



HAL
open science

Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques, contrôle de l'émission spontanée

Céline Vion

► **To cite this version:**

Céline Vion. Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques, contrôle de l'émission spontanée. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00408758

HAL Id: tel-00408758

<https://theses.hal.science/tel-00408758>

Submitted on 3 Aug 2009

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
Spécialité
La physique, de la particule à la matière condensée

Présentée par

Céline VION

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l' UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques

Contrôle de l'émission spontanée

Thèse dirigée par Agnès MAÎTRE
à l'Institut des NanoSciences de Paris

soutenue le 30 Juin 2009

devant le jury composé de :

Jean-Jacques GREFFET (Rapporteur)
Renaud VALLÉE (Rapporteur)
Claude FABRE
Jean-Pierre HERMIER
Pascale SENELLART
Olivier GAUTHIER-LAFAYE
Agnès MAÎTRE (Directrice de thèse)

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Agnès Maître pour m'avoir fait confiance en me proposant de mener à bien ce tout nouveau projet de recherche au sein de l'Institut des NanoSciences de Paris, et de m'avoir permis de prendre part à la naissance de cette équipe de recherche.

Je remercie l'ensemble des membres de l'Institut et sa direction pour leur accueil.

Je remercie Renaud Vallée et Jean-Jacques Greffet d'avoir accepté de rapporter sur ce manuscrit, ainsi que Claude Fabre, Jean-Pierre Hermier, Olivier Gauthier-Lafaye, et Pascale Senellart d'avoir accepté de juger ce travail.

Le travail présenté dans les pages qui vont suivre n'aurait pu aboutir sans le concours de nombreuses personnes dont les conseils, l'aide et les compétences m'ont été précieux.

Je remercie très chaleureusement l'ensemble des membres du groupe à qui j'ai mené la vie dure pendant ces trois années... Laurent Coolen (qui a permis de faire avancer mon travail d'un grand pas en avant!), Jean-Marc Frigerio, Catherine Schwob, Claude Naud. Je remercie tout particulièrement Paul Bénaloul et Carlos Barthou qui ont non seulement contribué aux bons résultats de ma thèse mais m'ont aussi soutenue grâce aux longues conversations quotidiennes autour d'un thé. Merci pour votre bonne humeur et pour m'avoir donné la possibilité de compter sur votre aide à chaque instant.

Ce travail a bénéficié de l'aide au sein de l'INSP de Karel Kunc, Emmanuelle Lacaze, Bruno Gallas, et Eric Charron. Le dispositif expérimental de microscopie de fluorescence n'aurait pu fonctionner sans les compétences techniques de Francis Breton pour l'interfaçage, et de Bernard Démarets, Chris Lelong, et Christophe Rafailac pour la mécanique. Merci à Stéphane Chénot et Michelle Jacquet pour l'élaboration et l'amélioration des échantillons.

J'ai eu la chance de travailler en collaboration avec de nombreuses équipes qui ont grandement contribué à la qualité de ce travail.

Je remercie Jean-Pierre Hermier de m'avoir accueilli pendant presque un an dans son équipe et de m'avoir appris beaucoup sur les nanocristaux. Merci à Piernicola pour son aide sur la manip.

Merci à Françoise Lozes-Dupuis, Sophie Bonnefont et Olivier Gauthier-Lafaye pour leur excellent accueil au LAAS à Toulouse et pour m'avoir permis de suivre pendant une semaine la fabrication des échantillons.

Je remercie Alexander Gruzintev, Gennadii Emel'chenko et Vladimir Masalov des Instituts de Chergonolovka pour m'avoir permis de travailler sur leurs opales de très bonne qualité.

Je remercie Pham Thu Nga de l'IMS à Hanoï pour son excellent accueil à Hanoï et pour ses nombreux échantillons d'opale et de nanocristaux.

Je remercie l'équipe de Serge Ravaine du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux qui nous a permis de travailler sur de nouveaux types d'échantillons d'opale.

Je remercie enfin l'équipe de Benoit Dubertret du groupe Photon et Matière de l'ESPCI pour nous avoir permis d'utiliser leurs nanocristaux. Merci à Thomas Pons pour la synthèse des nanocristaux émettant dans le proche infrarouge.

Trois années de thèse, ce ne sont pas seulement trois années de travail de recherche. J'ai eu le plaisir de pouvoir commencer à exercer le métier d'enseignant auquel je vais désormais me consacrer. Je garderai un excellent souvenir de cette première expérience. Merci particulièrement à Denis Côte et à toute l'équipe de la préparation au CAPES de physique de Jussieu pour leur accueil et pour m'avoir fait partager leurs compétences.

Enfin, je profite de l'occasion pour saluer tous mes amis. Rencontrés à Boucicaud : Vincent, Julie, Dora, Olivier, Gaël, mes cobureaux Romain et Judith, et bien sur Caroline pour leur amitié, leur soutien au long de ces trois années. Tiffany et Nico, Jean-Loup, Damien, Alexandre, Hy-Tsoung, les « 119 » et associés : Alex, Quentin, Katherine, Guillaume, Fred, Anne-Marie, Gab, Christine... Mes frères que j'adore : Matthieu et Julien, ainsi que Anne la B. Et puis tous ceux que je n'ai pas cités mais auxquels je pense.

Un merci tout particulier à mon Guillaume pour son soutien de tous les instants...

Pour finir je voulais remercier mes parents. Pour la pleine liberté qu'ils m'ont donnée pour choisir ma voie. Pour leur soutien permanent et leur confiance alors que je décidais de partir pour Paris ou Londres, ou de préparer l'agrégation de physique. Ce travail et ma réussite est aussi le résultat de tous leurs efforts.

Introduction

Contexte scientifique

Depuis les années 70, les progrès accomplis dans la réduction des dimensions des structures semi-conductrices à l'échelle de quelques nanomètres ont permis de créer des couches minces d'épaisseur contrôlée permettant un confinement des électrons dans une direction. Par la suite, des systèmes dans lesquels les porteurs sont confinés dans les trois directions de l'espace ont été réalisés : *les boîtes quantiques*. Le confinement quantifie alors les niveaux d'énergie des charges définissant des spectres d'émission discrets similaires à ceux des atomes.

Cette quantification des niveaux d'énergie de systèmes semi-conducteurs a été observée pour la première fois en 1980 par Efrös et Ekimov (Yoffe Institute) lors de l'étude de l'absorption de nanocristaux de semi-conducteurs II/VI en matrice vitreuse. Les méthodes les plus répandues et les plus performantes pour fabriquer des boîtes quantiques étaient la lithographie et la croissance auto-organisée d'îlots semi-conducteurs de quelques dizaines de nanomètres de diamètre sur un substrat de paramètres de maille différents. Les boîtes quantiques ainsi réalisées sont stables, présentent peu de défauts et possèdent à des températures cryogéniques des propriétés optiques proches de celles des atomes tout en étant plus faciles à observer à l'échelle individuelle.

En parallèle, les travaux menés par les équipes de L.E. Brus des laboratoires Bell, de P. Alivisatos à Berkley, de M.G. Bawendi au MIT et de P. Guyot-Sionnest à Chicago ont conduit, dans les années 90, à de nouvelles méthodes de fabrication de structures cristallines semi-conductrices par synthèse chimique en solution. On obtient ainsi des sphères de quelques nanomètres de diamètre et composées de quelques milliers d'atomes constituant des *boîtes quantiques en solution colloïdale*, plus communément appelées *nanocristaux colloïdaux*. L'utilisation aisée de ces nouveaux matériaux comme marqueurs pour la biologie a ouvert de nouvelles perspectives, motivant la recherche sur leur synthèse. Ainsi, au cours des années 90 d'énormes progrès ont été réalisés permettant de réduire la dispersion en taille ($\approx 5\%$) ou d'améliorer le rendement quantique à température ambiante, en particulier grâce à l'ajout d'une coquille protectrice. Actuellement, la synthèse la mieux maîtrisée est celle des nanocristaux de CdSe, commercialisés depuis 2002, dont la longueur d'onde d'émission peut être ajustée sur tout le domaine visible en jouant sur leurs diamètres.

Du point de vue de l'optique quantique, il a été montré en 2000 que les nanocristaux colloïdaux de même que les ions chargés, les boîtes quantiques, les centres colorés (impuretés du diamant) ou certaines molécules, émettent des photons un par un de façon dégroupée. La recherche sur l'émission de photons uniques par des nanocristaux a

grandement bénéficié des avancées réalisées dans les années 90 sur les boîtes quantiques épitaxiées, ainsi que des études sur les molécules à l'échelle individuelle.

Position du problème

L'émission spontanée de ces nanostructures est fortement influencée par l'environnement local, écartant le comportement de ces émetteurs d'un système quantique isolé idéal. Depuis la fin des années 90, la recherche sur les boîtes quantiques s'attache à modifier l'émission des photons : en l'accéléralant afin de préserver l'émission des effets néfastes de l'environnement sur la boîte quantique émettrice ou en contrôlant la polarisation et la directivité de l'émission. C'est dans cette optique que l'on couple les boîtes quantiques à un résonateur optique de faible volume et de bon facteur de qualité.

A la fin des années 90, les couplages de boîtes quantiques à des cavités à miroirs de Bragg, à des micropiliers et récemment à des cristaux photoniques à deux dimensions ont permis dans un premier temps d'exalter l'émission spontanée puis d'atteindre l'émission de photons uniques indiscernables.

Les cristaux photoniques, initialement pensés pour inhiber l'émission spontanée par Yablouovitch en 1987, permettent de confiner la lumière par la périodicité des motifs diélectriques. Ceux-ci réfléchissent interférentiellement la lumière incidente pour une bande de fréquence, *la bande interdite photonique*. L'émission de sources fluorescentes dans le cristal photonique peut être fortement modifiée par la bande interdite : d'après la règle d'or de Fermi, le taux d'émission spontanée est proportionnel à la densité locale d'états photoniques décrivant l'interaction entre l'émetteur et le champ local. Une inhibition de l'émission spontanée d'émetteurs de longueur d'onde d'émission située dans la bande interdite photonique est attendue.

Le confinement de la lumière dans un défaut de périodicité d'un cristal photonique, linéique ou ponctuel, permet au contraire une exaltation de l'émission spontanée. Parmi les géométries de cavités réalisables, les cristaux photoniques bidimensionnels présentent de nombreux atouts et ont été l'objet de nombreuses études. D'une part les théoriciens prédisent pour ce type de structure des performances très proches de la limite ultime que constituerait une cavité cubique de côté $\lambda/2$ et dont le facteur de qualité serait limité par l'absorption du matériau qui la constitue. D'autre part, la précision de fabrication qu'elles exigent est à la portée des techniques actuelles de microfabrication.

Par ailleurs, de nombreuses études ont montré sur des atomes ou des molécules fluorescentes qu'une simple interface permet de modifier de façon conséquente l'émission d'un émetteur fluorescent. En particulier, les effets d'une surface d'or sur l'exaltation de l'émission de fluorescence de molécules ont été beaucoup étudiés et trouvent un regain d'intérêt avec la possibilité de leur étude à l'échelle individuelle et les questions d'imagerie biologique.

Au cours de ma thèse, nous avons adapté ces techniques pour le couplage de nanocristaux colloïdaux à l'échelle collective ou individuelle à un environnement optique local contrôlé. Nous avons dans un premier temps mesuré et caractérisé les effets d'une surface d'or à quelques dizaines de nanomètres d'un nanocristal individuel. En parallèle, nous avons étudié le couplage de nanocristaux à l'échelle collective à des cristaux pho-

toniques présentant une structuration de la constante diélectrique à trois dimensions : les opales composées de billes de silice d'une centaine de nanomètres de diamètre arrangées en réseau cubique faces centrées présentant une bande interdite photonique dans le visible. Enfin, des études préliminaires et des premières réalisations de cavités à cristal photonique à deux dimensions réalisées en nitrure de silicium ont montré la possibilité d'exalter l'émission spontanée de nanocristaux colloïdaux dans le proche infrarouge.

Historique

Ce travail de thèse a commencé avec le début de l'activité de notre équipe dans ce domaine. En début de thèse, les études expérimentales sur les effets des surfaces d'or ont été effectuées en collaboration avec le groupe de Jean-Pierre Hermier au *Laboratoire Kastler Brossel* jusqu'à la mise en place des moyens de caractérisations optiques des nanocristaux à l'échelle individuelle dans notre laboratoire. Nous avons travaillé en collaboration avec le groupe de Françoise Lozes-Dupuy, du *Laboratoire d'Architecture et d'Analyse des Systèmes* basé à Toulouse pour la fabrication des cavités à cristaux photoniques bidimensionnels. Les collaborations avec le groupe de Pham-Thu Nga à l'*Institute of Materials Science* de Hanoï, avec le groupe d'Alexander Gruzintev de l'*Institut of Microelectronics Technology and High Purity Materials* proche de Moscou et avec le groupe de Serge Ravaine du *Centre de Recherche Paul Pascal* à Bordeaux, nous ont permis d'obtenir des opales synthétisées suivant différentes techniques de synthèse. Enfin, à partir de la deuxième année de cette thèse, nous avons travaillé avec le groupe de Benoît Dubertret du groupe Photon et Matière basé à l'ESPCI qui synthétise des nanocristaux colloïdaux.

Plan de la thèse

Le chapitre 1 est une introduction théorique au couplage d'émetteurs à leur environnement photonique local. Je débute cette partie par un rappel de la théorie liée à l'émission de photons uniques et de la théorie du couplage faible (effet Purcell) décrite d'un point de vue quantique et classique. Je présente par la suite les différentes structures photoniques permettant un confinement de la lumière, en particulier les structures de type cristal photonique.

Le chapitre 2 présente le dispositif expérimental dédié à l'étude des nanocristaux à l'échelle individuelle mis en place pendant ma thèse. Je décris le dispositif expérimental ainsi que la procédure de traitement des données. Les principales caractéristiques optiques des nanocristaux colloïdaux sont détaillées et illustrées par des mesures réalisées avec notre dispositif sur des nanocristaux de CdSe/ZnS synthétisés par nos collaborateurs de l'*Institute of Materials Science* de Hanoï. Les éléments permettant d'expliquer les propriétés d'absorption et d'émission d'un nanocristal sont exposés. 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.

Les études présentées dans le chapitre 3 traitent du couplage de nanocristaux colloïdaux à des surfaces d'or. Cette étude est effectuée dans la continuité du travail réalisé sur les effets d'une interface diélectrique dans l'équipe de Jean-Pierre Hermier. Après un rappel de la théorie permettant de déterminer la modification de l'émission spontanée

de nanocristaux à proximité d'une interface, la spécificité liée à la présence de résonance plasmon pour une surface d'or est introduite. L'effet de la distance à la surface d'or sur le taux d'émission spontanée et le diagramme d'émission de nanocristaux à l'échelle individuelle est analysé expérimentalement et expliqué théoriquement.

Le chapitre 4 décrit la caractérisation optique des opales de synthèse et l'effet de la bande interdite photonique sur le diagramme de rayonnement et le temps de recombinaison spontanée d'un ensemble de nanocristaux colloïdaux de CdSe/ZnS et de CdTeSe infiltrés dans une opale. La modification attendue du temps de recombinaison spontanée est déterminée théoriquement par un calcul numérique de la densité locale d'états photoniques.

Le chapitre 5 présente l'étude théorique par calcul dans le domaine fréquentiel et par simulations FDTD trois dimensions, ainsi que la réalisation de cristaux photoniques en nitrure de silicium sur verre, pour lesquels une technique de caractérisation optique originale a été développée. Des nanocristaux de CdTeSe synthétisés dans l'équipe de Benoît Dubertret que l'on envisage de coupler à ces cavités sont caractérisés à l'échelle individuelle.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	iii
1 Contrôle de l'émission spontanée dans le visible par des structures photoniques	1
1.1 Les émetteurs pour la génération d'états quantiques de la lumière	2
1.1.1 Les états à un photon	2
1.1.2 Les sources pour la production d'états à un photon	4
1.2 Émission spontanée en espace confiné en régime de couplage faible	5
1.2.1 Processus d'émission spontanée en espace libre	5
1.2.2 Dynamique d'émission spontanée d'un dipôle dans le régime de couplage faible	6
1.2.3 Émission spontanée dans un milieu d'indice n	7
1.2.4 Couplage d'un émetteur à un mode unique de cavité : effet Purcell	8
1.2.5 Approche classique	10
1.2.6 Notion de force d'oscillateur	13
1.2.7 Du couplage faible au couplage fort	13
1.3 Les structures photoniques pour la modification de la densité optique d'états photoniques	16
1.3.1 Interfaces	16
1.3.2 Microdisques, Microsphères, Microtores	17
1.3.3 Cristaux photoniques et bande interdite photonique	18
1.3.4 Les cavités à cristal photonique pour le confinement du champ électromagnétique	23
1.4 Conclusions	26
2 Dispositif d'étude optique d'un nanocristal individuel	27
2.1 Mesures d'ensemble	27
2.1.1 Origine des nanocristaux étudiés	27
2.1.2 Emission du nanocristal	28
2.2 Caractérisation optique de l'émission d'un nanocristal individuel	35
2.2.1 Echantillons	35
2.2.2 Dispositif de microscopie de fluorescence	35
2.2.3 Imagerie d'un émetteur individuel	38
2.2.4 Électronique de contrôle	46
2.2.5 Efficacité de collection	47
2.3 Mesures sur des nanocristaux à l'échelle individuelle	48

2.3.1	Mesure du temps de recombinaison spontanée T_1	48
2.3.2	Phénomène de scintillement	49
2.4	Montage d'autocorrélation d'intensité	50
2.4.1	Fonction d'autocorrélation	50
2.4.2	Principe de l'expérience d'Hanbury Brown et Twiss	53
2.4.3	Diaphonie optique ou crosstalk	55
2.4.4	Mesure de l'autocorrélation d'un nanocristal individuel	56
2.5	Conclusions	60
3	Couplage de l'émission d'un nanocristal individuel à une surface d'or	63
3.1	Principes de l'exaltation de la fluorescence par couplage à une interface . .	64
3.2	Modification de l'émission spontanée par une simple interface diélectrique	65
3.2.1	Modification contrôlée du taux de recombinaison radiatif d'un nanocristal	66
3.2.2	Redistribution du rayonnement	68
3.3	Couplage aux plasmons de surface de l'or	73
3.3.1	Concepts de base sur les plasmons de surface	73
3.3.2	Etat de l'art	78
3.4	Fabrication et caractérisation des échantillons	79
3.4.1	Fabrication des échantillons	79
3.4.2	Caractérisation des échantillons	80
3.5	Modification du temps d'émission spontanée	81
3.5.1	Processus de relaxation à proximité d'une surface d'or	81
3.5.2	Variation théorique du temps de recombinaison spontanée	83
3.5.3	Résultats expérimentaux et confrontation à la théorie	85
3.5.4	Dégroupement de photons à proximité d'une interface d'or	87
3.6	Amélioration de la collection	89
3.6.1	Résultats expérimentaux	90
3.6.2	Comparaison des résultats expérimentaux à la théorie	90
3.7	Conclusions et perspectives	99
4	Couplage de nanocristaux à des opales de silice	101
4.1	Synthèse de cristaux photoniques tridimensionnels	101
4.1.1	Opales artificielles de silice : origine des échantillons étudiés	102
4.2	Structure de bandes photoniques d'une opale artificielle	105
4.3	Caractérisation optique des opales de silice	110
4.3.1	Caractérisation optique par réflexion spéculaire	110
4.3.2	Loi de Bragg : détermination de l'indice effectif et du diamètre des billes	112
4.3.3	Relation entre loi de Bragg et diagramme de bande	117
4.3.4	Étude théorique et expérimentale de la largeur à mi-hauteur des pics de réflexion spéculaire	119
4.4	Couplage de nanocristaux à des opales de silice	125
4.4.1	Etat de l'art	125
4.4.2	Luminescence d'opales non infiltrées	127
4.4.3	Modification du diagramme de rayonnement de nanocristaux infiltrés	129
4.4.4	Calcul de la densité locale d'états photoniques	133
4.4.5	Mesure de la modification du temps de recombinaison spontanée . .	135

4.4.6	Référence : opale remplie de décane	141
4.5	Conclusions et perspectives	142
5	Cristaux photoniques bidimensionnels : Cavité L3 en Nitrure de silicium	143
5.1	Etat de l'art sur le couplage de nanocristaux à des structures photoniques bidimensionnelles	144
5.2	Choix des paramètres géométriques de la cavité	144
5.2.1	Caractérisation de la couche mince de nitrure de silicium par ellipsométrie	144
5.2.2	Choix du réseau	146
5.2.3	Principes du calcul de FDTD	150
5.2.4	Détermination du facteur de qualité	152
5.2.5	Optimisation des paramètres géométriques de la cavité	155
5.2.6	Modification de l'émission spontanée d'émetteurs couplés	157
5.3	Fabrication des cavités à cristaux photoniques sur membrane	159
5.3.1	étapes de synthèse	159
5.3.2	Premières caractérisations par MEB et AFM	159
5.4	Caractérisation des modes par microscopie visible résolue spectralement	163
5.4.1	Dispositif expérimental	164
5.4.2	Résultats expérimentaux et confrontation aux calculs de FDTD	166
5.5	étude de nanocristaux émettant entre 700 nm et 800 nm à l'échelle individuelle	170
5.6	Conclusions et perspectives	171
A	Modification du diagramme de rayonnement et du temps de déclin d'un dipôle placé dans une couche mince	175
A.1	Modification du temps de déclin	175
A.2	Modification du diagramme de rayonnement	176
B	Fonction d'autocorrelation en présence d'un bruit de fond de luminescence	177
B.1	Bruit poissonnien	177
B.2	Excitation impulsionnelle : bruit non poissonnien	178
C	Espace réciproque et analyse géométrique de la structure cubique face centrée	181
C.1	Espace réciproque et points de haute symétrie	181
C.2	Description de quelques plans de la structure cubique face centrée	183
D	Détermination numérique de la densité locale d'�tats photoniques	185
	Bilan et Perspectives	187

Chapitre 1

Contrôle de l'émission spontanée dans le visible par des structures photoniques

La source de photons uniques est un élément clé dans la démonstration de nombreux phénomènes quantiques. L'idée physique la plus simple pour réaliser une source émettant des photons uniques est d'utiliser une excitation impulsionnelle d'un système quantique à deux niveaux. Les premiers émetteurs étudiés furent des jets atomiques de très faible densité dès 1977 [KDM77] puis en 1987 un ion unique piégé [DW87]. L'intérêt de la communauté scientifique pour les sources de photons uniques ayant été stimulé par les applications envisagées en cryptographie et en information quantique, des sources issues de la physique des solides plus facilement manipulables ont été développées. Les progrès récents des méthodes de fabrication, d'observation et de manipulation d'objets individuels à des échelles nanométriques, ont permis d'accroître le nombre d'émetteurs disponibles.

Un émetteur de photons uniques est caractérisé par son temps d'émission spontanée noté T_1 (qui est le temps moyen mis par l'émetteur pour émettre un photon après avoir été excité), sa direction d'émission, ainsi que sa polarisation. Le processus de désexcitation spontanée n'est pas seulement intrinsèque à l'émetteur, mais est fortement dépendant des propriétés du système émetteur-environnement. Une interaction lumière-matière maîtrisée permet une modification contrôlée de l'émission spontanée. Il faut pour cela changer l'environnement électromagnétique de l'émetteur en le plaçant au voisinage d'une surface ou dans une cavité optique. Un couplage à un environnement structuré contrôlé peut permettre d'améliorer les propriétés d'émission en diminuant par exemple le temps d'émission spontanée T_1 ou en améliorant la directivité de l'émission. Le contrôle de l'émission de photons uniques est un élément clé pour des applications en cryptographie quantique [BBG⁺02, BGDH04] ou pour la démonstration de phénomènes quantiques.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrivons les deux points de vue quantique et classique décrivant le phénomène d'émission spontanée et sa modification par l'environnement électromagnétique. Nous introduirons la notion de force d'oscillateur, importante dans le cas des systèmes semi-conducteurs. Nous présenterons quelques émetteurs individuels issus de la physique et de la chimie du solide permettant de produire

un nombre contrôlé de photons et nous comparerons leurs propriétés optiques.

Dans une deuxième partie, nous envisagerons d'un point de vue pratique les différents moyens pour contrôler l'émission spontanée d'émetteurs discrets. En particulier, nous décrirons les différentes géométries permettant de réaliser un contrôle du champ électromagnétique émis par un émetteur individuel. Nous présenterons les ordres de grandeur associés au système qui nous concernera le plus : les nanocristaux semiconducteurs II-VI.

1.1 Les émetteurs pour la génération d'états quantiques de la lumière

1.1.1 Les états à un photon

La dualité onde-corpuscule pour la lumière

Deux conceptions contradictoires de la lumière se sont affrontées au XIXème et début XXème siècle : la théorie ondulatoire et la théorie corpusculaire. A la fin du XIXème siècle, l'électromagnétisme classique, dont l'expression mathématique avait été développée par Maxwell, permettait de décrire de façon ondulatoire la quasi totalité des phénomènes optiques connus. Au début du XXème siècle, il s'avéra que quelques phénomènes comme l'effet photoélectrique ou l'effet Compton ne pouvaient être expliqués de façon satisfaisante par cette théorie. Albert Einstein fut le premier à en proposer une explication, en utilisant le concept de particule de lumière ou quantum, appelé aujourd'hui *photon*, initialement introduit par Max Planck dans le cadre de l'explication qu'il proposa lui-même pour l'émission du corps noir. Cependant le modèle corpusculaire était impuissant pour décrire les phénomènes d'interférences. Avant 1920, la lumière apparaissait alors soit comme une onde, soit comme une particule.

A partir de 1920, la théorie quantique fut élaborée pas à pas jusque dans les années 1960. Son grand triomphe fut de résoudre la contradiction des deux concepts ondulatoire et corpusculaire en proposant une théorie capable de rendre compte de l'ensemble des deux phénomènes. De plus, la théorie quantique du rayonnement permet de décrire des phénomènes nouveaux qui ne sont réductibles ni à l'aspect corpusculaire, ni à l'aspect ondulatoire de la lumière [AGR82].

Les états à un photon

Les états à un photon présentent un certain nombre de propriétés notablement différentes de celles d'un faisceau de lumière classique même très atténué [Fab07, CBH08].

Les premières sources de photons uniques utilisées étaient des lasers pulsés très atténués. A partir de la fin des années 80 de vrais émetteurs de photons uniques ont été développés dans un premier temps dans un objectif purement fondamental, mais aussi plus récemment dans le but d'améliorer les techniques de cryptographie quantique. Des applications de cryptographie quantique sont déjà commercialisées.

Posons plus précisément les éléments de base de la théorie impliquée dans la détection de photons uniques [Fab07].

Quantification du champ Un mode du champ électromagnétique est défini par son vecteur d'onde \vec{k} , sa fréquence ω_k et sa polarisation $\vec{\epsilon}$ orthogonale à \vec{k} . L'opérateur

créant un photon dans ce champ est noté $\hat{a}_{\vec{k}, \vec{\epsilon}}^+$ (l'opérateur $\hat{a}_{\vec{k}, \vec{\epsilon}}$ correspond à la destruction d'un photon). Dans la représentation d'Heisenberg, le champ dans une cavité de volume V s'écrit sous la forme :

$$\hat{E}(\vec{r}, t) = \hat{E}^+(\vec{r}, t) + \hat{E}^-(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

Où la partie du champ de fréquence positive $\hat{E}^+(\vec{r}, t)$ se décompose de la façon suivante :

$$\hat{E}^+(\vec{r}, t) = i \sum_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\epsilon_0 V}} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)} \hat{a}_{\vec{k}, \vec{\epsilon}} \vec{\epsilon} \quad (1.2)$$

La composante du champ de fréquence négative $\hat{E}^-(\vec{r}, t)$ est son hermitien conjugué.

La quantification du champ dans la base des ondes planes permet de déterminer l'hamiltonien du champ quantifié qui peut être écrit sous la forme :

$$\hat{H}_R = \sum_k \hbar \omega_k (\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + 1/2) \quad (1.3)$$

Les états à nombre contrôlés de photons sont des états stationnaires du champ. Les états stationnaires sont les états propres de \hat{H}_R . Ce sont aussi les états propres de l'opérateur nombre $\hat{N}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$. A partir des relations de commutation on montre qu'il existe des états dits « états nombres » $|n_k\rangle$ tels que :

$$\hat{N}_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle \quad (1.4)$$

Un état stationnaire du champ radiatif est un tenseur produit de ces états $|n_1\rangle \otimes \dots \otimes |n_l\rangle \dots$, notés, $|n_1, \dots, n_l, \dots\rangle$:

$$\hat{H}_R |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle = \sum_l (n_l \hbar \omega_l + 1/2) |n_1, \dots, n_l, \dots\rangle \quad (1.5)$$

En raison du caractère additif des énergies du champ radiatif, on peut en déduire que les « états nombres » $|n_1, \dots, n_l, \dots\rangle$ (ou états de Fock) contiennent exactement n_1 particules indépendantes d'énergie $\hbar \omega_1$, etc, n_l particules indépendantes d'énergie $\hbar \omega_l$, etc, appelées photons.

Signal de photodétection L'étude des propriétés statistiques d'un faisceau lumineux permet de démontrer la nature purement quantique d'un rayonnement.

Avec un laser très atténué, les états créés sont des états cohérents avec un faible nombre de photons N , en moyenne $\langle N \rangle \ll 1$. La probabilité d'avoir N photons dans un état cohérent suit une loi de probabilité de type poissonnienne :

$$p(N) = e^{-\langle N \rangle} \frac{\langle N \rangle^N}{N!} \quad (1.6)$$

Il y a alors une probabilité non nulle (autour de $\langle N \rangle^2 / 2$) d'avoir plus d'un photon dans un état.

Les signaux de photodétection associés à un laser atténué sont distribués suivant une statistique poissonnienne, la variance de la mesure de N photons est alors $\Delta N = \sqrt{\langle N \rangle}$. Des intensités de fluctuations sub-poissonniennes peuvent être obtenues pour des états dits « non-classiques » ou « états comprimés en intensité ». Si l'on produit un état nombre, comme l'état à un photon $|1\rangle$, N sera défini exactement et $\Delta N = 0$ ¹.

On n'a su produire les états à un photon que vers la fin des années 70. Ils permettent de mettre en évidence de façon frappante le comportement quantique de la lumière.

1.1.2 Les sources pour la production d'états à un photon

A la fin des années 80, l'observation de systèmes quantiques individuels est limitée à des jets atomiques et des ions piégés. La première expérience de dégroupement de photons prouvant la génération de photons uniques fut réalisée en 1977, en utilisant un jet atomique de très faible densité [KDM77]. Le principe de l'expérience de dégroupement sera décrit en détail dans le chapitre 2. L'expérience a été reprise en 1987 avec un ion unique piégé [DW87, NHTD80]. Ces deux expériences ont permis de démontrer la nature non-classique de la lumière émise par un dipôle unique.

En 1989, les premiers émetteurs de photons uniques issus de la chimie et de la physique du solide furent des molécules immobilisées dans des matrices solides [MK89, OB90]. A partir de 1992, l'émission de photons un par un, de façon dégroupée fut démontrée pour les « atomes artificiels » que constituent les boîtes quantiques [BBA⁺92, BAB⁺94, MGI⁺94] puis au début des années 2000 pour des nanocristaux semiconducteurs [LBG⁺00, MHG⁺01] ainsi que des centres colorés du diamant [KMZW00, BBG⁺01]. Les premières études de molécules individuelles furent effectuées à température cryogénique. Par la suite, l'utilisation d'un simple microscope confocal a permis d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant pour détecter l'émission des nanocristaux, des centres colorés ou de certaines molécules à l'échelle individuelle et à température ambiante [TMLO00, LM00, FSZ⁺00].

Les caractéristiques d'émission telles que le temps de vie radiatif T_1 et le temps de cohérence T_2 de différents émetteurs de photons uniques sont regroupées dans le tableau 1.1.

Parmi tous ces émetteurs, les nanocristaux colloïdaux présentent de bonnes propriétés optiques : ils sont très stables et présentent une bonne efficacité quantique y compris à température ambiante. L'un des principaux avantages des nanocristaux colloïdaux est leur grande souplesse d'utilisation : se présentant sous forme de colloïdes en solution, ils sont facilement manipulables. Ils peuvent être couplés de façon réversible à différents types d'environnement par un simple dépôt de solution diluée. La concentration des dépôts pouvant être contrôlée, il est aisé d'étudier l'émission de ces émetteurs à l'échelle individuelle en isolant un seul nanocristal dans la zone focale d'un microscope optique.

Longtemps leur utilisation a été freinée par des problèmes de scintillement à l'échelle individuelle : ils passent successivement d'un état allumé à un état éteint. Cependant, des nanocristaux de type CdSe avec une large coquille de CdS pour lesquels le scintillement est nettement diminué (68% des nanocristaux restent allumés plus de 5 minutes pour une

¹La réduction du bruit en dessous du « shot noise » pour l'intensité s'accompagnera en contrepartie d'une augmentation de la fluctuation en phase

émetteurs	λ_{em}	T_1	T_2	Temp.	Réf.
Molécule :					
terrylène dans un cristal moléculaire de p-terphenyl	579 nm	3.8 ns		ambiante	[LM00]
Boîtes quantiques InAs	≈ 920 nm	1.5 ns	≈ 70 ps	4 K	[LVG+05]
Boîtes quantiques GaAs (petites boîtes : 5-30 nm)	≈ 740 nm	100 à 250 ps	≈ 7 ps	4 K	[Pet07] [BAB+94]
Centres colorés du diamant (nanocristaux ≈ 40 nm)	637 nm	25 ns		ambiante	[BBG+01]
Nanocristaux CdSe/ZnS	480-650 nm	150 ns	≈ 200 ps	10 K	[CBSH08]
	480-650 nm	18 ns		ambiante	

TAB. 1.1 – Ordres de grandeur des propriétés d’émission des différents émetteurs issus de la chimie ou de la physique du solide.

