| < 10 \mu\text{s}$ pour éliminer les artefacts.

figures 3.23 et 3.24 présentent les mêmes données, obtenues sur un autre nanocristal. Nous mesurons une cohérence à peine moins bonne : $1/\Gamma_2 = 120 \text{ ps}$ et $2\hbar\Gamma_2 = 11 \mu\text{eV}$.

Les mesures d'ensemble par « hole burning » donnent elles aussi une largeur de raie de $6 \mu\text{eV}$, mais à une puissance d'excitation beaucoup plus basse que dans nos conditions expérimentales ($r \sim 2 \text{ ms}^{-1}$), et montrent qu'une excitation à plus grande puissance élargit le spectre de façon importante (de $10 \mu\text{eV}$ pour $r \sim 20 \text{ ms}^{-1}$) [160]. On peut supposer que

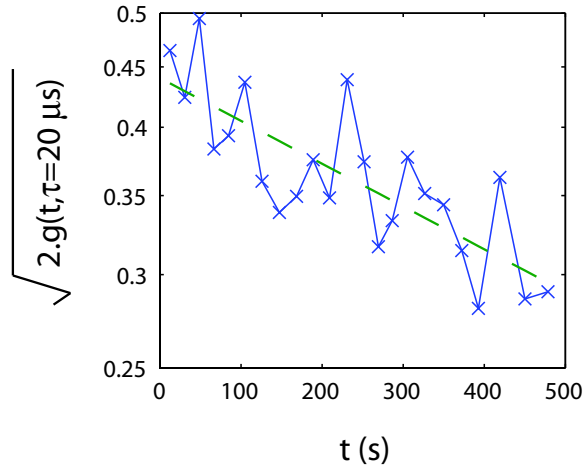


Fig. 3.22: Courbe $\sqrt{2.g(t, \tau = 20 \mu\text{s})}$ en fonction de t pour la même acquisition que la figure 3.21 ($T=10 \text{ K}$, $v_{tr.} = 25 \mu\text{m/s}$). Le trait pointillé est un ajustement par une exponentielle de temps caractéristique 1200 s . L'ordonnée est en échelle logarithmique.

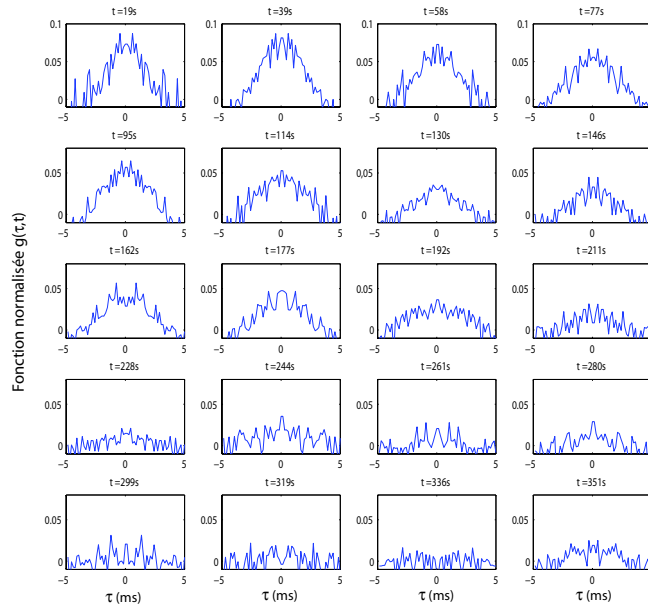


Fig. 3.23: Courbes $g(t, \tau)$ en fonction de τ pour différentes valeurs de t , pour une acquisition à 10 K sur un autre nanocristal, avec $v_{tr.} = 25 \mu\text{m/s}$. Chaque courbe est tracée à partir de 80.000 photons. La résolution sur τ est de $150 \mu\text{s}$, et on a retiré les valeurs $|\tau| < 10 \mu\text{s}$ pour éliminer les artefacts.

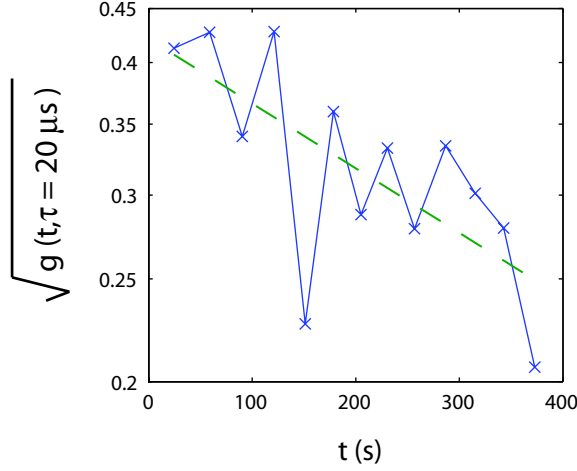


Fig. 3.24: Courbe $\sqrt{2.g(t, \tau = 20 \mu s)}$ en fonction de t pour la même acquisition que la figure 3.23 ($T=10$ K, $v_{tr.} = 25 \mu m/s$). Le trait pointillé est un ajustement par une exponentielle de temps caractéristique 710s. L'ordonnée est en échelle logarithmique.

la même largeur spectrale est obtenue dans cette expérience que dans la nôtre parce que l'effet (négligé) du moyennage sur un ensemble de nanocristaux de qualité parfois médiocre compense l'effet (positif) de la puissance d'excitation beaucoup plus faible.

Parmi les mécanismes potentiellement responsables du déphasage de l'émission sur des temps de 200 ps, on peut citer

- les collisions élastiques avec le bain de phonons acoustiques (la disparition de la cohérence à 20 K (voir plus bas) indique que cet effet est important).
- le peuplement/dépeuplement thermique des niveaux $|\pm 1^L\rangle$ par les niveaux $|\pm 2\rangle$ (dont le temps caractéristique est estimé à 40 ps [65]).
- des collisions élastiques avec des défauts ou des impuretés etc.

3.3.3 Emission à 20 K

Pour finir, étudions de la même manière un nanocristal à 20 K (figure 3.25). La forme générale de la courbe $\sqrt{2g(t, \tau = 3ms)}$ est $e^{-t/57}$, ce qui correspond à une raie lorentzienne de largeur 5,7 meV. S'y ajoutent des battements correspondant à une réplique à un phonon LO (ou plutôt, ici encore, deux répliques), représentant 20 % de l'émission, de largeur 3 meV, et décalée de 26 meV par rapport à l'émission.

Sur ce nanocristal comme sur les autres que nous avons étudiés à cette température, nous n'avons pas observé de cohérence au-delà de 300 fs : à 20 K, la raie centrale disparaît totalement par rapport aux ailes de phonons LA.

Cette disparition de la raie centrale est aussi constatée sur la fluorescence des boîtes quantiques, mais uniquement à partir de 50 K (figure 1.18). Ce rôle plus important des phonons pour les nanocristaux peut s'expliquer par l'exaltation, par le confinement, du couplage exciton-phonon [152, 171].

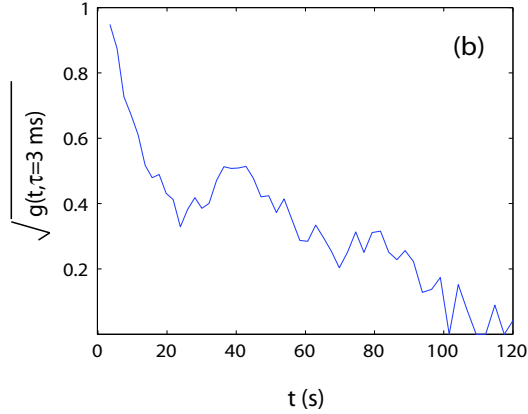


Fig. 3.25: Courbe de contraste $\mathcal{C}(d_t) = \sqrt{2g(t, \tau = 3ms)}$ pour un nanocristal à 20 K avec $v_{tr.} = 0,6 \mu\text{m/s}$.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié par SFCP l'émission d'un nanocristal individuel.

Le dispositif expérimental utilisé est standard, et repose sur des composants (laser, microscope, cryostat, photodiodes) déjà utilisés en détection de nanocristaux individuels; le seul ajout est l'interféromètre de Michelson.

L'exemple des nanocristaux de CdSe a montré l'intérêt de la SFCP par rapport à la STF standard: la SFCP permet de tracer des courbes de contraste plus nettes et, surtout, de s'affranchir de la diffusion spectrale. Les différentes composantes de l'émission, et notamment les répliques de phonons, ont été étudiées avec une précision supérieure à celle d'un spectromètre; les résultats sont résumés sur la figure 3.26. Pour la raie centrale, nous mesurons une largeur de $6,5 \mu\text{eV}$, nettement meilleure que la largeur typique de quelques meV mesurée par un spectromètre ou par STF.

Le temps de cohérence correspondant, 200 ps, est du même ordre que les temps de cohérence obtenus avec des boîtes quantiques (60-600 ps). Bien que l'émission soit loin d'être cohérente, en raison du temps de vie radiatif très long pour les nanocristaux, des expériences d'interférences à deux photons peuvent être envisagées à condition d'atteindre la résolution temporelle suffisante pour les observer.

Pour fonctionner avec une bonne précision, la méthode requiert beaucoup de signal, c'est-à-dire un nanocristal qui émette beaucoup et longtemps. Ceci nous amène donc d'une part à sélectionner des nanocristaux très stables (qui scintillent peu), d'autre part à les exciter de façon importante. On peut supposer que d'autres nanocristaux de moins bonne qualité ou dans un moins bon environnement auraient une moins bonne cohérence ; il paraît aussi vraisemblable que ces mêmes nanocristaux très stables, excités à moins grande puissance, présenteraient une cohérence encore meilleure (mais nous aurions du mal à les détecter).

L'étude à 20 K montre l'importance de la température : la raie centrale très fine disparaît dès $T = 20$ K. A 10 K, cette raie représente 50 % de l'émission. Si on souhaite émettre des photons plus cohérents, il peut être avantageux d'améliorer le contact thermique entre le cryostat et l'échantillon pour atteindre $T = 4$ K. Ceci ne fera néanmoins pas disparaître les répliques correspondant à l'émission d'un phonon LO ou LA.

Enfin, signalons que l'étude de la diffusion spectrale qui sera présentée dans le chapitre suivant montre que la largeur spectrale mesurée diminue rapidement avec la valeur de τ considérée. En améliorant la résolution sur τ , nous mesurerions peut-être une cohérence encore meilleure.

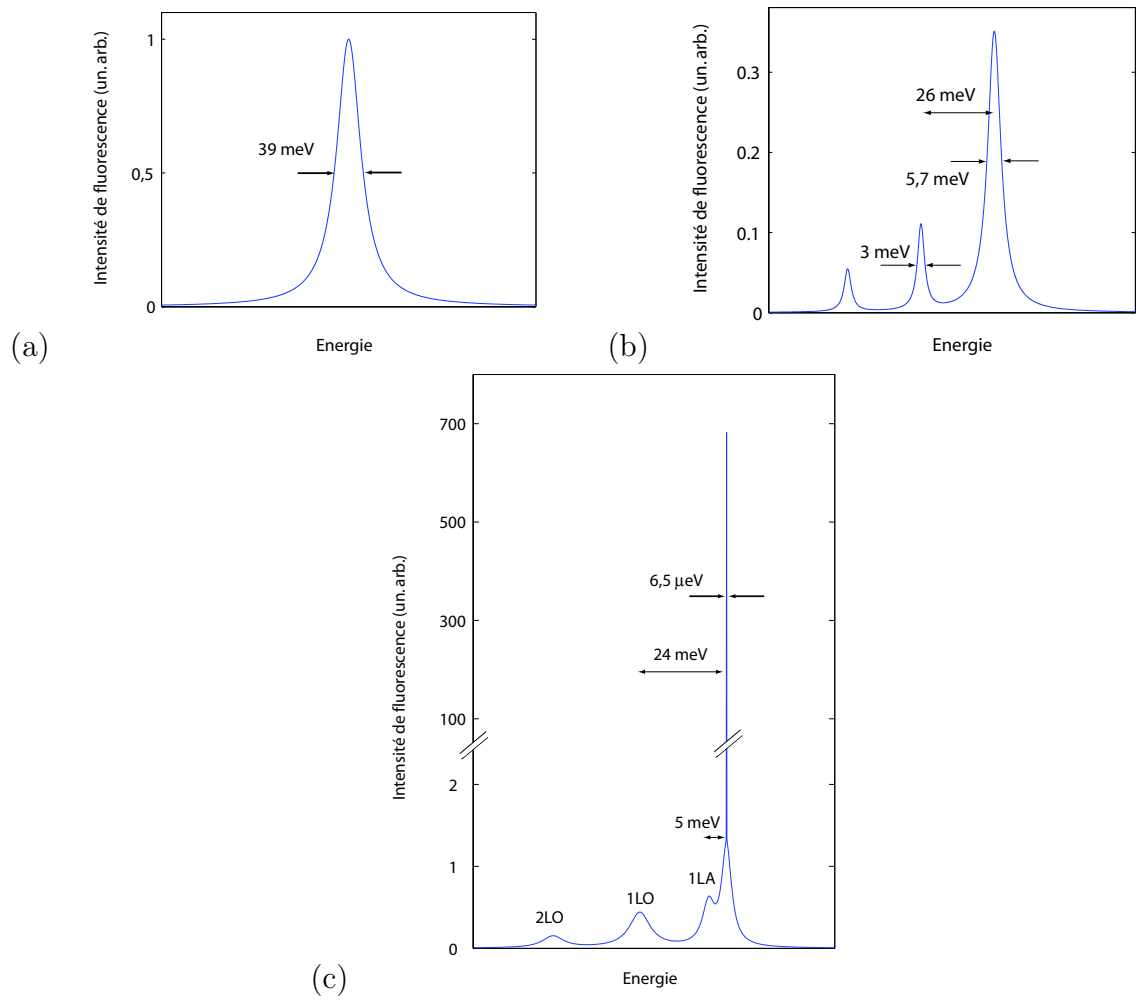


Fig. 3.26: Schéma récapitulatif des spectres d'émission déterminés par SFCP (a) à 300 K, (b) à 20 K et (c) à 10 K.