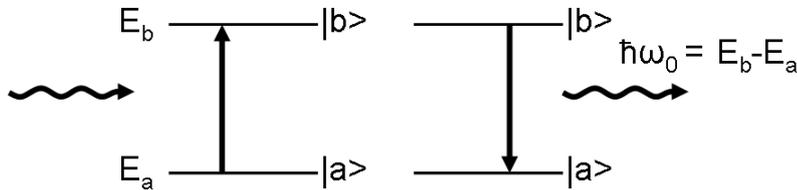


FIG. 1.1 – Absorption et émission spontanée entre un état excité $|b\rangle$ et un état d’énergie inférieure $|a\rangle$.

fréquence d’échantillonnage de 33Hz) ont pu être récemment synthétisés dans l’équipe de Benoît Dubertret [MSB+08] avec laquelle nous avons pu collaborer. Un état de l’art et une étude des problèmes de scintillement seront présentés au chapitre 2.

D’autre part, la gamme de longueurs d’onde accessible est importante et pourra être accordée via la taille des nanocristaux bien maîtrisée dans les processus de synthèse. Ce sont actuellement d’excellents candidats pour des études aux longueurs d’onde du visible.

Pour ces raisons, nous avons choisi d’utiliser les nanocristaux comme émetteurs et d’étudier la modification de leur émission spontanée par couplage à un environnement structuré à l’échelle de la longueur d’onde.

1.2 Émission spontanée en espace confiné en régime de couplage faible

1.2.1 Processus d’émission spontanée en espace libre

L’émission spontanée consiste en la libération spontanée, en l’absence de perturbation extérieure, de l’énergie d’un dipôle émetteur sous forme de photons.

Considérons un système modèle à deux niveaux d’énergie, E_b pour l’état excité et E_a pour l’état fondamental (figure 1.1). Après l’excitation du système à deux niveaux par absorption d’un photon d’énergie égale à la transition optique, le système se désexcite spontanément au bout d’un temps t conduisant à l’émission d’un photon d’énergie $\hbar\omega_0$.

L'émission spontanée est définie comme l'émission d'un photon par un système précédemment porté à un état excité sans que cette émission soit induite par un champ externe. La probabilité $P(t)$ que l'émetteur soit encore dans l'état d'énergie E_b à un instant t est :

$$P(t) = e^{-t/T_1} \quad (1.7)$$

où T_1 est le temps de recombinaison spontanée de l'émetteur : il correspond à la durée de vie moyenne de la paire électron-trou. Le taux d'émission spontanée Γ est défini comme l'inverse de la durée de vie radiative T_1 .

$$\Gamma = 1/T_1 \quad (1.8)$$

Seule une description quantique à la fois de l'émetteur et du champ électromagnétique permet de rendre compte du phénomène d'émission spontanée. On montre ainsi que l'émission spontanée peut-être considérée comme une émission stimulée induite par les fluctuations quantiques du champ électromagnétique du vide [GAF97].

Le temps de cohérence de l'émission T_2 donné pour différents émetteurs dans le tableau 1.1 est égal à :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*} \quad (1.9)$$

où T_2^* est un terme représentant le temps caractéristique de décohérence dû au couplage aux phonons qui provoquent des sauts brutaux et aléatoires de la phase ϕ de l'onde émise. En l'absence de mécanisme déphasant par couplage aux phonons, T_2 est limité par la perte de phase entre deux émissions spontanées successives. On montre que dans ce cas $T_2 = 2T_1$ [GAF97].

1.2.2 Dynamique d'émission spontanée d'un dipôle dans le régime de couplage faible

Considérons un dipôle émetteur isolé couplé à un continuum de modes optiques susceptibles d'être peuplés. Cette interaction peut être décrite comme une petite perturbation par rapport au système non-perturbé (ie : non couplé) (hypothèse de couplage faible). L'évolution temporelle de l'état quantique obéit alors à l'équation de Schrödinger suivante :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi(t)\rangle = (H_0 + H_p) |\Phi(t)\rangle \quad (1.10)$$

- H_0 est l'hamiltonien du système à deux niveaux non perturbé.
- H_p est l'hamiltonien décrivant la perturbation induite par l'interaction du dipôle avec le champ électromagnétique : $H_p = \hat{E} \cdot \hat{D}$, où \hat{D} est l'opérateur dipôle et \hat{E} l'opérateur associé au champ électromagnétique.

Pour déterminer l'évolution du système émetteur-continuum de modes, l'émetteur ayant été placé à $t=0$ dans son état excité $|b\rangle$, il faut étudier l'évolution de l'interaction décrite par l'équation d'évolution 1.10.

La méthode de résolution de ce type de problème a été introduite en 1930 par Weisskopf et Wigner [GAF97]. La résolution exacte de ce problème n'est pas simple et nous ne traiterons pas ici le cas général effectué dans la référence [CTDL94] ; mais nous donnerons sans démonstration le résultat exact de ce calcul qui est un résultat théorique très

important pour la suite.

Soient $|a\rangle$ et $|b\rangle$ les deux états propres de l'hamiltonien non perturbé, d'énergies propres respectives E_a et E_b telles que $E_b - E_a = \hbar\omega_0$. Les états permettant de décrire l'évolution du système sont constitués par le produit tensoriel des états de l'émetteur à deux niveaux $|a\rangle, |b\rangle$ et des états nombres $|n\rangle$ se réduisant ici à la présence $|n\rangle = |1\rangle$ ou à l'absence de photon $|n\rangle = |0\rangle$.

Si l'émetteur a été porté dans son état excité $|\phi_i\rangle = |b, 0\rangle$ à $t=0$, sa probabilité de présence dans l'état excité évolue alors selon $e^{-\Gamma t}$ où Γ est le taux de déclin du système émetteur-continuum. La résolution de l'équation de Schrödinger permet d'exprimer la probabilité de transition de l'état initial $|\phi_i\rangle$ à l'état final $|\phi_f\rangle = |a, 1\rangle$ par unité de temps comme suit :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \phi_f \left| \widehat{E} \cdot \widehat{D} \right| \phi_i \right\rangle \right|^2 \rho(\hbar\omega_0) \quad (1.11)$$

où $\rho(\hbar\omega_0)$ est la densité d'états finaux à la fréquence d'émission. L'équation 1.11 est usuellement nommée *Règle d'Or de Fermi*.

Nous pouvons définir la *densité photonique d'états* $\rho(E)$ (ou plus simplement densité d'état), qui est égale au nombre de niveaux dN du quasi-continuum dans l'intervalle d'énergie compris entre E et $E+dE$ divisé par la largeur dE de cet intervalle :

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE} \quad (1.12)$$

La valeur de la densité d'états $\rho(E)$ dépend fortement du système considéré. Ainsi le taux de recombinaison spontanée Γ va pouvoir être modifié par son environnement électromagnétique.

1.2.3 Émission spontanée dans un milieu d'indice n

Densité d'états dans un milieu d'indice n

On considère un volume V cubique, d'arête L de dimension grandes devant le système physique considéré. Les modes sont définis en utilisant les conditions aux limites périodiques pour un volume cubique d'arête L . Les modes sont des ondes planes de vecteur d'onde :

$$\vec{k}_j = \frac{2\pi}{L} \left(n_x \vec{e}_x + n_y \vec{e}_y + n_z \vec{e}_z \right) \quad (1.13)$$

et de fréquence $\omega_j = nck_j$.

Dans ces relations, \vec{e}_x, \vec{e}_y et \vec{e}_z sont les vecteurs unitaires du système de coordonnées dans l'espace de Fourier, et les nombres n_x, n_y, n_z sont des entiers relatifs. On réalise ainsi une quantification des modes dans l'espace réciproque. Dans ce maillage, chaque mode occupe le volume $(2\pi/L)^3$.

A chaque vecteur d'onde \vec{k}_j sont associés deux modes, correspondant à deux polarisations $\vec{\epsilon}$ et $\vec{\epsilon}'$ formant un trièdre direct avec \vec{k}_j . Nous allons supposer que le dipôle émetteur est orienté suivant z de telle sorte que $\widehat{D} = \widehat{D}_z$. Si on choisit $\vec{\epsilon}$ dans le plan (\vec{e}_z, \vec{k})

le vecteur $\vec{\epsilon}'$ est perpendiculaire à \vec{e}_z , et l'élément de matrice $\left\langle \phi_f \left| \widehat{E}' \cdot \widehat{D}_z \right| \phi_i \right\rangle$ est nul, \vec{E}' étant le mode dont la polarisation est portée par ϵ' . Nous ignorerons donc les modes polarisés perpendiculairement à \vec{e}_z , et nous compterons dans la densité d'état utile un seul mode de polarisation pour chaque vecteur d'onde \vec{k}_j . On notera θ l'angle entre $\vec{\epsilon}$ et la direction définie par \vec{e}_z .

Dans ces conditions, le volume occupé dans l'espace réciproque par l'ensemble des états entre k et $k + dk$ pointant dans l'angle solide $d\Omega$ est $k^2 dk d\Omega$.

Le volume occupé par un état est : $\frac{2\pi}{L} \frac{2\pi}{L} \frac{2\pi}{L} = \frac{8\pi^3}{V}$.

Le nombre d'état entre k et $k + dk$ est alors :

$$\rho(k, \theta, \phi) dk = \frac{k^2 dk d\Omega}{8\pi^3/V} \quad (1.14)$$

On s'intéresse au nombre dN d'états dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ et dont le vecteur d'onde pointe dans la direction (θ, ϕ) . La densité d'état à déterminer est directement déductible de la relation 1.14 :

$$\rho(E, \theta, \phi) = \frac{dN}{dE d\Omega} = \frac{\rho(\omega, \theta, \phi)}{\hbar} \quad (1.15)$$

On en déduit la densité d'état à la fréquence ω :

$$\rho(\omega, \theta, \phi) = \rho(k, \theta, \phi) \frac{dk}{d\omega} = \frac{n^3 \omega^2 V}{8\pi^3 c^3} \quad (1.16)$$

Taux de recombinaison spontanée dans un milieu d'indice n

On applique alors la règle d'or de Fermi 1.11 à l'opérateur champ défini par l'équation 1.2 tel que $\vec{\epsilon} \cdot \vec{e}_z = \sin\theta$. On obtient l'expression du taux de recombinaison d'un émetteur dans un milieu d'indice n en intégrant sur toutes les directions d'émission [GAF97] :

$$\Gamma_q^n = \frac{n\omega^3 \mu^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \text{ avec } \mu = \left| \langle a | \widehat{D}_z | b \rangle \right| \quad (1.17)$$

Où Γ_q^n est le taux de recombinaison déterminé par un calcul quantique, en opposition à la valeur calculée par un modèle classique Γ_{cl} qui sera présenté par la suite. La donnée de l'élément de matrice dipolaire entre l'état initial et l'état final $\mu = \left| \langle a | \widehat{D}_z | b \rangle \right|$ caractérise complètement l'émission spontanée du système à deux niveaux.

Le taux de recombinaison est proportionnel à l'indice du milieu : $\Gamma_q = n\Gamma_0$, où Γ_0 est le taux de recombinaison de l'émetteur dans le vide. On peut aussi remarquer que le taux de recombinaison spontané est proportionnel à la fréquence à la puissance trois, $\Gamma_q \propto \omega^3$.

1.2.4 Couplage d'un émetteur à un mode unique de cavité : effet Purcell

Considérons une cavité optique monomode de facteur de qualité Q réalisée dans un matériau d'indice n . Supposons tout d'abord que la largeur de raie de l'émetteur soit beaucoup plus faible que celle du mode de la cavité. Dans ce cas, l'émetteur voit un

continuum de modes de densité spectrale $\rho(E)$, et le couplage de l'émetteur au mode de cavité peut être décrit dans le formalisme standard de la règle d'or de Fermi [GAF97, Lau06, RP99].

Pour un mode unique de cavité de pulsation ω_c et de facteur de qualité Q , la densité de mode à l'énergie $E = \hbar\omega$ est modélisée par une Lorentzienne de largeur $\Delta\omega_c = \omega_c/Q$, c'est à dire :

$$\rho(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta\omega_c}{\Delta\omega_c^2 + 4(\omega - \omega_c)^2} \quad (1.18)$$

Pour appliquer la règle d'or de Fermi, il convient de préciser les états final $|\phi_f\rangle$ et initial $|\phi_i\rangle$ du système émetteur/champ mis en jeu dans le mécanisme de recombinaison spontanée. A l'état initial on porte l'émetteur dans son état excité, il n'y a pas de photon dans le mode : $|\phi_i\rangle = |b, 0\rangle$. Dans l'état final l'émetteur est revenu dans son état fondamental en émettant un photon dans le mode : $|\phi_f\rangle = |a, 1\rangle$.

L'opérateur champ électrique du point de vue de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{E}(\vec{r}) = i \vec{u}(\vec{r}) \hat{a}^\dagger - i \vec{u}^*(\vec{r}) \hat{a} \quad (1.19)$$

où \hat{a} et \hat{a}^\dagger désignent respectivement les opérateurs annihilation et création d'un photon dans le mode de la cavité. Le vecteur $\vec{u}(\vec{r})$ représente la dépendance spatiale de l'amplitude du champ électrique classique dans la cavité et sa polarisation. Il vérifie la relation suivante :

$$\iiint d^3r \epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega_c \quad (1.20)$$

Le taux d'émission spontanée de l'émetteur d'énergie de transition $E_b - E_a = \hbar\omega_0$ vers le mode de cavité ω_c est alors donné par :

$$\Gamma_{cav}(\vec{r}_d) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle b, 0 \left| (i \vec{u}(\vec{r}_d) \hat{a}^\dagger - i \vec{u}^*(\vec{r}_d) \hat{a}) \cdot \hat{D} \right| a, 1 \right\rangle \right|^2 \rho(E = \hbar\omega_0) \quad (1.21)$$

où \vec{r}_d représente la position du dipôle émetteur. Il est intéressant d'exprimer Γ_{cav} en fonction du volume du mode V , défini par :

$$V = \frac{\iiint d^3r \epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2}{\max(\epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2)} \quad (1.22)$$

Dans le cas d'une cavité fabriquée dans un matériau d'indice de réfraction n et en supposant que le mode de cavité est principalement confiné dans la cavité, on a alors :

$$\max(\epsilon_0 \epsilon_r \|\vec{u}(\vec{r})\|^2) = \epsilon_0 n^2 u_{max}^2 \quad (1.23)$$

où on a noté $u_{max}^2 = \max(\|\vec{u}(\vec{r})\|^2)$.

En introduisant l'expression de la densité d'état $\rho(\omega)$ donné par l'équation 1.18 dans l'équation 1.21, on obtient :

$$\Gamma_{cav} = \frac{2Q}{\hbar V} \frac{|\vec{u}(\vec{r}_d) \cdot \vec{\mu}|^2}{\epsilon_0 n^2 u_{max}^2} \frac{1}{1 + \frac{4Q^2}{(\hbar\omega_c)^2} (\hbar\omega_0 - \hbar\omega_c)^2} \quad (1.24)$$

Pour connaître la modification de l'émission induite par la présence de la cavité, il faut calculer le rapport du taux d'émission spontanée dans la cavité avec le taux d'émission dans l'espace libre représenté ici par le matériau massif d'indice n dans lequel est constituée la cavité. Pour un tel milieu, le taux d'émission spontanée total Γ_q^n dans un milieu d'indice n est donné par l'équation déterminée dans le paragraphe précédent 1.17. Le taux de modification de l'émission spontanée est alors :

$$\Gamma_{cav}/\Gamma_q^n = \frac{|\vec{u}(\vec{r}_d) \cdot \vec{\mu}|^2}{u_{max}^2 \mu^2} \frac{1}{1 + \frac{4Q^2}{(\hbar\omega_c)^2} (\hbar\omega_0 - \hbar\omega_c)^2} F_p \quad (1.25)$$

$$\text{avec } F_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q\lambda^3}{Vn^3} \quad (1.26)$$

L'accélération de l'émission spontanée apparaît comme le produit de trois facteurs :

- Le premier terme, compris entre 0 et 1, mesure le désaccord spatial entre le dipôle émetteur et le maximum du champ électromagnétique du mode résonant dans la cavité. Pour maximiser ce facteur, le dipôle doit être placé au maximum du champ dans la cavité et le dipôle doit être colinéaire avec la direction du champ électromagnétique du mode. Si le dipôle est spatialement résonant avec le champ ce terme vaut 1.
- Le second terme, lui aussi compris entre 0 et 1, décrit l'effet du désaccord spectral entre la fréquence d'émission de l'émetteur ω_0 et la fréquence de résonance de la cavité ω_c . Si le dipôle est spectralement résonant avec le mode de la cavité, ce terme vaut 1.
- Le facteur F_p , appelé facteur de Purcell [Pur46] est caractéristique de la cavité seule. Le facteur de Purcell est la valeur maximale théorique du renforcement d'émission spontanée dans la cavité (quand les deux premiers termes sont égaux à 1). Pour obtenir un facteur de Purcell important il faut combiner un facteur de qualité Q le plus grand possible avec un volume de mode V faible, i.e. un confinement du champ électromagnétique fort dans la cavité (habituellement exprimé en fonction de $(\lambda/n)^3$).

1.2.5 Approche classique

Pour calculer l'effet d'une interface ou d'un miroir sur l'émission d'un émetteur individuel dans le cadre du couplage faible, il est plus simple d'utiliser une approche classique pour déterminer la modification de taux de recombinaison attendue. Cette méthode sera d'ailleurs adoptée dans l'ensemble du chapitre 3.

Le traitement classique de l'émission spontanée repose sur l'analogie entre émission spontanée et le rayonnement du dipôle classique oscillant. Dans un cadre classique, l'émetteur se comporte comme un dipôle oscillant dont la fréquence d'émission correspond à l'écart d'énergie $\hbar\omega_0$ entre le niveau excité et le niveau fondamental. L'émission spontanée correspond alors au rayonnement du dipôle oscillant. En appliquant le modèle de l'électron

élastiquement lié, on trouve que la puissance rayonnée est amortie avec le taux d'émission Γ_{cl} qui est l'inverse de la durée de vie radiative classique [GAF97]. Dans le vide :

$$\Gamma_{cl} = \frac{e^2 \omega_0^2}{6\pi \epsilon_0 m c^3} \quad (1.27)$$

ou m et e sont la masse et la charge de l'électron libre.

Nous insistons ici sur le fait qu'une expression du taux d'émission spontanée de l'émetteur ne peut être calculée exactement par un modèle classique. Cependant, ce modèle permet de rendre compte des effets de modification de la dynamique d'émission spontanée en fournissant une expression du rapport $\alpha = \Gamma/\Gamma_0$, le taux de recombinaison spontanée normalisé, $\Gamma_0 = \Gamma_{cl}$ étant le temps de déclin d'un dipôle dans le vide et Γ le temps de déclin de l'émetteur modifié par l'environnement.

Une des façons de modifier le temps de déclin d'un émetteur est de le placer près d'une interface ou dans une cavité. La modification résulte alors du couplage du dipôle avec le champ de rayonnement qu'il induit. Sous l'action d'un champ électrique oscillant externe, le mouvement du dipôle sera de pulsation et de constante d'amortissement différentes de celles définies dans l'espace libre.

Calcul dans l'approximation champ lointain

Comme l'amortissement du dipôle est proportionnel à la puissance totale qu'il rayonne, le calcul de la durée de vie se ramène au calcul de la puissance totale P rayonnée par le dipôle, i.e. :

$$\alpha = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{P}{P_0} \quad (1.28)$$

La puissance P peut être calculée par l'intégrale du diagramme de rayonnement $I(\theta, \phi)$ du dipôle émetteur :

$$P = \int_{4\pi} I(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (1.29)$$

Il est à noter que ce calcul ne prend en compte que l'émission en *champ lointain* du dipôle.

Calcul par une approche contre-réaction

Si l'interface induit une dissipation de l'énergie du champ proche émis par le dipôle, comme peut le faire une interface métallique présentant une résonance plasmon de surface (voir chapitre 3), il faut alors adopter une autre approche qui ne considère par uniquement la partie radiative.

A partir du théorème de Poynting on montre que la puissance rayonnée P peut être aussi donnée par la composante du champ à la position du dipôle $\vec{\mu}$ et en quadrature avec celui-ci :

$$P = \frac{1}{2} \omega \vec{\mu} \cdot \text{Im}(\vec{E}_{loc}(M)) \quad (1.30)$$

La détermination du facteur $\alpha = \Gamma/\Gamma_0$ consiste alors en un calcul prenant en compte les effets de *champ proche*. Le mouvement de l'électron est régi par l'équation d'évolution

des oscillateurs harmoniques :

$$\frac{\partial^2 \vec{\mu}}{\partial t^2} + \Gamma_0 \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} + \omega_0^2 \vec{\mu} = \frac{e^2}{m} \vec{E}_{loc}(M) \quad (1.31)$$

où ω_0 et Γ_0 sont respectivement la fréquence de résonance et le taux de recombinaison spontanée dans l'espace libre et $\vec{E}_{loc}(M)$ étant le champ local sur le site M du dipôle oscillant résultant de la réflexion du champ électrique sur les interfaces.

Dans l'hypothèse d'un effet faible tel que les variations fréquentielles sont petites devant ω_0 , on peut traiter l'évolution temporelle du dipôle selon une méthode perturbative [RP99]. Le mouvement de l'électron est alors régi par une oscillation de pulsation Ω telle que $\vec{\mu} = \mu_0 e^{-i\Omega t} \vec{u}_x$, μ_0 étant l'amplitude du moment dipolaire oscillant. Étant couplés, le champ et le dipôle oscillent et s'amortissent à la même pulsation ω , ce qui permet de poser $\vec{E}_{loc}(M) = \vec{\epsilon}_{loc}(M) e^{-i\Omega t}$. Pour un dipôle orienté suivant la direction \vec{u}_r : $\epsilon_{r,loc} = \vec{\epsilon}_{loc}(M) \cdot \vec{u}_r$, et en injectant cette solution particulière dans l'équation de mouvement 1.31, on obtient :

$$-\omega^2 - i\Gamma_0\omega + \omega_0^2 = \frac{e^2}{\mu_0 m} \epsilon_{r,loc}(M) \quad (1.32)$$

La pulsation ω , solution de l'équation 1.32 est un nombre complexe. La partie réelle de ω représente l'écart $\Delta\omega$ à la fréquence de résonance ω_0 du dipôle dans le vide ($Re(\omega) = \omega_0 - \Delta\omega$), la partie imaginaire quant à elle représente le taux de déclin Γ de l'émetteur ($Im(\omega) = -\Gamma/2$). En posant comme hypothèse que Γ et $\Delta\omega \ll \omega_0$, la séparation en partie réelle et imaginaire de la solution de l'équation 1.32 permet de déterminer $\Delta\omega$ et Γ comme suit :

$$\Delta\omega = -\frac{\Gamma_0^2}{8\omega_0} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{\mu_0 \omega_0 m} Re(\epsilon_{r,loc}(M)) \quad (1.33)$$

$$\Gamma = \Gamma_0 + \frac{e^2}{\mu_0 \omega_0 m} Im(\epsilon_{r,loc}(M)) \quad (1.34)$$

Ces expressions donnent la modification du taux de recombinaison spontanée et le décalage fréquentiel dû à la présence de l'interface en comparaison de l'émission dans l'espace libre.

En remplaçant le taux de recombinaison spontanée dans l'espace libre par son expression 1.27, on obtient une expression simple de la modification de la dynamique de recombinaison radiative de l'émetteur fonction uniquement du champ réfléchi par l'interface sur le site de l'émetteur :

$$\alpha = 1 + \frac{6\pi\epsilon_0 c^3}{\mu_0 \omega^3} Im(\vec{E}_{loc}(M)) \quad (1.35)$$

Conclusions

L'approche « champ lointain », pour laquelle les effets de champ proche sont négligeables, ne conduit pas à une expression analytique de α . Par contre, la seconde approche de type « réaction de rayonnement » a été utilisée pour la première fois par Chance et al. en 1974 [CPS74] puis par Lukosz en 1977 [LK77b] pour déterminer la première expression analytique exacte de α pour un dipôle parallèle ou perpendiculaire à une interface, puis en 1980 pour un dipôle dans une cavité planaire [Luk80].

1.2.6 Notion de force d'oscillateur

La force d'oscillateur est par définition le rapport (sans dimension) entre l'intensité du rayonnement émis par un atome dans une transition électronique quantique $a \rightleftharpoons b$ et celle du rayonnement dû à un oscillateur électronique classique de même pulsation $\omega_i = \omega_{ab}$ [MKF83, GAF97, Pet07, CTDL94]. Autrement dit, la force d'oscillateur apparaît comme le rapport du taux de recombinaison quantique sur la valeur du taux de recombinaison classique :

$$\Gamma_q = f_{ab}\Gamma_{cl} \quad (1.36)$$

Ainsi :

$$f_{ab} = \frac{2m\omega_0\mu^2}{\hbar e^2} \quad (1.37)$$

Pour une transition présentant une structure fine avec plusieurs possibilités de recombinaison spontanée (plusieurs oscillateurs), la force d'oscillateur de chaque transition permet de donner la probabilité de recombinaison d'une transition donnée par rapport aux autres. On a alors la formule dite de Thomas-Reiche-Khun [MKF83] :

$$\sum_i f_{i,ab} = 1 \quad (1.38)$$

Ainsi, pour une transition interdite, souvent appelée « état noir », on aura une force d'oscillateur très faible (i.e. $f_{i,ab} \ll 1$).

Dans le cas de boîtes quantiques (un îlot semi-conducteur de taille inférieure au rayon de Bohr de l'exciton), le confinement de la paire électron-trou modifie considérablement l'interaction de la transition avec son environnement électromagnétique. La force de transition dipolaire peut se trouver alors largement favorisée par rapport au semi-conducteur massif. La force d'oscillateur peut alors atteindre une valeur plus grande que 1.

La connaissance de l'expression de la fonction d'onde excitonique permet de déterminer par un calcul quantique l'élément de matrice de couplage de l'exciton avec le champ électromagnétique et par là même la force d'oscillateur des excitons. La force d'oscillateur dépend fortement de l'expansion et du recouvrement spatial des fonctions d'onde de l'électron et du trou [Pet07]. Par exemple, le confinement augmentant le recouvrement des fonctions d'onde, l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou augmente la force d'oscillateur. La force d'oscillateur va permettre de comparer les dipôles de différents émetteurs de même énergie de transition.

On verra que la force d'oscillateur interviendra dans l'expression de la force de couplage d'un émetteur à un champ électromagnétique.

1.2.7 Du couplage faible au couplage fort

Nous avons considéré jusqu'ici l'interaction d'un émetteur avec le champ électromagnétique comme une perturbation. Lorsque le mode de la cavité est considéré comme un état discret en interaction avec un émetteur discret, à résonance, les états propres deviennent alors des états mélangés de l'émetteur et du champ, la physique du système est alors très différente : le couplage entre états discrets rend l'émission spontanée réversible. Nous sommes alors en régime de couplage fort. L'émetteur excité se désexcite en émettant un photon dans le mode. En l'absence de pertes de la cavité, le photon peut

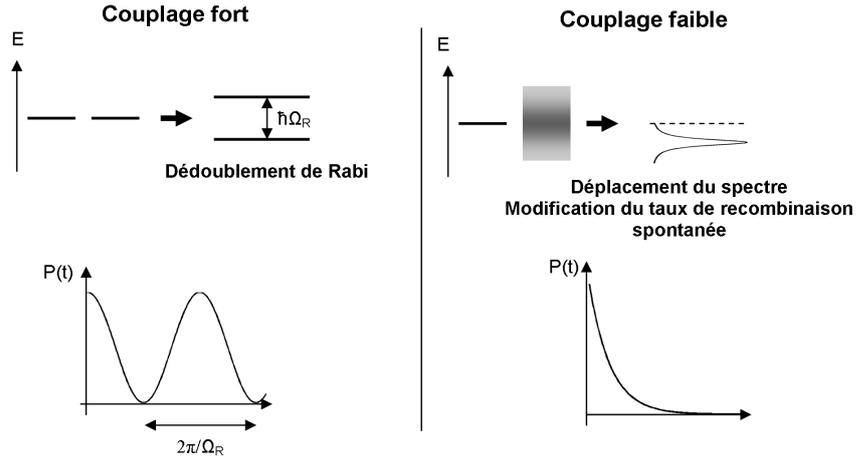


FIG. 1.2 – Régimes de couplage fort et de couplage faible. Schéma issu de la référence [RP99]

ensuite être réabsorbé par l'émetteur qui se trouve alors de nouveau dans l'état excité, la cavité étant à nouveau vide, etc. Ces cycles s'appellent oscillations de Rabi à un photon.

Le régime de couplage fort

Pour décrire l'évolution du système dans le régime de couplage fort, un traitement totalement quantique du problème doit être réalisé [GAF97]. Nous poserons ici uniquement le problème pour définir les notations sans développer les calculs.

L'espace des états permettant de décrire l'évolution du système est constitué par le produit vectoriel de l'espace des états de l'émetteur à deux niveaux $\{|a\rangle, |b\rangle\}$, et l'espace des états d'un mode unique du champ, dont la base est celle des états nombre $|n\rangle$. Une base de l'espace produit est donc $\{|i, n\rangle, i = a \text{ ou } b \text{ et } n = 0, 1, \dots\}$. L'hamiltonien total régissant l'évolution du système émetteur/cavité, dans la jauge de Göppert-Mayer, en négligeant les couplages non-résonants, est la somme de l'hamiltonien de l'émetteur, de l'hamiltonien du champ électromagnétique quantifié et de l'hamiltonien d'interaction dipôle-champ électromagnétique \hat{H}_I :

$$\hat{H}_I = \frac{\hbar\Omega_R}{2} \{|a\rangle\langle b| + |b\rangle\langle a|\} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \quad (1.39)$$

La pulsation Ω_R appelée « pulsation de Rabi pour un photon » a pour expression $\hbar\Omega_R/2 = \langle \hat{D} \cdot \hat{E} \rangle$.

Par la suite, nous utiliserons la force d'oscillateur de l'émetteur pour caractériser la valeur de la force de couplage de l'émetteur au champ électromagnétique. La constante de couplage de l'interaction dipolaire électrique, vaut donc, en fonction de la force d'oscillateur f :

$$\frac{\hbar\Omega_R}{2} = \hbar \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\pi e^2 f}{mV}} \quad (1.40)$$

V est le volume du mode de la cavité précédemment défini par l'équation 1.22.

Le couplage entre le champ de l'émetteur et le champ électromagnétique du mode résonant dans la cavité est alors un couplage entre deux états discrets de même énergie. Leur interaction mélange les états des deux systèmes pour créer deux nouveaux états propres. Ces états propres peuvent être décrits comme résultant d'une oscillation périodique de l'énergie à la fréquence Ω_R entre les états des deux systèmes (figure 1.2). Ils définissent alors des états mixtes, appelés polaritons.

Dans les expériences résolues spectralement, le régime de couplage fort se manifeste par l'observation de 2 raies à la résonance. L'écart en énergie entre les niveaux, appelé dédoublement de Rabi, vaut $\hbar\Omega_R$ à la résonance. Une des conditions nécessaire à l'observation du couplage fort est que le dédoublement de Rabi soit supérieur à la largeur des raies d'émission. Cette condition peut se traduire en termes de largeur spectrale des modes de la cavité et de l'émetteur, en exigeant que la largeur spectrale du système émetteur-mode de la cavité soit petite devant la fréquence de Rabi [Pet07] :

$$\Omega_R > |\Gamma_{hom} + \Delta\omega_c|/2 \quad (1.41)$$

- $\Delta\omega_c$ est la largeur spectrale du mode de la cavité en absence de source émettrice, elle est liée au facteur de qualité de la cavité Q par la relation $\Delta\omega_c = \omega_c/Q$.
- Γ_{hom} est la largeur homogène de la transition en l'absence de cavité, $\Gamma_{hom} = 1/T_2$, où T_2 est le temps de cohérence d'émission de l'émetteur.

Dans le domaine temporel l'équation 1.41 implique que cette levée de dégénérescence n'est observable que si le temps d'amortissement des deux états est beaucoup plus long que la période d'oscillation de Rabi.

La première observation du dédoublement de Rabi dans des cavités semi-conductrices a été réalisée en 1992 par Weisbuch [WNIA92]. Le système étudié était alors un puits placé dans une microcavité planaire à miroirs de Bragg. Notons qu'une telle expérience nécessite un travail à basse température (afin de limiter les processus de décohérence) et un pompage résonant. Plus récemment, le couplage fort a été observé pour des boîtes quantiques d'InAs couplées à des cavités de type cristaux photoniques sur membrane [YSH⁺04, HBW⁺07].

Le régime de couplage faible

Jusqu'ici, nous avons défini le couplage faible comme étant une perturbation par rapport au système non-perturbé. A température ambiante et dans des conditions de couplage à un continuum de modes, le régime de l'interaction lumière-matière est le régime de couplage faible. Par opposition à la condition de couplage fort 1.41, la condition d'obtention du régime de couplage faible suppose que :

$$\Omega_R \ll (\Gamma_{hom} + \Delta\omega_c) \quad (1.42)$$

Le couplage de l'émetteur avec le champ est un couplage entre un système à états discrets (niveaux d'énergie de l'émetteur) et un continuum d'états (le champ électromagnétique). L'émetteur placé dans un état excité se désexcitera de façon irréversible vers le continuum, avec un temps caractéristique donné par la règle d'or de Fermi. Comme cela a été expliqué précédemment, cette interaction pourra induire un déplacement du spectre

d'émission et une modification du temps de déclin de l'émetteur.

Pour les nanocristaux typiques utilisés dans cette thèse, les forces d'oscillateur sont de l'ordre de 0.5 pour une longueur d'onde d'émission située entre 500 et 700 nm. La valeur de Ω_R est dans ces conditions de l'ordre de 1ps (0.7 meV) (pour une cavité de volume modal $(\lambda/n)^3$). *Étant donnée le temps de cohérence des nanocristaux à température ambiante et les cavités utilisées dans cette thèse, tous nos travaux seront réalisés dans le régime de couplage faible.*

1.3 Les structures photoniques pour la modification de la densité optique d'états photoniques

Dans le domaine des longueurs d'onde optiques deux stratégies de confinement de la lumière sont envisageables :

- le confinement par réflexion totale.
- le confinement de nature interférentielle réalisé par des structures périodiques (de type miroirs de Bragg).

La plupart des cavités vont combiner ces deux types d'effets pour obtenir un confinement dans les 3 directions de l'espace. Nous allons tout d'abord présenter les effets d'une simple interface puis des cavités optiques à modes discrets. Nous présenterons ensuite les structures de type cristal photonique avec ou sans défauts qui seront étudiés en détails dans les chapitres 4 et 5. Nous introduirons la plupart des concepts liés aux cristaux photoniques tels que la bande interdite photonique à travers un exemple à 1 dimension.

1.3.1 Interfaces

Une simple interface de silice/air permet d'obtenir des effets importants sur la distribution du diagramme de rayonnement d'émetteurs individuels et des modifications mesurables du temps de déclin dépendant de la distance émetteur/interface. De nombreuses expériences ont permis, dans des conditions de contrôle de la distance entre l'émetteur et l'interface, de déterminer l'efficacité quantique d'émission (probabilité que la transition excitée se désexcite en émettant un photon) ainsi que la force d'oscillateur d'un émetteur unique à partir de la mesure de la modification de temps de déclin.

En 2004, l'efficacité quantique d'un nanocristal de CdSe individuel a été mesurée en prenant en compte la distance entre l'émetteur et une interface polymère/verre et en mesurant l'orientation du nanocristal par une méthode d'imagerie défocalisée [Bro04]. Peu après, cette méthode est reprise mais en plaçant un miroir d'argent sur un module piézoélectrique permettant de faire varier la distance d entre une molécule et l'interface [BKHS05]. Les effets d'interface ont aussi été utilisés pour étudier les propriétés optiques de boîtes quantiques épitaxiées d'InAs [WBWR+04].

Des effets importants sur l'intensité d'émission et le temps de déclin de nanocristaux sur une surface d'or présentant une faible rugosité ont été mesurés [SWF+02]. *Nous avons étudié durant cette thèse le couplage de nanocristaux à l'échelle individuelle à une interface verre/or. Cette étude est présentée au chapitre 3.*

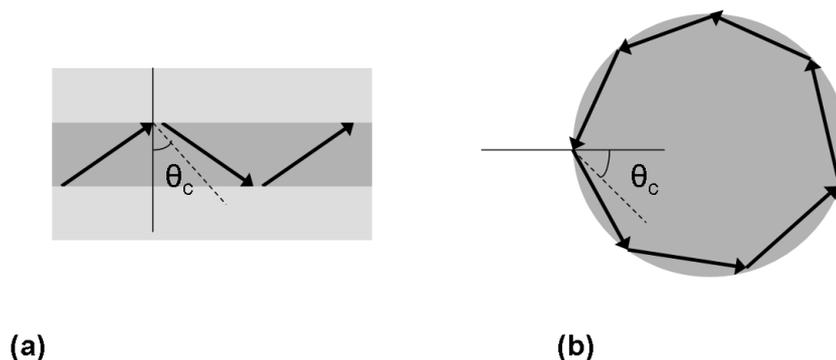


FIG. 1.3 – (a) Principe du confinement par réflexion totale interne dans un guide d'indice $n_1 > n_2$, (b) Principe du confinement des modes de galerie

1.3.2 Microdisques, Microsphères, Microtores

Les microdisques, microsphères et microtores exploitent le principe de réflexion totale interne pour confiner la lumière dans les trois directions de l'espace.

A l'interface entre deux diélectriques une onde plane incidente subit une réflexion totale interne si elle se propage dans le milieu d'indice le plus fort et que son vecteur d'onde a une incidence supérieure à un certain angle critique θ_c . Pour une interface entre deux diélectriques d'indices n_1 et n_2 tel que $n_1 > n_2$, l'angle critique donné par la loi de Snell-Descartes est alors $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$. En exploitant ce phénomène de réflexion totale, on peut confiner la lumière dans une, deux ou trois directions de l'espace.

Le cas le plus simple est le guide d'onde planaire (figure 1.3-a). Il est composé d'une couche de diélectrique entourée de deux diélectriques d'indice plus faible. Les modes confinés dans le guide sont décrits par des ondes propagatrices dans le diélectrique de fort indice et des ondes évanescentes dans le diélectrique de faible indice. Le mode se propageant dans le diélectrique est guidé si l'angle d'incidence de son vecteur d'onde est supérieur à l'angle critique et si les ondes planes associées aux rayons incidents et réfléchis interfèrent de façon constructive.

Il est également possible de réaliser des cavités en utilisant le mécanisme de réflexion totale (figure 1.3-b). Après un tour de cavité, le rayon doit revenir sur lui-même, ou d'un point de vue ondulatoire, l'onde doit interférer constructivement avec elle-même après un tour de cavité. Ces modes de galerie sont caractéristiques des cavités de types microdisques (généralement réalisés par lithographie électronique)(figure 1.4), microsphères (réalisées par étirement et fusion d'une fibre optique) ou microtores (réalisés par lithographie électronique).

En 2001, des nanocristaux de type CdSe/ZnS ont été couplés à une microsphère de polystyrène de $15 \mu m$ de diamètre. Un facteur de Purcell de 0,2 a été mesuré expérimentalement. La faible valeur du facteur de Purcell est due à un volume de cavité très grand pour ce type de cavité [FLZW01].

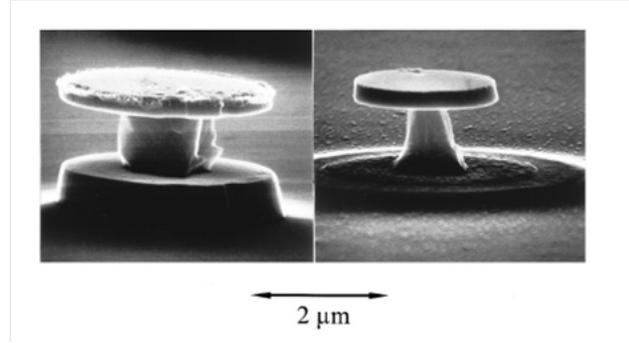


FIG. 1.4 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage de microdisques de diamètres $3 \mu\text{m}$ (gauche) et $2 \mu\text{m}$ (droite) (obtenus par lithographie du disque et etching de la base). [GGL⁺99]

1.3.3 Cristaux photoniques et bande interdite photonique

On appelle cristal photonique toute structure périodique présentant une structuration de l'indice de réfraction à l'échelle de la longueur d'onde. Nous présenterons dans cette partie le principe physique de fonctionnement des cristaux photoniques et le concept de bande interdite photonique sur un exemple à une dimension.

De la même façon que la périodicité d'un cristal solide impose les bandes d'énergie et des propriétés de conduction des électrons, une structuration périodique des matériaux optiques à l'échelle de la longueur d'onde permet de contrôler le flux des photons s'y propageant. Les concepts de bande-interdite photonique et de cristal photonique ont été introduits en 1987 par Yablonovitch dans le domaine des micro-ondes [Yab87].

Diagramme de bande et bande interdite photonique

Pour déterminer les propriétés de propagation de l'onde dans le cristal photonique, il faut résoudre l'équation de propagation du champ électromagnétique déterminée à partir des équations de Maxwell :

$$\nabla \wedge \left[\nabla \wedge \vec{E} \right] = \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_r(x, y, z) \vec{E} \quad (1.43)$$

$$\text{ou } \nabla \wedge \left[\frac{1}{\epsilon_r(x, y, z)} \nabla \wedge \vec{H} \right] = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{H} \quad (1.44)$$

La variation de ϵ_r est périodique suivant une, deux ou les trois directions de l'espace définissant ainsi, la dimension du cristal photonique. La figure 1.5 présente les cristaux photoniques 1D, 2D et 3D avec des exemples de réalisation.

L'analogie entre le calcul quantique décrivant les électrons soumis au potentiel atomique périodique $V(\vec{r})$ et le calcul d'électrodynamique décrivant une onde lumineuse soumis à une variation périodique d'indice $\epsilon(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r} + \vec{R})$, \vec{R} étant un multiple entier de la période de répétition du motif d'indice (voir tableau 1.2) va permettre d'utiliser les formalismes de la physique du solide. Les dépendances spatiales des champs \vec{H} et \vec{E} apparaissent alors comme les vecteurs propres des opérateurs Θ_H et Θ_E avec comme

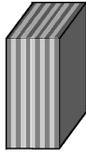
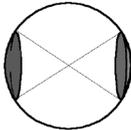
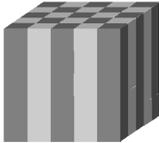
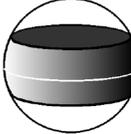
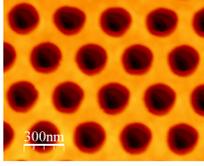
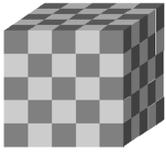
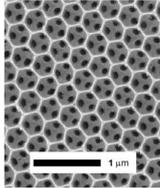
Dimension	Réseau d'indice	Confinement	Exemples
1D		 Uni-directionnel	
2D		 bi-directionnel	
3D		 omni-directionnel	

FIG. 1.5 – Cristaux photoniques 1D, 2D, et 3D. Les directions de propagations interdites (directions pour lesquelles le champ est confiné) sont indiquées (schéma issu de [SV04]). L'exemple de réalisation du cristal 2D est une image AFM d'un cristal photonique gravé dans le nitrure de silicium au LAAS-CNRS (voir chapitre 7). Le cristal photonique 3D est une image MEB d'une opale inverse de TiO_2 [LvDN⁺04].

Champs	$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})e^{i\omega t}$	$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}(\vec{r})e^{i\omega t}$
Opérateurs	$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$	$\Theta_H = \nabla \wedge \left[\frac{1}{\epsilon_r(x,y,z)} \nabla \wedge \dots \right]$ $\Theta_E = \frac{1}{\epsilon_r(x,y,z)} \nabla \wedge [\nabla \wedge \dots]$
Valeurs propres	$H\Psi = E\Psi$	$\Theta_H \vec{H} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{H}$ $\Theta_E \vec{E} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \vec{E}$

TAB. 1.2 – Comparaison entre la mécanique quantique et l'électrodynamique

valeurs propres $\left(\frac{\omega(\vec{k})}{c}\right)^2$ [JMW95]. La périodicité de $\epsilon(\vec{r})$ dans le cristal photonique permet d'imposer que les deux opérateurs Θ_H et Θ_E commutent avec tous les opérateurs de translation selon les vecteurs de base du réseau, i.e. $[\Theta, T_R] = 0$. Ceci est une condition suffisante pour appliquer le théorème de Floquet-Bloch. Les solutions des équations de propagation 1.44 sont périodiques ; leur périodicité est celle du cristal. D'après le théorème de Floquet-Bloch, le champ \vec{H} est de la forme :

$$\vec{H}_k(\vec{r}) = \vec{u}_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.45)$$

tel que la fonction \vec{u}_k est périodique dans le cristal photonique : $\vec{u}_k(\vec{r}) = \vec{u}_k(\vec{r} + \vec{R})$. Les modes propres d'un cristal photonique sont donc des modes de Bloch caractérisés par le vecteur d'onde \vec{k} .

Dans le cristal photonique, les ondes subissent de nombreuses diffusions lors de la propagation dans le matériau, mais la périodicité rend la diffusion cohérente. Le champ va alors se propager de façon cohérente dans le cristal, comme les ondes de Bloch. La description des modes électromagnétiques d'un cristal photonique peut s'effectuer à travers la détermination de la relation de dispersion $\omega(\vec{k})$. L'ensemble des relations de dispersion pour différentes directions \vec{k} de propagation dans le cristal forme le diagramme de bandes. Il exprime la fréquence en fonction du vecteur d'onde, en pratique sur un ensemble bien choisi de directions dans la première zone de Brillouin.

L'étude de la structure de bandes d'un cristal infini va nous donner de nombreuses informations nous permettant de prédire ses propriétés optiques. Pour un cristal photonique donné $\epsilon(\vec{r})$, nous déterminons sa structure de bande $\omega(\vec{k})$ en utilisant le programme MPB (« MIT Photonic Bands ») développé au MIT dans le groupe de Steven G. Johnson [JJ01]. Une brève description de la technique numérique de résolution du calcul pourra être trouvée en annexe de la référence [JMW95].

Le miroir de Bragg : un cristal photonique 1D

Le calcul du diagramme de bande pour un cristal photonique à une dimension nous permettra de présenter le concept de bande interdite photonique et son origine physique, ainsi que les caractéristiques importantes du réseau d'indice qui permettront par la suite de réaliser un résonateur de bonne qualité.

Considérons un milieu d'indice périodique dans la direction z de l'espace, obtenu par empilement de couches diélectriques de permittivités différentes ϵ_1 et ϵ_2 , tel que $\epsilon_1 > \epsilon_2$. On parle d'empilement de Bragg ou de miroir de Bragg par analogie avec la cristallographie aux rayons X.

La figure 1.6 présente le diagramme de bandes du cristal photonique 1D, pour une propagation suivant la direction k_z du champ dans la zone de Brillouin irréductible. La première zone de Brillouin est la cellule élémentaire de l'espace réciproque. Les vecteurs de base \vec{G}_j du réseau réciproque, de même dimension N que le réseau direct sont reliés aux vecteurs de base \vec{a}_i du réseau direct par :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{G}_j = 2\pi\delta_{i,j}, \forall i, j \in [1, N], \delta \text{ étant le symbole de Kronecker} \quad (1.46)$$

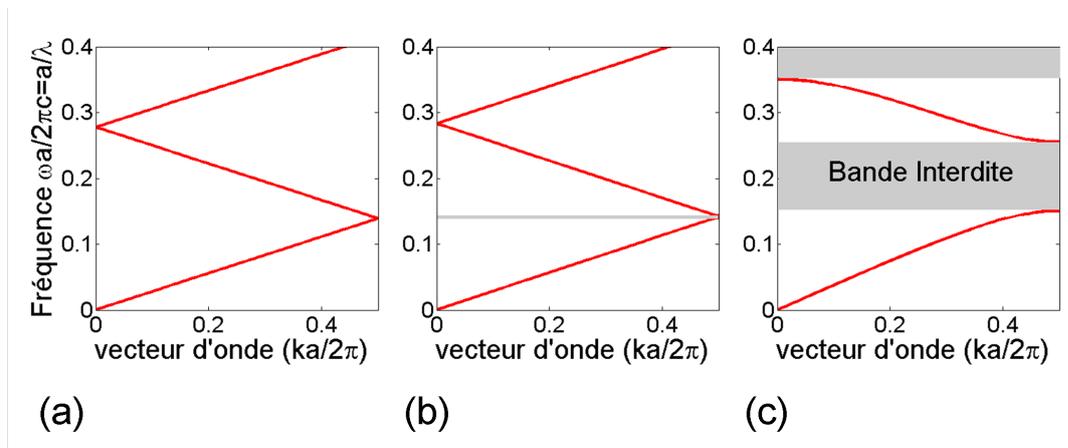


FIG. 1.6 – Structure de bande photonique pour une propagation en incidence normale, pour trois empilements différents, tous ayant des couches d'épaisseur $a/2$. (a) Chaque couche à la même constante diélectrique $\epsilon = 13$. (b) Couches alternées de constantes diélectriques $\epsilon_1 = 13$ (GaAs) et $\epsilon_2 = 12$ (AlGaAs). (c) idem, $\epsilon_1 = 13$ et $\epsilon_2 = 1$ [JMW95].

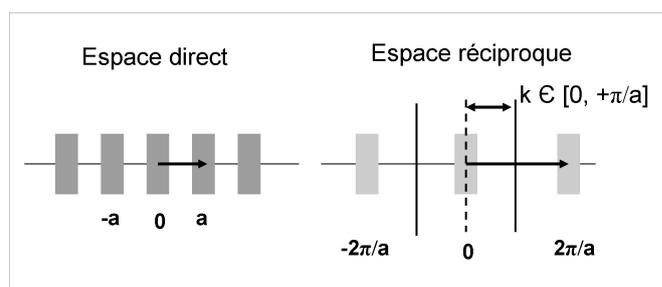


FIG. 1.7 – Cristal 1D et zone de Brillouin correspondante dans l'espace réciproque. Pour le cristal 1D, l'intervalle $[-\pi/a, +\pi/a]$ est la première zone de Brillouin et $[0, +\pi/a]$ la zone de Brillouin irréductible.

Pour le cristal 1D, la période du cristal suivant l'axe z est $a \vec{e}_z = (a_1 + a_2) \vec{e}_z$, a_1 et a_2 étant les épaisseurs physiques des 2 couches de constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 . Le vecteur de base du réseau réciproque est donc $\vec{G} = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_z$. La zone $-\frac{\pi}{a} < k_z < \frac{\pi}{a}$ peut couvrir tout l'espace réciproque grâce aux translations de vecteur $n \vec{G}$, $n \in \mathbb{N}$. Autrement dit, il suffit de faire évoluer k_z dans ce domaine pour représenter l'ensemble des courbes de dispersion du cristal. Ce domaine d'évolution de k_z peut encore être réduit en mettant à profit les symétries du cristal. Ici, la symétrie du cristal par rapport à l'origine a pour conséquence que si une onde de vecteur k_z et de fréquence ω est solution du problème, alors l'onde se propageant en sens opposé, de vecteur $-k_z$ et de même fréquence l'est aussi. On peut ainsi restreindre l'intervalle d'étude à $[0, +\pi/a]$ (voir figure 1.7).

Considérons une onde électromagnétique en incidence normale, i.e. se propageant dans la direction z , dans un tel matériau. Nous avons tracé figure 1.6 les diagrammes de bande $\omega_n(k_z)$ dans trois cas différents, calculés à l'aide du programme MPB. L'ordonnée utilisée est la fréquence réduite $f = a/\lambda$. Sur le tracé de gauche (a), toutes les couches ont la même constante diélectrique, le matériau est complètement homogène. Le tracé du centre (b) est pour une structure avec des couches de constantes diélectriques $\epsilon_1 = 13$ et $\epsilon_2 = 12$, et le diagramme de droite (c) pour une structure de contraste d'indice plus important $\epsilon_1 = 13$ et $\epsilon_2 = 1$. Ces diagrammes sont tracés pour des épaisseurs physiques des deux couches minces égales, i.e. $a_1 = a_2 = a/2$.

A gauche est donc présenté le diagramme d'un milieu d'indice uniforme auquel nous avons artificiellement donné la périodicité a . Nous savons déjà que pour un milieu de constante diélectrique uniforme ϵ , la vitesse de la lumière est $c/\sqrt{\epsilon}$. La relation de dispersion est alors simplement :

$$\omega(k) = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon}} \quad (1.47)$$

Cette droite est couramment appelée *ligne de lumière (light-line)*. La structure du diagramme de bande est alors la ligne de lumière repliée dans la zone de Brillouin.

Le diagramme central ressemble beaucoup à celui de gauche à ceci près qu'une bande interdite apparaît entre la première et la deuxième bande - une bande interdite fréquentielle dans laquelle aucun mode dans la direction k_z ne peut exister dans le cristal. Ce type de bande interdite est appelée *bande interdite photonique* ou *gap*. Comme on peut le voir sur le troisième diagramme, lorsque le contraste d'indice augmente, la bande interdite s'élargit considérablement.

La figure 1.8 compare les diagrammes de bandes dans le cas de couches d'épaisseurs physiques égales comme dans le cas précédent, et dans le cas de couches d'épaisseurs optiques égales telles que $a_1 = n_2 a / (n_1 + n_2)$ et $a_2 = n_1 a / (n_1 + n_2)$. La bande fondamentale des empilements de Bragg se trouve centrée à $\omega = \pi c / [a(2 * n_1 * n_2 / (n_1 + n_2))]$. Cette relation est déterminée en exprimant le fait que l'épaisseur optique d'une alternance est égale à une demi longueur d'onde, condition de réflectivité maximale des réflecteurs de Bragg. On remarque que dans le cas des couches d'épaisseurs optiques égales, les bandes interdites paires d'ordre $2\omega, 4\omega, \dots$ disparaissent et que le gap est beaucoup plus large.

De façon traditionnelle, le comportement du réflecteur de Bragg peut être expliqué à partir de processus d'interférences multiples, se concrétisant par un effet de bande interdite photonique. Une onde qui se propage dans la succession de couches subit une réflexion à chaque interface. Cette réflexion s'accompagne d'un changement de phase de

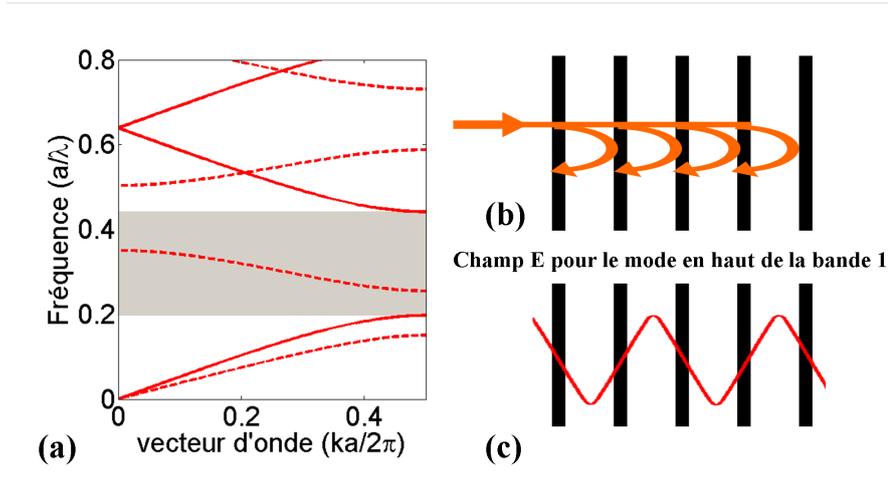


FIG. 1.8 – (a) Diagramme de bandes pour deux cristaux photoniques 1D formés d’un empilement de couches diélectriques de permittivités ϵ_1 et ϵ_2 et d’épaisseur a_1 et a_2 . Dans les deux cas $\epsilon_1 = 13$, $\epsilon_2 = 1$. Les courbes de dispersion en traits pleins sont calculés pour $a_1 = n_2 a / (n_1 + n_2)$ et $a_2 = n_1 a / (n_1 + n_2)$. Celles en trait pointillés sont pour $a_1 = a_2 = a/2$. (b) Schéma des réflexions successives aux interfaces de l’empilement de Bragg. (c) Schéma d’un mode de Bloch se propageant dans le cristal correspondant au bas de la bande 1 pour $k_z = \pi/2a$.

π si l’onde va d’un milieu de faible indice vers un milieu de fort indice. Elle s’effectue sans changement de phase dans le cas contraire. Lorsque l’épaisseur optique totale des alternances est $\lambda/2$, l’onde réfléchi par la première interface est en phase avec celle réfléchi par les troisième, cinquième, ... interfaces (figure 1.8-b). Par suite de ces interférences constructives, on aboutit à une réflexion totale : l’onde ne peut alors pas se propager dans le cristal, on a bien affaire à une bande interdite photonique. Dans le cas particulier où les deux couches de chaque alternance ont des épaisseurs optiques identiques $\lambda/4$, on observe que les ondes réfléchies par toutes les interfaces sont en phase. Cela amène à une bande interdite plus large. C’est cette configuration qui est en général utilisée pour réaliser les miroirs de Bragg à large bande.

1.3.4 Les cavités à cristal photonique pour le confinement du champ électromagnétique

Une onde émise depuis l’intérieur d’un cristal photonique ne pourra pas sortir pour certaines directions, si sa longueur d’onde se trouve dans la bande interdite photonique. Dans le cas 1D, la lumière va être uniquement confinée dans la direction de l’empilement (suivant l’axe z dans l’exemple précédent). Dans le cas 2D, le confinement va s’effectuer dans un plan. Le confinement est omnidirectionnel pour un cristal photonique 3D présentant une bande interdite photonique dans toutes les directions de l’espace. La figure 1.5 présente les directions de confinement pour les différentes dimensions de cristal photonique. On peut calculer la densité photonique d’états dans un cristal photonique à partir des solutions du diagramme de bandes (la méthode de calcul sera présentée au chapitre 4 et détaillée dans l’annexe D). La figure 1.9 présente le diagramme de bande d’un cristal photonique 3D, réalisé avec un empilement de billes d’indice 1 dans une matrice d’un ma-

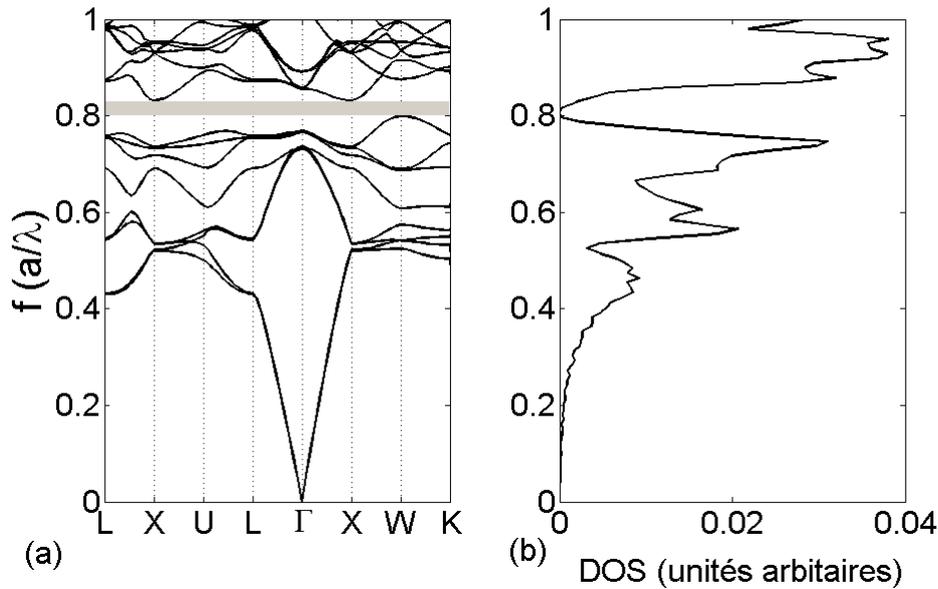


FIG. 1.9 – (a) Diagramme de bande d'une opale inverse (réseau cubique faces centrées) d'air dans du silicium ($\epsilon = 11, 56$). (b) Densité d'état photonique correspondante calculée en fonction de la fréquence normalisée. La densité d'état s'annule dans la bande interdite complète autour de la fréquence $a/\lambda = 0,81$.

tériau (silicium) de constante diélectrique 11.56 selon une structure cubique faces centrées (on parle alors d'opale inverse : nous verrons dans le chapitre 4 que ce type de structure inverse est indispensable pour obtenir une bande interdite omnidirectionnelle). La densité photonique d'état s'annule complètement pour les fréquences de la bande interdite dans les trois directions de l'espace. Un émetteur placé dans le cristal photonique ayant sa longueur d'onde d'émission dans la bande interdite va voir son émission spontanée complètement inhibée.

Cavités 1D à miroir de Bragg

Les cristaux photoniques permettront de réaliser des cavités optiques et ainsi d'exalter l'émission spontanée d'émetteurs couplés si on peut y introduire une rupture de la périodicité, que l'on appellera « défauts » par analogie à la physique du solide, de façon contrôlée. Un défaut va permettre de créer un mode permis dans la bande interdite photonique, la lumière sera alors confinée dans le défaut. Ce type de cavité à 1 dimension va être réalisé en insérant une couche d'épaisseur optique $n\lambda/2$ entre deux miroirs de Bragg. On réalise ainsi une cavité de type Fabry-Perot à une dimension.

Plusieurs expériences de couplage de nanocristaux colloïdaux à l'échelle collective à ces structures à une dimension ont été réalisées. Une des difficultés dans ce type d'expériences est que pour placer les nanocristaux dans la cavité, il faut réaliser l'épitaxie du second miroir de Bragg sans détériorer la couche de nanocristaux précédemment déposée. Les premières réalisations furent constituées d'un miroir de Bragg sur lequel sont déposés les nanocristaux en matrice de polymère. Ils sont ensuite recouverts d'un dépôt métallique constituant le second miroir [FGG00, RHT⁺04]. Un facteur de qualité de 150 a ainsi

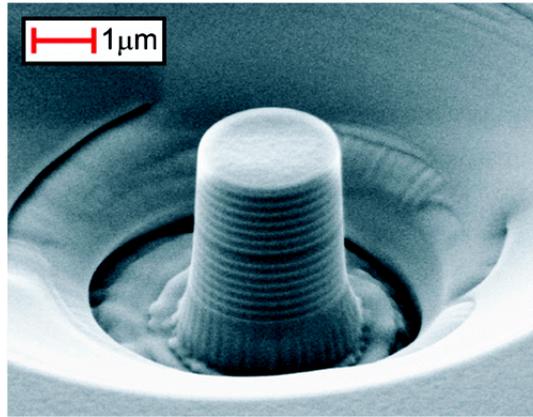


FIG. 1.10 – Image au microscope électronique à balayage d'un micropilier [KTK⁺07]

été obtenu. En 2003, des nanocristaux ont été couplés à une structure avec deux miroirs de Bragg. Une forte modification du spectre d'émission des émetteurs [MCDG⁺06] ainsi qu'une exaltation de la luminescence d'un facteur 2,5 ont été mesurées [PLD⁺03].

Micropiliers

Les micropiliers sont essentiellement des guides d'onde cylindriques délimités à chaque extrémité par un miroir de Bragg. Fabriqués par gravure d'une microcavité planaire, ils combinent le guidage suivant l'axe du pilier (par réflexion totale interne) et le confinement par les miroirs de Bragg pour obtenir un confinement tridimensionnel de la lumière.

Il existe de nombreuses expériences démontrant l'effet Purcell pour ce type de microcavités avec pour émetteurs des boîtes quantiques épitaxiées InGaAs [GSG⁺98, SPY01, BRW⁺01]. A notre connaissance, la première réalisation de couplage fort pour ce type d'émetteurs a été effectuée avec un micropilier en 2004 [RSL⁺04]. Il existe deux publications à ce jour traitant du couplage de nanocristaux colloïdaux de type CdSe à ce type de cavité [KTK⁺07, RA06]. La figure 1.10 présente une image au microscope électronique à balayage du micropilier tout diélectrique utilisé pour modifier l'émission spontanée de nanocristaux colloïdaux [KTK⁺07]. Dans la référence [RA06], les nanocristaux sont placés dans une cavité de ZnSe entourée de deux miroirs de Bragg de type diélectrique SiO₂/TiO₂. La cavité ainsi formée possède un facteur de qualité de 270 et a permis une exaltation de l'émission spontanée d'un facteur 3.4.

Cristaux photoniques bidimensionnels

Les cristaux photoniques sur membrane ou sur substrat, constituant des cristaux photoniques deux dimensions, allient le guidage dans le semi-conducteur par réflexion totale et le confinement latéral par le cristal photonique. Le cristal photonique est en général réalisé en gravant des trous dans la couche guidante. Un défaut est introduit par omission ou déplacement d'un ou plusieurs trous. L'état de l'art de ces structures et leur étude seront étudiés en détail au chapitre 5.

1.4 Conclusions

Ce chapitre nous a permis d'introduire la plupart des concepts qui seront développés dans les différents chapitres de ce manuscrit.

Durant cette thèse, nous avons étudié le couplage de nanocristaux colloïdaux à différents types d'environnements :

- couplage à l'échelle individuelle à une interface d'or. En plus des effets miroirs, nous verrons que la résonance plasmon de surface de l'or joue un rôle très important dans la dynamique de recombinaison spontanée des nanocristaux (chapitre 3).
- couplage à des cristaux photoniques tri-dimensionnels : les opales de silice. Cette étude a été l'occasion entre autre de développer une technique de calcul de la densité photonique d'état locale pour un cristal photonique 3D (chapitre 4).
- Enfin nous présenterons l'étude du couplage de nanocristaux à des cristaux photoniques 2D dans du nitrure de silicium (chapitre 5).

L'étude expérimentale de la modification de l'émission spontanée d'un émetteur individuel par son environnement électromagnétique nécessite la mise en place d'un dispositif de microscopie confocale résolue en temps. La mise en place de ce dispositif fut un préalable indispensable à toute étude et une grande partie de cette thèse fut consacrée à son développement. Le chapitre 2 présente en détail le dispositif d'étude des nanocristaux à l'échelle individuelle ainsi que les propriétés optiques principales des nanocristaux.

Chapitre 2

Dispositif d'étude optique d'un nanocristal individuel

Les nanocristaux colloïdaux présentent de bonnes propriétés optiques : ils sont très stables et présentent une bonne efficacité quantique y compris à température ambiante. L'un des principaux avantages des nanocristaux colloïdaux est leur grande souplesse d'utilisation : se présentant sous forme de colloïdes en solution, ils sont facilement manipulables. La taille des nanocristaux étant inférieure au rayon de Bohr de l'exciton, leurs spectres d'absorption et d'émission sont discrétisés par le confinement quantique. Mais cette propriété d'émission n'est pas la seule propriété remarquable des nanocristaux. En effet, les interactions exciton-exciton et exciton-phonon au sein même du nanocristal ainsi que l'environnement immédiat du nanocristal jouent un rôle très important et sont à l'origine de phénomènes tels que l'émission de photons uniques, le scintillement ou la diffusion spectrale, qui ne peuvent être mis en évidence de façon certaine que par une étude à l'échelle individuelle.

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental d'étude des nanocristaux à l'échelle individuelle mis en place durant cette thèse. Dans ce chapitre, je présenterai l'état de l'art d'étude des propriétés des nanocristaux, illustré par des mesures classiques de caractérisation optique de nanocristaux synthétisés par un groupe de collaborateurs de l'*Institute of Materials Science* basé à Hanoï.

La partie 2.1 présente une étude de l'évolution des propriétés optiques avec la température sur un ensemble de nanocristaux permettant de mettre en évidence la structure fine du niveau fondamental. De la partie 2.2 à 2.5, nous présentons le microscope confocal et le dispositif de comptage de photons permettant de mesurer le temps de recombinaison spontanée d'un nanocristal individuel, et de mettre en évidence l'émission de photons uniques.

2.1 Mesures d'ensemble

2.1.1 Origine des nanocristaux étudiés

Tous les nanocristaux étudiés durant cette thèse sont synthétisés par voie chimique. Cette voie de synthèse colloïdale a connu de nombreux progrès notamment l'ajout de coquilles protectrices améliorant le rendement quantique d'émission. Grâce à un contrôle

soigneux des quantités de réactifs et d'agents stabilisateurs, de la température et de la durée de réaction, des nanocristaux de CdS, CdSe, PbSe, CdTe, PbS,... ont été produits en solution [MNB93]. Les nanocristaux de CdSe, brillants et de bonne qualité, sont ceux qui ont suscité le plus d'intérêt.