Chapitre 4

Caractéristiques dynamiques de l'émission d'un nanocristal individuel

Introduction

Le point de vue adopté jusqu'ici a été celui d'une mesure spectroscopique qui cherche à s'affranchir de la diffusion spectrale. Nous avons montré, théoriquement (chapitre 2) puis expérimentalement (chapitre 3), que la SFCP était un outil adapté à cet objectif.

Mais la diffusion spectrale peut aussi constituer un objet d'étude en elle-même, dans le but de comprendre les mécanismes qui en sont responsables. Ainsi, mesurer la diffusion spectrale des impuretés dans un milieu vitreux ($0,1 \mu\text{eV}$ en quelques jours) est un moyen de sonder les déplacements électroniques dans ce milieu [84, 145].

La diffusion spectrale des nanocristaux a principalement été observée jusqu'ici à une échelle de temps de l'ordre de 1-100 s. D'un point de vue méthodologique, son influence cruciale sur la largeur de raie mesurée par spectroscopie d'un nanocristal individuel a été étudiée avec précision [72, 76]. Par ailleurs, la diffusion spectrale a été corrélée au scintillement [149] et aux fluctuations du champ électrique local [73]. Son étude rejoint aussi les études de fluctuations d'intensité de fluorescence et de durée de vie [79, 173, 203] dans l'objectif d'expliquer les mouvements de charges se produisant dans et autour du nanocristal et leur lien avec le scintillement.

Dans ce chapitre, nous montrons comment notre dispositif (un interféromètre de Michelson avec photodétection résolue en temps en sortie) permet d'apporter des informations nouvelles sur la diffusion spectrale, ainsi que sur les fluctuations des autres grandeurs caractéristiques de l'émission. Enfin, nous comparons nos données avec les données expérimentales et les modèles théoriques disponibles dans la littérature.

Plan du chapitre

La première section de ce chapitre décrit l'utilisation de la SFCP, outil de spectroscopie résolue en temps et en fréquence, pour extraire des informations sur la diffusion spectrale de l'émetteur. Dans un premier temps, nous démontrons une formule théorique qui relie la fonction normalisée $g(t, \tau)$ à la distribution des sauts de diffusion spectrale dans le cas d'une diffusion spectrale quelconque. Nous présentons ensuite les résultats expérimentaux obtenus pour des nanocristaux individuels à 10 K.

La seconde section montre comment notre dispositif peut être utilisé pour mesurer simultanément la diffusion spectrale et les fluctuations de l'intensité de fluorescence et de la durée de vie. Une diffusion de la durée de vie est mise en évidence et attribuée, comme la diffusion spectrale, à l'effet Stark et aux mouvements locaux de charge. Nous présentons finalement une étude sur l'influence de l'application d'un champ électrique externe.

4.1 Etude de la diffusion spectrale par SFCP

4.1.1 Traitement théorique du cas d'une diffusion quelconque

Afin de préciser les informations sur la diffusion spectrale apportées par la SFCP, nous reprenons les calculs du chapitre 2 en les étendant au cas d'une diffusion spectrale quelconque. Nous supposons toujours un processus stationnaire (du moins à l'échelle du temps d'acquisition) et markovien, mais il n'est pas forcément gaussien si bien que la formule $\overline{F(t)F(t')} = \Delta^2 e^{-\frac{|t-t'|}{\tau_c}}$ ne tient plus¹.

L'équation 2.19 qui donne les fonctions de corrélations est toujours valable. Par contre, le terme e^{-2b} qui apparaît lors du moyennage temporel n'est plus approprié ; il faut trouver une autre manière de le calculer en repartant de la formule

$$\overline{\cos \left(\int_{t+\tau-d_t}^{t+\tau} F(t') dt' - \int_{t-d_t}^t F(t') dt' \right)}$$

En supposant que le décalage spectral F varie sur des échelles de temps très supérieures à d_t , nous pouvons écrire ce terme sous la forme :

$$\overline{\cos \left(d_t (F(t + \tau) - F(t)) \right)}$$

En définissant \mathcal{P}_τ comme la distribution des sauts de fréquence sur la durée τ , c'est-à-dire que $\mathcal{P}_\tau(\zeta)$ est la probabilité² d'avoir $F(t + \tau) - F(t) = \zeta$, et en notant $\hat{\mathcal{P}}$ sa TF, ceci devient :

¹Les calculs ci-dessous ont été développés par X. Brokmann dans la référence [30].

²indépendante de t , puisque le processus est supposé stationnaire.

$$\overline{\cos\left(d_t(F(t+\tau)-F(t))\right)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(d_t\zeta) \mathcal{P}_\tau(\zeta) d\zeta = \hat{\mathcal{P}}_\tau(d_t) \quad (4.1)$$

Les fonctions de corrélations s'écrivent alors sous la forme :

$$G_{ij}^{\delta t}(t, \tau) = \frac{\mathcal{I}^2}{16} \left[\begin{aligned} &4 - 2e^{-(\Gamma_1+r)\tau} - e^{-(\Gamma_1+r)(\tau+d_t)} - e^{-(\Gamma_1+r)|\tau-d_t|} \\ &+ 2\epsilon_i\epsilon_j(1 - e^{-(\Gamma_1+r)|\tau-d_t|}) \cos \omega_0(d_{t+\tau} - d_t) e^{-2\Gamma_2 \min(d_t, \tau)} \hat{\mathcal{P}}_\tau(d_t) \end{aligned} \right] \quad (4.2)$$

et la fonction normalisée g définie au chapitre 3 vaut :

$$g(t, \tau) = \frac{1}{2} \mathcal{C}(d_t)^2 \hat{\mathcal{P}}_\tau(d_t) \langle\langle \cos \omega_0(d_{t+\tau} - d_t) \rangle\rangle \quad (4.3)$$

(en notant toujours $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ la moyenne temporelle).

Le terme $\hat{\mathcal{P}}_\tau(d_t)$ est donc la généralisation du terme de diffusion spectrale $e^{-2b(\tau, d_t)}$ introduit au chapitre 2, et son rôle sur la fonction g est qualitativement le même.

Nous retrouvons $\hat{\mathcal{P}}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{P} = 1$, c'est-à-dire que la diffusion spectrale ne joue pas à τ nul, ce qui a permis de s'en affranchir au chapitre 3 pour étudier l'émission. Mais la formule 4.3 peut aussi servir de base à une étude de la diffusion spectrale : c'est l'objet de cette section.

4.1.2 Résultats expérimentaux

Nous traçons donc la fonction $g(t, \tau)$ en fonction de t pour différentes valeurs de τ , pour les mêmes nanocristaux que ceux considérés dans la partie 3.3.2 (figures 4.1 et 4.2).

Sur chacune de ces courbes, $\cos \omega_0(d_{t+\tau} - d_t)$ ne dépend pas de t , si bien que, d'après la formule 4.3, g dépend de t selon $\mathcal{C}^2(d_t) \hat{\mathcal{P}}_\tau(d_t)$. La dépendance en t observée expérimentalement est de forme exponentielle. Nous l'écrivons donc $\mathcal{C}^2(d_t) \hat{\mathcal{P}}_\tau(d_t) = e^{-2(\Gamma_2 + \Gamma_\tau)d_t}$; $2\hbar\Gamma_\tau$ est l'élargissement introduit par la diffusion spectrale dans notre mesure à l'échelle τ . Cela signifie que la probabilité $\mathcal{P}_\tau(\zeta)$ que le nanocristal diffuse spectralement de ζ pendant τ est de forme lorentzienne :

$$\mathcal{P}_\tau(\zeta) = \frac{1/\Gamma_\tau}{1 + (\zeta/2\Gamma_\tau)^2} \quad (4.4)$$

La mesure ne permet pas de distinguer Γ_τ de Γ_2 . Par contre, nous pouvons tracer $2\hbar(\Gamma_2 + \Gamma_\tau)$, la largeur spectrale mesurée par SFCP avec une résolution temporelle τ (figures 4.3 et 4.4).

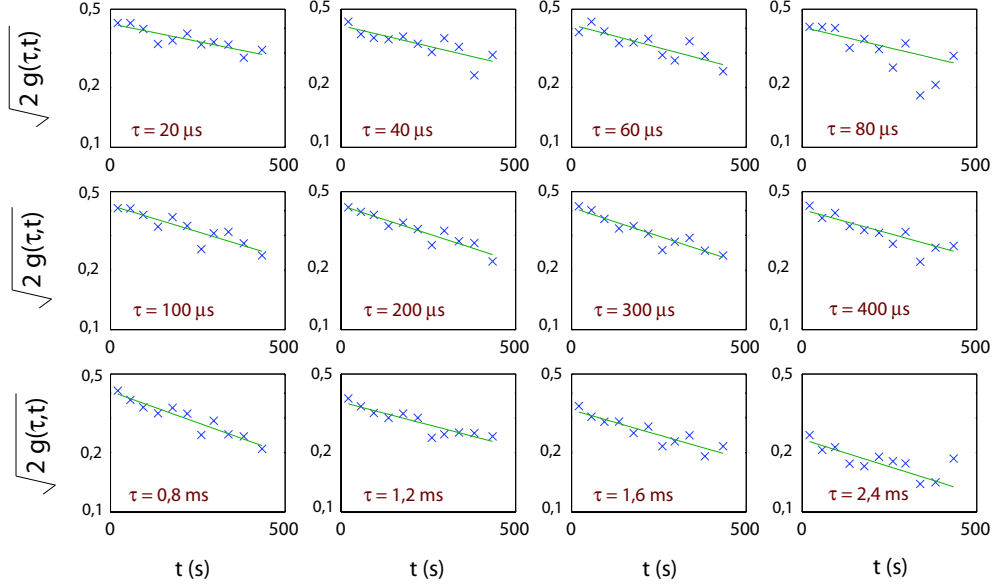


Fig. 4.1: Fonction de corrélations normalisée $\sqrt{2g(t, \tau)}$ en fonction de t pour différentes valeurs de τ , à $v_{tr} = 25 \mu\text{m/s}$ et $T = 10 \text{ K}$. Les données sont les mêmes que celles de la figure 3.17. L'ordonnée est en échelle logarithmique.

Le comportement de ces grandeurs (rétrécissement de la raie $2\hbar(\Gamma_\tau + \Gamma_2)$ à mesure que l'on considère τ plus court) coïncide avec celui que nous attendions, et valide notre description de la SFCP et du rôle de la diffusion spectrale.

L'élargissement lié à la diffusion spectrale est d'une dizaine de μeV , et se fait sur une durée de 10-100 μs . Ces ordres de grandeur sont les mêmes que ceux mesurés par « spectral hole burning » [160].

La forme de $\Gamma_\tau(\tau)$ ne coïncide pas avec la dépendance en $\sqrt{\tau}$ attendue pour un modèle de diffusion libre, et correspondant à théorie du chapitre 2: expérimentalement, Γ_τ augmente très rapidement sur $\tau = 10\text{-}100 \mu\text{s}$, puis beaucoup plus lentement ensuite.

On peut expliquer ce comportement à l'échelle sub-ms par une diffusion de F dans un potentiel harmonique $U(F)$ (dont la largeur serait d'une dizaine de μeV). Ce type de modèle a été appliqué avec succès à la diffusion spectrale à l'échelle 1-100 s [83]. La distribution $\rho(F, \tau)$ de F au bout d'une diffusion de durée τ obéit alors à une équation de diffusion du type :

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \rho(F, \tau) = A \frac{\partial^2}{\partial F^2} \rho(F, \tau) + B \frac{\partial}{\partial F} [\rho(F, \tau) \frac{\partial}{\partial F} U(F)]$$

où on a introduit les coefficients A et B caractéristiques de la diffusion et C tel que $U(F) = CF^2/2$.

Cette équation est résolue dans la référence [162]. On obtient l'écart-type de F :

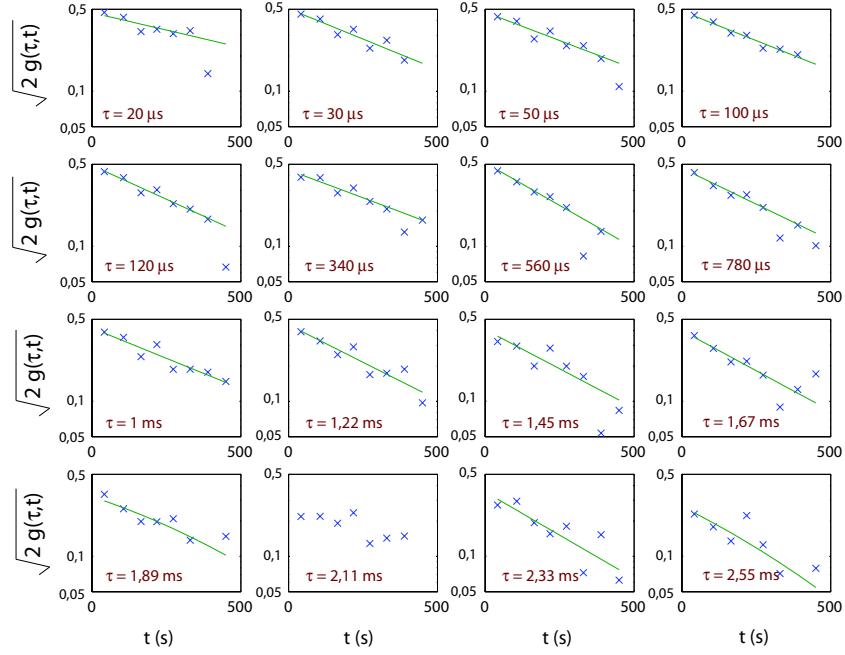


Fig. 4.2: Fonction de corrélations normalisée $\sqrt{2g(t, \tau)}$ en fonction de t pour différentes valeurs de τ , à $v_{tr} = 25 \mu\text{m/s}$ et $T = 10 \text{ K}$. Les données sont les mêmes que celles de la figure 3.23. L'ordonnée est en échelle logarithmique.