La structure des nanocristaux de CdSe est la suivante :

- un coeur de CdSe de diamètre de quelques nanomètres contrôlé via les paramètres de synthèse déterminant la longueur d'onde d'émission du nanocristal pouvant être choisie dans tout le spectre visible .
- souvent une coquille d'un autre semi-conducteur de bande interdite plus large que celle du CdSe afin que les porteurs restent confinés dans le coeur du nanocristal (voir figure 2.1) et un paramètre de maille proche de celui du CdSe : on choisit en général le sulfure de zinc (ZnS), et parfois de sulfure de Cadmium (CdS) ou le séléniure de zinc (ZnSe). On note généralement CdSe/ZnS un nanocristal de CdSe entouré d'une coquille de ZnS.
- un ligand organique, généralement l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), assurant la suspension colloïdale des nanocristaux,
- éventuellement une fonctionnalisation chimique permettant d'attacher les nanocristaux de façon contrôlée à des molécules d'intérêt biologique ou pour la solubilisation dans l'eau.

Les nanocristaux se présentent sous forme de colloïdes en solution de toluène ou de décane. L'origine des nanocristaux utilisés durant cette thèse est multiple :

Des nanocristaux de CdSe/ZnS émettant autour de 565 nm ont été achetés chez Invitrogen (Qdots) et Evident Technology (Evidot). Des études à l'échelle individuelle nous ont conduit rapidement à sélectionner les nanocristaux de la société Invitrogen, pour leur stabilité d'émission dans le temps, ainsi qu'une moins grande dispersion des propriétés d'émission des nanocristaux à l'échelle individuelle.

Une collaboration avec l'équipe de Pham Thu Nga de l'*Institute of Materials Science* basée à Hanoï nous a permis d'obtenir des nanocristaux de CdSe sans et avec une coquille de ZnS, recouverts de ligands de TOPO. Ces nanocristaux ont été synthétisés suivant les techniques de synthèse usuelles développées par les équipes de Bawendi [MNB93]. Des mesures réalisées à l'échelle collective et individuelle sur ces nanocristaux illustrent ce chapitre.

Une collaboration avec l'équipe de Benoit Dubertret du groupe Photon et Matière de l'ESPCI nous a permis d'obtenir des nanocristaux émettant entre 700 nm et 800 nm. Ces nanocristaux seront utilisés au chapitre 4 dans l'étude du couplage à des opales de silice et les résultats de l'étude de ces nanocristaux à l'échelle individuelle seront présentés au chapitre 5.

2.1.2 Emission du nanocristal

Confinement de l'électron et du trou

Les nanocristaux présentent un rayon inférieur à la longueur de De Broglie entraînant une discrétisation des niveaux d'énergie. Une représentation schématique du puits de potentiel est présentée sur la figure 2.1.

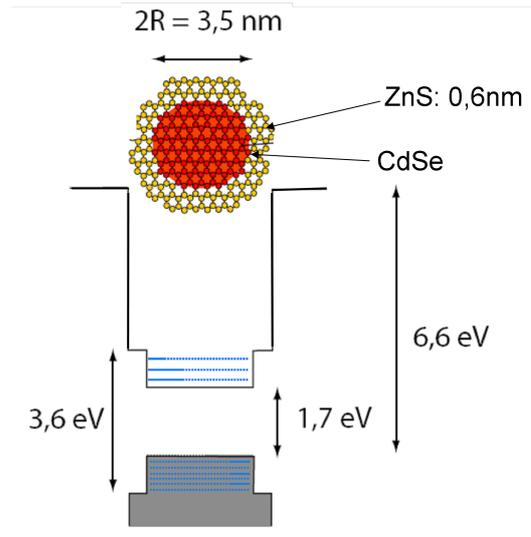


FIG. 2.1 – Représentation schématique du puits de potentiel lié aux différentes largeurs de bande interdite pour nos nanocristaux.

De plus, nos nanocristaux ont un cœur de CdSe de rayon R plus petit que le rayon de Bohr de l'exciton ($R_B \approx 5,6$ nm pour le 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 $1/R_B R$ [Gap98]. Nous sommes alors dans le régime de confinement fort.

Le développement du calcul de la structure de bande complète d'un nanocristal pourra être trouvée dans les références [EHSK⁺93, Dib99] : les effets du confinement sur l'électron et le trou sont traités séparément, puis l'interaction coulombienne est ajoutée comme perturbation.

Dans un nanocristal neutre, les états excités sont constitués d'une paire électron-trou, ou exciton. La figure 2.2 présente les spectres d'émission et d'excitation d'un ensemble de nanocristaux de CdSe/ZnS (Qdots) que nous avons mesurés à température ambiante. Le spectre d'émission est centré à 565 nm et présente une largeur à mi-hauteur de 27 nm. Le spectre d'excitation présente de légères bosses correspondant à la quantification des niveaux d'énergie. Assez haut au dessus du gap, ces niveaux se resserrent en un continuum. L'excitation des nanocristaux peut se faire sur le continuum large d'énergie permettant une excitation simple des nanocristaux par différentes sources. Après excitation sur le continuum, la paire électron-trou créée relaxe rapidement et de façon non-radiative vers son niveau le plus bas, d'où se fait ensuite l'émission. Le spectre d'émission présente alors un seul pic. Les propriétés d'émission peuvent se ramener à celles d'un système à deux niveaux. Néanmoins, le niveau émetteur étant dégénéré, les propriétés d'émission du nanocristal dépendent donc fortement de la structure fine du niveau fondamental.

Structure fine du niveau fondamental

On montre que le niveau fondamental est dégénéré huit fois (2 fois suivant le spin S_{ez} de l'électron, 4 fois suivant le moment total L_{hz} du trou) [ERK⁺96]. La dégénérescence est levée par la prise en compte de différentes perturbations :

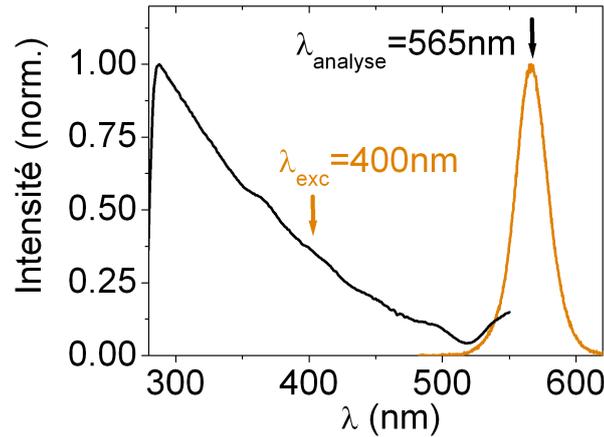


FIG. 2.2 – Spectre d’émission des nanocristaux de CdSe/ZnS (Qdots) (courbe orange), Spectre d’excitation pour une longueur d’onde d’analyse $\lambda_{analyse} = 565\text{ nm}$ (courbe noire).

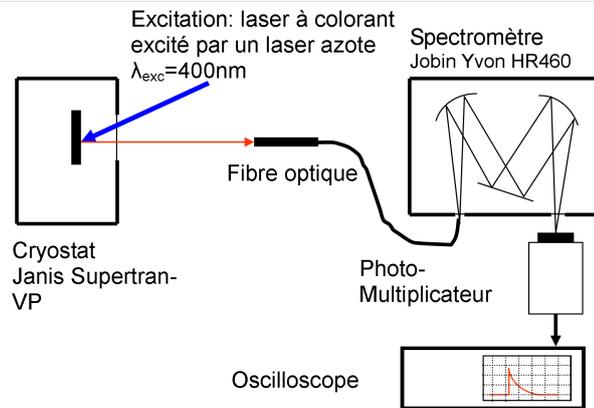


FIG. 2.3 – Dispositif expérimental pour l’étude du déclin des nanocristaux de CdSe/ZnS en fonction de la température, contrôlée entre 4K et 300K.

- la structure hexagonale du réseau cristallin (Wurtzite),
- la forme légèrement ovale du nanocristal,
- l’interaction coulombienne d’échange, exaltée par le confinement.

Un traitement théorique complet pourra être trouvé dans la référence [ERK⁺96] (le résultat est présenté sur la figure 2.5-a).

La structure fine du niveau fondamental peut être mise évidence par l’étude de l’évolution de la recombinaison spontanée avec la température. Nous avons étudié l’évolution du déclin de nanocristaux de CdSe/ZnS synthétisés par l’équipe d’Hanoï avec la température.

Description de l’expérience Les échantillons ont été préparés en déposant une goutte de solution concentrée de nanocristaux et de PMMA (polyméthylméthacrylate, 2% en masse) dans le toluène sur une lame de verre précédemment nettoyée. Le PMMA permet de protéger les nanocristaux de l’oxydation. L’échantillon est placé dans un cryostat (Ja-

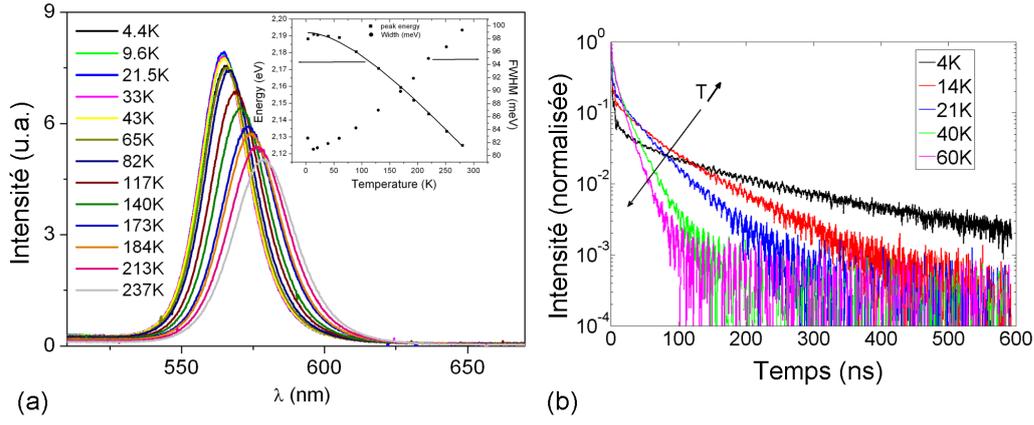


FIG. 2.4 – (a) Spectres de luminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS à différentes températures. Encart : évolution de la position du maximum et de la largeur à mi-hauteur des spectres de luminescence. (b) Courbes de déclin de la luminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS à différentes températures.

nis Supertran-VP) dans lequel la température est fixée de façon contrôlée de 4 à 300 K. Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 2.3. Les nanocristaux sont excités à 400 nm par un laser à colorant pompé par un laser à azote impulsionnel (0,14 mJ par impulsions, largeur temporelle de l'impulsion de 0,6 ns). La lumière émise par l'échantillon est collectée par une fibre optique couplée à un spectromètre (Jobin Yvon HR 480) et un capteur CCD (2000 pixels). Après le spectromètre permettant de sélectionner une longueur d'onde le signal est enregistré par un photomultiplicateur Hamamatsu R5600U et un oscilloscope Tektronix TDS 784A, l'ensemble du dispositif de détection ayant une résolution temporelle de l'ordre de 1 ns.

La figure 2.4 présente les spectres de luminescence et les variations des courbes de déclin avec la température des nanocristaux de CdSe/ZnS. L'encart dans la figure 2.4-a présente l'évolution du maximum de luminescence avec la température. Le maximum reste stable jusqu'à une température de 60 K puis est régulièrement décalé vers les grandes longueurs d'onde avec l'augmentation de la température. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la référence [VCL⁺05]. Cette évolution avec la température est directement liée à la dépendance en température du gap du CdSe massif donnée par Varshni [Var67] :

$$E_g(T) = E_{g0} - \alpha \frac{T^2}{T + \beta} \quad (2.1)$$

où $E_{g0} = 2,2\text{eV}$ est l'énergie de la transition fondamentale du nanocristal à 0K. Les coefficients d'évolution de la température α et β sont déterminés en ajustant l'évolution du maximum de luminescence à l'équation 2.1 : $\alpha = (4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{eV/K}$ et $\beta = 210\text{K}$ en excellent accord avec les données de la littérature pour le CdSe massif et des mesures précédentes sur des nanocristaux de CdSe/ZnS [VCL⁺05].

La figure 2.4-b présente l'évolution du déclin de la luminescence avec la température. Cette évolution est bien connue et reproduite en considérant la structure fine du niveau

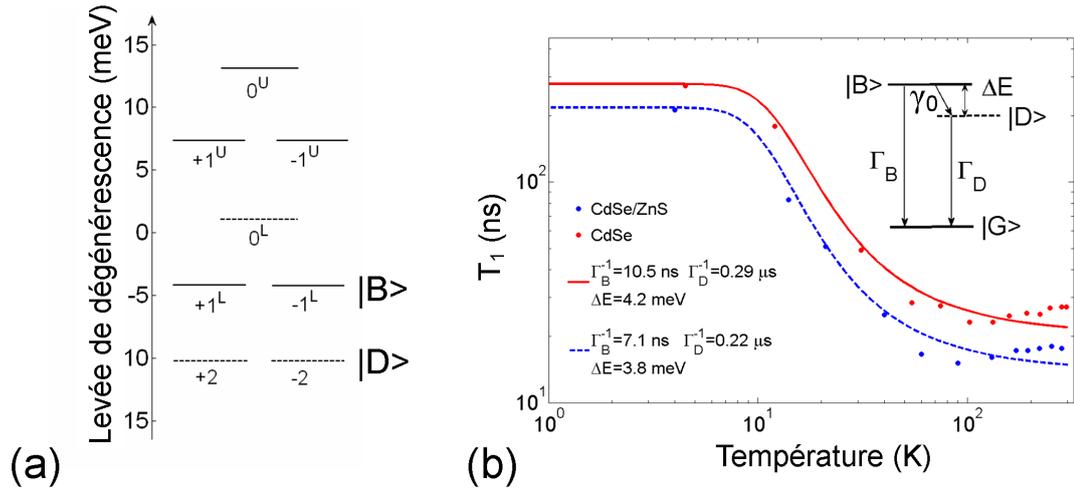


FIG. 2.5 – (a) Structure fine théorique du niveau fondamental pour nos nanocristaux de CdSe de rayon 1,8 nm déterminés à partir de la référence [ERK⁺96]. Les transitions interdites sont indiquées en pointillés. (b) Durée de vie du niveau émetteur mesurée pour des nanocristaux de CdSe/ZnS et de CdSe en fonction de la température (échelle log-log). Encart : modèle à trois niveaux proposé dans la référence [LTL03].

fondamental.

La figure 2.5-a présente le résultat du calcul de la structure fine pour nos nanocristaux de CdSe de rayon 1,8 nm et d'ellipticité 1,2 (supposée standard pour ce type de nanocristaux) effectué à partir de la référence [ERK⁺96]. L'exciton de plus basse énergie présentant une projection du spin total sur l'axe de la structure cristalline du nanocristal $J = \pm 2$ ne se recombine pas par une transition radiative permise. Ces deux niveaux dégénérés sont situés quelques meV sous la première transition radiative permise de plus basse énergie ($J = \pm 1L$).

Pour comprendre la dynamique de recombinaison, la figure 2.5-a peut être simplifiée et décrite par un système à trois niveaux (schématisé sur l'encart de la figure 2.5-b), comme proposé dans la référence [LTL03], constitué de :

- un état fondamental noté $|G\rangle$,
- un état $|B\rangle$ (« Bright state ») correspondant aux niveaux $J = \pm 1L$ de transition radiative permise vers le niveau $|G\rangle$ avec un taux de recombinaison Γ_B ,
- un état $|D\rangle$ (« Dark state ») correspondant aux niveaux $J = \pm 2$ de transition interdite vers le niveau $|G\rangle$ avec un taux de recombinaison Γ_D .

La différence d'énergie entre l'état noir et l'état brillant ΔE est de quelques meV et dépend de la taille et de la forme du nanocristal. La dépendance en température peut être modélisée par le système à trois niveaux [LTL03] schématisé sur la figure 2.5-b. On note γ_0 le taux de recombinaison à température nulle de la transition $|B\rangle \rightarrow |D\rangle$. Les taux de recombinaison avec la température associés aux transitions $|B\rangle \rightarrow |D\rangle$ et $|D\rangle \rightarrow |B\rangle$ sont égaux respectivement à $\gamma_0(N_B + 1)$ et $\gamma_0 N_B$ où N_B est la distribution

de Bose-Einstein représentant le nombre de phonons à la température T :

$$N_B = \frac{1}{e^{\Delta E/k_b T} - 1} \quad (2.2)$$

On détermine par l'étude de l'évolution des populations dans les niveaux $|B\rangle$ et $|G\rangle$ la variation du signal de luminescence $I(t)$ en fonction du temps dans l'approximation $\gamma_0 \gg \Gamma_B \gg \Gamma_D$ [LTL03] :

$$I(t) = \frac{\eta_B \gamma_B N_B + \eta_D \Gamma_D}{1 + 2N_B} e^{-t/\tau_L} + \eta_B \Gamma_B \left[p_B(0) - \frac{N_B}{1 + 2N_B} \right] e^{-t/\tau_s} \quad (2.3)$$

$$\text{avec} \quad \tau_s^{-1} = \gamma_0(1 + 2N_B) \quad (2.4)$$

$$\text{et} \quad \tau_L^{-1} = \frac{\Gamma_B + \Gamma_D}{2} - \frac{\Gamma_B - \Gamma_D}{2} \tanh\left(\frac{\Delta E}{2k_b T}\right) \quad (2.5)$$

où η_B et η_D sont les efficacités de recombinaison de chaque niveau que nous allons considérer égaux à 1. L'équation 2.3 donne l'évolution du système après une impulsion courte à $t=0$.

Après l'excitation sur le continuum d'énergie, l'exciton se relaxe rapidement vers les niveaux $|D\rangle$ et $|B\rangle$ de façon supposée équiprobable $p_B(0) = p_D(0) = 1/2$. L'évolution de la forme des courbes de déclin avec la température peut alors être expliquée à partir de ce modèle à trois niveaux.

A basse température ($T < 30$ K), le déclin présente deux composantes de recombinaison, une première très rapide ($1/\gamma_0 < 1$ ns), et une seconde très lente (> 200 ns) : à $t=0$, il y a compétition entre la recombinaison radiative $|B\rangle \mapsto |G\rangle$ de taux Γ_B et non-radiative $|B\rangle \mapsto |D\rangle$ de taux γ_0 . Comme $\gamma_0 \gg \Gamma_B$, l'intensité mesurée en fonction du temps varie en $1/\Gamma_0$. La première transition très rapide correspond donc au transfert du niveau $|B\rangle$ au niveau $|D\rangle$. A $t \approx 1/\gamma_0$, les électrons sont dans le niveau d'énergie $|D\rangle$. La seconde partie du déclin est liée à la compétition entre les recombinaisons $|D\rangle \mapsto |B\rangle \mapsto |G\rangle$ et $|D\rangle \mapsto |G\rangle$. A une température $T=0$ K, aucun électron ne peut passer au niveau d'énergie $|B\rangle$ car il n'y a aucun phonon. On a alors une recombinaison très lente de constante $1/\Gamma_D$. Pour T supérieur à 0 K, le temps de déclin τ_L est une combinaison des recombinaisons $|D\rangle \mapsto |B\rangle \mapsto |G\rangle$ et $|D\rangle \mapsto |G\rangle$.

A partir de $k_B T > \Delta E$ l'équilibre thermique est $p_D = p_B = 1/2$. L'équilibre est donc atteint dès $t=0$, la composante de thermalisation rapide disparaît. A température ambiante, le taux de recombinaison $\tau_L^{-1} \approx (\Gamma_B + \Gamma_D)/2 \approx \Gamma_B/2$ est plus grand qu'à basse température.

L'évolution expérimentale du taux de recombinaison spontanée τ_L de nos nanocristaux ¹ est bien reproduite par ce modèle, avec comme variables d'ajustement Γ_B , Γ_D et ΔE (voir figure 2.5-b) en bon accord avec les études antérieures [LTL03, CBHK03].

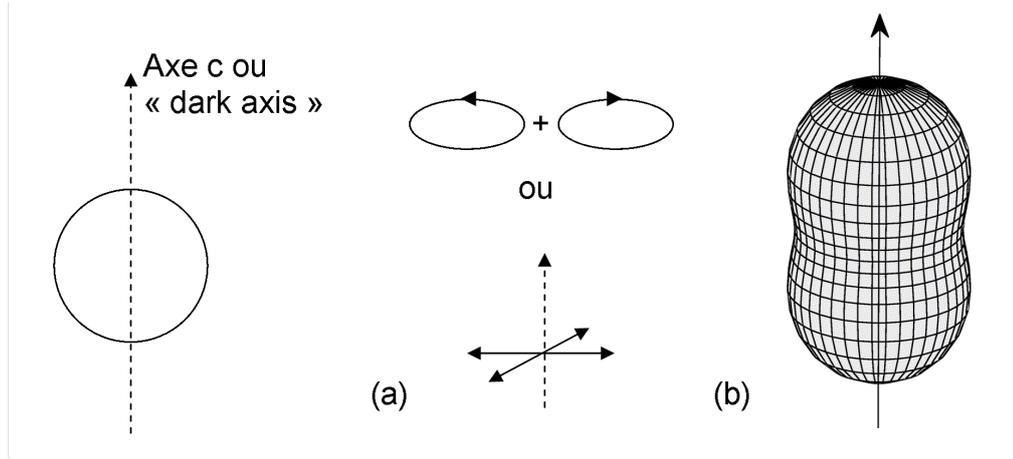


FIG. 2.6 – Représentation schématique des propriétés d’émission du nanocrystal. (a) Somme de deux composantes polarisées circulairement ou de deux dipôles linéaires orthogonaux. (b) Puissance émise par unité d’angle solide par un dipôle dégénéré à deux dimensions.

Diagramme d’émission d’un nanocrystal individuel

Le niveau émetteur $|\pm 1^L\rangle$ (= niveau $|B\rangle$) étant dégénéré (voir figure 2.5-a), après chaque excitation, l’état du nanocrystal est une composition aléatoire des états $|+1^L\rangle$ et $|-1^L\rangle$ qui émettent des photons σ^\pm (polarisés circulaire gauche ou droite). La polarisation de l’émission est alors une somme incohérente des deux composantes polarisées circulairement σ^+ et σ^- [ENB96] (voir figure 2.6-a). On peut aussi décomposer les niveaux $|\pm 1^L\rangle$ suivant les états $|+1^L\rangle + i|-1^L\rangle$ et $|+1^L\rangle - i|-1^L\rangle$, polarisés linéairement qui définissent une base orthogonale du plan. En raison de la symétrie du réseau cristallin, le plan contenant les deux états dégénérés polarisés linéairement est perpendiculaire à l’axe cristallin (« axe c ») de la structure wurtzite (hexagonale) du nanocrystal. *L’émission est une somme de l’émission de deux dipôles linéaires orthogonaux à l’axe c*, elle se fait donc principalement dans la direction de l’axe c [Bro04] (voir la forme du diagramme de rayonnement figure 2.6-b). *Le dipôle émetteur est dégénéré à deux dimensions*. L’« axe c » orthogonal par rapport aux deux dipôles dégénérés est également souvent noté « Dark axis »; l’appellation est « Dark » dans la mesure où c’est l’axe non couplé au champ électromagnétique, ainsi l’axe est dark non pas dans le sens de l’intensité d’émission (qui est maximale dans la direction de l’axe) mais en raison de la polarisation de l’émission.

De nombreuses propriétés d’émission des nanocristaux ne se révèlent que par des mesures à l’échelle individuelle car ces effets sont moyennés par les mesures d’ensemble. Avant de présenter les effets de scintillement à l’échelle individuelle et les mesures de dégroupement dans les sections 2.3 et 2.4, nous allons présenter le dispositif permettant l’étude des émetteurs à l’échelle individuelle.

¹Les taux de déclin sont obtenus en ajustant par une loi exponentielle à partir de $t > \tau_s$. Nous verrons cependant au chapitre 4 qu’un meilleur ajustement est obtenu par une loi de distribution de type log-normale.

2.2 Caractérisation optique de l'émission d'un nanocrystal individuel

2.2.1 Echantillons

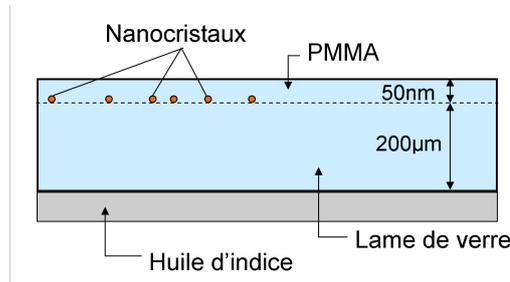


FIG. 2.7 – Représentation schématique d'un échantillon.

Pour étudier les nanocristaux à l'échelle individuelle, la solution de nanocristaux est diluée dans le décane, puis déposée sur un substrat de verre de 200 μm d'épaisseur (lamelle couvre objet classique de microscopie). Le dépôt est réalisé à la tournette par la méthode de « spin coating », qui permet d'étaler la goutte de façon homogène par rotation rapide de la lame (à la vitesse de 4000 trs/mn). Le choix de la concentration de la solution détermine la densité de nanocristaux sur la lame. Typiquement, la solution commerciale de Qdots (1 nmol dans 4 mL de décane) doit être diluée 5000 fois pour obtenir des nanocristaux séparés de quelques microns.

Les nanocristaux sont protégés de l'oxydation par une couche d'une cinquantaine de nanomètres de polyméthacrylate (PMMA), dont l'indice de réfraction (1,49) est proche de celui du verre. Le dépôt de PMMA se fait par « spin coating » à partir d'une solution de PMMA (de masse 101 000 g/mol) dans du toluène à la concentration massique 2%.

2.2.2 Dispositif de microscopie de fluorescence

Pour isoler optiquement l'émission d'un NC individuel, et analyser sa fluorescence, nous avons mis en place un microscope confocal, ainsi qu'un système d'autocorrélation d'intensité de type Hanbury-Brown et Twiss [HBT56] en régime de comptage de photons.

Sur le même microscope, les nanocristaux peuvent être observés en microscopie de fluorescence « classique » ou en microscopie confocale de fluorescence.

Dispositif de microscopie de fluorescence « classique »

Le schéma du dispositif de microscopie classique est présenté sur la figure 2.8. Cette configuration du microscope (microscope Olympus IX71 inversé) nous permet de vérifier la qualité des dépôts de nanocristaux, mais aussi d'effectuer des études du scintillement et de l'intensité d'émission des nanocristaux à l'échelle individuelle.

Les émetteurs sont excités par une lampe mercure filtrée à 438 nm par un filtre passe-bande interférentiel ($\Delta\lambda=25$ nm) par l'objectif du microscope. Un filtre dichroïque permet ensuite de séparer le faisceau d'excitation de la luminescence des nanocristaux. La lumière émise par les nanocristaux est collectée par le même objectif de microscope et est

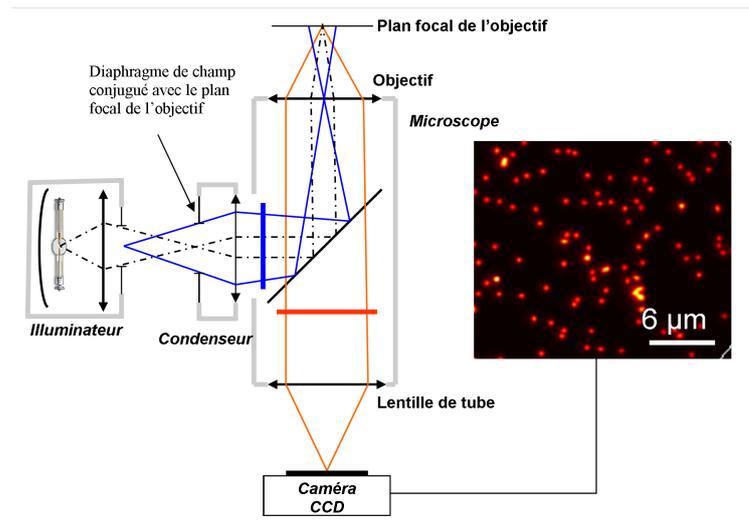


FIG. 2.8 – Dispositif de microscopie classique. Image d'un dépôt de nanocristaux de CdSe/ZnS déposés sur un substrat de verre et recouverts de PMMA (image en fausses couleurs).

observée sur une caméra CCD de rendement quantique de détection de 50-60% à 600 nm (Photonic Science). Un diaphragme dans un plan conjugué avec le plan focal de l'objectif permet de modifier la taille de la zone d'excitation par la source UV (voir figure 2.8).

Dispositif de microscopie confocale de fluorescence

Le dispositif de type confocal nous permet de collecter la luminescence d'un émetteur individuel et de l'envoyer vers un montage d'analyse (voir figure 2.9). Un faisceau parallèle provenant d'une diode laser est réfléchi sur un filtre dichroïque vers l'objectif du microscope puis est focalisé sur un nanocristal. La fluorescence est collectée par le même objectif puis focalisée sur un trou de faible diamètre (entre 50 et 150 μm de diamètre), qui joue le rôle de filtre spatial. On collecte uniquement la lumière issue d'une zone de 500 nm à 1,5 μm (correspondant à taille de l'image du trou de filtrage dans le plan objet de l'objectif) et sur une profondeur de champ de 1 μm . Un détecteur (une photodiode à avalanche) placé après le filtre spatial enregistre l'intensité lumineuse. Ainsi, en balayant systématiquement l'échantillon, on cartographie point par point la zone observée (voir figure 2.10). L'avantage principal de la microscopie confocale par rapport à la microscopie classique est la possibilité d'isoler la lumière provenant d'un faible volume de l'échantillon observé. Elle permet d'obtenir un grand rapport signal sur bruit, ainsi qu'une très bonne résolution spatiale. Pour cette raison, elle est devenue une technique très courante d'investigation des processus biologiques à l'échelle cellulaire.

Positionnement de l'échantillon

Les nanocristaux sont excités par une diode laser émettant à $\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$ (Picoquant) qui fonctionne au choix en mode continu ou impulsionnel. En mode impulsionnel, la fréquence de répétition peut être sélectionnée entre 1 MHz et 80 MHz ou peut être déclenchée en externe. L'échantillon est déposé sur un dispositif piézoélectrique permettant

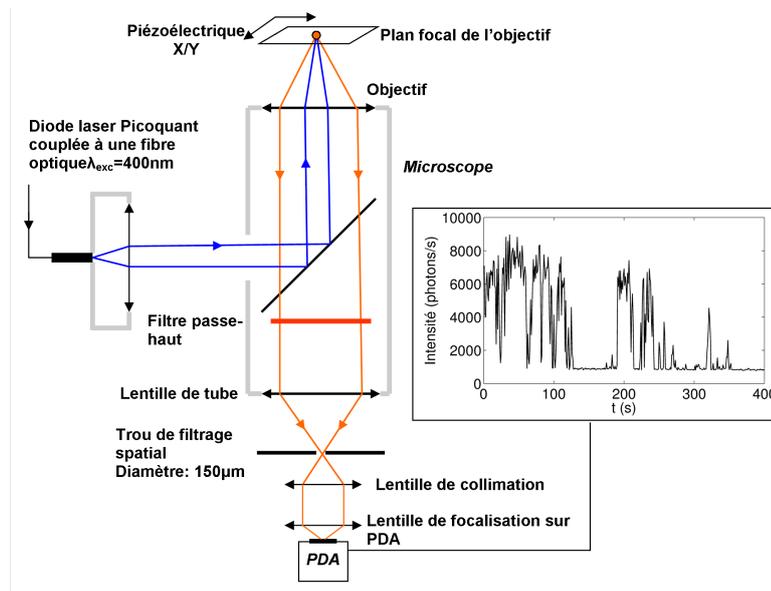


FIG. 2.9 – Dispositif de microscopie confocale dédié à l'étude de la luminescence d'un nanocrystal individuel. Le signal émis par le nanocrystal est enregistré sur une photodiode à avalanche (PDA).

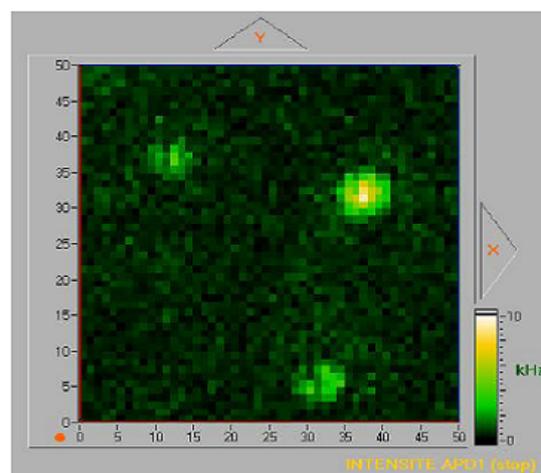


FIG. 2.10 – Balayage de la cale piézoélectrique XY de l'échantillon sur $5 \times 5 \mu\text{m}$.

de réaliser un balayage sur une zone de $15 \times 15 \mu\text{m}$. Le dispositif piézoélectrique (Physical Instrument) est relié et contrôlé par ordinateur grâce à un programme Labview. Le signal des photodiodes à avalanche est aussi envoyé vers l'ordinateur. Le programme permet d'effectuer un balayage sur une zone en sélectionnant la résolution du pas du balayage et le temps d'intégration pour chaque point. Nous utilisons couramment un temps d'intégration de 10 ms par point, pour un balayage de $10 \times 10 \mu\text{m}$ avec une résolution de 50×50 points (voir figure 2.10). Un balayage prend environ 30 secondes. Nous pointons ensuite le nanocristal à analyser.

Le point important de cette manipulation est la stabilité de la position et la précision du repositionnement du dispositif piézoélectrique. Pour obtenir une bonne stabilité, il est préférable d'utiliser un piézoélectrique de faible course de déplacement. Pour pouvoir balayer l'échantillon sur une zone plus importante, nous avons ajouté un positionnement micrométrique (x,y) manuel au support de l'échantillon.