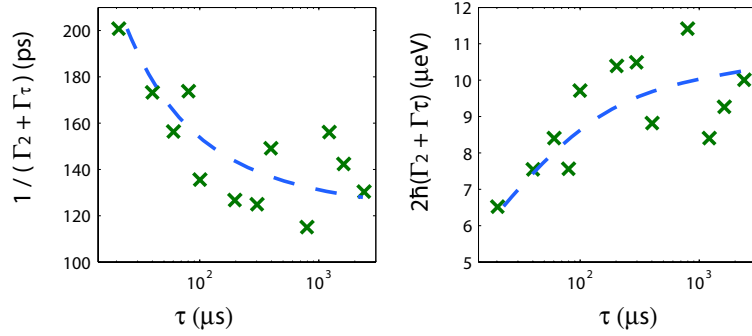


Fig. 4.3: Courbes des temps de cohérence $1/(\Gamma_2 + \Gamma_\tau)$ et largeur spectrale $2\hbar(\Gamma_2 + \Gamma_\tau)$ mesurés à la résolution temporelle τ (avec $\Gamma_2 + \Gamma_\tau$ obtenue à partir de la figure 4.1). Le trait pointillé est un guide pour l'œil.

$$\sqrt{F^2(t)} = \sqrt{\frac{A}{BC}}(1 - e^{-2BC\tau}) \quad (4.5)$$

et on retrouve la croissance rapide de $\sqrt{F^2}$ pour τ court puis sa saturation pour τ plus long.

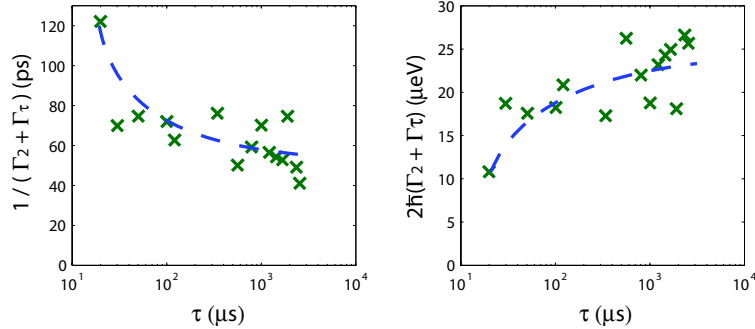


Fig. 4.4: Courbes des temps de cohérence $1/(\Gamma_2 + \Gamma_\tau)$ et largeur spectrale $2\hbar(\Gamma_2 + \Gamma_\tau)$ mesurés à la résolution temporelle τ (avec $\Gamma_2 + \Gamma_\tau$ obtenue à partir de la figure 4.2). Le trait pointillé est un guide pour l'œil.

4.2 Fluctuations de la fluorescence

4.2.1 Mesures dynamiques de \mathcal{I} , Γ_1 et de la diffusion spectrale

A des échelles de temps de l'ordre de la seconde, la diffusion spectrale a été étudiée par spectrométrie [72]. Par ailleurs, des mesures dynamiques sur l'intensité émise et sur la durée de vie du niveau excité ont montré un lien entre les fluctuations de ces deux grandeurs [79, 173, 203]. Notre dispositif permet d'observer ces deux phénomènes de manière simultanée - donc de chercher un lien entre eux -, en mesurant :

- *l'intensité émise.* On suppose qu'elle est simplement proportionnelle à l'intensité totale détectée $\mathcal{I} = I_1^{\delta t} + I_2^{\delta t}$, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de fluctuations de l'efficacité de collection (ce n'est pas toujours entièrement vrai : à basse température, la dérive du doigt froid du cryostat peut faire sortir le nanocristal de la zone illuminée). La résolution δt est d'environ 10 ms.
- *la durée de vie du niveau excité.* On excite le nanocristal avec la diode laser impulsionnelle, et on mesure grâce à la carte Timeharp en mode T3R (i) le moment de détection de chaque photon et (ii) le délai entre ce photon et le signal de synchronisation de la diode laser (voir figure 3.5). En traçant l'histogramme de ces délais pour les photons détectés entre t et $t + \delta t$, en lui soustrayant la contribution du bruit (mesurée par exemple à un moment de l'acquisition où le nanocristal est éteint) et en l'ajustant par une exponentielle, on mesure $1/\Gamma_1(t)$ la durée de vie du niveau excité à l'instant t avec une précision δt . Pour un signal de fluorescence de quelques milliers de coups par seconde, il faut environ un millier de photons pour tracer un histogramme si bien que la résolution est de $\delta t \sim 300$ ms.

- *la diffusion spectrale*. On fixe un délai entre les deux bras de l'interféromètre $d_t = d$ constant. Nous n'avons alors pas accès à la longueur d'onde d'émission, ni à la largeur spectrale, comme ce serait le cas si nous utilisions un spectromètre, mais les variations de $i(t)$ (définie au chapitre 3 par l'équation 3.2) fournissent une information sur la diffusion spectrale lente :

$$i(t) = \frac{I_1^{\delta t}(t) - \overline{\mathcal{B}_1}}{I_1^{\delta t}(t) + I_2^{\delta t}(t) - \overline{\mathcal{B}_1} - \overline{\mathcal{B}_2}} = \frac{1}{2} \left(1 + \mathcal{C}(d) e^{-a(d)} \cos(\omega_0 + F_l(t))d \right) \quad (4.6)$$

où e^{-a} traduit l'effet de la diffusion spectrale rapide (sub- δt) alors que F_l est la diffusion spectrale plus lente. La résolution sur la mesure de $i(t)$ est d'environ 100 ms.

4.2.2 Taux de désexcitation radiatif et non radiatif

Nous traçons ces trois grandeurs pour quelques nanocristaux, à température ambiante (figures 4.5 et 4.6) et à basse température (figure 4.7).

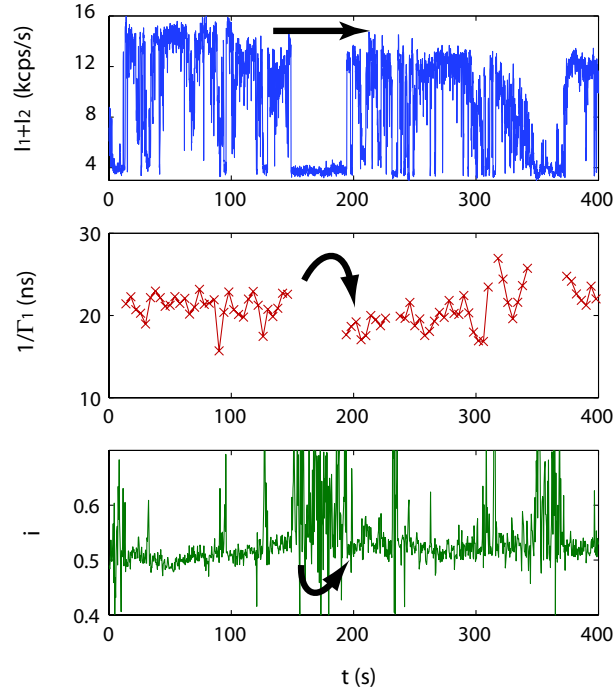


Fig. 4.5: Fluctuations des propriétés de fluorescence d'un nanocristal à température ambiante, avec $d_t = 50$ fs. Les flèches noires indiquent des fluctuations attribuées aux changements de durée de vie radiative.

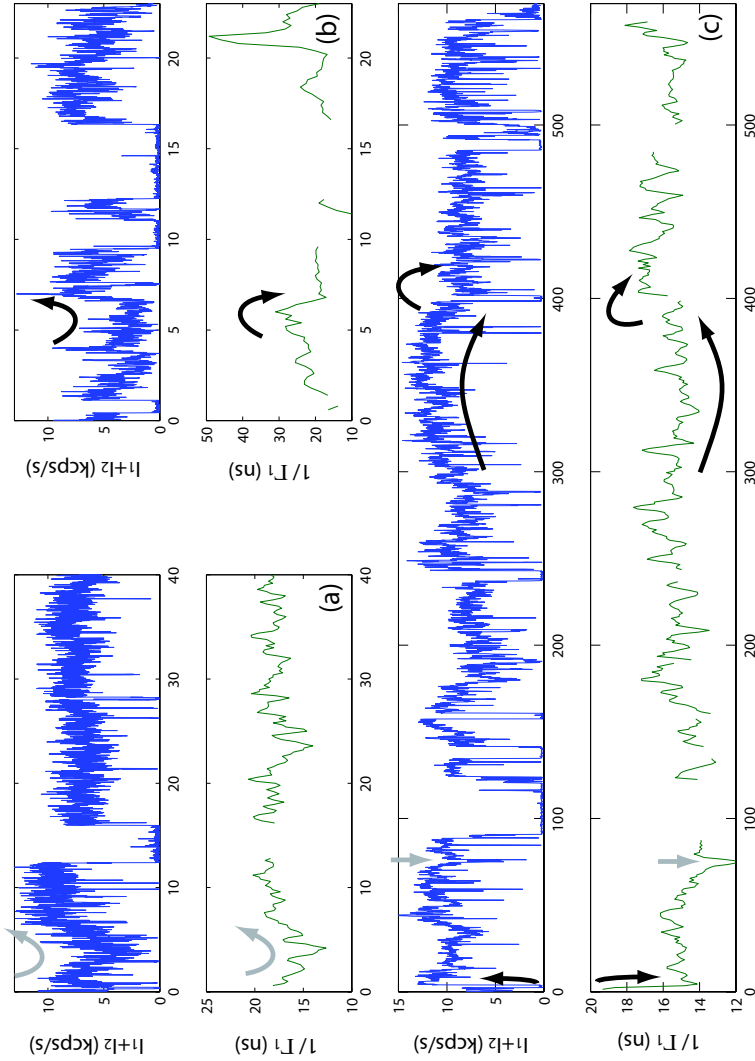


Fig. 4.6: Fluctuations des propriétés de fluorescence de trois nanocristaux à température ambiante. Les flèches noires (respectivement grises) indiquent des fluctuations attribuées aux changements de durée de vie radiative (respectivement non radiative).

Les mesures d'intensité et de durée de vie des références [79] et [173] observent une durée de vie plus courte quand l'intensité émise est plus faible. Plus précisément, l'intensité et la durée de vie sont maximales sur des paliers plutôt stables de l'émission, et diminuent dans les périodes où l'intensité fluctue. Ceci est expliqué par l'existence de canaux de désexcitation non radiatifs.

En effet, Γ_1 s'écrit alors :

$$\Gamma_1 = \Gamma_r + \Gamma_{nr} \quad (4.7)$$

où Γ_r et Γ_{nr} sont respectivement les taux de désexcitation radiative et non radiative.

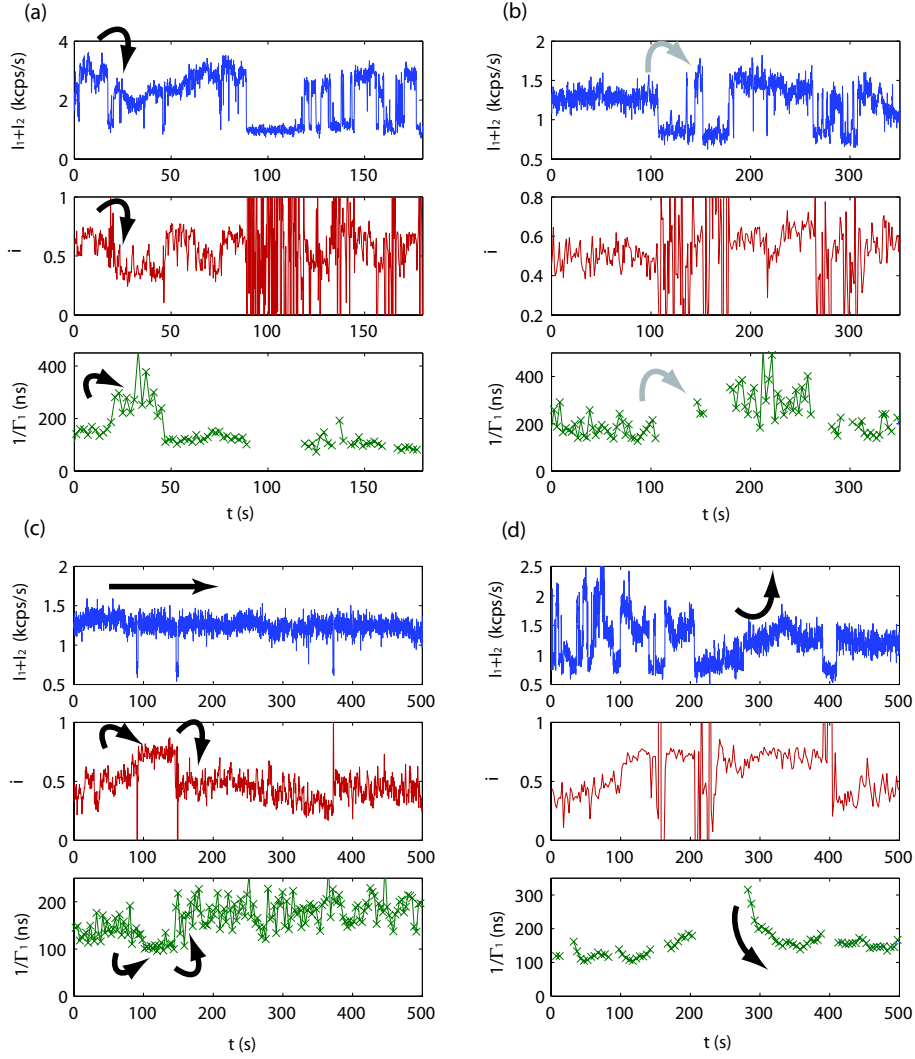


Fig. 4.7: Fluctuations des propriétés de fluorescence de quatre nanocristaux à 10 K, avec $d_t = 350$ fs. Les flèches noires (respectivement grises) indiquent des fluctuations attribuées aux changements de durée de vie radiative (respectivement non radiative).

L'intensité de fluorescence est alors, par rapport à sa définition de l'équation 2.11, affectée d'un coefficient $\Gamma_r/(\Gamma_r + \Gamma_{nr})$:

$$\mathcal{I} \propto \frac{r\Gamma_1}{r + \Gamma_1} \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (4.8)$$

L'ouverture de voies non radiatives de taux $\Gamma_{nr}(t)$ se traduit donc par une baisse de l'intensité \mathcal{I} et de la durée de vie $1/\Gamma_1$.

Nous retrouvons de telles variations, correspondant à l'ouverture ou à la fermeture de canaux non radiatifs, pour nos nanocristaux (flèches grises des figures 4.6 et 4.7).

Mais nous observons aussi des situations où une baisse de la durée de vie correspond à une variation positive ou nulle de l'intensité (flèches noires sur les figures). Il s'agit sans doute de variations du taux de désexcitation radiative Γ_r : si Γ_r diminue, suivant que $\Gamma_r \sim \Gamma_{nr}$ ou $\Gamma_r \gg \Gamma_{nr}$, l'intensité émise augmentera ou restera constante. Nous notons que ces variations peuvent parfois se faire continument sur quelques secondes, mais qu'il s'agit le plus souvent de sauts qui se produisent pendant le passage du nanocristal par un état éteint, et que ces sauts coïncident avec des sauts de diffusion spectrale.

Compte-tenu de ces observations, nous attribuons les variations de Γ_r , de même que la diffusion spectrale, aux fluctuations du champ électrique local causées par les mouvements de charges, souvent liés au scintillement : le nanocristal est ionisé par piégeage d'une charge en surface (état éteint), puis neutralisé (retour à l'état allumé) par l'arrivée d'une *autre* charge. Ainsi l'environnement électronique, donc le champ électrique local, n'est plus le même après le passage par l'état éteint. Or le champ électrique influence, par effet Stark, l'émission d'un dipôle polarisable : sa longueur d'onde [73], mais aussi son taux de désexcitation radiative - le champ sépare l'électron et le trou et diminue leur recouvrement, donc ils se recombinent moins vite. Une augmentation d'environ 30 % de la durée de vie par un champ électrique externe de 250 kV/cm a été mise en évidence par des mesures d'ensemble sur des verres colorés contenant des nanocristaux de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ de rayon 4,5 nm [60].

4.2.3 Application d'un champ électrique externe

Dispositif expérimental

Afin de mieux comprendre le rôle du champ électrique local sur les propriétés de fluorescence d'un nanocristal, nous avons étudié ces propriétés, à température ambiante, en appliquant un champ électrique externe.

Le dispositif est le suivant : sur une lamelle couvre-objet en verre (diamètre 22 mm, épaisseur 170 μm), on dépose 50 nm de PMMA par « spin coating », puis 2 nm de titane (couche d'accrochage) et 20 nm d'or par évaporation. On creuse ensuite, avec une lame de rasoir, une fente de 20-30 μm sur tout le diamètre de la lame de façon à séparer la couche d'or en deux électrodes³, puis on applique une tension à ces électrodes (figure 4.8). Ce dispositif a permis d'atteindre des champs électriques de 250 kV/cm. Le facteur limitant est le phénomène de claquage, c'est-à-dire l'apparition entre les électrodes d'un petit arc électrique qui endommage localement l'échantillon ; le claquage est favorisé par les imperfections sur les bords de la fente qui génèrent des effets de pointe.

Afin d'étudier l'influence d'un champ électrique sur l'intensité émise, la longueur d'onde et la durée de vie, nous appliquons une tension sinusoïdale d'une période de 20 s. Une

³C'est la couche d'accrochage de PMMA, plus tendre, qui permet la réalisation de la fente ; sans elle, l'accrochage du titane directement sur le verre serait trop solide pour qu'une rayure puisse être faite proprement avec une simple lame de rasoir.

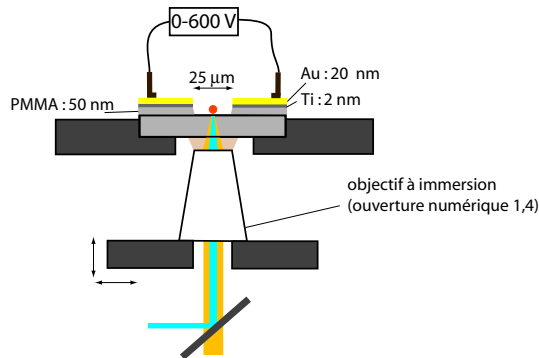


Fig. 4.8: Dispositif d'étude de la fluorescence d'un nanocristal à température ambiante en présence d'un champ électrique.

source d'erreurs importante dans les mesures apparaît : peut-être en raison d'un effet de la tension externe sur les câbles piézoélectriques maintenant l'objectif, le système se défocalise d'environ un micron quand la tension appliquée est maximale, ce qui modifie fortement l'intensité détectée (figure 4.9).

Nous ne pouvons donc pas mesurer avec une bonne précision l'effet du champ électrique sur l'intensité émise par ce dispositif. De plus, les mesures de la durée de vie et de la longueur d'onde nécessitent une prise en compte particulièrement soignée du bruit, pour éviter l'apparition d'artefacts liés à la variation de l'intensité détectée.

Nous avons observé l'échantillon avec une caméra CCD (Coolsnap ES, Roper Scientific). La défocalisation de l'objectif se manifeste par une déformation des taches correspondant aux nanocristaux. En sommant l'intensité sur une grande zone autour d'un nanocristal, on peut s'affranchir de l'effet de la défocalisation. Nous avons alors constaté que l'intensité n'était pas influencée de façon importante par le champ électrique.

Champ électrique et durée de vie radiative

Sur les mesures dynamiques de durée de vie et de diffusion spectrale (non montrées ici), nous ne discernons pas d'effet du champ électrique.

L'effet sur la longueur d'onde est probablement masqué par la largeur spectrale importante à température ambiante (40 meV). En d'autres termes, nous nous plaçons à seulement $4 \mu\text{m}$ de la teinte plate (puisque la longueur de cohérence est de $10 \mu\text{m}$ à 300 K), si bien qu'il faudrait que l'effet Stark soit d'une dizaine de meV pour être observable. Or, à partir des décalages par effet Stark mentionnés dans la référence [73], on peut extrapoler, pour des nanocristaux de rayon 1,7 nm, des décalages Stark d'au plus 5 meV.

L'effet sur la durée de vie radiative, rapporté dans la référence [60], n'apparaît pas ici, probablement parce que nos nanocristaux sont beaucoup plus petits, donc moins polarisables (le champ électrique sépare plus difficilement l'électron et le trou).

Les fluctuations importantes de longueur d'onde et de durée de vie présentées dans la partie précédente sont donc probablement causées par des champs électriques locaux bien plus importants que notre champ appliqué de 250 kV/cm.

On peut estimer grossièrement qu'une charge située à $d=2,4$ nm du centre du nanocrystal, crée en ce dernier un champ $e/4\pi\epsilon_0\epsilon_r d^2 \simeq 250$ kV/cm ($\epsilon_r=9,8$ pour CdSe). Les fluctuations de durée de vie sont donc, suivant ce raisonnement, créées par des mouvements de charges à des distances $d < 2,4$ nm du centre du nanocrystal, c'est-à-dire dans la coquille du nanocrystal ou à sa surface.

Plus rigoureusement, la référence [192] calcule par une méthode de pseudopotentiels, pour un nanocrystal de rayon 1,9 nm, les modifications de durée de vie introduites par la présence d'un électron proche du nanocrystal. Pour expliquer une variation de durée de vie radiative de 30 %, il faut dans ce modèle un électron situé à environ 0,5 nm du cœur du nanocrystal. Alors, la raie d'émission est décalée d'une quarantaine de meV : la diffusion spectrale observée expérimentalement à l'échelle de la seconde est de cet ordre. La fonction d'onde calculée pour le trou est centrée à 1,9 nm de l'électron extérieur : le trou subit alors un champ $e/4\pi\epsilon_0\epsilon_r d^2 \simeq 400$ kV/cm, effectivement supérieur au champ que nous appliquons. Ce modèle semble donc décrire correctement nos nanocristaux.

Finalement, nos données indiquent que les fluctuations de longueur d'onde et de durée de vie radiative sont liées à d'importantes fluctuations du champ électrique local, causées par des piègeages/dépiégeages de charges dans des pièges très proches de la coquille du nanocrystal (quelques angströms d'après nos estimations). Il peut s'agir par exemple de défauts dans la coquille, causés par le désaccord de paramètre de maille entre CdSe et ZnS, ou de liaisons pendantes en surface de la coquille non passivées par les ligands de TOPO.

Quelques effets « exotiques » du champ électrique

Nous présentons enfin deux situations où l'application d'un champ électrique a eu un effet inattendu sur la fluorescence du nanocrystal.

Sur la figure 4.9, la durée de vie $1/\Gamma_1$ passe de 25 à 45 ns (valeur très importante pour un nanocrystal à 300 K) en $t=120$ s, de 45 à 50 ns en $t=140$ s, et de 50 à 25 ns en $t=160$ ns ; ces trois sauts coïncident avec l'application du champ électrique maximal 200 kV/cm. Nous supposons donc que l'effet de ce champ a été d'amener une charge à proximité immédiate du nanocrystal, puis de l'en écarter.

Sur la figure 4.10, le scintillement est rapide (quelques secondes) quand on applique un champ maximal, et presque inexistant en l'absence de champ électrique. On peut envisager plusieurs mécanismes par lesquels un champ électrique externe modifierait la tendance du nanocrystal à scintiller, selon le modèle de scintillement considéré (voir partie 1.3.3).

La référence [115] propose un mécanisme d'ionisation du nanocrystal par effet tunnel. C'est la très grande sensibilité du taux de passage de la barrière de potentiel

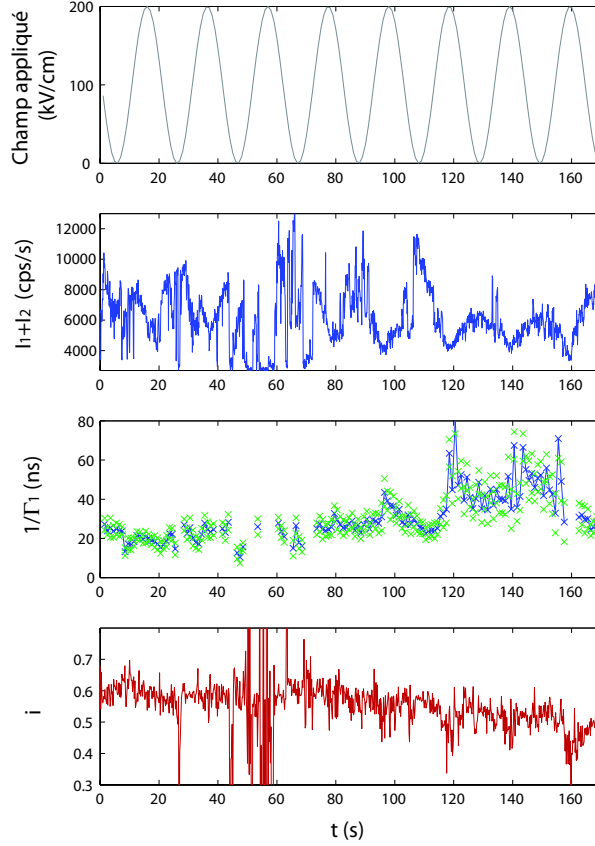


Fig. 4.9: Fluctuations des propriétés de fluorescence d'un nanocristal à température ambiante, avec $d_t = 350$ fs, en présence d'un champ électrique sinusoïdal.

$k_{tun} \propto \exp(-d\sqrt{8m_e V}/\hbar)$ en fonction de la distance du piège d ou de la barrière de potentiel V qui explique que, suite à de petites variations de V ou d , le temps caractéristique du scintillement puisse varier sur plus de 5 ordres de grandeur. Ce modèle peut expliquer qualitativement notre observation : le champ électrique, agissant sur V , modifierait le taux de scintillement. Il faudrait cependant un décalage assez important (de l'ordre de 70 meV pour un piège situé à 0,8 nm du cœur) pour faire varier k_{tun} de deux ordres de grandeur entre, disons, 1 s^{-1} (scintillement) et $0,01 \text{ s}^{-1}$ (pas de scintillement).