Montage dans le visible ou le proche IR

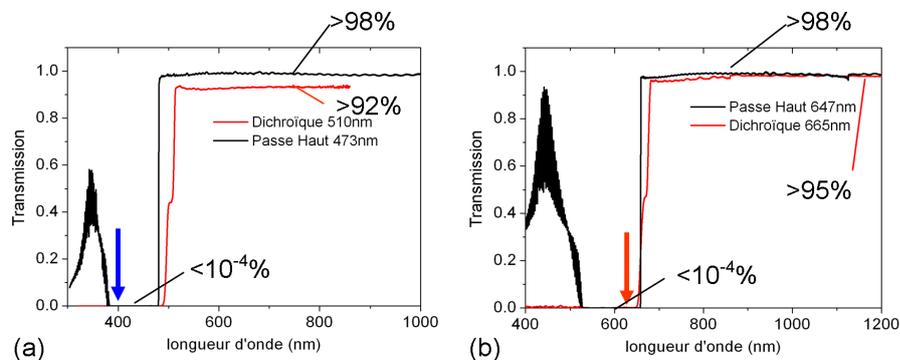


FIG. 2.11 – Spectres de transmission du dichroïque (à 45°) (données constructeur) et du filtre passe bande placé après le dichroïque (en incidence normale : mesurés par un spectromètre Cary) (a) associés à l'excitation à 400 nm (repéré par la flèche bleue), (b) associés à l'excitation à 632 nm (repéré par la flèche rouge) (marque Semrock).

Le microscope confocal a été adapté à l'étude de nanocristaux usuels émettant dans le visible, mais aussi à l'étude de nanocristaux émettant dans la région du proche infrarouge. Nous nous sommes équipés d'une seconde diode laser émettant à 630 nm. Nous avons essayé de sélectionner les meilleures optiques du marché pour optimiser le signal collecté. La réponse spectrale du jeu de filtres et dichroïques utilisés dans chacune des configurations est présenté sur la figure 2.11. Le second passe-haut positionné dans le montage après le dichroïque (voir figure 2.9) sert à couper l'excitation résiduelle éventuelle.

2.2.3 Imagerie d'un émetteur individuel

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les caractéristiques optiques de notre microscope en utilisation « classique » : résolution, aberrations éventuelles des objectifs... En particulier, nous avons étudié théoriquement et expérimentalement l'image d'un émetteur ponctuel à rayonnement isotrope (bille remplie de colorant de 200 nm de diamètre), considéré comme un point source, à travers le système optique du microscope. L'image

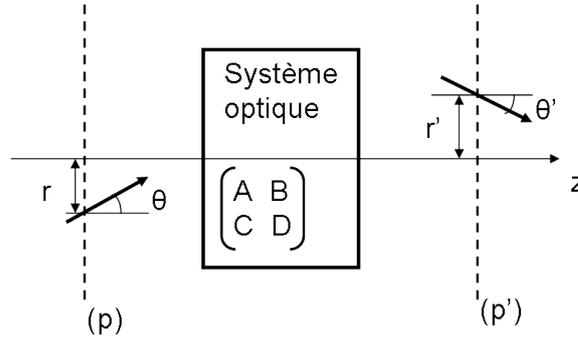


FIG. 2.12 – Formalisme des matrices ABCD.

d'un point source à travers un microscope est définie par sa *Point Spread Function* (PSF) caractérisant la qualité du système optique.

Formalisme des matrices de Gauss

Pour étudier la propagation des rayons lumineux à travers le système optique du microscope, nous allons utiliser le formalisme des matrices de Gauss aussi appelées matrices ABCD.

Les matrices de Gauss permettent de traiter la propagation d'un rayon dans un système optique paraxial à une dimension, l'hypothèse « paraxial » est une forte approximation dans notre cas étant donné que nous travaillons avec des objectifs à forte ouverture numérique ($ON=0,7$ à $1,4$). On peut généraliser le problème à deux dimensions transverses mais nous n'en aurons pas l'utilité pratique car nous utilisons des optiques à symétrie de révolution. On va, pour simplifier, considérer un rayon paraxial à l'axe z . Il est défini dans un plan (p) perpendiculaire à l'axe (Oz) par sa distance r à l'axe optique et l'angle θ qu'il fait avec la direction (Oz) (voir figure 2.12). Le passage par un système optique paraxial linéaire donne dans le plan de sortie (p') le rayon défini par r' et θ' selon la relation linéaire [Sie86] :

$$\begin{pmatrix} r' \\ \theta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r \\ \theta \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Si n et n' sont les indices respectivement des milieux en (p) et (p'), on a :

$$AD - BC = \frac{n}{n'} \quad (2.7)$$

La matrice de Gauss est donc de déterminant unité si les indices des milieux de départ et d'arrivée sont les mêmes. Il est à noter que le formalisme des matrices ABCD est valable pour l'optique paraxiale, et inclut les effets de diffraction.

Matrices de Gauss élémentaires

Les matrices de Gauss élémentaires sont :

– la matrice définissant la propagation sur une distance L dans un milieu d'indice n :

$$\begin{pmatrix} r' \\ \theta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & L/n \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r \\ \theta \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

– la matrice définissant la traversée d'un dioptre sphérique de rayon R .

$$\begin{pmatrix} r' \\ \theta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ \frac{n-n'}{n'R} & n/n' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r \\ \theta \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

La matrice de Gauss de tout système optique linéaire s'obtient en multipliant les matrices de Gauss de chaque élément en les considérant de droite à gauche. On en déduit en particulier la matrice caractérisant la traversée d'une lentille mince de focale f .

$$\begin{pmatrix} r' \\ \theta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r \\ \theta \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Équation de propagation du champ

L'équation régissant la propagation d'un champ transverse $U(\vec{r})$ dans l'approximation paraxiale, où $\vec{r} = x \vec{i} + y \vec{j}$ représente la coordonnée transverse, dérive de l'équation de Huygens-Fresnel dans l'espace libre (voir référence [Sie86] p.778). Elle s'exprime uniquement en fonction de la matrice ABCD du système. A deux dimensions, elle s'écrit pour le passage de z_1 à z_2 , en fonction des coefficients de la matrice de Gauss entre ces deux positions :

si $B \neq 0$:

$$U_2(\vec{r}_2) = -e^{-ik(z_2-z_1)} \frac{i}{B\lambda} \iint d^2 \vec{r}_1 U_1(\vec{r}_1) e^{-i\frac{\pi}{B\lambda}(A\vec{r}_1^2 - 2\vec{r}_1\vec{r}_2 + D\vec{r}_2^2)} \quad (2.11)$$

si $B = 0$, la matrice de Gauss est de la forme $T = \begin{pmatrix} M & 0 \\ C & 1/M \end{pmatrix}$ et,

$$U_2(\vec{r}_2) = -MU_1(M \vec{r}_1) e^{\frac{ikCM\vec{r}_2^2}{2}} \quad (2.12)$$

Nous allons dans un premier temps calculer la PSF théorique du microscope, c'est à dire l'image d'un point source émettant de façon isotrope. Il faut pour cela calculer la matrice de Gauss du microscope composé de l'objectif de focale objet f'_0 et d'une lentille de tube de focale image f'_t . Le schéma du système est représenté figure 2.13. On ajoute à la description de l'objectif un diaphragme correspondant à la hauteur à laquelle émerge un rayon d'angle d'ouverture correspondant à l'ouverture numérique ON de l'objectif ($ON = n \sin \alpha$, n étant l'indice dans l'espace objet). Pour prendre en compte l'effet du diaphragme, l'évolution du champ doit être calculée en deux étapes. Tout d'abord calculons la matrice de Gauss du plan objet (1) au plan (2) de l'objectif L_0 : on se propage dans l'espace libre sur une distance $z_0 = f_0 + \delta z$, δz correspondant à une distance de défocalisation éventuellement introduite :

$$\begin{pmatrix} 1 & z_0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

En présence d'une défocalisation et en absence de diaphragme sur l'objectif, nous réalisons l'image dans le plan (3) de la distribution de champ le plan focal objet en $z = -f_0$ créée par le point source en $z = -f_0 - \delta z$. Pour calculer la distribution de champ $\vec{U}_2(\vec{r}_2)$ dans le plan de la lentille de l'objectif contenant la pupille, on part de la distribution de champ $\vec{U}_1(\vec{r}_1)$ dans le plan $z = -(f_0 + \delta z) = -z_0$, et on calcule sa propagation jusqu'à la lentille :

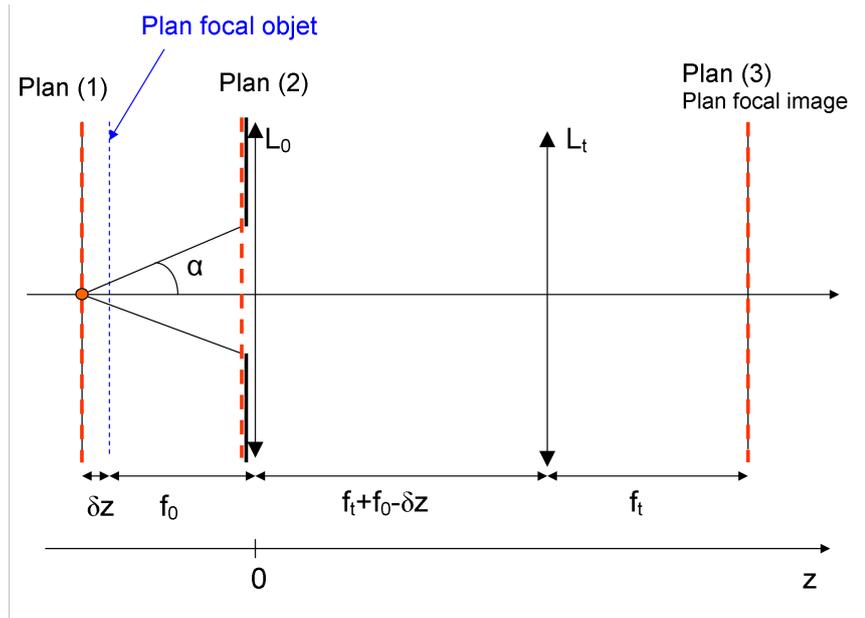


FIG. 2.13 – Schéma représentatif du système optique du microscope (objectif de focale f_0 + lentille de tube de focale f_t). Le plan (1) est le plan contenant le point source, le plan (2) est dans le plan de la lentille de l'objectif, le plan (3) est le plan focal image.

$$\vec{U}_2(\vec{r}_1) = e^{-ikz_0} \frac{1}{i\lambda z_0} \iint d^2 r_1 \vec{U}_1(\vec{r}_1) e^{\frac{-i\pi}{z_0\lambda}(\vec{r}_1^2 - 2\vec{r}_1\vec{r}_2 + \vec{r}_2^2)} \quad (2.14)$$

Si on suppose un point source dans le plan (1), le champ $\vec{U}_1(\vec{r}_1)$ est de la forme $\vec{U}_1(\vec{r}_1) = U_0\delta(x_1, y_1)$. Le champ dans le plan (2) est alors de la forme :

$$\vec{U}_2(\vec{r}_2) = P(\vec{r}_2) e^{-ikz_0} \frac{1}{i\lambda z_0} e^{-\frac{i\pi}{z_0\lambda}(x_2^2 + y_2^2)} \quad (2.15)$$

où $P(\vec{r}_2)$ est la fonction pupille ($P(r_2 > a) = 0$ et $P(r_2 < a) = 1$).

On calcule ensuite la propagation du champ du plan (2) au plan image (3) comprenant le passage des lentilles L_0 et L_t , la matrice de Gauss A correspondante est alors :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & f_t \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f_t & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & f_0 + f_t - \delta z \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -1/f_0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

$$A = \begin{pmatrix} -f_t/f_0 & f_t \\ -\delta z/(f_0 f_t) & -(f_0 - \delta z)/f_t \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

On peut donc donner l'expression du champ dans le plan (3) en fonction de la distribution du champ dans le plan (2) donnée par l'équation 2.15 :

$$\vec{U}_3(\vec{r}_3) = e^{-ik(f_0 + 2f_t - \delta z)} \frac{1}{i\lambda f_t} \iint d^2 r_2 \vec{U}_2(\vec{r}_2) e^{\frac{-i\pi}{\lambda f_t} \left(-\frac{f_t}{f_0} r_2^2 - 2\vec{r}_2 \cdot \vec{r}_3 - \frac{f_0 - \delta z}{f_t} r_3^2 \right)} \quad (2.18)$$

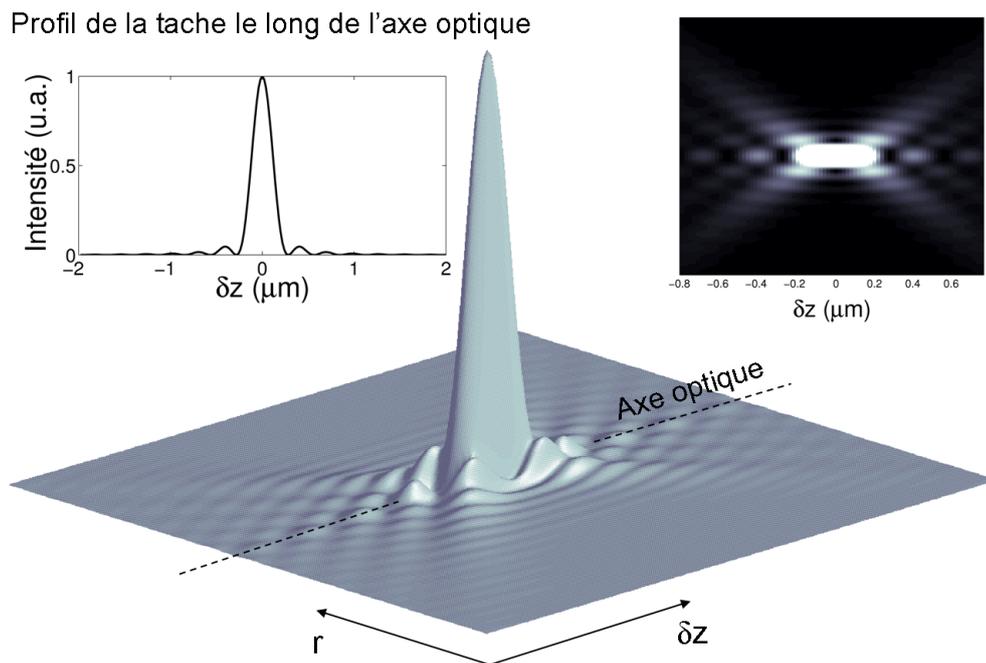


FIG. 2.14 – Distribution d'intensité $I(r)$ théorique déterminée à partir de l'équation 2.20 dans le plan image suivant une coupe de l'image (fonction d'Airy) isotrope, en fonction de la défocalisation δz . L'encart de droite est une représentation en niveau d'intensité et l'encart de gauche une coupe suivant l'axe optique.

Que l'on peut réécrire en sortant les termes dépendants uniquement de r_3 de l'intégrale sous la forme :

$$\vec{U}_3(\vec{r}_3) = -\frac{1}{\lambda^2 f_t z_0} e^{-2ik(f_0+f_t)} e^{\frac{i\pi}{\lambda f_t^2}(f_0-\delta z)r_3^2} \iint d^2 \vec{r}_2 P(r_2) e^{-\frac{i\pi}{\lambda}(\frac{1}{f_0}-\frac{1}{f_0+\delta z})r_2^2} e^{-\frac{2i\pi}{\lambda f_t} \vec{r}_2 \cdot \vec{r}_3} \quad (2.19)$$

La distribution du champ dans le plan (3) revient donc à une transformée de Fourier (image) à deux dimensions de la distribution du champ dans le plan (2).

$$I(x_3, y_3) = \left| \vec{U}_3(\vec{r}_3 = \frac{2\pi}{\lambda f_t} \vec{r}_2) \right|^2 = \left(\frac{1}{\lambda^2 f_t z_0} \right)^2 \left| TF \left(P(r_2) e^{-\frac{i\pi}{\lambda} r_2^2 (\frac{1}{f_0} - \frac{1}{f_0 + \delta z})} \right) \right|^2 \quad (2.20)$$

On accède directement à la distribution d'intensité $I(x_3, y_3) = \left| \vec{U}_3(\vec{r}_3) \right|^2$ de la tache de diffraction produite par l'émetteur dans le plan focal image en fonction de la défocalisation δz introduite dans le plan objet. On remarquera que l'intensité de la tache image ne dépend pas de la distance entre l'objectif et la lentille de tube. Sur la propagation entre le plan (2) et le plan (3), à la phase du champ a été ajoutée une courbure constante $e^{\frac{i\pi}{\lambda f_t^2}(f_0-\delta z)r_3^2}$. Ainsi, l'image n'est reproduite qu'en intensité. La condition pour récupérer exactement l'objet de phase et d'intensité est que $\delta z = 0$, i.e. que le système soit exactement afocal.

Résolution de notre microscope

Les grandeurs caractéristiques de notre microscope et des 3 objectifs utilisés durant ma thèse sont regroupées dans le tableau 2.1 :

	grossissement total	ON	focale
objectif à huile	100	1,4	$f_0=1,8$ mm
objectif classique	100	0,95	$f_0=1,8$ mm
objectif classique	40	0,75	$f_0=1,8$ mm
lentille de tube	-	-	$f_t=18$ cm

TAB. 2.1 – Optiques du microscope

La distribution d'intensité théorique en fonction du déphasage δz introduit est déterminée pour l'objectif à air d'ouverture numérique 0,95 à partir de l'équation 2.20 (voir figure 2.14). La transformée de Fourier image est calculée à l'aide d'un programme Matlab. La largeur à mi-hauteur de la tache image du point source (pic central de la PSF) correspond à la résolution du microscope selon le critère de Houston [Cha07] :

$$\Delta r_{Houston} = \frac{\lambda}{2ON} \quad (2.21)$$

Ainsi, dans le cas d'un objet placé dans l'air ($n=1$) observé au travers d'un objectif d'ouverture numérique $ON=0,95$ et pour une longueur d'onde de 600 nm, cette limite de résolution vaut environ 316 nm.

Nous proposons de mesurer expérimentalement la résolution du microscope. Pour cela, des microsphères fluorescentes à rayonnement isotrope (suivant les directions x, y)

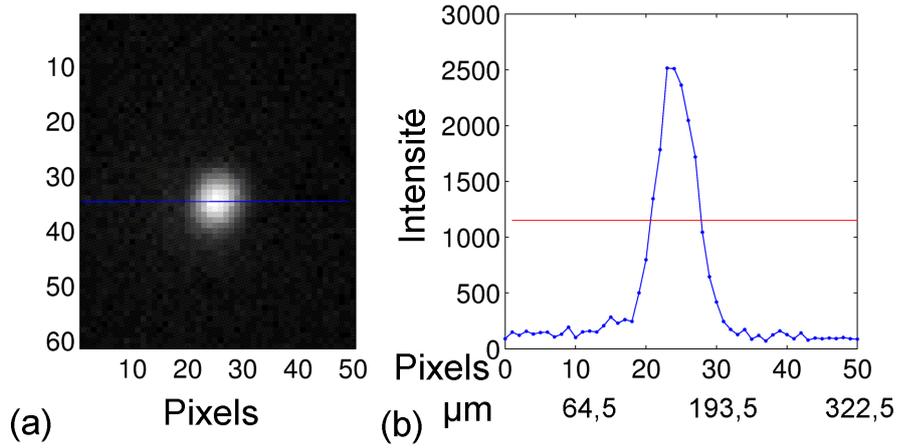


FIG. 2.15 – (a) Distribution d’intensité expérimentale d’une bille fluorescente de 200 nm de diamètre de longueur d’onde d’émission 600 nm. (b) La tache image présente une largeur à mi-hauteur de 7 pixels= $45 \mu m$, équivalent à une tache de 450 nm dans le plan objet.

de 200 nm de diamètre et de longueur d’onde d’émission $\lambda = 600$ nm sont déposées sur un substrat de verre avec une dilution suffisante pour pouvoir étudier leur rayonnement à l’échelle individuelle. Ces billes sont supposées équivalentes à un point source. La caméra CCD est placée dans le plan focal image de la lentille de tube. Nous utilisons l’objectif d’ouverture numérique de 0,95. Le grossissement du microscope est de $f_t/f_0 = 100$. La taille d’un pixel est de $6.45 \times 6.45 \mu m$, et la camera est constituée de 1392×1040 pixels. Le champ de vue correspondant dans le plan objet est donc de $90 \times 67 \mu m$. La figure 2.15 présente l’image d’une bille sur la caméra CCD. La largeur à mi-hauteur de la tache image est de 7 pixels, soit $45 \mu m$ équivalent à une tache de 450 nm dans le plan focal objet. Nous sommes très proche de la résolution théorique calculée de 316 nm.

Nous mesurons ensuite l’effet de la défocalisation sur l’image d’une bille. Différentes images sont enregistrées pour chaque valeur de défocalisation δz . Les résultats expérimentaux sont regroupés sur la figure 2.16.

On remarque que contrairement à la figure théorique présentée sur la figure 2.14, les taches de diffraction de part et d’autre de la mise au point ne sont pas symétriques. Cette expérience a montré la nécessité d’introduire dans notre calcul l’effet d’aberrations de l’objectif.

Aberrations sphériques de l’objectif

Les différentes aberrations géométriques pouvant intervenir sont : l’aberration sphérique, coma, astigmatisme, courbure de champ et distorsion [MF60]. Un terme de phase $e^{ik\Delta}$ doit alors être ajouté au passage de la lentille de l’objectif, Δ représentant l’écart au stigmatisme :

$$\Delta = dh^2 + s_1h^4 + s_2h^6 + (Kh + c_1h^3 + c_2h^5) \cos \varphi + ah^2 \cos 2\varphi \quad (2.22)$$

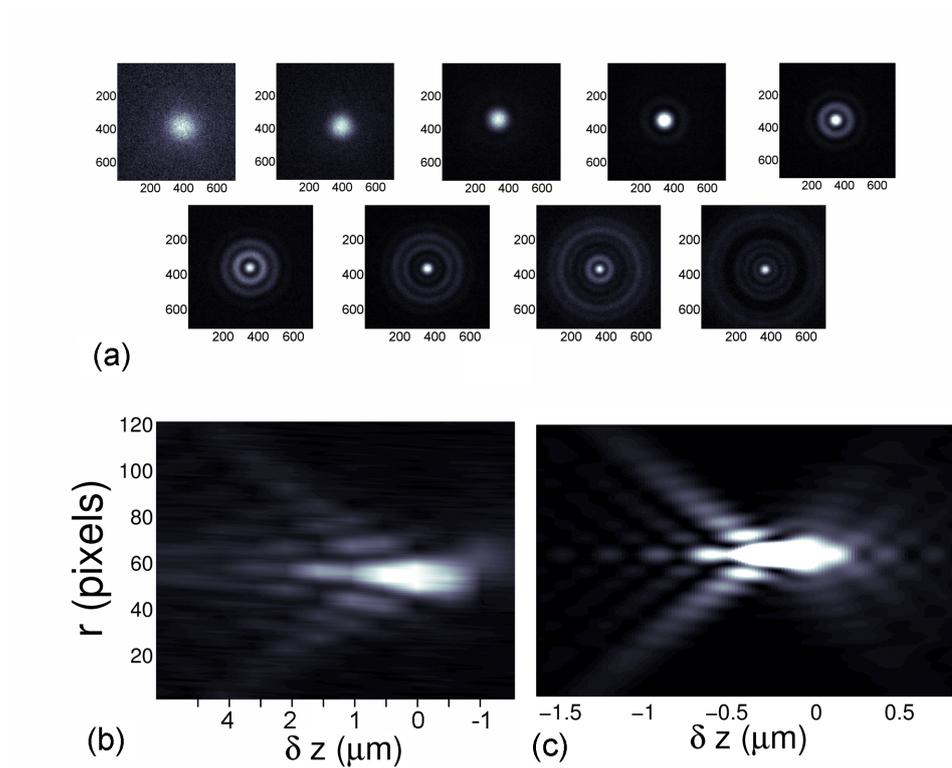


FIG. 2.16 – (a) Distribution d'intensité expérimentale d'une bille fluorescente de 200 nm de diamètre ($\lambda = 600$ nm) pour différentes valeurs de la défocalisation δz introduite (pas de 500 nm). Comparaison de la distribution d'intensité (b) expérimentale et (c) théorique incluant une aberration sphérique de l'objectif en fonction de la défocalisation δz .

avec $h = \sqrt{r^2/a}$, a étant le rayon de la pupille. Le coefficient d représente le défaut de mise au point ou courbure de champ, s_1 et s_2 sont respectivement les coefficients d'aberration sphérique du 3ème et 5ème ordre, K est le coefficient de basculement de la sphère de référence ou distorsion, c_1 et c_2 sont les coefficients d'aberration coma du 3ème et 5ème ordre et a est le coefficient d'astigmatisme. Parmi toutes les aberrations géométriques, la distorsion et la courbure de champ ne modifient respectivement que les positions transversale et longitudinale du point focal, et sont donc sans influence sur sa distribution d'intensité. L'absence de coma et d'astigmatisme se vérifie en observant les spots défocalisés provenant de l'émetteur ponctuel (voir figure 2.16-a) : en effet, ces spots ne sont à symétrie sphérique que si ces deux aberrations sont nulles. L'objectif utilisé satisfait ce critère.

Enfin, si l'aberration sphérique est nulle, alors les taches de diffraction de part et d'autre de la mise au point doivent être identiques, ce qui n'est pas le cas ici (voir figure 2.16). Cette aberration sphérique résiduelle peut être prise en compte dans notre calcul par l'ajout du terme de déphasage d'aberration sphérique du troisième ordre ϕ_{sph} :

$$\phi_{sph}(r) = ks_1h^4 \quad (2.23)$$

L'aberration est paramétrée par la différence de marche maximale s_1 (au bord de la lentille) entre la sphère de référence (centrée au foyer paraxial) et la surface d'onde perturbée. La distribution expérimentale d'intensité (figure 2.16-b) est très bien reproduite par la distribution théorique prenant en compte l'aberration sphérique de l'objectif (figure 2.16-c) (pour $s_1 = 3000 \text{ m}^{-3}$ que nous avons déterminé par un ajustement grossier).

Application à l'imagerie défocalisée : mesure de l'orientation du dipôle dégénéré

L'imagerie défocalisée en champ lointain peut permettre la mesure du diagramme de rayonnement à l'échelle de la molécule. Cette technique d'imagerie défocalisée a permis de déterminer l'orientation dipolaire dégénéré d'un nanocristal individuel [Bro04, BEH⁺05]. L'accrochage d'un nanocristal unique sur une biomolécule permet de suivre in vivo des effets de modification d'orientation et de position de la biomolécule pendant une durée de plusieurs minutes [SJF03, DLP⁺01, RCY⁺09].

L'utilisation de l'imagerie défocalisée permettrait l'étude de la modification du diagramme de rayonnement en champ lointain d'un nanocristal individuel couplé à une cavité.

2.2.4 Électronique de contrôle

En sortie du montage confocal, nous disposons d'une carte d'acquisition PicoHarp 300 pour effectuer le comptage des photons détectés par les photodiodes à avalanches par l'intermédiaire d'un routeur (PicoQuant PHR 800) (voir figure 2.17). La résolution temporelle de l'électronique de comptage est typiquement inférieure à 20 ps. Les caractéristiques de nos photodiodes (SPCM-AQR 14 PerkinElmer) sont :

- Efficacité de détection 50-70% (voir figure 2.18),
- Temps mort : 32 ns,
- Résolution temporelle 400 ps,
- Coups d'obscurité <100 coups/seconde.

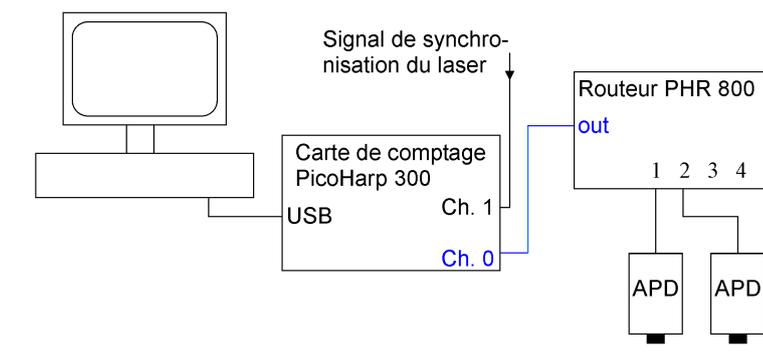


FIG. 2.17 – Schéma du montage électronique de comptage de photons. Le signal des photodiodes passe par un routeur PHR800 dont la sortie est connectée à la voie 1 de la carte de comptage. Le signal de trigger en voie 0 provient de la diode laser d'excitation. Les temps d'arrivée de chaque photon sur la photodiode a t_a et sur la photodiode b t_b sont enregistrés avec une résolution de 400 ps.

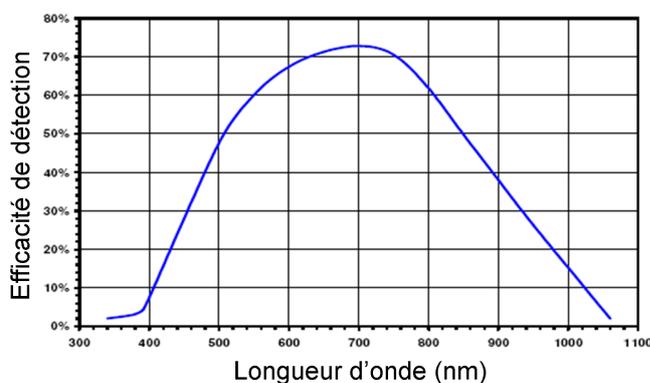


FIG. 2.18 – Efficacité de détection de la photodiode à avalanche SPCM-AQR-14 PerkinElmer (données constructeur).

La résolution temporelle est limitée par la résolution temporelle des photodiodes à avalanche qui est typiquement inférieure à 400 ps pour les photodiodes que nous utilisons. Une des avancées majeures dans le développement des nouvelles cartes de comptage est la possibilité de connaître le temps d'arrivée d'un photon donné de façon absolue avec une résolution temporelle de 400 ps. La limite d'intensité du signal à la fois pour les photodiodes et l'électronique de comptage est de 10^7 photons/s.

A partir d'une acquisition, on peut déterminer à la fois le temps de déclin de l'émetteur (voir section 2.3.1) et la courbe de corrélation (voir section 2.4.4) par un traitement des données (effectué sous MATLAB).

2.2.5 Efficacité de collection

En régime de comptage de photons, la détection des photons de fluorescence est assurée par les photodiodes à avalanche. L'efficacité de détection est maximale à 700 nm où plus de 70% des photons sont détectés (voir figure 2.18).

L'efficacité de collection dépend aussi de la transmission de toutes les optiques utilisées

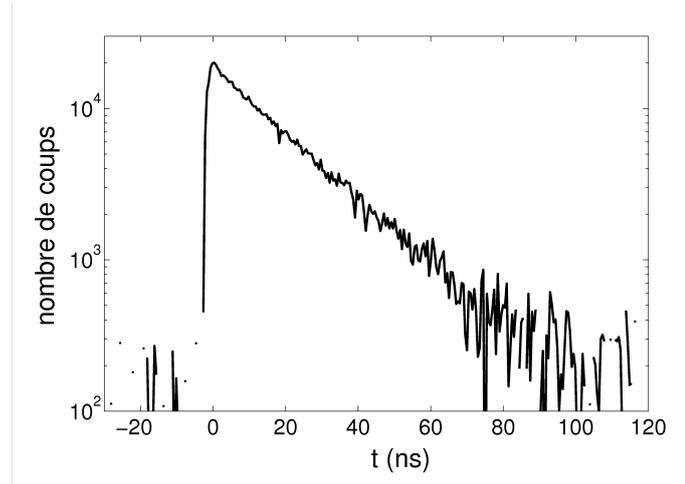


FIG. 2.19 – Courbe de déclin d’un nanocristal individuel de CdSe/ZnS (Qdot) excité à $\lambda_{exc} = 400$ nm pour une puissance d’excitation moyenne $P_{exc}=0,8 \mu W$, le fond de luminescence du PMMA est soustrait. On obtient ici $T_1 = 18$ ns.

dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 2.2 . Les pertes dans le dispositif optique sont estimées à 36% à 600 nm.

Objectif	10%	Prisme de renvoi	4%	miroirs de déviation (2)	0,5%
Dichroïque	10%	lentille de tube	4%	cube	10%
Filtre passe-haut	2%	lentille de collimation	1%	lentille de focalisation sur PDA	1%

TAB. 2.2 – Pertes dans les différents composants optiques à 600 nm (valeurs mesurées ou données par le constructeur).

L’efficacité de détection η de notre dispositif est estimée à 63% à 600 nm. En plus de l’efficacité du dispositif, il faut considérer la collection des photons émis par le nanocristal par l’objectif pour déterminer la quantité de photons détectés par rapport à la totalité des photons émis par le nanocristal. Cette quantité dépend fortement de l’environnement optique local du nanocristal ainsi que de son orientation dipolaire et sera déterminée exactement dans les conditions expérimentales du chapitre 3.

2.3 Mesures sur des nanocristaux à l’échelle individuelle

2.3.1 Mesure du temps de recombinaison spontanée T_1

La mesure du temps de recombinaison spontanée T_1 d’un nanocristal unique est très importante car c’est de cette façon que l’on caractérise le couplage à l’environnement optique.