Un autre mécanisme expliquant le scintillement [83, 185] implique une variable ϵ , écart d'énergie entre l'état excité et un état intermédiaire, qui fluctue par diffusion spectrale. Quand ϵ est en-dessous d'un seuil fixé par la cinétique du système, la voie de recombinaison excitonique privilégiée est la voie radiative ; quand ϵ est supérieure à ce seuil, la voie de recombinaison privilégiée est une désexcitation non radiative (le trou est piégé en surface). On peut donc imaginer qu'à champ électrique nul, ϵ soit très inférieure au seuil et le nanocristal reste allumé, tandis qu'en présence d'un champ électrique, ϵ se rapprocherait du seuil par effet Stark et diffuserait autour du seuil, si bien que le nanocristal scintillerait

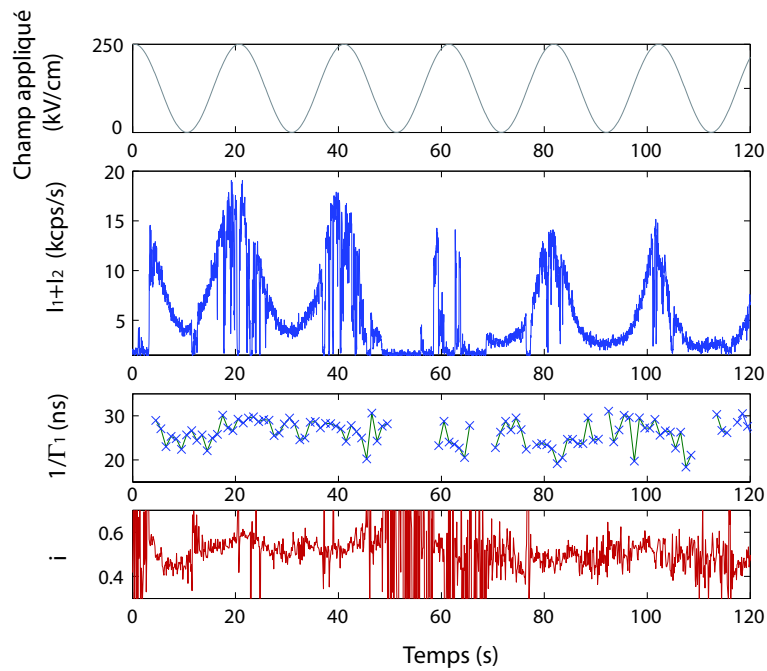


Fig. 4.10: Fluctuations des propriétés de fluorescence d'un nanocrystal à température ambiante, avec $d_t = 350$ fs, en présence d'un champ électrique sinusoïdal.

rapidement. Ce second modèle expliquerait donc bien notre observation, y compris d'un point de vue quantitatif : il suppose un décalage Stark plus important que la diffusion spectrale à l'échelle de la seconde - 1 meV [74] -, ce qui est rare mais possible [73]. Par contre, ce modèle du scintillement présente l'inconvénient de ne pas impliquer de mouvements de charges, dont nous avons pourtant vu une manifestation claire dans la partie précédente.

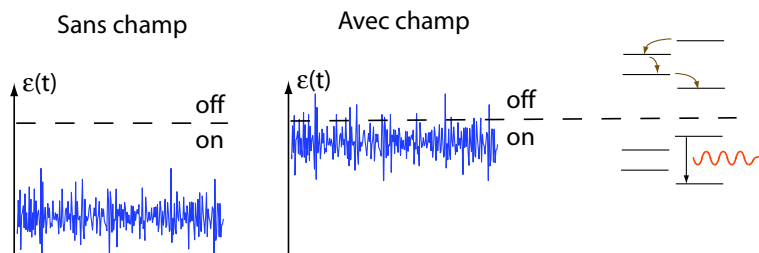


Fig. 4.11: Second modèle proposé pour expliquer les observations de la figure 4.10 : diffusion d'une variable ϵ autour d'une valeur-seuil

Conclusion

Nous avons établi dans ce chapitre un lien théorique entre les propriétés statistiques de la diffusion spectrale et la fonction g mesurée par SFCP. Sur nos nanocristaux, nous avons mesuré par SFCP l'élargissement provoqué par la diffusion spectrale rapide. Les ordres de grandeur obtenus ($10 \mu\text{eV}$ sur $10\text{-}100 \mu\text{s}$) sont les mêmes que ceux observés par des mesures d'ensemble de « hole burning ».

Une remarque importante est que, pour τ se rapprochant de sa valeur minimale $20 \mu\text{s}$, on observe une diminution importante de la largeur spectrale mesurée. La largeur spectrale réelle est donc peut-être encore bien plus petite que $6,5 \mu\text{eV}$. Pour la mesurer, il faudrait parvenir à réaliser la mesure de SFCP sur des valeurs de τ plus petites.

Par ailleurs, notre dispositif expérimental offre la possibilité de suivre à la fois les variations de l'intensité de fluorescence, de la longueur d'onde d'émission, et de la durée de vie du niveau excité, avec une résolution temporelle d'environ 200 ms . En comparant les fluctuations de ces trois grandeurs, nous avons d'une part vérifié la présence, déjà rapportée dans la littérature, de fluctuations du taux de désexcitation non radiative, et d'autre part observé des fluctuations importantes du taux de désexcitation radiative. Ces dernières, comme la diffusion spectrale, sont une manifestation des fluctuations du champ électrique local, attribuées aux mouvements de charges participant au mécanisme de scintillement.

En appliquant un champ électrique externe allant jusqu'à 250 kV/cm , nous n'avons pu reproduire des telles fluctuations de durée de vie. Les fluctuations du champ électrique local doivent être encore plus importantes, donc correspondre à des mouvements de charge très près de la coquille du nanocristal.

Si nous n'avons pu détecter d'effet systématique du champ appliqué sur la fluorescence, nous avons par contre noté pour quelques nanocristaux des effets sur les mouvements de charge alentours ou sur le scintillement. Nous avons proposé des explications à ces effets à partir des modèles théoriques disponibles.

Conclusion

Bilan

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés spectroscopiques de nanocristaux semi-conducteurs de CdSe, observés individuellement à l'aide d'un microscope inversé. Un interféromètre de Michelson a été mis en place en sortie du microscope ; l'emploi de coins de cube a permis d'isoler les deux sorties de l'interféromètre et de focaliser chacune sur une photodiode en mode de comptage de photons. L'avantage de l'interféromètre de Michelson est d'atteindre une grande résolution spectrale ($1 \mu\text{eV}$ pour une course de 20 cm), tout en conservant la détection résolue en temps par les photodiodes.

Une particularité des nanocristaux est de présenter une diffusion spectrale importante, à une échelle de temps variant de $10 \mu\text{s}$ à 100 s. Quand la diffusion spectrale est plus rapide que la durée d'acquisition d'un spectre, son effet est d'élargir le spectre. Nous avons montré, théoriquement et expérimentalement, que l'utilisation habituelle d'un interféromètre de Michelson (spectroscopie à transformation de Fourier) était aussi affectée par la diffusion spectrale.

Nous avons proposé une méthode de spectroscopie, baptisée spectroscopie de Fourier à corrélation de photons, permettant théoriquement de s'affranchir de la diffusion spectrale. Cette méthode repose sur la mesure des corrélations $G_{ij}(t, \tau)$ entre les intensités détectées aux sorties de l'interféromètre pour un délai τ . Les intensités présentant une forme sinusoïdale (les franges), leurs corrélations ont aussi une composante sinusoïdale. Le rôle de la diffusion spectrale est d'atténuer plus ou moins cette composante sinusoïdale, selon la valeur de τ et le délai d_t entre les bras de l'interféromètre.

Différents facteurs expérimentaux nous ont amenés à définir une fonction normalisée $g(t, \tau)$, calculée à partir des corrélations $G_{ij}(t, \tau)$ et corrigée du bruit, et dont on peut extraire la largeur du « spectre effectif » moyenné sur une durée τ . Contrairement à la mesure d'intensité dont la résolution temporelle est limitée par la faible intensité du signal, la résolution en τ de la mesure des corrélations peut être améliorée à volonté, en allongeant la durée de la mesure. La SFCP constitue donc un outil de *spectroscopie résolue à la fois en temps et en fréquence*, bien adapté à l'étude d'un émetteur individuel dont l'intensité de fluorescence est faible. Elle présente de plus l'avantage de sonder la cohérence de l'émetteur dans ses conditions habituelles d'excitation (en l'occurrence, une excitation non résonnante).

On peut ainsi *s'affranchir de la diffusion spectrale*, à condition de réaliser la mesure à un temps τ suffisamment court. Par un calcul théorique des corrélations dans un formalisme quantique, nous avons étudié les limitations à la mesure de SFCP aux temps courts : la conclusion principale est que τ doit rester supérieur à la durée de vie du niveau excité, qui est environ 150 ns à basse température. Supposant une mesure à $\tau = 1 \mu\text{s}$ et prenant les caractéristiques de la diffusion spectrale rapportées dans la littérature, nous prévoyons une résolution spectrale de $1,5 \mu\text{eV}$.

Les études expérimentales réalisées sur nos nanocristaux ont confirmé cette description théorique. Nous avons pu observer les différentes composantes du spectre d'émission d'un nanocristal, dont certaines (notamment les ailes de phonons LA à 10 K et leur quantification partielle en raison du confinement des phonons) n'avaient à notre connaissance jamais été observées sur un nanocristal individuel. Sur la raie centrale, qui représente la moitié de l'émission du nanocristal, une largeur de $6,5 \mu\text{eV}$, soit un temps de cohérence $1/\Gamma_2$ de 200 ps, a été mesurée. Cette valeur est inférieure de presque deux ordres de grandeur aux meilleures valeurs obtenues par spectroscopie d'un nanocristal individuel (ce qui illustre l'intérêt de la SFCP), et du même ordre que les meilleures valeurs obtenues par des mesures d'ensemble. Elle est du même ordre que les largeurs de raie mesurées sur les boîtes quantiques.

La SFCP peut aussi être utilisée pour *étudier la dynamique spectrale* de l'émission d'une source lumineuse. Nous avons observé une diffusion spectrale rapide sur des grandeurs caractéristiques ($10 \mu\text{eV}$ pour 20-100 μs) proches de celles mentionnées dans la littérature. Ceci suggère que, dans notre mesure où nous nous limitons à $\tau = 20 \mu\text{s}$ en raison de contraintes techniques, la diffusion spectrale joue encore un rôle, et que la cohérence de l'émission est sans doute encore meilleure.

Enfin, nous avons tiré un autre parti des avantages de notre dispositif (analyse spectrale par l'interféromètre, mesure résolue en temps par les photodiodes) en *suivant simultanément la diffusion spectrale et les fluctuations d'intensité et de durée de vie*. Nous avons retrouvé les fluctuations du taux de désexcitation non radiative déjà observées par d'autres groupes, et nous avons observé des fluctuations du taux de désexcitation radiative qui, de même que la diffusion spectrale, sont causées, via l'effet Stark, par les fluctuations du champ électrique local.

Pour mieux comprendre le rôle du champ électrique local, nous avons soumis les nanocristaux à un champ électrique de 250 kV/cm. Nous n'avons pu observer d'effet systématique du champ, ce qui indique que les fluctuations du champ responsables de la diffusion spectrale doivent être plus importantes que 250 kV/cm. Elles doivent donc impliquer des mouvements de charges très proches du nanocristal (voire dans sa coquille). Par ailleurs, pour certains nanocristaux, des effets inattendus du champ électrique ont été constatés, notamment sur le scintillement, que nous avons replacés dans le cadre des différents modèles du scintillement proposés dans la littérature.

Quelques perspectives

Nous avons acquis une bonne maîtrise de la SFCP, à la fois sur le plan de sa compréhension théorique et sur celui de sa mise en œuvre expérimentale. Nos résultats de la section 4.1 suggèrent que, si nous parvenions à mesurer les cohérences à des temps τ plus courts, la largeur spectrale mesurée serait encore bien meilleure. Pour contourner le problème de l'artefact introduit par la carte d'acquisition aux temps $\tau \sim 10\mu\text{s}$, nous avons proposé à la fin de la section 3.2.2 d'utiliser le mode T3R de la carte, et nous avons décrit les difficultés rencontrées. Il paraît cependant envisageable, en choisissant mieux les paramètres de l'expérience (résolutions en t et τ , vitesse de déplacement de la platine), de mesurer les corrélations à des valeurs de τ de l'ordre de la microseconde, voire inférieures. Il serait alors possible de réaliser des mesures spectrales résolues à des temps de l'ordre de la durée de vie du niveau excité. Ceci peut être l'occasion d'affiner la notion de diffusion spectrale à des temps très courts (a-t-elle un sens sur des durées inférieures à la durée de vie, ou est-elle équivalente au terme de décohérence Γ_2 ?).

Plusieurs pistes peuvent être explorées pour améliorer la cohérence de l'émission et diminuer la diffusion spectrale. En améliorant le contact thermique entre le doigt froid du cryostat et l'échantillon, on pourrait parvenir à une température de 4 K. D'autre part, en excitant le nanocristal à une puissance lumineuse plus faible, on diminuerait à la fois la largeur et la diffusion spectrales [160] - mais il faudrait pour cela améliorer la collection du dispositif. Enfin, il a été montré que la diffusion spectrale est plus importante quand l'excitation se fait avec un plus grand excès d'énergie au-dessus de la résonance [76]. La diffusion spectrale peut donc être diminuée en excitant le nanocristal plus près de sa résonance. Ce type d'expérience est compliqué par la diffusion spectrale et par le « minigap » entre le niveau émetteur et les suivants [95].

En ce qui concerne l'application d'un champ électrique externe, le dispositif pourrait être amélioré par l'emploi d'électrodes de meilleure qualité, notamment de motifs lithographiés avec une fente de quelques microns entre les électrodes. On se contenterait alors d'appliquer des tensions de quelques dizaines de volts, ce qui réglerait sans doute le problème de la défocalisation de l'échantillon et permettrait des mesures optiques plus précises.

On peut par ailleurs, en étudiant un nombre beaucoup plus important de nanocristaux, tenter de retrouver et de caractériser les effets « exotiques » mentionnés à la fin du chapitre 4.

A plus long terme, le scintillement pose un obstacle majeur à l'utilisation des nanocristaux comme sources lumineuses individuelles. Des paramètres tels que la puissance d'excitation, la température [5] ou le polymère choisi pour protéger le nanocristal de l'oxydation [177] ont manifesté une influence sur le scintillement, mais pas au point de le supprimer. Les recherches s'orientent donc vers la synthèse de nanocristaux de meilleure qualité. Ainsi, des expériences sont menées au CEA à Grenoble pour recouvrir des nanocristaux de CdSe d'une double coquille de 0,35 nm de ZnSe puis 0,62 nm de ZnS [21]. Le ZnSe, de paramètre de maille intermédiaire entre ceux de CdSe et ceux de ZnS, permet

d'adapter progressivement le paramètre de maille afin d'éviter l'apparition de défauts à l'interface cœur-coquille.

Une équipe de l'ESPCI étudie actuellement le remplacement de la coquille de ZnS par une coquille de CdS. Les propriétés de scintillement de ces nouveaux nanocristaux sont encore mal connues, par contre ils sont plus brillants que les nanocristaux habituellement utilisés et leur coquille, observée par microscopie électronique en transmission, semble de meilleure qualité. La microscopie électronique a aussi montré que ces nanocristaux possédaient une structure cristalline cubique, ce qui devrait théoriquement modifier la structure fine du niveau émetteur (voir section 1.2), notamment en rapprochant le sous-niveau métastable du sous-niveau émetteur. Une manifestation facilement observable en serait la disparition de l'allongement de la durée de vie (0,1-1 μ s) à basse température.

La réduction de la durée de vie du niveau excité $1/\Gamma_1$ est un autre enjeu important en ce qui concerne les expériences d'optique quantique sur des nanocristaux. En effet, la réalisation d'interférences à deux photons, dont l'utilisation a été proposée pour certains protocoles d'information quantique, repose sur la génération de photons indiscernables, donc cohérents, c'est-à-dire caractérisés par $\Gamma_1 = 2\Gamma_2$. L'amélioration de la qualité des nanocristaux peut permettre d'augmenter $1/\Gamma_2$, mais la démarche la plus prometteuse est de diminuer $1/\Gamma_1$ par effet Purcell, en couplant l'émetteur à une cavité de très petit volume. Le recours à ce procédé a permis pour les boîtes quantiques de diminuer $1/\Gamma_1$ d'un facteur de 6 à 28, par insertion dans un micropilier [164] ou couplage à une cavité dans un cristal photonique [121], et d'atteindre des valeurs de l'ordre du temps de cohérence, donc de réaliser des expériences de coalescence (interférences à deux photons).

Un autre avantage du couplage à une cavité est d'augmenter l'intensité lumineuse détectée en augmentant l'intensité émise (hausse de Γ_1) et en améliorant la collection (directivité de l'émission). Ce pourrait être un apport notable, tant pour l'étude des nanocristaux individuels que pour leur utilisation comme sources de photons uniques. La mesure de SFCP, par exemple, serait favorisée car le signal plus important permettrait de mesurer les corrélations à des temps plus courts.

En ce qui concerne les nanocristaux, il paraît préférable de profiter de leur grande souplesse d'utilisation pour les déposer sur un cristal photonique à deux dimensions, plutôt que de les insérer dans un micropilier. Les premières mesures, réalisées sur un ensemble de nanocristaux, ont montré, selon l'accord ou le désaccord de la longueur d'onde d'émission avec les modes du cristal photonique, une petite augmentation ou diminution de Γ_1 , ainsi qu'un effet sur la direction de l'émission [126]. Les cristaux photoniques actuels étant plus facilement réalisés dans le domaine infrarouge, le couplage à des nanocristaux nécessitera des progrès dans la fabrication de structures plus petites. L'emploi de nanocristaux émettant à 800 nm (comme ceux commercialisés par Qdot) pourrait résoudre une partie du problème.

Le dépôt de nanocristaux sur des structures métalliques nanostructurées a aussi donné des résultats intéressants (augmentation de Γ_1 , émission dirigée [202]) et constitue une autre voie pour l'insertion de nanocristaux dans des nanostructures photoniques et le contrôle de leur émission.

Bibliographie

- [1] I. D. Abella, *Progress in optics, Vol. VII, Chap. III*, North-Holland Publishing Company (Amsterdam, 1969)
- [2] A. Abragam, *Les principes du magnétisme nucléaire, Chap. X*, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay (1961),
- [3] A. Alivisatos, A. Harris, N. Levinos, M. Steigerwald et L. Brus, "Electronic states of semiconductor clusters : homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum", *J. Chem. Phys.* **89**, 4001 (1988)
- [4] P. W. Anderson, "A mathematical model for the narrowing of spectral lines by exchange or motion", *J. Phys. Soc. Jpn* **9**, 316 (1954)
- [5] U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss et D. S. Chemla, "Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals", *J. Chem. Phys.* **110**, 1195 (1999)
- [6] R. J. Bandaranayake, G. W. Wen, J. Y. Lin, H. X. Jiang et C. M. Sorensen, "Structural phase behavior in II-VI semiconductor nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* **67**, 831 (1995)
- [7] L. Banyai, P. Gilliot, Y. Z. Hu et S. W. Koch, "Surface-polarization instabilities of electron-hole pairs in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **45**, 14136 (1992)
- [8] T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit et H. Talon, "Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1516 (1992)
- [9] Th. Basché, S. Kummer et C. Bräuchle, "Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule", *Nature* **373**, 132 (1995)
- [10] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Editions de Physique (1988)
- [11] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald et L. E. Brus, "Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1623 (1990)

- [12] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson et L. E. Brus, "Luminescence properties of CdSe quantum crystallites : resonance between interior and surface localized states", *J. Chem. Phys.* **96**, 946 (1992)
- [13] M. Bayer et A. Forchel, "Temperature dependence of the exciton homogeneous linewidth in $\text{In}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{As}/\text{GaAs}$ self-assembled quantum dots", *Phys. Rev. B* **65**, 041308 (2002)
- [14] R. J. Bell, *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, Academic Press, New-York (1972)
- [15] S. Berciaud, L. Cognet et B. Lounis, "Photothermal absorption spectroscopy of individual semiconductor nanocrystals", *Nano Lett.* **5**, 2160 (2005)
- [16] J. C. Bergquist, R. G. Hulet, W. M. Itano et D. J. Wineland, "Observation of quantum jumps in a single atom", *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1699 (1986)
- [17] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassabois, P. Roussignol, C. Voisin, C. Delalande et J.-M. Gérard, "Phénomène de rétrécissement par le mouvement dans les boîtes quantiques InAs/GaAs ", Journées de la Matière Condensée, Toulouse, septembre 2006
- [18] L. Besombes, K. Kheng, L. Marsal et H. Mariette, "Acoustic phonon broadening mechanism in single quantum dot emission", *Phys. Rev. B* **63**, 155307 (2001)
- [19] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat and P. Grangier, "Single photon quantum cryptography", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187901 (2002)
- [20] S. A. Blanton, M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest, "Photoluminescence wandering in single CdSe nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3905 (1996)
- [21] J. Bleuse, S. Carayon et P. Reiss, "Optical properties of core/multishell CdSe/Zn(S,Se) nanocrystals", *Physica E* **21**, 331 (2004)
- [22] U. Bockelmann et G. Bastard, "Phonon scattering and energy relaxation in two-, one-, and zero-dimensional electron gases", *Phys. Rev. B* **42**, 8947 (1990)
- [23] C. Bonati, M. B. Mohamed, D. Tonti, G. Zgrablic, S. Haacke, F. van Mourik et M. Chergui, "Spectral and dynamical characterization of multiexcitons in colloidal CdSe semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **71**, 205317 (2005)
- [24] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, U. Woggon, R. L. Sellin, D. Ouyang et D. Bimberg, "Ultralong dephasing time in InGaAs quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 157401 (2001)
- [25] G. Bret et F. Gires, "Giant-pulse laser and light amplifier using variable transmission coefficient glasses as light switches", *Appl. Phys. Lett.* **4**, 175 (1964)

- [26] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud et M. Dahan, "Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120601 (2003)
- [27] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan et 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)
- [28] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan et J.-P. Hermier, "Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 712 (2004)
- [29] X. Brokmann, "Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels", thèse de doctorat, Université Paris VI (2004)
- [30] X. Brokmann, M. Bawendi, L. Coolen et J.-P. Hermier, "Photon-correlation Fourier spectroscopy", *Opt. Exp.* **14**, 6333 (2006)
- [31] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat et P. Grangier, "Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond", *Opt. Lett.* **25**, 1294 (2000)
- [32] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss et A. P. Alivisatos, "Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels", *Science* **281**, 2013 (1998)
- [33] C. Brunel, B. Lounis, P. Tamarat et M. Orrit, "Triggered source of single photons based on controlled single molecule fluorescence", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2722 (1999)
- [34] K. Brunner, U. Bockelmann, G. Abstreiter, M. Walther, G. Böhm, G. Tränkle et G. Weimann, "Photoluminescence from a single GaAs/AlGaAs quantum dot", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3216 (1992)
- [35] K. Brunner, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Tränkle et G. Weimann, "Sharp-line photoluminescence and two-photon absorption of zero-dimensional biexcitons in a GaAs/AlGaAs structure", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1138 (1994)
- [36] L. E. Brus, "Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : the size dependence of the lowest excited electronic states", *J. Chem. Phys.* **80**, 4403 (1984)
- [37] M. Califano, G. Bester et A. Zunger, "Prediction of a shape-induced enhancement in the hole relaxation in nanocrystals", *Nano Lett.* **3**, 1197 (2003)
- [38] M. Califano, A. Franceschetti et A. Zunger, "Temperature dependence of excitonic radiative decay in CdSe quantum dots : the role of surface hole traps", *Nano Lett.* **5**, 2360 (2005)

- [39] G. Cerullo, S. De Silvestri et U. Banin, "Size-dependent dynamics of coherent acoustic phonons in nanocrystal quantum dots", *Phys. Rev. B* **60**, 1928 (1999)
- [40] W. C. W. Chan et S. Nie, "Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection", *Science* **281**, 2016 (1998)
- [41] Y. Chan, J.-M. Caruge, P. T. Snee et M. G. Bawendi, "Multiexcitonic two-state lasing in a CdSe nanocrystal laser", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2460 (2004)
- [42] Y. Chan, J. S. Steckel, P. T. Snee, J.-M. Caruge, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera et M. G. Bawendi, "Blue semiconductor nanocrystal laser", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 073102 (2005)
- [43] O. Cherniavskaya, L. Chen et L. Brus, "Imaging the photoionization of individual CdSe/CdS core-shell nanocrystals on n- and p-type silicon substrates with thin oxides", *J. Phys. Chem. B* **108**, 4946 (2004)
- [44] N. Chestnoy, R. Hull et L. E. Brus, "Higher excited electronic states in clusters of ZnSe, CdSe and ZnS : spin-orbit, vibronic and relaxation phenomena", *J. Chem. Phys.* **85**, 2237 (1986)
- [45] I. Chung, K. T. Shimizu et M. G. Bawendi, "Room temperature measurements of the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **100**, 405 (2003)
- [46] I. Chung et M. G. Bawendi, "Relationship between single quantum-dot intermittency and fluorescence intensity decays from collections of dots", *Phys. Rev. B* **70**, 165304 (2004)
- [47] F. Cichos, J. Martin et C. von Borczyskowski, "Emission intermittency in silicon nanocrystals", *Phys. Rev. B* **70**, 115314 (2004)
- [48] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique, Chap. VIII*, Hermann, Paris (1973)
- [49] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc et G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, InterEditions/Editions du CNRS, Paris (1988)
- [50] V. L. Colvin, M. C. Schlamp et A. P. Alivisatos, "Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer", *Nature* **370**, 354 (1994)
- [51] R. J. Cook et H. J. Kimble, "Possibility of direct observation of quantum jumps", *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1023 (1985)
- [52] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth et V. I. Klimov, "Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : intrinsic limits to the dark-exciton lifetime", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2793 (2003)