Un nanocristal individuel est sélectionné à l’aide du dispositif de microscopie confocale. L’émission du nanocristal est détectée par une photodiode à avalanche. Le nanocristal émet des photons individuels dont le temps d’arrivée est donné par la carte de comptage. Pour déterminer le taux de recombinaison spontanée, on trace la distribution statistique des temps entre l’impulsion d’excitation du laser et la détection d’un

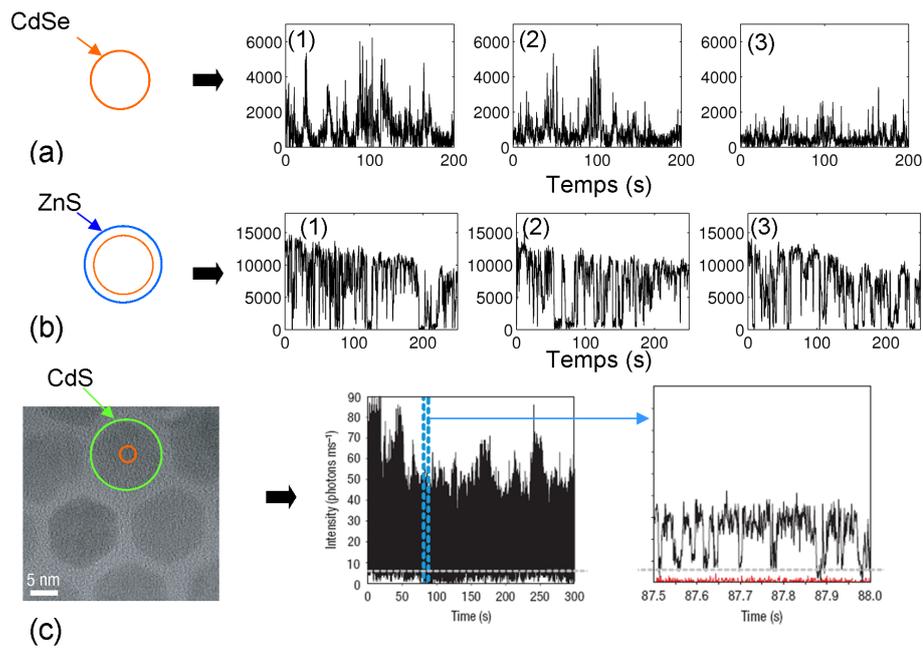


FIG. 2.20 – Évolution de l'intensité en fonction du temps, (a) de trois nanocristaux de CdSe synthétisés par l'équipe de Hanoï, (b) de trois nanocristaux de CdSe protégé par une coquille de ZnS (deux plans atomiques) synthétisés par l'équipe de Hanoï, (c) d'un nanocristal de CdSe protégé par une coquille épaisse de CdS (>10 nm d'épaisseur) (mesures tirées de la référence [MSB⁺08]).

photon de fluorescence à laquelle on soustrait le signal de fluorescence du fond dû à la luminescence du PMMA. La figure 2.19 présente une courbe de déclin mesurée sur un nanocristal de CdSe/ZnS (QDot) à température ambiante ($T_1 = 18$ ns), tracée en échelle semi-logarithmique. Le déclin est mono-exponentiel sur au moins deux décades suggérant très peu de défauts dans la structure du nanocristal : le comportement est très proche de celui d'un système modèle à deux niveaux.

2.3.2 Phénomène de scintillement

Les figures 2.20-a et b présentent l'évolution de l'intensité en fonction du temps de deux types de nanocristaux de CdSe : des nanocristaux de CdSe sans coquilles (figure 2.20-a) et avec deux couches atomiques de protection de ZnS (figure 2.20-b) synthétisés par l'équipe de Hanoï. L'émission d'un nanocristal bascule de façon aléatoire entre un état « on » (allumé) et un état « off » (éteint). Ce *scintillement* (« blinking ») a été observé pour la première fois en 1996 [NDB⁺96] et se manifeste aussi pour d'autres types de nanocristaux- CdTe [SNL⁺01], Si [CMvB04]- ou même pour des molécules fluorescentes [BKB95].

En effet, les nanocristaux interagissent fortement avec leur environnement local en raison d'un fort rapport surface sur volume. Les interactions de charges avec l'environnement local se transforment directement en fluctuation des propriétés d'émission, particulièrement sous la forme de scintillement. L'effet est d'autant plus important que

la puissance d'excitation est élevée. Il a été rapidement supposé que l'état éteint correspondait à un nanocristal chargé [ER97]. La plupart des modèles proposés associent les moments « off » à la présence d'une charge dans le coeur du nanocristal qui empêche l'émission radiative par processus Auger (voir figure 2.21) [CvBO07] : i.e. une des charges (a priori l'électron car il est plus léger) est piégée soit dans la coquille soit dans la matrice polymère entourant le nanocristal (voir figure 2.21-a). 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 (voir figure 2.21-b). Le trou reste dans le nanocristal jusqu'à ce que l'électron éjecté vienne se recombinaison radiativement avec lui (voir figure 2.21-c). Sur les figures 2.20-a et b, le scintillement des nanocristaux de CdSe et de CdSe/ZnS sont comparés. Une statistique effectuée sur plus de 20 nanocristaux montre que les nanocristaux de CdSe sont allumés de 5 à 30% du temps alors que les nanocristaux recouverts de ZnS sont allumés en moyenne 70% du temps. La coquille de ZnS joue le rôle d'une barrière à l'ionisation en passivant des sites de piégeage de charges éventuels à la surface du nanocristal [CvBO07]. Plusieurs modèles décrivant la distribution statistique originale du scintillement des nanocristaux pourront être trouvés dans les références [BHM+03, KFJ+03, TM05, CB04].

L'hypothèse de charges piégées va dans le sens des études effectuées par microscopie à force électrostatique qui ont montré que les nanocristaux commutaient bien entre un état neutre et un état positivement chargé [CCB04, KB99]. Une autre expérience a montré que le champ électrique local pouvait varier brusquement d'environ 500 kV.cm^{-1} sous l'effet des mouvements de piégeage-dépiégeage de charges autour du nanocristal [EB97]. Il est à noter qu'un modèle différent (impliquant un piégeage du trou par effet Auger dans une bande d'énergie créée par des états surface) permettant d'expliquer la statistique des durées « on » « off » a été développé [FM05, TM05].

Récemment, des nanocristaux avec des coquilles épaisses de CdS ($\approx 5 \text{ nm}$) ont montré une absence de scintillement pour une fréquence d'échantillonnage de 33Hz (voir figure 2.20-c)[MSB+08, CVH+08]. Ces études montrent l'importance de la qualité cristalline du nanocristal et de sa coquille. Le CdS présente un paramètre de maille plus proche de celui du CdSe que le ZnS permettant la croissance d'une coquille de meilleure qualité cristalline.

L'étude du scintillement à l'échelle individuelle est un bon indicateur de la qualité cristalline des nanocristaux synthétisés.

Il est à noter que les effets d'ionisation sont aussi à l'origine d'une fluctuation du temps de recombinaison spontanée [CWCB06, SBPM02] et de sauts aléatoires de longueur d'onde (diffusion spectrale) [BHGS96, NSW+00] corrélés au scintillement.

2.4 Montage d'autocorrélation d'intensité

2.4.1 Fonction d'autocorrélation

Le caractère quantique de l'émission se manifeste dans la fonction d'autocorrélation. L'étude de la statistique de détection des photons s'effectue à l'aide de la fonction d'autocorrélation d'ordre 2 ou fonction d'autocorrélation de l'intensité I_i du flux de photons

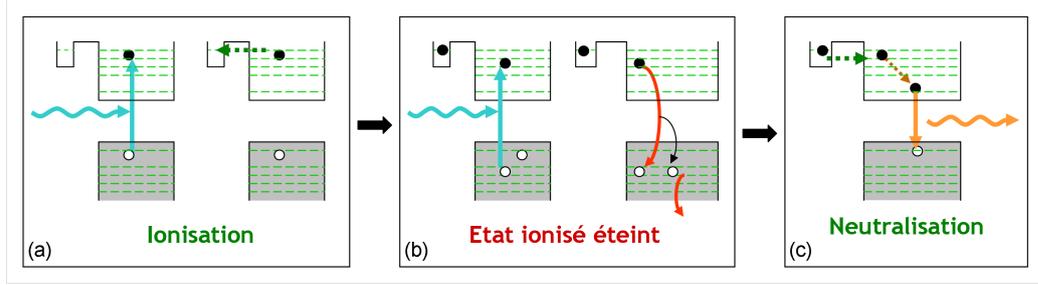


FIG. 2.21 – Phénomène d’ionisation du nanocristal qui a pour effet d’empêcher l’émission radiative par processus Auger.

détecté, définie classiquement par :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_i(t)I_i(t + \tau) \rangle}{\langle I_i(t) \rangle \langle I_i(t + \tau) \rangle} \quad (2.24)$$

où $I_i(t) = E^*(t)E(t)$ est l’intensité du champ électrique à l’instant t . La moyenne est calculée sur le temps de la mesure. La fonction d’autocorrélation caractérise l’évolution d’un système par les relations de dépendance qui existent entre son état à l’instant t et son état à un instant $t + \tau$.

Propriétés de la fonction d’autocorrélation pour une source classique Dans le cas d’une source de lumière classique, l’intensité instantanée $I_i(t)$ est une fonction continue du temps. Elle vérifie l’inégalité de Cauchy-Schwartz, par conséquent :

$$\langle I_i(t)I_i(t + \tau) \rangle^2 < \langle I_i(t)^2 \rangle \langle I_i(t + \tau)^2 \rangle \quad (2.25)$$

De plus, pour un processus stationnaire (les moyennes statistiques sont indépendantes du temps) on a $\langle I_i(t)^2 \rangle = \langle I_i(t + \tau)^2 \rangle$. L’inégalité de Cauchy-Schwartz s’écrit alors : $\langle I_i(t)I_i(t + \tau) \rangle < \langle I_i(t)^2 \rangle$, i.e. $g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0)$. D’autre part, l’inégalité $\langle I_i(t)^2 \rangle \geq \langle I_i(t) \rangle^2$ implique que $g^{(2)}(\tau) \geq 1$. La fonction d’autocorrélation d’un champ classique vérifie alors toujours l’inégalité :

$$1 \leq g^{(2)}(\tau) \leq g^{(2)}(0) \quad (2.26)$$

Cette inégalité montre que la fonction d’autocorrélation classique est maximale en $\tau = 0$. Cette propriété est appelée groupement de photons : les photons arrivent par « paquets » (effet de « bunching »). D’autre part, la fonction d’autocorrélation classique est forcément supérieure à 1 au temps $\tau = 0$. On peut montrer que pour une source de lumière thermique $g^{(2)}(0) = 2$ [MW95].

Propriétés de la fonction d’autocorrélation pour une source cohérente ou un état nombre Dans le cas d’un rayonnement de nature corpusculaire (champ quantique), l’intensité $I_i(t)$ est un flux de photons. La fonction d’autocorrélation représente alors la densité de probabilité conditionnelle de détecter un photon à l’instant $t + \tau$ sachant qu’un photon a été détecté à l’instant t .

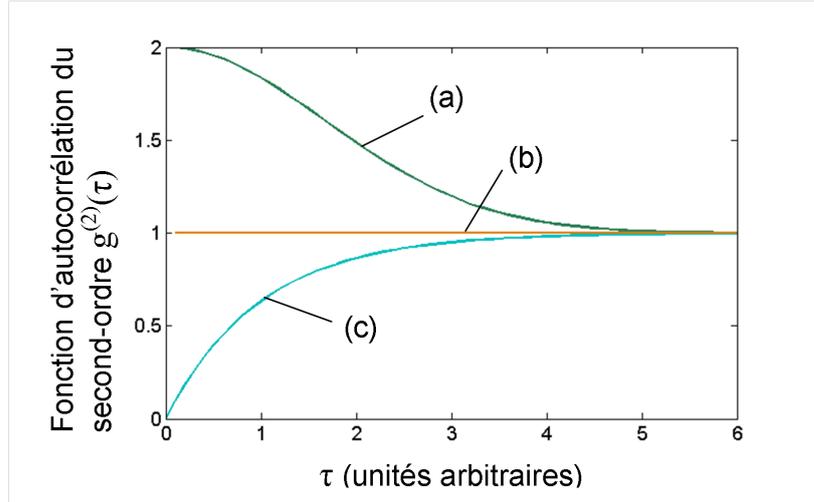


FIG. 2.22 – Fonction d'autocorrélation d'ordre 2 $g^{(2)}(\tau)$ dans le cas (a) d'une source de lumière thermique (gaussienne), (b) d'un faisceau laser cohérent, (c) d'une excitation hors résonance d'un système à deux niveaux de taux de recombinaison spontanée $\Gamma=1$.

Il faut dans ce cas tenir compte de la nature quantique de la lumière. L'expression quantique de la fonction d'autocorrélation est donnée par l'expression suivante :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^-(t)E^-(t+\tau)E^+(t+\tau)E^+(t) \rangle}{\langle E^-(t)E^+(t) \rangle \langle E^-(t+\tau)E^+(t+\tau) \rangle} \text{ pour } \tau > 0 \quad (2.27)$$

où $E^+(t)$ et $E^-(t)$ sont la partie positive et négative de l'opérateur champ électrique dans la représentation d'Heisenberg dont les expressions ont été données au chapitre 1.2.

La différence fondamentale entre les équations 2.27 et 2.24 est le fait que $E^+(t)$ et $E^+(t+\tau)$ ne commutent pas. On ne peut donc plus appliquer le théorème de Cauchy-Schwartz et $g^{(2)}(0)$ peut s'annuler. Dans le cas d'une onde monomode, l'expression 2.27 au délai nul devient :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle a^+ a^+ a a \rangle}{\langle a^+ a \rangle^2} = \frac{\langle \hat{n}(\hat{n} - 1) \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2} \quad (2.28)$$

où $\hat{n} = a^+ a$ est l'opérateur « nombre de photons », et $\langle \hat{n} \rangle$ le nombre moyen de photons dans le mode.

Considérons le cas d'une source cohérente de lumière, par exemple la lumière d'un laser, décrite par un état cohérent $|\alpha\rangle$. En utilisant la relation $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ et l'équation 2.28, on montre que dans ce cas $g^{(2)}(0) = 1$. En effet, la distribution statistique des photons pour une source cohérente est poissonnienne, il n'y a alors aucune corrélation entre les différentes photodétections.

Le cas cohérent marque la limite de l'inégalité $g \geq 1$ obtenue dans le cas classique. Le cas $g(\tau) < 1$ et $g(0) < g(\tau)$ manifeste le caractère quantique de l'émission (dégrouperment). Notamment, si la source est l'état à un photon, d'après l'expression 2.28, la fonction d'autocorrélation du second ordre s'annule en $\tau = 0$: $g^{(2)}(0) = 0$ (dégrouperment total).

Résumé La figure 2.22 résume les différentes valeurs de la fonction d'autocorrélation pour quelques types de sources usuelles :

Pour une lumière thermique, on retrouve le phénomène de groupement de photons qui implique que la probabilité de détecter un deuxième photon est maximale juste après avoir détecté le premier (voir figure 2.22 (a)).

Dans le cas d'une source quantique, comme un système à deux niveaux, la probabilité d'avoir deux photons simultanés est nulle, et la fonction d'autocorrélation s'annule à l'origine. Il y a alors dégroupement total des photons émis (voir figure 2.22(c)).

L'effet de dégroupement total (antibunching) caractérise l'émission de photons uniques. Il a été montré que les nanocristaux émettent des photons un à un [LBG⁺00, MHG⁺01, BGDH04] validant l'équivalence entre la structure électronique du nanocristal et un système à deux niveaux. En pratique, la mesure du dégroupement nous permet de vérifier optiquement la présence d'un nanocristal unique et non d'un agrégat de nanocristaux (le scintillement binaire étant déjà une bonne indication).

Pour obtenir expérimentalement la fonction de corrélation, on utilise un montage de type Hanbury Brown et Twiss. Avant de présenter le principe du montage, nous allons calculer la dépendance temporelle de la fonction de corrélation dans le cas d'une excitation impulsionnelle d'un système à deux niveaux.

Fonction d'autocorrélation dans le cas d'une excitation impulsionnelle

Dans nos expériences, le nanocristal est excité par des impulsions laser de période de répétition de l'ordre de $T=200$ ns plus grande que le temps moyen de recombinaison spontanée du nanocristal d'environ $\tau = 20$ ns. L'intensité en fonction du temps d'un nanocristal excité par des impulsions laser de période de répétition T est de la forme :

$$I_{NC}(t) = \tilde{I}_{NC}(t) \sum_n \frac{T}{\tau_{NC}} e^{-(t-nT)/\tau_{NC}} \Theta[t - nT] \quad (2.29)$$

où $\tilde{I}_{NC}(t)$ est l'intensité détectée sur une échelle de temps grande devant la période T de répétition du laser, et τ_{NC} et le temps de recombinaison spontanée du nanocristal.

Pour $\tau \neq 0$, à partir de l'expression 2.25 on montre que :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{T \langle \tilde{I}_{NC}^2 \rangle}{2\tau_{NC} \langle \tilde{I}_{NC} \rangle^2} \sum_{n \neq 0} e^{-|\tau - nT|/\tau_{NC}} \quad (2.30)$$

Dans le cas idéal où la transition ne donne aucune paire de photons, $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$. La figure 2.23 présente la forme de la fonction d'autocorrélation pour un émetteur de photons uniques excité par un laser impulsionnel. On observe toujours le dégroupement en $\tau = 0$ et on obtient des pics séparés de la période de répétition du laser dont la largeur à mi-hauteur est liée au temps de recombinaison spontanée du nanocristal.

2.4.2 Principe de l'expérience d'Hanbury Brown et Twiss

Expérimentalement, la fonction d'autocorrélation pourrait être déduite numériquement à partir de l'intensité instantanée en fonction du temps $I_i(t)$ mesurée simplement à

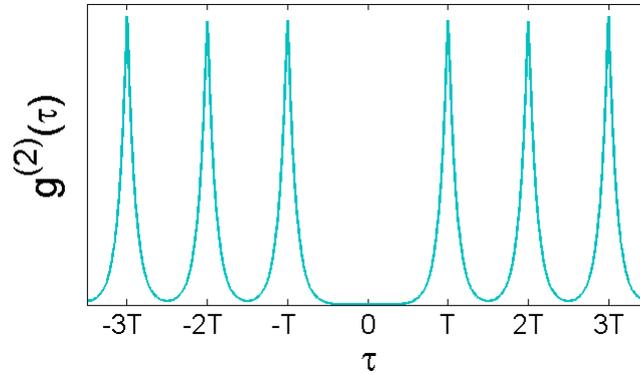


FIG. 2.23 – Fonction d'autocorrélation d'ordre 2 $g^{(2)}(\tau)$ calculée pour un système à deux niveaux de taux de recombinaison spontanée $\Gamma = 5/T$ excité hors résonance par une source impulsionnelle de période de répétition T .

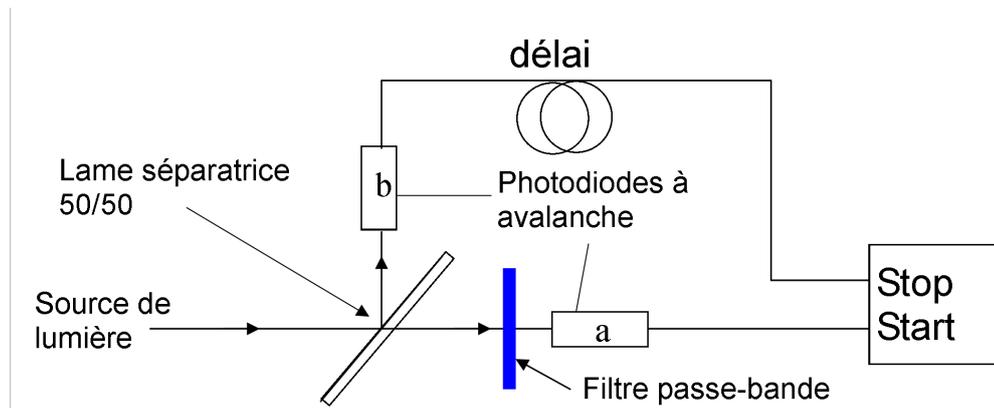


FIG. 2.24 – Expérience d'Hanbury Brown et Twiss, composée d'une lame séparatrice 50/50 non polarisée et de deux détecteurs (a) et (b), avec un analyseur de type « start/stop » et l'introduction d'un délai entre les deux bras.

l'aide d'une photodiode, ou dans le régime de comptage de photons en traçant le nombre de photons par unité de temps détectés par une photodiode à avalanche. Cependant, cette méthode n'est pas appropriée à la mesure des corrélations aux temps courts. En effet, les photodiodes à avalanche couramment utilisées présentent une période de plusieurs dizaines de nanosecondes (typiquement 90 ns pour nos photodiodes PerkinElmer SPCM-AQR 14) après la détection d'un photon pendant laquelle elles ne peuvent plus détecter un autre photon : cette période est appelée « temps mort » d'une photodiode. Cette difficulté peut être contournée en utilisant le procédé proposé par Hanbury-Brown et Twiss [HBT56], qui mesure les corrélations croisées entre les intensités détectées de part et d'autre d'une lame séparatrice semi-réfléchissante (voir figure 2.24). La fonction de corrélation croisée est alors de la forme :

$$g_{ab}^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E_a^-(t)E_b^-(t+\tau)E_b^+(t+\tau)E_a^+(t) \rangle}{\langle E_a^-(t)E_a^+(t) \rangle \langle E_b^-(t)E_b^+(t) \rangle} \quad (2.31)$$

Les expressions des champs de part et d'autre de la lame séparatrice en fonction du champ incident provenant de l'émetteur \widehat{E} et du champ du vide \widehat{E}_0 incident sur l'autre face d'entrée de la lame sont :

$$\widehat{E}_a = \frac{1}{\sqrt{2}}\widehat{E} + \frac{1}{\sqrt{2}}\widehat{E}_0 \quad (2.32)$$

$$\widehat{E}_b = \frac{1}{\sqrt{2}}\widehat{E} - \frac{1}{\sqrt{2}}\widehat{E}_0 \quad (2.33)$$

La fonction de cohérence du second ordre des modes de sortie de la lame séparatrice est reliée de façon simple aux propriétés du mode de photons entrant, dont on souhaite connaître la statistique. Dans le cas où le mode incident sur la deuxième face d'entrée de la lame est l'état du vide (et dans ce cas seulement) la mesure des corrélations croisées $g_{ab}^{(2)}(\tau)$ est équivalente à la fonction d'autocorrélation $g^{(2)}(\tau)$ du faisceau incident.

Le traitement électronique des données, dans la configuration « start-stop », permet de donner la distribution des données entre les photons émis de façon consécutifs. Un photon « start » déclenche une rampe de tension linéaire interrompue par le photon « stop ». Un convertisseur analogique-numérique donne à partir de la tension d'arrêt le délai entre le photon start et le photon stop. L'histogramme des distributions des délais est la courbe d'autocorrélation.

2.4.3 Diaphonie optique ou crosstalk

La figure 2.25 présente l'histogramme des corrélations d'un nanocristal individuel enregistré sans précautions particulières. On observe bien les pics à la fréquence de répétition du laser, mais au délai nul, on n'observe pas de dégroupement. Un effet de diaphonie optique entre les deux voies cause un artefact dans le signal de corrélation aux temps courts. En effet, la détection d'un photon conduit à une avalanche d'électrons à l'intérieur de la photodiode, qui est accompagnée d'une émission de photons vers l'arrière d'énergie correspondant à la transition du matériau utilisé pour le détecteur [Bev02] (autour de 900 nm pour un détecteur en silicium). Le nombre de photons émis n'est pas très important, mais ces photons sont toujours émis dans un temps court après la détection du premier photon. Ainsi, dans le montage de type Hanbury-Brown et Twiss, la deuxième

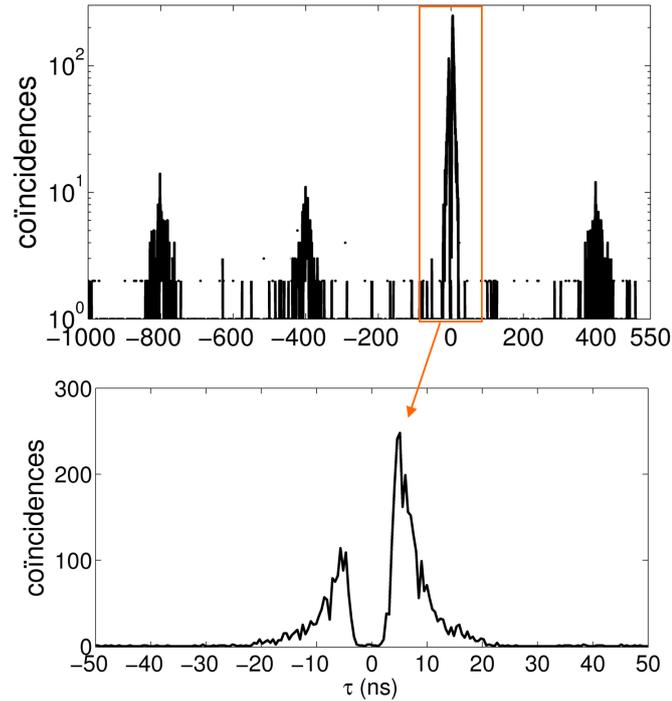


FIG. 2.25 – Mise en évidence du phénomène de « crosstalk » autour du délai nul entre les deux photodiodes pour une excitation impulsionnelle d’un nanocristal individuel.

photodiode peut détecter cette émission et enregistrer une coïncidence.

On détecte l’émission de photons émis par une photodiode une dizaine de nanosecondes de part et d’autre du délai nul (voir figure 2.25). On observe deux pics de part et d’autre du délai nul. Le temps caractéristique de 2 ns entre le délai nul et le début du pic correspond au délai optique mis par le photon pour aller d’une photodiode à l’autre (correspond à un trajet de 60 cm environ). La largeur d’un pic correspond au temps caractéristique d’émission d’un photon par la photodiode. Pour limiter ce phénomène, nous avons introduit, sur le trajet entre la lame séparatrice et une photodiode, un filtre passe-bas qui ne laisse passer que les longueurs d’onde inférieures à 720 nm (filtre froid), permettant de filtrer au maximum les photons émis par les photodiodes à avalanche, mais de laisser passer le signal de fluorescence des nanocristaux de CdSe/ZnS.

2.4.4 Mesure de l’autocorrélation d’un nanocristal individuel

Nous sélectionnons à l’aide du microscope confocal l’émission d’un nanocristal de CdSe/ZnS individuel ($\lambda_{NC} = 565 \text{ nm}$) excité par une diode laser impulsionnelle (de longueur d’onde d’émission 400 nm). L’expérience est réalisée à la fréquence de répétition $1/T = 5 \text{ MHz}$ du laser et une puissance moyenne d’excitation $P = 3,3 \mu\text{W}$. Pour conclure sur l’unicité de l’émetteur, nous allons mesurer l’autocorrélation de l’intensité, i.e. l’histogramme des délais entre les photons successifs, et chercher la signature du dégroupement de photons.

La figure 2.26 présente la mesure brute des coïncidences $c(\tau)$ entre les détections des

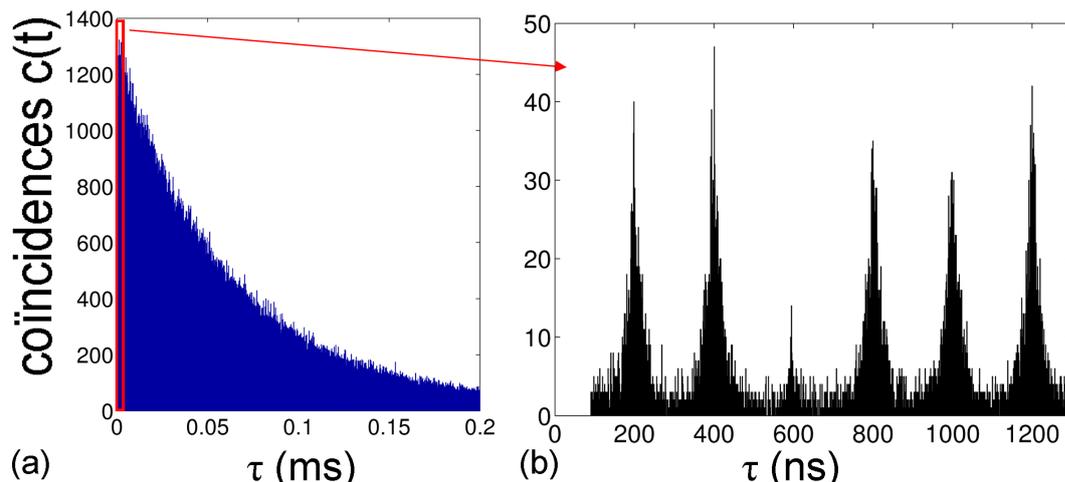


FIG. 2.26 – (a) Histogramme des coïncidences d'un nanocristal de CdSe/ZnS individuel émettant à 566 nm excité par une diode laser pulsée de longueur d'onde 400 nm et de fréquence de répétition 5 MHz. L'histogramme présente une enveloppe exponentielle décroissante de constante caractéristique grande devant la période T de répétition du laser. (b) Zoom de l'histogramme pour $0\text{ ns} < \tau < 1300\text{ ns}$.

deux photodiodes a et b à deux échelles de temps différentes. Une coïncidence à $\tau = 0$ correspond à l'arrivée d'un photon sur chaque photodiode au même instant. Sur la figure 2.26-a, on remarque que le signal des coïncidences décroît exponentiellement sur un temps long devant la période de répétition du laser. La mesure est effectuée en mode « start-stop » : l'histogramme des coïncidences $c(\tau)$ ne contient que les temps entre deux photons successifs, il diffère en cela de la fonction d'autocorrélation $g^2(\tau)$ qui considère les délais entre tous les photons de la mesure deux à deux. L'histogramme des coïncidences présente donc une enveloppe exponentielle décroissante de constante correspondant au nombre moyen de photons détectés par seconde ([MW95] p : 720). Cependant, la mesure est approximativement équivalente à la fonction $g^{(2)}$ sur un délai court devant l'inverse du taux de détection de photons.

$c(\tau)$ ne peut pas être mesurée à des temps inférieurs à 100 ns en raison d'un temps mort d'environ 100 ns dû au routeur et à la carte d'acquisition (+200 ns d'artefact) (voir figure 2.26-b). Un retard a donc été introduit entre les deux photodiodes afin de s'affranchir du temps mort. Pour introduire un retard, nous utilisons un câble coaxial de 100 m entre l'une des photodiodes et le routeur. Un retard de $0,6 \mu\text{s}$ est ainsi introduit. La position de l'anticorrélation sur la figure 2.26-b n'est donc pas positionnée au délai $\tau = 0$ mais à 600 ns : $c(\tau - 600) \propto g^2(\tau)$. La position temporelle du délai nul dépend en effet du délai introduit entre les deux photodiodes.

Au délai nul (donc à 600 ns environ), on remarque sur la figure 2.26-b que l'histogramme des coïncidences $c(\tau)$ présente un effet d'antibunching. Cependant, le signal ne s'annule pas totalement : le petit pic à $\tau = 0$ est dû au fond de luminescence provenant du PMMA.

Nous pouvons déterminer théoriquement l'histogramme des coïncidences afin de dé-

terminer la part du fond de luminescence sur l'intensité du pic central.

Détermination théorique de l'histogramme des coïncidences en présence d'un bruit de fond non poissonnien

L'excitation étant impulsionnelle, le bruit de fond $B(t)$ ne peut pas être considéré comme un bruit poissonnien, mais comme la somme du bruit des coups noirs des photodiodes B_0 et du fond de luminescence du PMMA présentant une dépendance temporelle $B_f(t)$:

$$B(t) = B_0 + B_f \sum_n \frac{T}{\tau_f} e^{-\frac{t-nT}{\tau_f}} \Theta[t - nT] \quad (2.34)$$

où τ_f est le temps caractéristique de déclin du fond et T la période de répétition de l'excitation. L'intensité du signal de luminescence émis par un nanocrystal individuel est de la forme :

$$I_{NC}(t) = \tilde{I}_{NC}(t) \sum_n \frac{T}{\tau_{NC}} e^{-\frac{t-nT}{\tau_{NC}}} \Theta[t - nT] \quad (2.35)$$

où $\tilde{I}_{NC}(t)$ est l'intensité instantanée du nanocrystal pour une échelle de temps supérieure à T (nombre de coups intégré sur $\Delta t=1$ s), et τ_{NC} le temps de recombinaison spontanée du nanocrystal. Nous faisons ici l'approximation que l'intensité $\tilde{I}_{NC}(t)$ est constante sur une échelle inférieure à 1 s. Cette hypothèse n'a pas de conséquence sur la valeur de $\langle \tilde{I}_{NC} \rangle$ moyennée sur le temps total t_f de l'expérience, mais en a une sur la valeur de $\langle \tilde{I}_{NC}^2 \rangle$. Cette approximation s'avérera suffisante pour décrire les données expérimentales.

L'intensité totale de fluorescence est égale à $I(t) = I_{NC}(t) + B(t)$. Le détail du calcul et l'expression de la fonction d'autocorrélation sont présentés dans l'annexe A.

L'histogramme des différences de temps d'arrivée entre les photons successifs détectés est tracé avec un échantillonnage de résolution $\delta\tau$. La relation entre l'histogramme expérimental $c(\tau)$ et la fonction d'autocorrélation déterminée expérimentalement est :

$$c(\tau) = t_f \delta\tau g^{(2)}(\tau) \langle I(t) \rangle^2 \quad (2.36)$$

où t_f est le temps total de la mesure.

On montre que $g^{(2)}(\tau)$ dépend du bruit de fond des photodiodes B_0 , du bruit de luminescence du PMMA moyenné sur le temps de total t_f de l'expérience $\langle B_f(t) \rangle$, de l'intensité moyennée sur le temps total de l'expérience $\langle \tilde{I}_{NC} \rangle$, de l'intensité au carré moyenne $\langle \tilde{I}_{NC}^2 \rangle$, du temps de déclin du nanocrystal étudié τ_{NC} et du temps de déclin de la luminescence du PMMA τ_f (voir annexe A). Pour tracer la fonction $g^{(2)}(\tau)$, il faut évaluer les paramètres expérimentaux dont elle dépend. Lorsque nous effectuons une mesure, nous enregistrons le temps d'arrivée de chaque photon sur chaque photodiode pendant toute la période de l'enregistrement avec une résolution d'environ 400 ps. Ces données nous permettent de déterminer :

- l'histogramme des coïncidences,
- l'évolution de l'intensité en fonction du temps sur chaque photodiode,
- le temps de déclin de la luminescence du nanocrystal.

Nous allons supposer que le signal sur chaque photodiode est absolument équivalent, i.e. les photodiodes présentent le même bruit de coup noir, et la lame séparatrice est parfaitement 50/50.

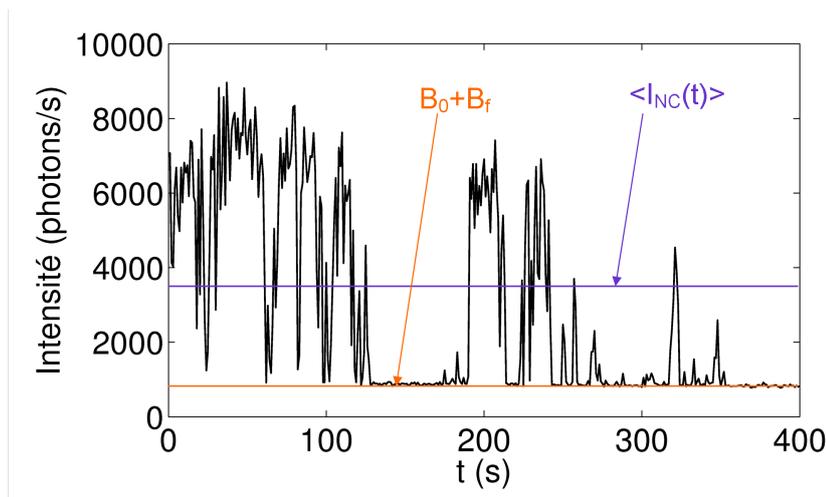


FIG. 2.27 – Evolution de l'intensité du nanocrystal en fonction du temps (Durée de la mesure : 400 s).