- [53] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka et M. F. Rubner, "Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites", *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1316 (1995)
- [54] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen et M. G. Bawendi, "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B* **101**, 9463 (1997)
- [55] M. Dahan, S. Lévi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau et A. Triller, "Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single-quantum dot tracking", *Science* **302**, 442 (2003)
- [56] A. S. Davydov, *Quantum mechanics*, Pergamon Press, Oxford (1965)
- [57] M. Dib, "Structure électronique au voisinage de la bande interdite des nanocristaux de CdSe et CdS", thèse de doctorat, Université Paris VII (1999)
- [58] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien et W. E. Moerner, "On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein", *Nature* **388**, 355 (1997)
- [59] F. Diedrich et H. Walther, "Nonclassical radiation of a single stored ion", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 203 (1987)
- [60] A. S. Dissanayake, J. Y. Lin et H. X. Jiang, « Quantum-confined Stark effects in CdS_{1-x}Se_x quantum dots », *Phys. Rev. B* **51**, 5457 (1995)
- [61] A. F. van Driel, G. Allan, C. Delerue, P. Lodahl, W. L. Vos et D. Vanmaekelbergh, "Frequency-dependent spontaneous emission rate from CdSe and CdTe nanocrystals : influence of dark states", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 236804 (2005)
- [62] Doob, "The brownian movement and stochastic equations", *Ann. Math.* **43**, 351 (1942)
- [63] Al. L. Efros, "Luminescence polarization of CdSe microcrystals", *Phys. Rev. B* **46**, 7448 (1992)
- [64] Al. L. Efros et A. V. Rodina, "Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals", *Phys. Rev. B* **47**, 10005 (1993)
- [65] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris et M. G. 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)
- [66] Al. L. Efros et M. Rosen, "Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot", *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110 (1997)
- [67] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko et V. A. Tsekhomskii, *Fiz. Khim. Stekla* **6**, 511 (1980)

- [68] A. I. Ekimov et A. A. Onushchenko, "Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal", *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz* **40**, 337 (1984) ; *JEPT Lett.* **40**, 1136 (1984)
- [69] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko et Al. L. Efros, "Quantization of the energy spectrum of holes in the adiabatic potential of the electron", *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **43**, 292 (1986) ; *JETP Lett.* **43**, 376 (1986)
- [70] A. I. Ekimov, Al. L. Efros, M. G. Ivanov, A. A. Onushchenko et S. K. Shumilov, "Donor-like exciton in zero-dimension semiconductor structures", *Solid State Commun.* **69**, 565 (1989)
- [71] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina et Al. 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)
- [72] S. A. Empedocles, D. J. Norris et M. G. Bawendi, "Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873 (1996)
- [73] S. A. Empedocles et M. G. Bawendi, "Quantum-confined Stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots", *Science* **278**, 2114 (1997)
- [74] S. Empedocles et M. Bawendi, "Spectroscopy of single CdSe nanocrystallites", *Acc. Chem. Res.* **32**, 389 (1999)
- [75] S. A. Empedocles, R. Neuhauser et M. G. Bawendi, "Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy", *Nature* **399**, 126 (1999)
- [76] S. A. Empedocles et M. G. Bawendi, "Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots", *J. Phys. Chem. B* **103**, 1826 (1999)
- [77] I. Favero, G. Cassabois, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, P. Roussignol, R. Ferreira et J.M. Gérard, "Huang-Rhys side-bands in the emission line of a single InAs quantum dot", *Physica E* **21**, 336 (2004)
- [78] M. D. Fischbein et M. Drndic, "CdSe nanocrystal quantum-dot memory", *Appl. Phys. Lett.* **86**, 193106 (2005)
- [79] B. R. Fisher, H.-J. Eisler, N. E. Stott et M. G. Bawendi, "Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes", *J. Phys. Chem. B* **108**, 143 (2004)
- [80] B. Fisher, J.-M. Caruge, D. Zehnder et M. Bawendi, "Room-temperature ordered photon emission from multiexciton states in single CdSe core-shell nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 087403 (2005)

- [81] L. Fleury, J.-M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht et U. P. Wild, "Nonclassical photon statistics in single-molecule fluorescence at room temperature", *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1148 (2000)
- [82] V. A. Fonoberov et A. A. Balandin, "Interface and confined optical phonons in wurtzite nanocrystals", *Phys. Rev. B* **70**, 233205 (2004)
- [83] P. A. Frantsuzov et R. A. Marcus, "Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis", *Phys. Rev. B* **72**, 155321 (2005)
- [84] K. Fritsch, J. Friedrich et B. M. Kharlamov, "Nonequilibrium phenomena in spectral diffusion physics of organic glasses", *J. Chem. Phys.* **105**, 1798 (1996)
- [85] H. Froelich, "Die spezifische warme der kleiner metallteilchen", *Physica* **4**, 406 (1937)
- [86] M. Furis, H. Htoon, M. A. Petruska, V. I. Klimov, T. Barrick et S. A. Crooker, "Bright-exciton fine structure and anisotropic exchange in CdSe nanocrystal quantum dots", *Phys. Rev. B* **73**, 241313 (2006)
- [87] S. V. Gaponenko, *Optical properties of semiconductor nanocrystals*, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [88] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel et H. Zbinden, "Quantum cryptography", *Rev. Mod. Phys.* **74**, 145 (2002)
- [89] S. Hayashi, "Optical study of electromagnetic surface modes in microcrystals", *Jap. J. Appl. Phys.* **23**, 665 (1984)
- [90] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss, "Correlation between photons in two coherent beams of light", *Nature* **177**, 27 (1956)
- [91] A. Heidmann, Thèse de 3e cycle (Paris, 1984)
- [92] E. Hendry, M. Koeberg, F. Wang, H. Zhang, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelbergh et M. Bonn, "Direct observation of electron-to-hole energy transfert in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 057408 (2006)
- [93] M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest, "Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals", *J. Phys. Chem.* **100**, 468 (1996)
- [94] C. K. Hong, Z. Y. Ou et L. Mandel, "Measurement of subpicosecond time intervals between two photons by interference", *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2044 (1987)
- [95] H. Htoon, P. J. Cox et V. I. Klimov, "Structure of excited-state transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **93** 187402 (2004)

- [96] Y. Z. Hu, S. W. Koch, M. Lindberg, N. Peyghambarian, E. L. Pollock et F. F. Abraham, "Biexcitons in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1805 (1990)
- [97] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, Dover Publications, New York (1981)
- [98] A. Issac, C. von Borczyskowski et F. Cichos, "Correlation between photoluminescence intermittency of CdSe quantum dots and self-trapped states in dielectric media", *Phys. Rev. B* **71**, 161302 (2005)
- [99] C. Kammerer, G. Cassabois, C. Voisin, M. Perrin, C. Delalande, Ph. Roussignol et J. M. Gérard, "Interferometric correlation spectroscopy in single quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2737 (2002)
- [100] K. I. Kang, A. D. Kepner, S. V. Gaponenko, S. W. Koch, Y. Z. Hu et N. Peyghambarian, "Confinement-enhanced biexciton binding energy in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **48**, 15449 (1993)
- [101] H. J. Kimble, M. Dagenais and L. Mandel, "Photon antibunching in resonance fluorescence", *Phys. Lett. Rev.* **39**, 691 (1977)
- [102] A. Kiraz, M. Ehrl, C. Bräuchle et A. Zumbusch, "Ultralong coherence times in the purely electronic zero-phonon line emission of single molecules", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 920 (2004)
- [103] A. Kiraz, M. Ehrl, Th. Hellerer, Ö. E. Müstecaplioglu, C. Bräuchle and A. Zumbusch, "Indistinguishable photons from a single molecule", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 223602 (2005)
- [104] V. Klimov, S. Hunsche et H. Kurz, "Biexciton effects in femtosecond nonlinear transmission of semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **50**, 8110 (1994)
- [105] V. I. Klimov et D. W. McBranch, "Femtosecond 1P-to-1S electron relaxation in strongly confined semiconductor nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4028 (1998)
- [106] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale et M. G. Bawendi, "Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots", **60** 13740 (1999)
- [107] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale et M. G. Bawendi, "Quantization of multiparticle Auger rates in semiconductor quantum dots", *Science* **287**, 1011 (2000)
- [108] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler et M. G. Bawendi, "Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots", *Science* **290**, 314 (2000)
- [109] E. Knill, R. Laflamme et G. J. Milburn, "A scheme for efficient quantum computation with linear optics", *Nature* **409**, 46 (2001)

- [110] T. D. Krauss et L. E. Brus, "Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4840 (1999)
- [111] R. Kubo, "Electronic properties of metallic fine particles", *J. Phys. Soc. Jap.* **17**, 975 (1962)
- [112] P. W. Anderson, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 316 (1954). R. Kubo, M. Toda and N. Hashitsume *Statistical Physics 2* Springer, Berlin (1978)
- [113] A. Kuhn, M. Hennrich et G. Rempe, "Deterministic single-photon source for distributed quantum networking", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 067901 (2002)
- [114] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher et D. J. Nesbitt, "Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots : a universal power law behavior", *J. Chem. Phys.* **112**, 3117 (2000)
- [115] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher et D. J. Nesbitt, "On/off fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots", *J. Chem. Phys.* **115**, 1028 (2001)
- [116] M. Kuno, D. P. Fromm, S. T. Johnson, A. Gallagher et D. J. Nesbitt, "Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B*, **67**, 125304 (2003)
- [117] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda et H. Weinfurter, "Stable solid-state source of single photons", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 290 (2000)
- [118] O. Labeau, P. Tamarat et B. Lounis, "Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257404 (2003)
- [119] O. Labeau, "Détection et étude de nano-objets : nanocristaux de CdSe/ZnS et molécules uniques", thèse de doctorat (2005)
- [120] D. R. Larson, W. R. Zipfel, R. M. Williams, S. W. Clark, M. P. Bruchez, F. W. Wise et W. W. Webb, "Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo", *Science* **300**, 1434 (2003)
- [121] S. Laurent, S. Varoutsis, L. Le Gratiet, A. Lemaître, I. Sagnes, F. Raineri, A. Levenson, I. Robert-Philip et I. Abram, "Indistinguishable single photons from a single-quantum dot in a two-dimensional photonic crystal cavity", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 163107 (2005)
- [122] M. Lax, "Formal theory of quantum fluctuations from a driven state", *Phys. Rev.* **129** 2342 (1963)
- [123] C. A. Leatherdale, W.-K. Woo, F. V. Mikulec et M. G. Bawendi, "On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots", *J. Phys. Chem. B* **106**, 7619 (2002)

- [124] T. Legero, T. Wilk, M. Hennrich, G. Rempe et A. Kuhn, "Quantum beat of two single photons", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 070503 (2004)
- [125] J. Li et L.-W. Wang, "Shape effects on electronic states of nanocrystals", *Nano Lett.* **3**, 1357 (2003)
- [126] P. Lodahl, A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh et W. L. Vos, "Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals", *Nature* **430**, 654 (2004)
- [127] B. Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos et W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 399 (2000)
- [128] B. Lounis et W. E. Moerner, "Single photons on demand from a single molecule at room temperature", *Nature* **407**, 491 (2000)
- [129] H. P. Lu et X. S. Xie, "Single-molecule spectral fluctuations at room temperature", *Nature* **385**, 143 (1997)
- [130] O. Madelung, M. Schulz et H. Weiss, *Semiconductor physics of II-VI compounds, Landolt-Börnstein, Series III, Vol. 17*, Springer Verlag, Berlin (1982)
- [131] L. Mandel et E. Wolf, *Optical coherence and quantum optics*, Cambridge University Press, Cambridge (1995)
- [132] G. Margolin et E. Barkai, "Nonergodicity of blinking nanocrystals and other Lévy-walk processes", *Phys. Rev. Lett.* **94**, 080601 (2005)
- [133] L. Marsal, L. Besombes, F. Tinjod, K. Kheng, A. Wasiela, B. Gilles, J.-L. Rouvière and H. Mariette, "Zero-dimensional excitons in CdTe/ZnTe nanostructures", *J. of Appl. Phys.* **91**, 4936 (2002)
- [134] J.-Y. Marzin, J.-M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier et G. Bastard, "Photoluminescence of single InAs quantum dots obtained by self-organized growth on GaAs", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 716 (1994)
- [135] M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston et S. K. Buratto, "Luminescence of individual porous Si chromophores", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5405 (1998)
- [136] Y. Masumoto et T. Kawamura, "Biexciton lasing in CuCl quantum dots", *Appl. Phys. Lett.* **62**, 225 (1993)
- [137] J. McKeever, A. Boca, A. D. Boozer, R. Miller, J. R. Buck, A. Kuzmich et H. J. Kimble, "Deterministic generation of single photons from one atom trapped in a cavity", *Science* **303**, 1992 (2004)

- [138] G. Messin, J.-P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles et M. Dahan, "Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals", *Opt. Lett.* **26**, 1891 (2001)
- [139] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir et S. Weiss, "Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics", *Science* **307**, 538 (2005)
- [140] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse et S. K. Buratto, "Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature", *Nature* **406**, 968 (2000)
- [141] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu et A. Imamoglu, "A quantum dot single-photon turnstile device", *Science* **290**, 2282 (2000)
- [142] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Ann. Phys. Leipzig* **25**, 377 (1908)
- [143] D. M. Mittleman, R. W. Schoenlein, J. J. Shiang, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos et C. V. Shank, "Quantum size dependence of femtosecond electronic dephasing and vibrational dynamics in CdSe nanocrystals", *Phys. Rev. B* **49**, 14435 (1994)
- [144] W. E. Moerner et L. Kador, "Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid", *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2535 (1989)
- [145] J. Müller, H. Maier, G. Hannig, O. V. Khodykin, D. Haarer et B. M. Kharlamov, "Long-time scale spectral diffusion in polymer glass", *J. Chem. Phys.* **113**, 876 (2000)
- [146] C. B. Murray, D. J. Norris et M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S,Se,Te) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706 (1993)
- [147] W. Nagourney, J. Sandberg et H. Dehmelt, "Shelved optical electron amplifier : observation of quantum jumps", *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2797 (1986)
- [148] W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. E. Toschek et H. Dehmelt, "Localized visible Ba⁺ mono-ion oscillator", *Phys. Rev. A* **22**, 1137 (1980)
- [149] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles et M. G. Bawendi, "Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3301 (2000)
- [150] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros et M. Rosen, "Observation of the "dark exciton" in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. Lett.*, **75** 3728 (1995)