On peut alors déterminer toutes les valeurs nécessaires au tracé théorique de la fonction de corrélation à partir de ces données :

Le tracé de l'évolution de l'intensité en fonction du temps (nombre de photons détectés intégré sur une seconde) est présenté sur la figure 2.27. L'intensité détectée lorsque le nanocrystal est éteint correspond au fond total comprenant à la fois le bruit de coup noir des photodiodes B_0 et le bruit de fond de luminescence du PMMA $B_f(t)$. L'intensité moyenne $\langle \tilde{I}_{NC}(t) \rangle$ et l'intensité au carré moyenne $\langle \tilde{I}_{NC}(t)^2 \rangle$ sont déterminées en calculant la moyenne de l'intensité totale sur le temps total de l'expérience t_f à laquelle on a soustrait le signal du fond.

Il est nécessaire de connaître la part du fond due au bruit de coup noir des photodiodes à avalanche et la part due au fond de luminescence. Sur figure 2.28-a est tracé l'histogramme de la différence temporelle entre le signal de synchronisation du laser et la détection d'un photon, accumulé pendant une seconde, sur une période éteinte du nanocrystal. Le fond continu correspond au bruit de fond des photodiodes, le déclin de luminescence correspond au fond de luminescence du PMMA. Le rapport entre l'intégrale du signal sous cette courbe de déclin (violet) et l'intégrale sous le signal du fond continu (orange) permet de déterminer le rapport entre les deux composantes du bruit de fond $\beta = B_0 / \langle B_f(t) \rangle$.

Les temps de déclin du fond τ_f et du nanocrystal τ_{NC} sont déterminés directement à partir des courbes de déclin tracées sur la figure 2.28.

Toutes les constantes nécessaires à la détermination de la fonction d'autocorrélation théorique sont regroupées dans le tableau 2.3.

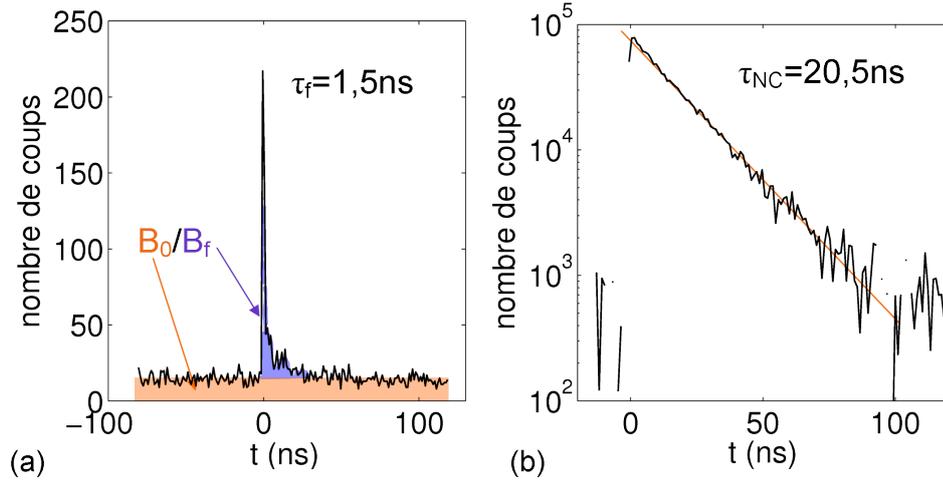


FIG. 2.28 – (a) Déclin du fond de luminescence : le fond continu est lié au coup noir des photodiodes (bruit poissonnien), le déclin de constante $\tau_f = 1,5$ ns est dû à la luminescence du PMMA. (b) Déclin du nanocristal (déclin de l'intensité totale auquel on a soustrait la réponse du fond). Temps de recombinaison spontanée de $\tau_{NC} = 20,5$ ns.

$\langle \tilde{I}_{NC}(t) \rangle$	1988 coups/s
$\langle \tilde{I}_{NC}(t)^2 \rangle$	$1,062 \cdot 10^7 (\text{coups/s})^2$
$B_0 + B_f$	750 coups/s
$\beta(B_f = \beta B_0)$	0,43
τ_{NC}	20,5 ns
τ_f	1,5 ns
t_f	400 s

TAB. 2.3 – Données expérimentales utilisées pour calculer la fonction d'autocorrélation théorique.

Le figure 2.29 présente la fonction d'autocorrélation tracée pour une résolution d'échantillonnage $\delta\tau = 5$ ns (en noir), ainsi que la courbe théorique tracée en rouge. La position, l'intensité et la largeur des pics sont en bon accord avec la courbe théorique. Le pic au délai nul est très bien reproduit et est bien dû uniquement au bruit de fond. Il est à noter qu'aucun paramètre d'ajustement n'a été utilisé pour tracer la courbe théorique.

2.5 Conclusions

Nous avons présenté le montage d'étude des nanocristaux à l'échelle individuelle et les propriétés optiques des nanocristaux.

Les points clés du montage de microscopie de fluorescence dédié à l'étude des nanocristaux à l'échelle individuelle développé durant cette thèse ont été donnés :

- performances de l'appareillage (résolution spatiale, temporelle, efficacité de collection η),

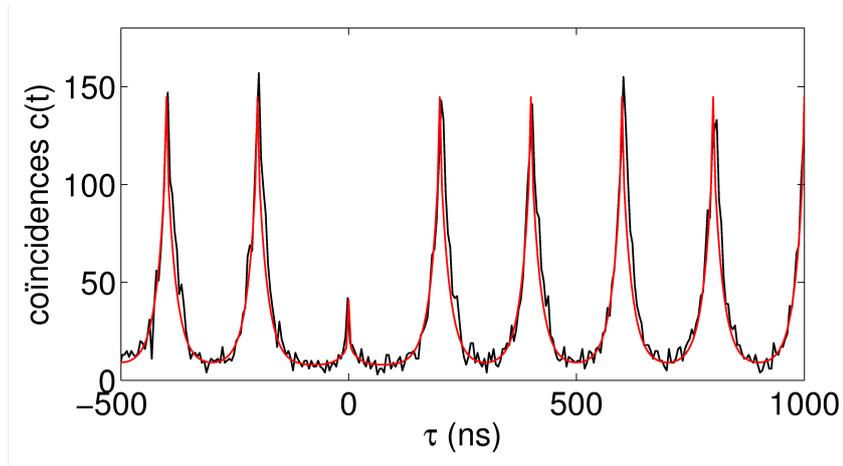


FIG. 2.29 – Histogramme des coïncidences pour un temps d'échantillonnage de 5 ns. En rouge est tracé la fonction d'autocorrélation déterminée théoriquement à partir des données de la mesure.

- la technique de mesure du temps de recombinaison spontanée,
- la technique de mise en évidence de l'émission de photons uniques (dispositif d'Hanbury Brown et Twiss).

Nous avons décrit les principales propriétés optiques des nanocristaux colloïdaux de CdSe (structure fine, scintillement, émission de photons uniques). Nous avons illustré cette discussion par des mesures individuelles et collectives réalisées sur des nanocristaux de CdSe/ZnS que nous cherchions à caractériser dans le cadre d'une coopération avec l'équipe de Hanoï qui les synthétise, et qui se sont avérés être représentatifs de l'état de l'art dans le domaine.

Chapitre 3

Couplage de l'émission d'un nanocrystal individuel à une surface d'or

L'environnement électromagnétique a pour effet de modifier les propriétés d'émission d'un dipôle telles que son coefficient d'émission spontanée et son diagramme d'émission. Améliorer l'intensité et l'efficacité de collection de la fluorescence d'émetteurs à l'échelle individuelle ou collective est un réel enjeu. Ce domaine de recherche s'est fortement développé ces dernières années dans de nombreuses directions : en biologie, en recherche médicale, ou pour la réalisation de composants optiques. L'exaltation de la luminescence peut être réalisée avec des microcavités comme présenté au premier chapitre, mais une simple interface peut aussi modifier de façon importante la luminescence d'un émetteur placé à proximité. On parle alors de « fluorescence exaltée par une surface » (« Surface Enhanced Fluorescence » souvent noté SEF dans les articles). Les couplages en champ proche entre l'émetteur et les modes de surface vont jouer un rôle crucial en SEF. En particulier, les surfaces présentant des résonances plasmoniques vont permettre des interactions très importantes avec les émetteurs placés sur ou à proximité de la surface.

Dans ce chapitre nous présentons l'étude de la modification contrôlée des propriétés d'émission d'un nanocrystal individuel par couplage à une surface d'or. La première partie présente le principe de l'exaltation de la luminescence par couplage à une interface. L'étude des surfaces d'or fait suite au travail réalisé pendant sa thèse par Xavier Brokmann sur la modification de l'émission de nanocristaux par une interface air/diélectrique [Bro04] : ces échantillons serviront de références dans nos études. La seconde partie de ce chapitre présente ainsi les effets d'une simple interface diélectrique, ce qui nous permettra d'introduire les différents éléments de détermination théorique de la modification du taux de recombinaison spontanée et du diagramme de rayonnement des nanocristaux sur un système de référence.

La section 3.3 présentera les concepts de base des plasmons de surface. La théorie présentée dans la section 3.2 pour une simple interface diélectrique sera généralisée aux effets de couplage au plasmon de surface. Les parties 3.4 et 3.5 présenteront la fabrication des échantillons et la modification du taux de recombinaison spontanée de nanocristaux individuels en fonction de leur distance à la surface d'or. Enfin, nous présenterons en section 3.6 l'effet du couplage sur l'intensité d'émission des nanocristaux et sur la collection des

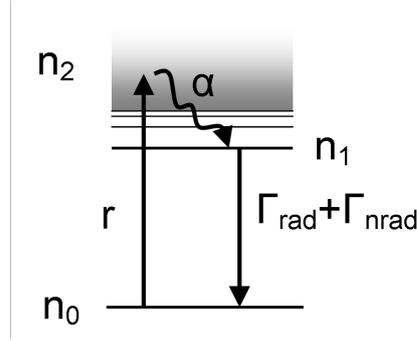


FIG. 3.1 – Modèle à trois niveaux : continuum d’absorption de taux d’absorption r , thermalisation rapide de taux de desexcitation α et recombinaison spontanée de taux de desexcitation radiative Γ_{rad} et non radiative Γ_{nrad} .

photons émis.

3.1 Principes de l’exaltation de la fluorescence par couplage à une interface

L’efficacité quantique d’émission Q est un paramètre fondamental permettant de déterminer la qualité d’émission d’un émetteur fluorescent donné. Il est en général défini comme la probabilité qu’un émetteur dans un état excité émette un photon. Nous utilisons la définition suivante de l’efficacité quantique d’un émetteur :

$$Q = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} = \frac{\tau}{\tau_{rad}} \quad (3.1)$$

où Γ_{rad} est le taux de recombinaison spontanée correspondant aux processus de relaxation radiatifs, et Γ_{nrad} est relié aux processus de relaxation non-radiatifs. $\tau_{rad} = 1/\Gamma_{rad}$ est le temps de déclin d’un émetteur en l’absence de processus non radiatifs. Le temps de recombinaison spontanée τ peut être fortement modifié en présence de processus non radiatifs : dans ce cas, le temps de déclin mesuré expérimentalement est $\tau = 1/(\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad})$. Pour les nanocristaux de CdSe/ZnS, à l’échelle individuelle, qui seront utilisés dans cette étude, placés dans un milieu homogène non absorbant, l’efficacité quantique d’émission lorsque le nanocristal est dans un état « on » est proche de 1 [BCDH04], i.e. les processus de recombinaison non-radiatifs intrinsèques à l’émetteur sont très faibles.

Le principe de la « surface enhanced fluorescence » consiste à améliorer à la fois l’efficacité :

- de l’excitation,
- de l’émission fluorescente de l’émetteur,
- de la collection par modification du diagramme de rayonnement.

L’efficacité de la SEF peut être caractérisée par l’efficacité de fluorescence obtenue. L’efficacité de détection D à la position \vec{r}_0 de l’émetteur est définie comme le nombre de photons détectés pour une puissance d’excitation donnée :

$$D(\vec{r}_0) = \eta \gamma(\vec{r}_0) C_{obj}(\vec{r}_0) \quad (3.2)$$

où η représente la transmission du microscope et la sensibilité du détecteur, γ est le coefficient d'émission spontanée (qui dépend à la fois du taux d'excitation et du taux d'émission) et C_{obj} est la probabilité qu'un photon émis par le nanocristal soit collecté dans l'ouverture angulaire de l'objectif, qui est fonction de l'orientation du nanocristal.

Pour déterminer $\gamma(\vec{r}_0)$, on peut décrire l'émission d'un nanocristal par un modèle à trois niveaux (voir figure 3.1) : excitation vers le continuum avec un taux d'absorption r , puis thermalisation rapide de constante α , et recombinaison radiative Γ_{rad} ou non radiative Γ_{nrad} de la transition fondamentale. En prenant en compte le fait que la thermalisation est très rapide $\alpha \gg r$ et Γ , le coefficient d'émission spontanée est équivalent à celui d'un système à deux niveaux et est de la forme :

$$\gamma(\vec{r}_0) = \frac{r\Gamma_{rad}}{r + \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} \quad (3.3)$$

avec :

$$r = \frac{P_{exc}\sigma}{h\nu} \quad (3.4)$$

P_{exc} est la puissance d'excitation par unité de surface et σ est la section efficace d'absorption d'un nanocristal : elle est de 10\AA^2 pour un nanocristal de rayon $R=1,8$ nm (mesurée via l'absorption en solution [LWMB02] ou la saturation d'un nanocristal individuel [LBG+00]).

La présence d'une interface proche d'un fluorophore modifie les processus de fluorescence par l'influence de l'environnement électromagnétique local. L'interface modifie à la fois l'excitation et les processus d'émission en fonction de la distance à l'interface d .

Nous allons dans un premier temps étudier l'effet d'une simple interface diélectrique sur les propriétés de fluorescence d'un nanocristal individuel.

3.2 Modification de l'émission spontanée par une simple interface diélectrique

L'objectif de cette partie est de déterminer dans quelle mesure une simple interface diélectrique peut modifier la dynamique de recombinaison spontanée et le diagramme de rayonnement d'un émetteur individuel.

Considérons ici une source émettrice ponctuelle de moment dipolaire $\vec{\mu}$ et d'orientation (Θ', Φ') par rapport à la normale à l'interface (voir figure 3.2-a). Nous verrons que ces considérations seront directement applicables aux émetteurs de type nanocristaux semiconducteurs. Dans cette étude, le dipôle émetteur de longueur d'onde d'émission λ dans le vide sera placé à une distance d d'une interface constituée d'un diélectrique d'indice $n_1 = 1.5$ et d'air ($n_2 = 1$). Cette configuration correspond à la situation d'étude des nanocristaux la plus courante : les nanocristaux sont déposés sur une lame de verre et recouverts d'une couche de 60 nm environ de PMMA (les protégeant de l'oxydation), positionnant le nanocristal à 60 nm d'une interface PMMA/air. Ce type d'échantillon sera notre référence par la suite.

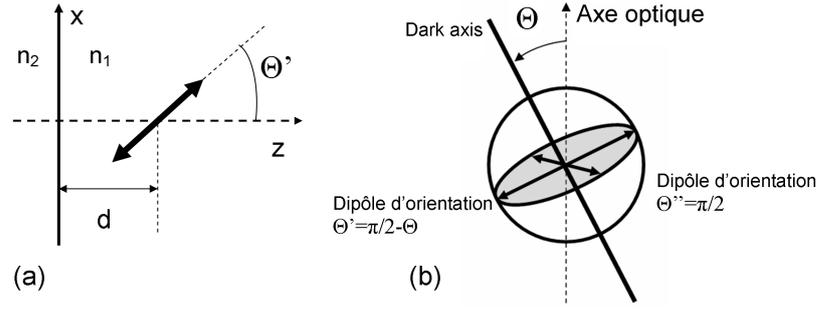


FIG. 3.2 – (a) Dipôle linéaire au voisinage d'une interface diélectrique. L'orientation du dipôle émetteur est repéré par son inclinaison Θ' par rapport à la normale à l'interface (b) Décomposition du rayonnement d'un dipôle dégénéré suivant le rayonnement de deux dipôles linéaires d'orientations ($\Theta' = \pi/2, \Phi' = \Phi + \pi/2$) et ($\Theta'' = \pi/2 - \Theta, \Phi'' = \Phi + \pi$).

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

Nous avons montré au chapitre 1 par une description classique qu'une simple interface permet de modifier le taux de recombinaison spontanée de l'émetteur (voir section 1.2.5). La façon la plus simple de modifier le taux de recombinaison spontanée est de placer un émetteur dans un milieu d'indice n , qui a pour effet de diminuer d'un facteur n sa durée de vie radiative par rapport au vide (voir relation 1.17). Bien que prédite et étudiée théoriquement depuis 1946 par Purcell [Pur46], la démonstration expérimentale de l'influence de l'environnement optique d'un émetteur sur sa dynamique radiative n'a été faite qu'en 1968 par Drexhage qui étudiait l'évolution de la durée de vie de monocouches d'euporium lorsqu'elles étaient approchées d'un miroir métallique [DKS68]. En 1970, Drexhage ainsi que Tews étudient le même effet mais cette fois dans le cas d'une interface diélectrique [TIK70, Dre70].

A partir de l'expression 1.35 du facteur $\alpha = \Gamma/\Gamma_0$, où Γ_0 est le taux de désexcitation dans le vide, par un calcul classique en champ proche (voir chapitre 1, section 1.2.5), Chance et al. ont déterminé pour la première fois en 1974 une expression analytique de α pour un dipôle parallèle α_{\parallel} ou perpendiculaire α_{\perp} à une interface [CPS74, LK77b]. L'émission du dipôle est alors décomposée en ondes planes (les champs étant sous la forme $e^{+i\vec{k}\cdot\vec{r}-i\omega t}$) :

$$\alpha_{\perp} = \frac{3}{2} \text{Re} \left\{ \int_0^1 (1 + r_{1/2}^p(u) \exp(2ik_i d \sqrt{1-u^2})) \frac{u^3}{\sqrt{1-u^2}} du \right\} \quad (3.5)$$

$$\alpha_{\parallel} = \frac{3}{4} \text{Re} \left\{ \int_0^1 \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} [(r_{1/2}^s(u) + r_{1/2}^p(u)(u^2 - 1)) \exp(2ik_i d \sqrt{1-u^2}) + 2 - u^2] du \right\} \quad (3.6)$$

avec $u \equiv \sqrt{1 - (k_{z,i}/k_i)^2} \equiv \sin \theta$, $k_{z,i}$ est la projection du vecteur d'onde dans la direction z dans le milieu $i = 1$ ou 2 , θ l'angle d'incidence de l'onde par rapport à la normal à l'interface, $k_i = \frac{\omega n_i}{c}$ avec n_i le milieu d'indice dans lequel se trouve l'émetteur, $r_{1/2}^{s,p}(u)$ sont les coefficients de réflexion de Fresnel dans la convention de Verdet ([Pal85] tome 2) :

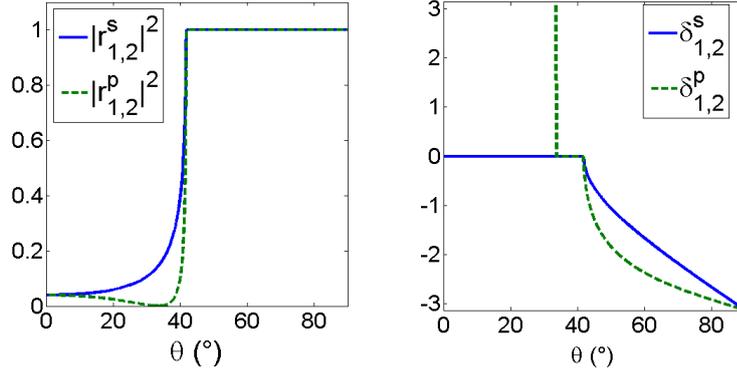


FIG. 3.3 – Coefficients de réflexion et déphasages à une interface verre(1)/air(2) en fonction de l'angle d'incidence θ d'une onde plane de polarisation s ou p. Au delà de l'angle critique $\theta_c = 41,8^\circ$, il y a réflexion totale s'accompagnant d'un déphasage $\delta_{1/2}^{(s,p)} = \tan^{-1} \left\{ \frac{\text{Im}(r_{1/2}^{s,p})}{\text{Re}(r_{1/2}^{s,p})} \right\}$ dépendant de θ .

$$r_{1/2}^s(u) = \frac{q_1 - q_2}{q_1 + q_2} ; r_{1/2}^p(u) = \frac{n_2^2 q_1 - n_1^2 q_2}{n_2^2 q_1 + n_1^2 q_2} \quad (3.7)$$

$$\text{avec } q_1 = \sqrt{n_1^2 - n_1^2 u^2} \quad (3.8)$$

$$q_2 = \sqrt{n_2^2 - n_1^2 u^2} \quad (3.9)$$

La figure 3.3 présente les facteurs de réflexion en intensité et les déphasages par réflexion sur une interface air/diélectrique d'indice 1,5.

La modification de la durée de vie d'un dipôle d'orientation quelconque avec la distance d à l'interface se déduit des valeurs de α_\perp et α_\parallel à cette distance. Pour un dipôle linéaire d'orientation (Θ', Φ') , on a [LK77a] :

$$\alpha(\Theta', \Phi') = \alpha_\perp \cos^2 \Theta' + \alpha_\parallel \sin^2 \Theta' \quad (3.10)$$

Nature de l'émission dipolaire dégénérée d'un nanocristal

Il a été montré à partir de l'étude de la structure fine du niveau fondamental d'un nanocristal de CdSe que l'émission d'un nanocristal individuel est de nature dipolaire dégénérée (voir chapitre 2 section 2.1.2). L'émission d'un nanocristal est alors équivalente à celle de deux dipôles perpendiculaires entre eux et oscillant de façon indépendante. Cette hypothèse a été démontrée expérimentalement pour la première fois par l'équipe de Bawendi en 1999 en étudiant la polarisation de l'émission de nanocristaux uniques [ENB99].

Leur orientation Θ est alors définie par rapport à la normale au plan contenant les deux dipôles couramment appelée « dark axis ». Nous allons décomposer l'émission du dipôle dégénéré d'orientation (Θ, Φ) suivant une paire de dipôles linéaires orthogonaux dont l'un est parallèle à l'interface, d'orientation $(\Theta' = \pi/2, \Phi' = \Phi + \pi/2)$, l'autre est alors d'orientation $(\Theta'' = \pi/2 - \Theta, \Phi'' = \Phi)$ (voir Figure 3.2).

On peut alors exprimer le taux de déclin normalisé α^{2D} d'un nanocristal dont le dark axis du dipôle dégénéré est orienté suivant (Θ, Φ) en fonction des taux de déclin α_{\parallel} et α_{\perp} de dipôles linéaires donnés dans la section précédente :

$$\alpha^{2D}(\Theta, \Phi) = \frac{1}{2} [\alpha_{\perp} \sin^2 \Theta + \alpha_{\parallel} (1 + \cos^2 \Theta)] \quad (3.11)$$

Résultats

Nous avons appliqué les formules données par Lukosz au cas d'un nanocristal placé à une distance d d'une interface verre/air : cette configuration sera notre référence par la suite. En particulier, je conclurai sur l'efficacité de collection dans cette configuration. Les intégrales 3.5 et 3.6 ont été calculées numériquement par un programme MATLAB donnant directement l'évolution de la durée de vie d'un émetteur dipolaire de part et d'autre d'une interface air/verre représentée sur la figure 3.4 en fonction de la distance normalisée d/λ , pour un taux de recombinaison radiative $\Gamma_{rad}(d)$ normalisé à sa valeur Γ_{rad}^n dans le milieu isotrope d'indice n dans lequel se trouve le nanocristal.

Tout d'abord, sur la figure 3.4, le taux de recombinaison oscille en fonction de la distance d à l'interface de telle sorte que l'on peut observer à la fois l'inhibition et l'exaltation de l'émission spontanée en fonction de la distance d à laquelle le dipôle se trouve. Ceci est dû au déphasage $2kd$ entre le champ directement émis par l'émetteur et le champ réfléchi par l'interface à la position de l'émetteur, causant des interférences constructives ou destructives selon la distance à l'interface. La durée de vie radiative oscille avec la distance d selon une période égale à $\lambda/(2n)$, λ/n étant la longueur d'onde d'émission de l'émetteur dans le milieu d'indice n .

Les oscillations sont amorties au bout de quelques λ car la perturbation, due au champ $\vec{E}_r(z = d)$ créé par la réflexion du champ sur l'interface, sur la dynamique du dipôle diminue quand le dipôle s'éloigne de l'interface. La durée de vie radiative de l'émetteur loin de l'interface $\tau_{rad}(d \rightarrow \infty)$ est ainsi égale à celle de l'émetteur τ_{rad}^n dans un milieu diélectrique homogène d'indice n .

L'interface induit aussi une modification du diagramme de rayonnement. Dans la partie suivante, à partir des résultats théoriques de Lukosz, nous calculons la modification du diagramme de rayonnement d'un nanocristal individuel. Ceci nous permettra de déterminer l'efficacité de collection par le microscope dans cette configuration.

3.2.2 Redistribution du rayonnement

L'effet d'une simple interface air-verre sur le diagramme de rayonnement peut être calculé analytiquement. Supposons un dipôle linéaire $\mu(\Theta', \Phi')$ présenté figure 3.2 placé dans un milieu d'indice $n_1 = 1,5$, à une distance d d'une interface verre/air. L'interface est parallèle au plan x-y. Nous supposons que le milieu dans lequel est placé le dipôle est homogène, isotrope, non absorbant et non dispersif aux fréquences d'émission du dipôle. L'émission observée est due à la superposition de deux types de faisceaux : le premier est dû à la lumière directement émise par le dipôle, le second aux faisceaux réfléchis par l'interface verre/air. L'émission est obtenue en sommant de façon cohérente l'ensemble des faisceaux directs et réfléchis par l'interface. La puissance émise par unité d'angle solide pour les deux polarisations s et p, dans la direction (θ, ϕ) pour un dipôle linéaire

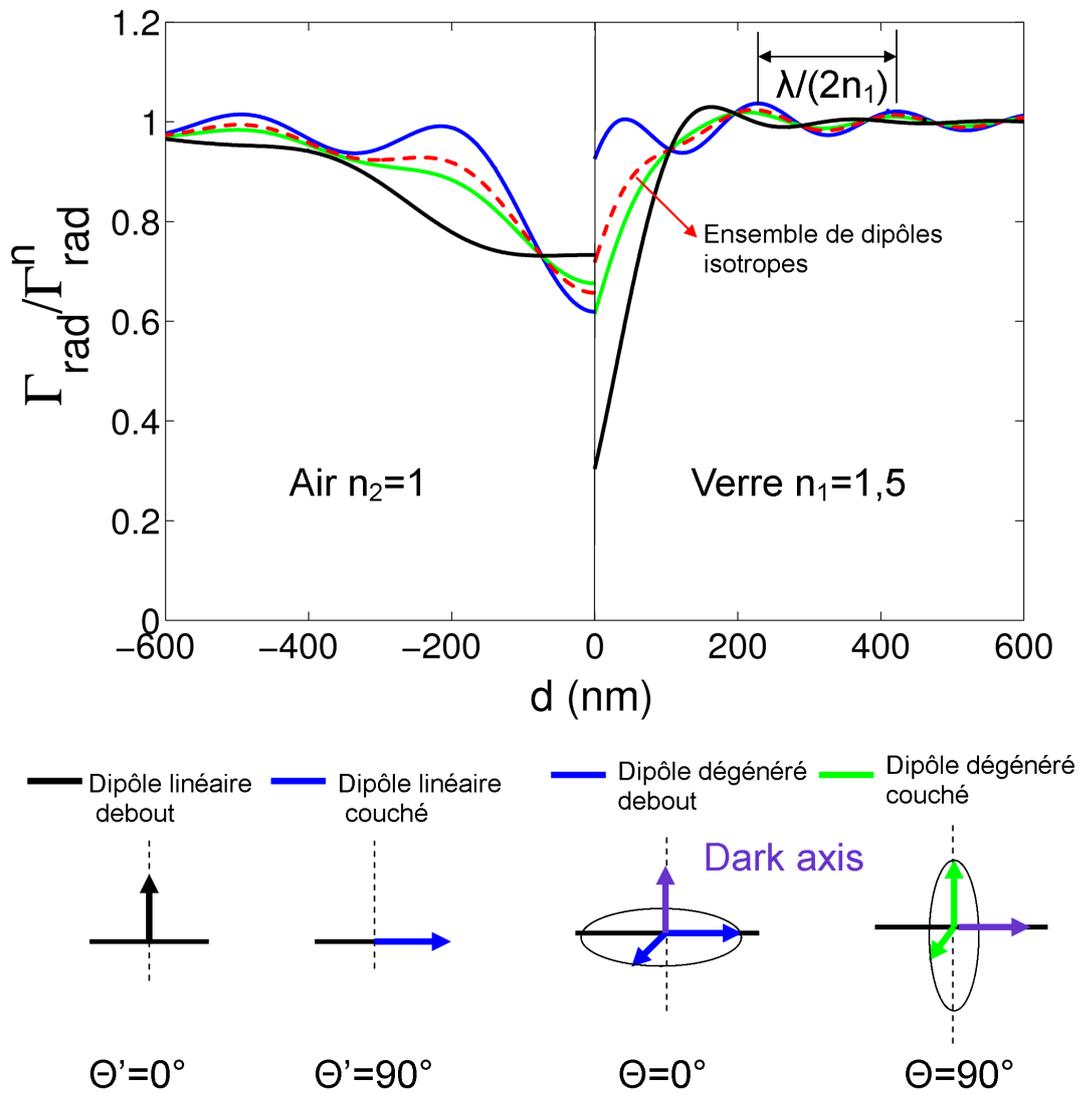


FIG. 3.4 – Calcul théorique de la modification du taux de recombinaison radiative $\Gamma_{rad}(d)$ d'un dipôle en fonction de sa distance d à une interface plane air/verre, selon sa structure et son orientation par rapport à l'interface. λ désigne la longueur d'onde du dipôle dans le vide, et Γ_{rad}^n le taux de recombinaison radiative dans un milieu homogène d'indice n : Pour $d \leq 0$, $n = n_2$; pour $d \geq 0$, $n = n_1$.

d'orientation (Θ', Φ') , normalisée à la puissance totale émise par le dipôle dans la vide, est alors [Luk79] :

$$\begin{aligned}
P_e^p(\theta, \phi, \Theta', \Phi') = & \frac{3}{8\pi} (\cos^2 \Theta' \sin^2 \alpha [1 + |r_{1,2}^p|^2 + 2 |r_{1,2}^p| \cos \{2k_{z,1}z_0 + \delta_{1,2}^p(\alpha)\}] \\
& + \sin^2 \Theta' \cos^2(\phi - \Phi') \cos^2 \alpha [1 + |r_{1,2}^p|^2 - 2 |r_{1,2}^p| \cos \{2k_{z,1}z_0 + \delta_{1,2}^p(\alpha)\}] \\
& - \frac{1}{2} \sin 2\Theta' \cos(\phi - \Phi') \sin 2\theta (1 - |r_{1,2}^p|^2)]
\end{aligned} \tag{3.12}$$

$$P_e^s(\theta, \phi, \Theta', \Phi') = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \Theta' \sin^2(\phi - \Phi') [1 + |r_{1,2}^s|^2 + 2 |r_{1,2}^s| \cos \{2k_{z,1}z_0 + \delta_{1,2}^s(\alpha)\}] \tag{3.13}$$

où $r_{1,2}^s$ et $r_{1,2}^p$ sont donnés par les équations de Fresnel 3.7, $k_{z,1}$ est la composante dans la direction z du vecteur d'onde dans le milieu d'indice n_1 . Comme dans le paragraphe précédent, le diagramme d'émission d'un dipôle dégénéré est déduit de la combinaison de deux dipôles orthogonaux :

$$P_{2D}^{p,s}(\alpha, \phi, \Theta, \Phi) = P_e^{p,s}(\alpha, \phi, \pi/2, \Phi + \pi/2) + P_e^{p,s}(\alpha, \phi, \pi/2 - \Theta, \Phi + \pi) \tag{3.14}$$

La figure 3.5-a présente le diagramme de rayonnement d'un dipôle dégénéré dans un milieu isotrope, et sa modification par l'interface silice/air (1,5/1) que nous avons déterminé numériquement à partir des expressions 3.13 et 3.12 en fonction de l'orientation du « dark axis ».

Pour les deux orientations extrêmes du dipôle dégénéré (figure 3.5-d et f), on remarque côté milieu d'indice 1,5 que le diagramme de rayonnement présente deux lobes importants dans lesquels se concentre la quasi totalité de la puissance rayonnée. En effet, tant que l'incidence est sous l'angle critique ($\theta < \theta_c = \arcsin(n_1/n_2)$), la réflexion est faible et se fait sans déphasage pour les deux polarisations s et p (voir figure 3.3). Le diagramme de rayonnement est alors peu perturbé par l'interface. En incidence telle que $\theta > \theta_c$ le coefficient de réflexion est égal à un, de sorte que le champ réfléchi par l'interface est de même intensité que le champ direct. De plus, en $\theta = \theta_c$, les déphasages δ_s et δ_p étant nuls pour un émetteur proche de l'interface (voir figure 3.3), les interférences entre le champ direct et le champ réfléchi sont constructives à l'origine du pic d'émission en $\theta_1 = \theta_c$. En incidence rasante, le coefficient de réflexion tend vers -1, les champs direct et réfléchi interfèrent destructivement supprimant toute émission dans la direction parallèle au plan de l'interface.

L'interface modifie profondément le diagramme de rayonnement d'un nanocristal, et ce de façon différente en fonction de l'orientation du double dipôle.