- [151] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris et L. E. Brus, "Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals", *Nature* **383**, 802 (1996)
- [152] S. Nomura et T. Kobayashi, "Exciton-LO-phonon couplings in spherical semiconductor microcrystallites", *Phys. Rev. B* **45**, 1305 (1992)
- [153] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray et M. G. Bawendi, "Measurement of the size dependent hole spectrum in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2612 (1994)
- [154] D. J. Norris et M. G. Bawendi, "Structure in the lowest absorption feature of CdSe quantum dots", *J. Chem. Phys.* **103**, 5260 (1995)
- [155] D. J. Norris et M. G. Bawendi, "Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996)
- [156] D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen et M. G. Bawendi, "Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. B* **53**, 16347 (1996)
- [157] G. R. Olbright et N. Peyghambarian, "Interferometric measurement of the nonlinear index of refraction n_2 of CdS_xSe_{1-x}-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1184 (1986)
- [158] B. O'Regan et M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature* **353**, 737 (1991)
- [159] M. Orrit et J. Bernard, "Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a *p*-terphenyl crystal", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2716 (1990)
- [160] P. Palinginis, S. Tavenner, M. Lonergan et H. Wang, "Spectral hole burning and zero phonon linewidth in semiconductor nanocrystals", *Phys. Rev. B* **67**, 201307 (2003)
- [161] P. Palinginis, H. Wang, S. V. Goupalov, D. S. Citrin, M. Dobrowolska et J. K. Furdyna, *Phys. Rev. B* **70**, 073302 (2004)
- [162] R. K. Pathria, *Statistical mechanics*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996)
- [163] B. Patton, W. Langbein, U. Woggon, L. Maingault et H. Mariette, "Time- and spectrally-resolved four-wave mixing in single CdTe/ZnTe quantum dots", *Phys. Rev. B* **73**, 235354 (2006)
- [164] M. Pelton, C. Santori, J. Vuckovic, B. Zhang, G. S. Solomon, J. Plant et Y. Yamamoto, "Efficient source of single photons : a single quantum dot in a micropost microcavity", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 233602 (2002)
- [165] T. Plakhotnik et D. Walser, "Time resolved single molecule spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4064 (1998)

- [166] S. Pokrant et K. B. Whaley, "Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of CdSe nanocrystals : the role of organic ligands, surface reconstruction, and inorganic capping shells", *Eur. Phys. J. D* **6**, 255 (1999)
- [167] R. Rossetti, S. Nakahara et L. E. Brus, "Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution", *J. Chem. Phys.* **79**, 1086 (1983)
- [168] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson et L. E. Brus, "Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the ≈ 15 to 50 \AA size range : evolution from molecular to bulk semiconducting properties", *J. Chem. Phys.* **82**, 552 (1985)
- [169] C. Santori, M. Pelton, G. Solomon, Y. Dale and Y. Yamamoto, "Triggered single photons from a quantum dot", *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1502 (2001)
- [170] C. Santori, D. Fattal, M. Pelton, G. S. Solomon et Y. Yamamoto, "Polarization-correlated photon pairs from a single quantum dot", *Phys. Rev. B* **66**, 045308 (2002)
- [171] G. Scamarcio, V. Spagnolo, G. Ventruti, M. Lugara et G. C. Righini, "Size dependence of electron-LO-phonon coupling in semiconductor nanocrystals", *Phys. Rev. B* **53**, R10489 (1996)
- [172] R. D. Schaller, V. M. Agranovich et V. I. Klimov, "High-efficiency carrier multiplication through direct photogeneration of multi-excitons via virtual single-exciton states", *Nature Physics* **1**, 189 (2005)
- [173] G. Schlegel, J. Bohnenberger, I. Potapova et A. Mews, "Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals", *Phys. Rev. Lett.* **88**, 137401 (2002)
- [174] S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller et D. S. Chemla, "Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites", *Phys. Rev. B* **35**, 8113 (1987)
- [175] R. W. Schoenlein, D. M. Mittleman, J. J. Shiang, A. P. Alivisatos et C. V. Shank, "Investigation of femtosecond electronic dephasing in CdSe nanocrystals using quantum-beat-suppressed photon echoes", *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1014 (1993)
- [176] M. Scholz, T. Aichele, S. Ramelow et O. Benson, "Deutsch-Jozsa algorithm using triggered single photons from a single quantum dot", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 180501 (2006)
- [177] J. Schuster, F. Cichos et C. von Borczyskowski, "Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of single molecules", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051915 (2005)
- [178] M. O. Scully et M. S. Zubairy, *Quantum optics*, Cambridge University Press (1997)

- [179] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo et M. G. Bawendi, "Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots", *Phys. Rev. B* **63**, 205316 (2001)
- [180] K. Shum, W. B. Wang, R. R. Alfano et K. M. Jones, "Observation of the 1P excitonic states in Cd(S,Se)-glass quantum dots", *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3904 (1992)
- [181] T. Takagahara, "Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots", *Phys. Rev. B* **47**, 4569 (1993)
- [182] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase et H. Weller, « Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-troctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture », *Nano Lett.* **1**, 207 (2001)
- [183] Ph. Tamarat, A. Maali, B. Lounis et M. Orrit, "Ten years of single-molecule spectroscopy", *J. Phys. Chem. A* **104**, 1 (2000)
- [184] A. Tanaka, S. Onari et T. Arai, "Raman scattering from CdSe microcrystals embedded in a germanate glass matrix", *Phys. Rev. B* **45**, 6587 (1992)
- [185] J. Tang et R. A. Marcus, "Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots", *J. Chem. Phys.* **123**, 054704 (2005)
- [186] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan et U. Banin, "Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes", *Science* **295**, 1506 (2002)
- [187] F. Treussart, A. Clouqueur, C. Grossman et J.-F. Roch, "Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule embedded in a thin polymer film", *Opt. Lett.* **26**, 1504 (2001)
- [188] V. Türck, S. Rodt, O. Stier, R. Heitz, R. Engelhardt, U. W. Pohl, D. Bimberg et R. Steingrüber, "Effect of random field fluctuations on excitonic transitions of individual CdSe quantum dots", *Phys. Rev. B* **61**, 9944 (2000)
- [189] R. Verberk, A. M. van Oijen et M. Orrit, "Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals", *Phys. Rev. B* **66**, 233202 (2002)
- [190] Y. Wang, N. Herron, W. Mahler et A. Suna, "Linear and nonlinear-optical properties of semiconductor clusters", *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 808 (1989)
- [191] L.-W. Wang et A. Zunger, "Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots", *Phys. Rev. B* **53**, 9579 (1996)
- [192] L.-W. Wang, « Calculating the influence of external charges on the photoluminescence of a CdSe quantum dot », *J. Phys. Chem. B* **105**, 2360 (2001)

- [193] J. Warnock et D. D. Awschalom, "Quantum size effects in simple colored glasses", *Phys. Rev. B* **32**, 5529 (1985)
- [194] U. Woggon, S. Gaponenko, W. Langbein, A. Uhrig et C. Klingshirn, "Homogeneous linewidth of confined electron-hole-pair states in II-VI states quantum dots", *Phys. Rev. B* **47**, 3684 (1993)
- [195] U. Woggon, S. Gaponenko, A. Uhrig, W. Langbein et C. Klingshirn, "Homogeneous linewidth and relaxation of excited hole states in II-VI quantum dots", *Adv. Mat. Opt. Electron.* **3**, 141 (1994)
- [196] U. Woggon, H. Giessen, F. Gindele, O. Wind, B. Fluegel et N. Peyghambarian, "Ultrafast energy relaxation in quantum dots", *Phys. Rev. B* **54**, 17681 (1996)
- [197] U. Woggon, F. Gindele, O. Wind et C. Klingshirn, "Exchange interaction and phonon confinement in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. B* **54**, 1506 (1996)
- [198] S. Xu, A. A. Mikhailovsky, J. A. Hollingsworth et V. I. Klimov, "Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots : revisiting the "phonon bottleneck" problem", *Phys. Rev. B* **65**, 045319 (2002)
- [199] S. S. Yao, C. Karaguleff, A. Gabel, R. Fortenberry, C. T. Seaton et G. I. Stegeman, "Ultrafast carrier and grating lifetimes in semiconductor-doped glasses", *Appl. Phys. Lett.* **46**, 801 (1985)
- [200] P. Y. Yu et M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer, Berlin (1999)
- [201] B. Zhang, G. S. Solomon, M. Pelton, J. Plant, C. Santori, J. Vuckovic et Y. Yamamoto, "Fabrication of InAs quantum dots in AlAs/GaAs DBR pillar microcavities for single photon sources", *J. Appl. Phys.* **97**, 073507 (2005)
- [202] J. Zhang, Y.-H. Ye, X. Wang, P. Rochon et M. Xiao, "Coupling between semiconductor quantum dots and two-dimensional surface plasmons", *Phys. Rev. B* **72**, 201306 (2005)
- [203] K. Zhang, H. Chang, A. Fu, A. P. Alivisatos et H. Yang, "Continuous distribution of emission states from single CdSe/ZnS quantum dots", *Nano Lett.* **6**, 843 (2006)

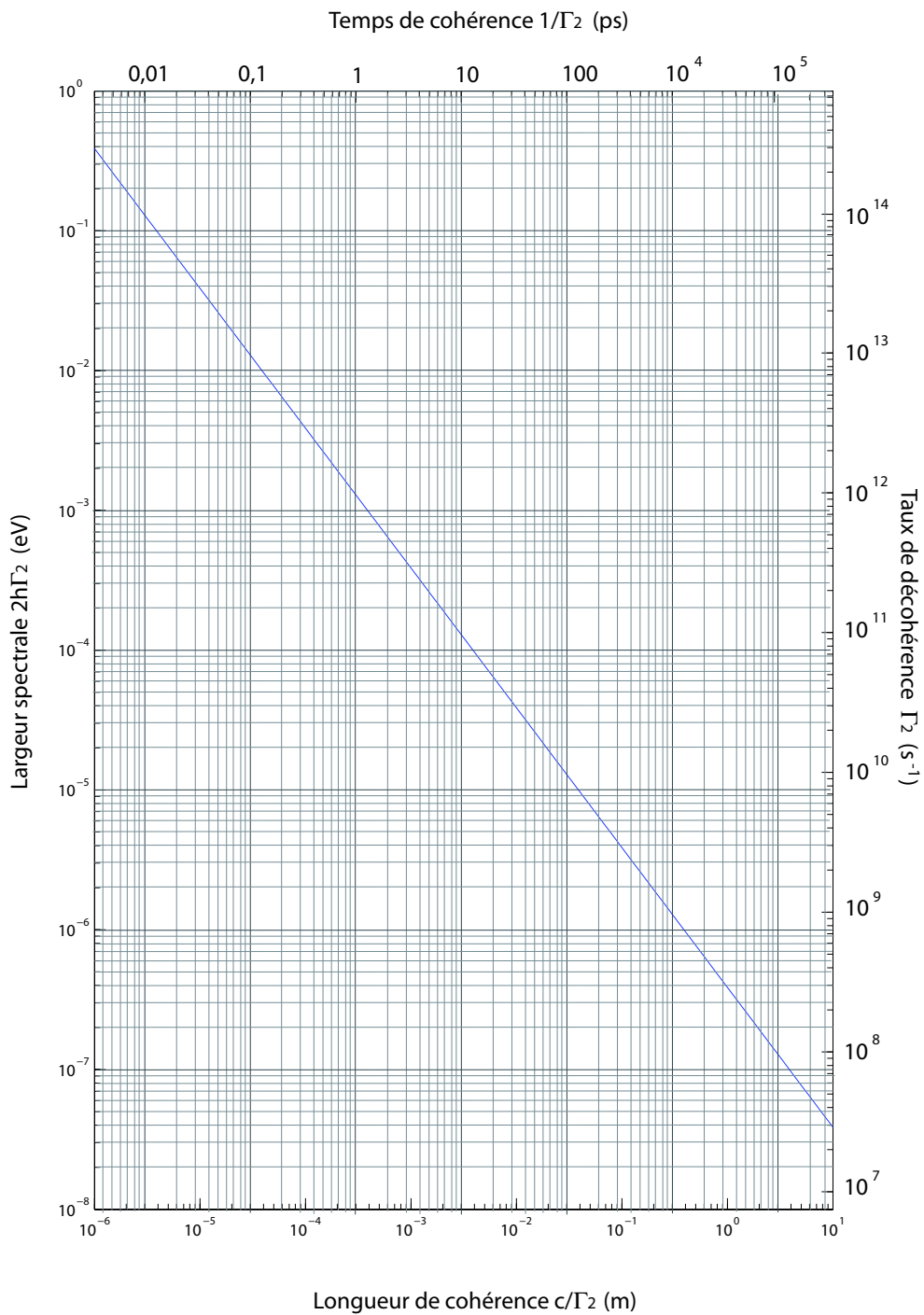


Fig. 4.12: Correspondances entre le taux de décohérence Γ_2 , la longueur de cohérence c/Γ_2 , le temps de cohérence $1/\Gamma_2$ et la largeur spectrale $2\hbar\gamma_2$