Discussions

Quand un émetteur est placé à proximité d'une interface diélectrique la variation du temps de recombinaison spontanée est modérée : le taux de recombinaison est multiplié au maximum par un facteur 1,02 à 1,04 en fonction de l'orientation du dipôle dégénéré dans le milieu d'indice 1,5 (respectivement parallèle et perpendiculaire à l'interface). Les effets sur le taux de recombinaison sont faibles en raison du faible contraste d'indice de l'interface. Les modifications du temps de déclin sont cependant mesurables et cette configuration a été utilisée avec succès pour déterminer l'efficacité quantique d'émission d'un

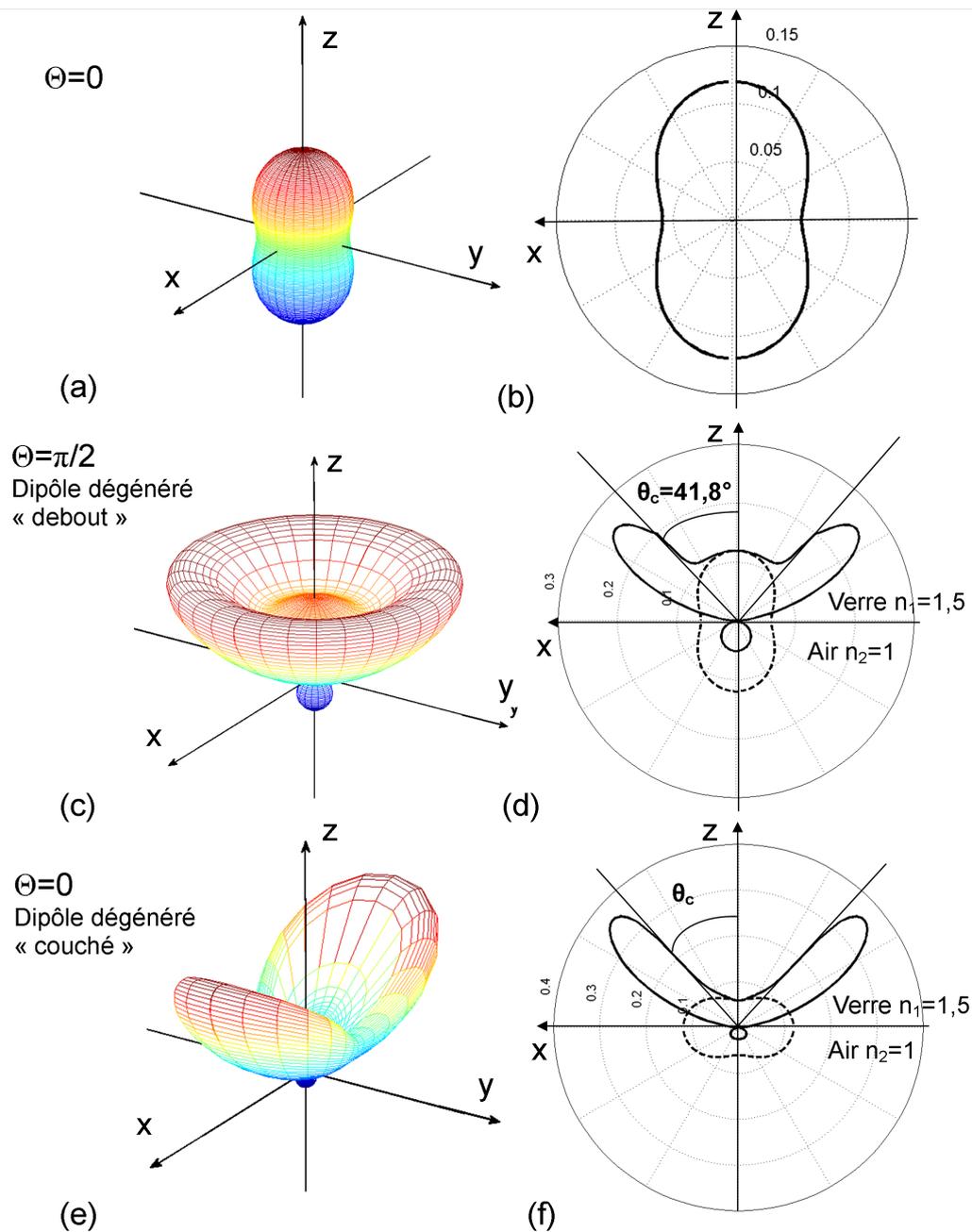


FIG. 3.5 – Diagramme de rayonnement d'un double dipôle dégénéré de dark axis debout (a) et (b) dans un milieu homogène et (c) à (f) à 50 nm d'une interface verre/air : (c) dipôle dégénéré debout, (e) dipôle dégénéré couché. (b), (d) et (f) coupes du diagramme de rayonnement dans le plan $O-x-z$. Sur les figures (d) et (f) le diagramme d'émission du nanocristal dans un milieu d'indice 1,5 d'orientation équivalente est tracé en pointillé.

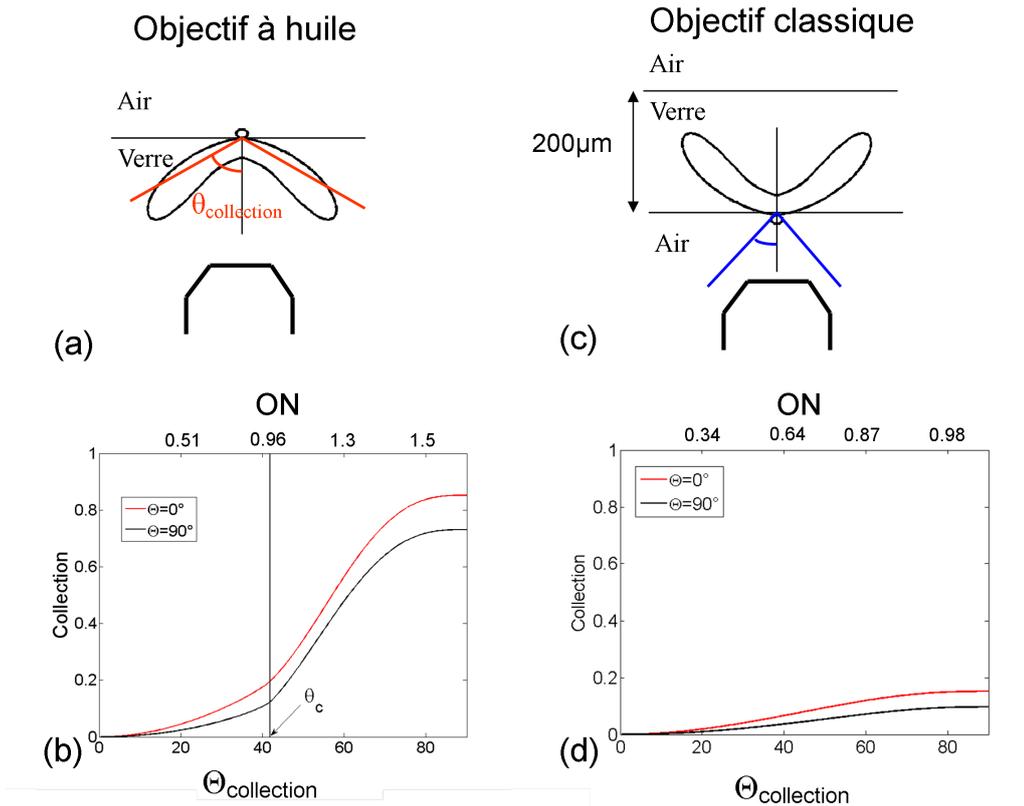


FIG. 3.6 – (a) Schéma illustrant la collection de l'émission par un objectif à huile. (b) Collection en fonction de l'ouverture numérique de l'objectif à huile. (c) Schéma illustrant la collection de l'émission par un objectif classique. (d) Collection en fonction de l'ouverture numérique de l'objectif classique.

nanocristal individuel. En contrôlant la distance à l'interface et en mesurant l'orientation du double dipôle, la valeur du taux de recombinaison radiatif Γ_{rad} et non radiatif Γ_{nr} de l'émission d'un nanocristal individuel et par suite l'efficacité quantique Q d'émission ont pu être déterminés [BCDH04].

Nous avons vu que le diagramme de rayonnement du nanocristal est fortement affecté par la présence de l'interface. Nous avons intégré la puissance émise par le dipôle dégénéré sur l'ouverture numérique de l'objectif pour déterminer la collection en fonction de l'objectif utilisé (voir figure 3.6). Pour un nanocristal positionné à une distance de 50 nm de l'interface (recouvert de 50 nm de PMMA), environ 80% des photons émis (quelle que soit l'orientation du nanocristal) côté diélectrique peuvent être collectés avec un objectif à huile d'ouverture numérique 1,4 (voir figure 3.6-a et b). Un objectif classique (d'ouverture numérique 0,95) permet de collecter au maximum 15% des photons émis (voir figure 3.6-c et d).

Une surface permettant une redirection de l'émission dans l'axe de l'objectif permettrait l'utilisation d'objectifs d'ouverture numérique plus modérée ne nécessitant pas l'utilisation d'huile d'immersion, comme c'est le cas pour les études en cryostat. Une exaltation beaucoup plus importante de l'émission du nanocristal pourrait être obtenue

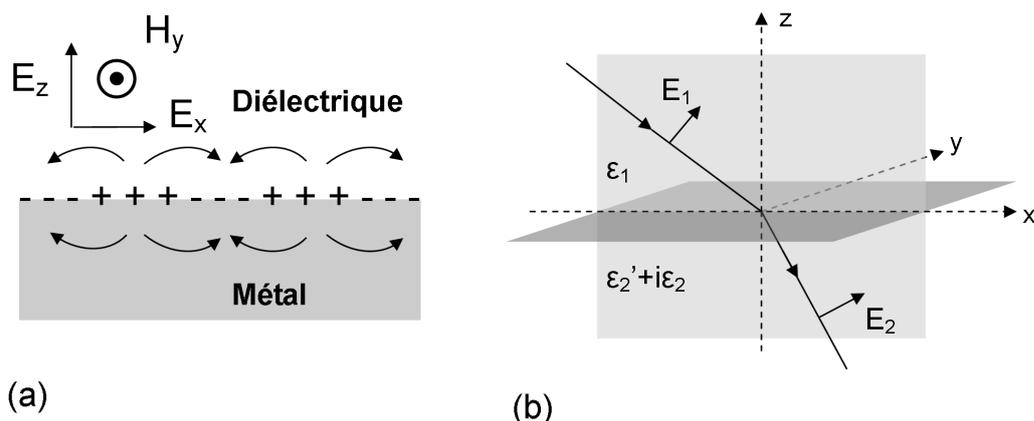


FIG. 3.7 – (a) Représentation schématique d'un plasmon de surface se propageant le long de l'interface métal-diélectrique. + et - représentent les régions avec une plus importante et une plus faible densité d'électrons libres. (b) Interface en deux milieux (1) et (2) de constantes diélectriques respectives ϵ_1 et ϵ_2 . L'interface est définie par $z=0$ dans un système de coordonnées cartésiennes. Dans chaque demi-espace nous considérons uniquement la polarisation p car nous cherchons la solution homogène qui décroît exponentiellement avec la distance à l'interface.

en plaçant l'émetteur à proximité d'un miroir de Bragg ou d'une couche mince métallique présentant un bon coefficient de réflexion :

- D'une part, l'onde excitatrice en se réfléchissant à la surface du miroir créerait une onde stationnaire à la surface du miroir permettant d'améliorer l'intensité d'excitation jusqu'à un facteur quatre (pour un miroir parfait) en plaçant le nanocrystal à un ventre d'intensité.
- Si l'émetteur est placé à la distance appropriée, le champ direct et réfléchi par l'interface interfèrent constructivement en champ lointain : on peut alors théoriquement atteindre une amélioration d'un facteur 4 de l'intensité de fluorescence.

La somme de ces divers processus d'exaltation permettrait théoriquement d'atteindre une amélioration de l'intensité de collection d'un facteur 10 à 15 [FG08]. Cependant, pour des distances émetteurs-interface métallique inférieures à 100 nm d'importants effets d'extinction (quenching) de la fluorescence ont été rapportés et attribués aux couplages aux modes plasmons de surface [DKS68]. La section suivante présente le développement de la théorie présentée dans ce chapitre en présence de plasmons de surface.

3.3 Couplage aux plasmons de surface de l'or

3.3.1 Concepts de base sur les plasmons de surface

Un plasmon est une excitation collective du gaz d'électrons libres dans le volume ou à la surface d'un métal. Les plasmons de surface sont des oscillations du plasma d'électrons proche de la surface du métal. Les oscillations de charges créent un champ électromagnétique transverse magnétique (TM ou p) évanescents à la surface du métal (voir figure 3.7-a). Le champ électromagnétique est évanescent dans la direction perpendiculaire à l'interface, reflétant le caractère non radiatif du plasmon de surface.

A partir de la relation de dispersion du plasmon de surface, c'est à dire l'expression reliant la fréquence ω et le vecteur d'onde k_{SP} des modes plasmons dans le plan de la surface métallique, on peut déterminer les conditions de couplage d'un émetteur fluorescent à un plasmon de surface.

Détermination de l'équation de dispersion du plasmon de surface

Considérons une interface plane entre deux milieux : le milieu noté (1) est un milieu diélectrique d'absorption négligeable de constante diélectrique réelle ϵ_1 (de dispersion négligeable). Le milieu (2) métallique est caractérisé par une constante diélectrique dispersive et complexe $\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2'(\omega) + i\epsilon_2''(\omega)$. L'interface est choisie dans le plan $z=0$. Nous recherchons les solutions homogènes des équations de Maxwell localisées à la surface du métal [NH06], solutions de l'équation :

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E}(r, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(r, \omega) \vec{E}(r, \omega) = 0 \quad (3.15)$$

avec $\epsilon(r, \omega) = \epsilon_2(\omega)$ si $z < 0$ et $\epsilon(r, \omega) = \epsilon_1$ si $z > 0$. Le champ polarisé TM (ou p) dans les milieux 1 et 2 a pour expression :

$$\vec{E}_j = e^{ik_x x - i\omega t} e^{ik_{z,j} z} (E_{j,x} \vec{e}_x + E_{j,z} \vec{e}_z), \quad j = 1, 2. \quad (3.16)$$

Pour déterminer la relation de dispersion du plasmon de surface, nous pouvons utiliser les relations suivantes :

- La conservation de la composante suivant x du vecteur d'onde à la traversée de l'interface impose que :

$$k_x^2 + k_{j,z}^2 = \epsilon_j \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (3.17)$$

- En l'absence de charges extérieures aux milieux (1) et (2), $\nabla \cdot D = 0$:

$$k_x E_{j,x} + k_{j,z} E_{j,z} = 0, \quad j = 1, 2. \quad (3.18)$$

- La continuité à la traversée de l'interface des composantes parallèles à l'interface du champ \vec{E} et perpendiculaires à l'interface du champ \vec{D} impose deux autres conditions :

$$\begin{aligned} E_{1,x} - E_{2,x} &= 0 \\ \epsilon_1 E_{1,z} - \epsilon_2 E_{2,z} &= 0 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Les équations 3.18 et 3.19 forment un système de quatre équations homogènes pour les quatre composantes inconnues du champ. L'existence d'une solution impose que le déterminant correspondant s'annule. Il y a alors deux solutions possibles : $k_x = 0$, ne correspondant pas à un champ se propageant le long de l'interface, et

$$\epsilon_1 k_{2,z} = \epsilon_2 k_{1,z} \quad (3.20)$$

L'introduction de cette relation 3.20 dans l'équation 3.17 nous permet d'obtenir la relation de dispersion du plasmon de surface de vecteur d'onde k_{SP} dans la direction de propagation k_x , à la fréquence ω :

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (3.21)$$

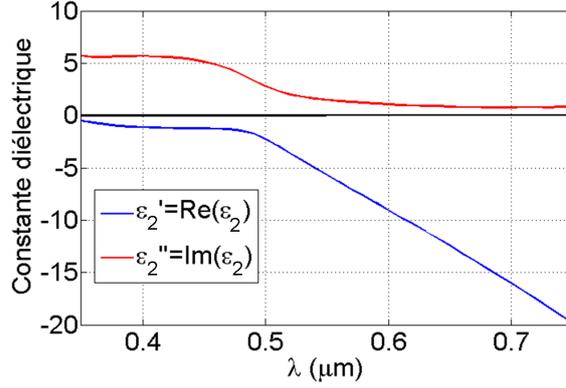


FIG. 3.8 – Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique d'une couche d'or optiquement épaisse (≈ 200 nm d'épaisseur) déposée sur substrat de verre déterminées par ellipsométrie.

Caractéristiques de l'onde plasmon

L'indice de l'or étant composé d'une partie réelle et d'une partie imaginaire, le vecteur d'onde parallèle à l'interface k_{SP} est alors complexe $k_{SP} = k'_{SP} + ik''_{SP}$. La partie imaginaire k''_{SP} permet de déterminer la distance caractéristique de propagation du plasmon de surface le long de l'interface. A partir de l'équation 3.21, les parties réelle et imaginaire de k_{SP} peuvent être déterminées en supposant que $|\epsilon''_2| \ll |\epsilon'_2|$. La figure 3.8 présente la variation des constantes diélectriques d'une couche d'or de 200 nm d'épaisseur réalisée à l'INSP (optiquement épaisse), déposée par évaporation thermique sur un substrat de verre, que nous avons déterminée par ellipsométrie dans la gamme spectrale allant de 350 à 750 nm (à 565 nm nous avons déterminé $\epsilon_{or} = -7,06 + i2,29$). Les constantes diélectriques déterminées par ellipsométrie sur nos échantillons sont très proches des valeurs données par la littérature [Pal85]. La condition $|\epsilon''_2| \ll |\epsilon'_2|$ est remplie pour une longueur d'onde supérieure à 500 nm. On a alors :

$$k'_{SP} \approx \sqrt{\frac{\epsilon'_2 \epsilon_1}{\epsilon'_2 + \epsilon_1}} \frac{\omega}{c} \quad (3.22)$$

$$k''_{SP} \approx \sqrt{\frac{\epsilon'_2 \epsilon_1}{\epsilon'_2 + \epsilon_1}} \frac{\epsilon''_2 \epsilon_1}{2\epsilon'_2 (\epsilon'_2 + \epsilon_1)} \frac{\omega}{c} \quad (3.23)$$

La partie imaginaire du vecteur d'onde correspond à une décroissance exponentielle du champ dans la direction de propagation du plasmon le long de l'interface (dans le plan xy). La distance caractéristique de propagation du plasmon de surface à une interface or/silice ($\epsilon_2 = -7,06 + i1,29$ à 565 nm, et $\epsilon_1 = 2,25$), correspondant à une diminution de $1/e$ de l'intensité, est donnée par

$$L_{SP} = 1/(2k''_{SP}) \quad (3.24)$$

Pour une longueur d'onde de 565 nm, L_{SP} est égale $0,6 \mu m$ (L_{SP} est de $5 \mu m$ pour une interface or/air). Le temps caractéristique de déclin de l'onde plasmon T_{SP} peut être déterminé à partir de la valeur de L_{SP} par l'expression $L_{SP} = T_{SP} v_g$, avec v_g la vitesse de groupe. En posant $\omega = \omega' - i\omega''$, et comme est k'_{SP} par définition réel, on obtient à

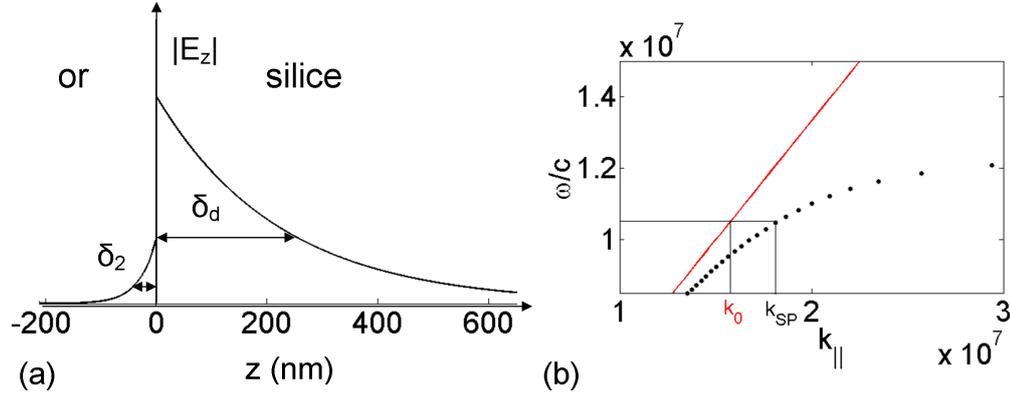


FIG. 3.9 – (a) Décroissance exponentielle du champ en fonction de la distance z à la surface. (b) La relation de dispersion pour le mode plasmon de surface calculée à partir des valeurs expérimentales de la constante diélectrique (points noir) est toujours en dessous de la ligne de lumière (ligne rouge). La relation de dispersion montre le désaccord du vecteur d'onde k_0 de la lumière incidente dans le plan parallèle à l'interface et le mode plasmon k_{SP} .

partir de l'expression 3.21 :

$$\omega'' = k'_{SP} c \frac{\epsilon_2''}{2\epsilon_2'^2} \frac{\epsilon_2' \epsilon_1}{\epsilon_2' + \epsilon_1} \quad (3.25)$$

Le temps caractéristique de déclin de l'onde plasmon est alors $T_{SP} = 2\pi/\omega'' = 0,12$ ps.

A partir de l'équation 3.17, nous pouvons aussi déterminer l'expression de la composante normale du vecteur d'onde permettant de calculer la distance de pénétration de l'onde plasmon dans le diélectrique et le métal :

$$k_{j,z} = \sqrt{\frac{\epsilon_j^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\omega}{c}}, \quad j = 1, 2. \quad (3.26)$$

Les vecteurs d'onde $k_{1,z}$ et $k_{2,z}$ sont imaginaires car la partie réelle de la constante diélectrique ϵ_2' est négative. L'amplitude du plasmon de surface décroît exponentiellement $\exp(-\text{Im}(k_{j,z})z)$ dans la direction normale à la surface. A 565 nm, la distance caractéristique de pénétration de l'onde plasmon dans la silice est de $\delta_d = 222$ nm et dans le métal de $\delta_2 = 31$ nm (voir figure 3.9-a).

Excitation optique des plasmons de surface

Pour exciter le plasmon de surface il faut qu'il y ait conservation de l'énergie, et de la composante k_x du vecteur d'onde. Pour une onde de vecteur \vec{k}_0 se propageant avec un angle d'incidence θ , défini par rapport à la normale à l'interface, dans un milieu diélectrique de permittivité diélectrique ϵ_1 , supposée réelle positive et indépendante de ω , la relation de dispersion est simplement donnée par $k_x = k_0 \sin \theta = n_1 \omega / c \sin \theta$, où $n_1 = \sqrt{\epsilon_1}$ est l'indice de réfraction du milieu. Pour $\sin \theta = 1$, cette relation de dispersion correspond à la ligne de lumière dans la silice (« light line »).

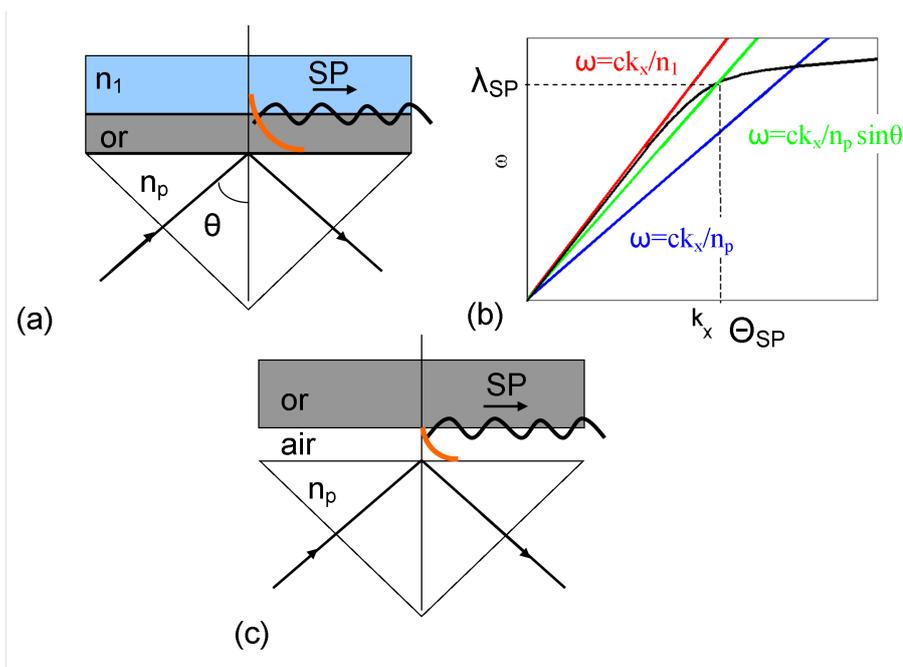


FIG. 3.10 – Excitation du plasmon de surface [NH06]. (a) Configuration de Kretschmann [KR68]. (b) Relation de dispersion dans la configuration de Kretschmann montrant le couplage résonnant entre la lumière incidente par le milieu de haut indice et le mode plasmon à l'interface métal/milieu d'indice n_1 . La norme du vecteur d'onde dans le plan est augmentée d'un facteur $\Delta k = \omega(n_p - n_1)/c$. (c) Configuration de Otto [Ott68].

Sur la figure 3.9-b la relation de dispersion de l'onde plasmon donnée par l'équation 3.21 est tracée à partir des indices de l'or mesurés par ellipsométrie. Sur le même graphe la ligne de lumière est tracée en rouge. La courbe de dispersion du plasmon de surface est toujours en dessous de la ligne de lumière. Autrement dit, pour un fréquence donnée ω , la composante tangentielle du vecteur d'onde du mode plasmon $k_x = k_{SP}$ est toujours plus importante que celle de la lumière incidente $k_x = k_0 \sin \theta$. Le mode plasmon et l'onde plane incidente ne peuvent donc pas se coupler de façon directe.

Une des premières techniques pour exciter les plasmons de surface mise en oeuvre dans les années 60 est la configuration de Kretschmann [KR68] schématisée sur la figure 3.10-a. La couche métallique est déposée sur un prisme rectangle d'indice de réfraction n_p plus important que l'indice de réfraction du milieu déposé sur la couche d'or n_1 . On crée sur l'interface prisme/or une onde évanescente. Le vecteur d'onde dans le plan de la surface pour une lumière incidente du côté du milieu de haut indice est $k_x = n_p \omega / c \sin \theta$. Comme on peut le voir sur la figure 3.10-b, la relation de dispersion de la lumière incidente coupe la relation de dispersion du mode plasmon de surface de la surface côté or/milieu d'indice n_1 . Les deux courbes se croisent pour un angle d'incidence donné θ_{SP} et pour une longueur d'onde donnée λ_{SP} : il peut y avoir couplage entre l'onde incidente et le plasmon. A l'angle d'incidence θ_{SP} , la lumière réfléchi du côté de haut indice présente un minimum à la longueur d'onde λ_{SP} qui peut atteindre 0 pour une épaisseur spécifique de la couche mince métallique (en général de l'ordre de 50 nm pour l'or) [NH06]. Un maximum d'énergie est alors couplée au plasmon à l'interface or/milieu d'indice n_1 . Une autre configuration dite de Otto [Ott68] peut aussi être utilisée (voir figure 3.10-c). Une

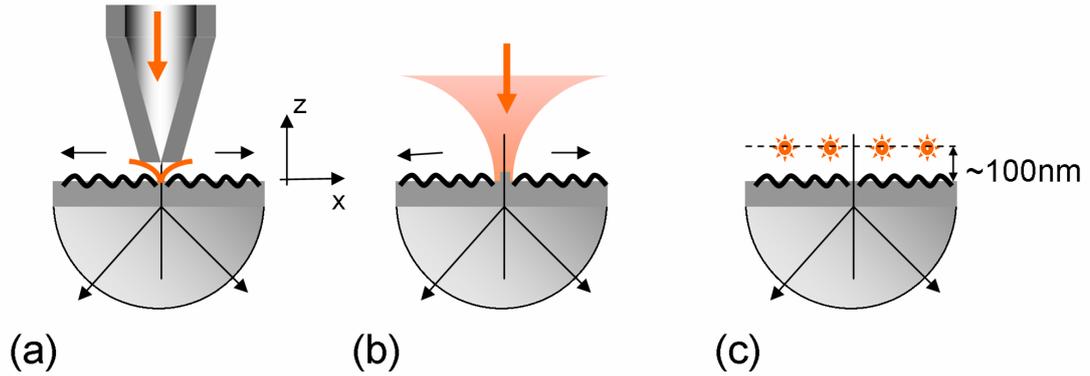


FIG. 3.11 – Excitation locale du plasmon de surface. (a) Source de lumière sub-longueur d'onde [HBN⁺96]. (b) Irradiation d'une nano-particule métallique [NHP97]. (c) Emetteurs fluorescents. Dans tous les cas, les plasmons de surface sont excités par la composante évanescente du champ émis permettant l'accord entre le vecteur d'onde de la source k_x et le mode plasmon. [NH06]

onde évanescente est réalisée à l'interface prisme/air par réflexion totale sur l'interface. Si la surface métallique se situe dans la région de pénétration de l'onde évanescente créée, l'accord entre les vecteurs d'onde de l'onde évanescente et du mode plasmon pourra être satisfait.

Ces techniques permettent d'exciter un mode plasmon à la surface métallique. Si des fluorophores sont déposés à l'interface entre le métal et le milieu d'indice n_1 , leur excitation sera alors largement favorisée.

Dans les exemples précédents, les modes plasmons sont excités par création d'une onde évanescente à l'aide d'un prisme. Une onde évanescente excitant le plasmon de surface peut être créée dans d'autres conditions : en effet, la composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde nécessaire à l'excitation du plasmon de surface est aussi présente dans le champ proche optique à la pointe d'une fibre optique [HBN⁺96], autour de nanoparticules métalliques [NHP97] ou d'émetteurs fluorescents. Pour que les modes plasmons puissent être excités *localement*, il est nécessaire que les sources optiques soient suffisamment proches de l'interface (dans la zone de champ proche optique). Ces différentes configurations sont présentées sur la figure 3.11. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la configuration 3.11-c.

3.3.2 Etat de l'art

Les expériences pionnières portant sur la modification de durée de vie d'émetteurs couplés à une interface métallique furent réalisées par Drexhage et al [DKS68, Dre70] dans les années 1960. Il étudia la modification du temps de recombinaison spontanée d'ions d' Eu^{3+} en fonction de la distance à une interface d'argent. Les expériences de couplages d'émetteurs (en particulier des molécules fluorescentes) à l'échelle collective à une interface plane métallique sont nombreuses [W.H79, CDW93, NLE02, KGKP06, RSEL07]. Des effets importants ont été mesurés sur l'amélioration de l'intensité d'émission [NLE02, FG08] ou l'efficacité du couplage aux plasmons de surface [W.H79, RSEL07]. Des listes exhaustives des études sur l'effet d'une rugosité de surface ou utilisant des structures

métalliques périodiques peuvent être trouvées dans les revues [BDE03, Lak05, FG08].

Récemment, des expériences ont été réalisées à l'échelle de l'émetteur individuel [BKHS05, SVB⁺05]. Nous nous limiterons à la présentation des études réalisées avec des nanocristaux.

En déposant directement des nanocristaux de CdSe/ZnS sur une surface d'or rugueuse, des effets importants sur la dynamique de recombinaison radiative et sur le scintillement des nanocristaux ont été mesurés :

- En 2002, l'équipe de Bawendi a observé une accélération d'un facteur $> 10^3$ du temps de recombinaison spontanée. Le taux de recombinaison spontanée est alors comparable au temps caractéristique du processus de relaxation Auger responsable du caractère non fluorescent d'un nanocristal chargé : ils ont ainsi pu observer l'émission du nanocristal chargé ou non, et donc une réduction frappante du phénomène de scintillement [SWF⁺02].
- En 2006, l'équipe de Lakowicz a mesuré une réduction du scintillement de nanocristaux de CdTe déposés sur des îlots d'argents ainsi qu'une augmentation de l'intensité et du temps de recombinaison spontanée des émetteurs [RBL06].
- En 2007, une réduction importante du scintillement des nanocristaux et une augmentation de l'intensité de fluorescence a été mesurée [YKY07].

Nous présentons dans les parties suivantes l'étude expérimentale et théorique menées au laboratoire sur l'effet d'une interface d'or, en particulier l'effet de la distance à la surface, sur l'émission de photons uniques d'un nanocristal individuel. Les sections 3.5 et 3.6 présentent respectivement la modification du temps de recombinaison radiatif et l'intensité de collection de nanocristaux de CdSe/ZnS à l'échelle individuelle.

3.4 Fabrication et caractérisation des échantillons

3.4.1 Fabrication des échantillons

Différents échantillons ont été préparés avec pour objectif de contrôler précisément la distance entre le nanocristal et la surface d'or, ainsi que les caractéristiques du film d'or (rugosité, indice). Un schéma descriptif des échantillons est présenté sur la figure 3.12-a : une couche de 200 nm d'or est déposée par évaporation thermique ($\approx 10^{-6}$ torr) sur un substrat de verre. Pour déterminer l'épaisseur de la couche de silice et les indices de l'or déposé, nous avons étudié les échantillons par ellipsométrie. L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [DPB⁺03]. Le rapport des modules des coefficients de réflexion r_p et r_s en amplitude, $\tan \phi$ et la différence de phase introduite par la réflexion Δ , sont mesurés sur une gamme spectrale puis ajustés par un modèle multicouche. Une analyse ellipsométrique de la couche d'or montre que la couche est optiquement épaisse (i.e. peut être considérée optiquement comme une couche infinie) et nous a permis de déterminer la variation de la constante diélectrique de l'or déposé en fonction de la longueur d'onde (voir figure 3.8). Ces valeurs sont très proches des constantes diélectriques de l'or données par la référence [Pal85] volume 2, nous assurant de la bonne qualité cristalline du dépôt.

Une couche mince de silice, servant à contrôler la distance entre le nanocristal et l'interface d'or, est ensuite déposée par pulvérisation à $\approx 10^{-3}$ torr. Différents échantillons ont

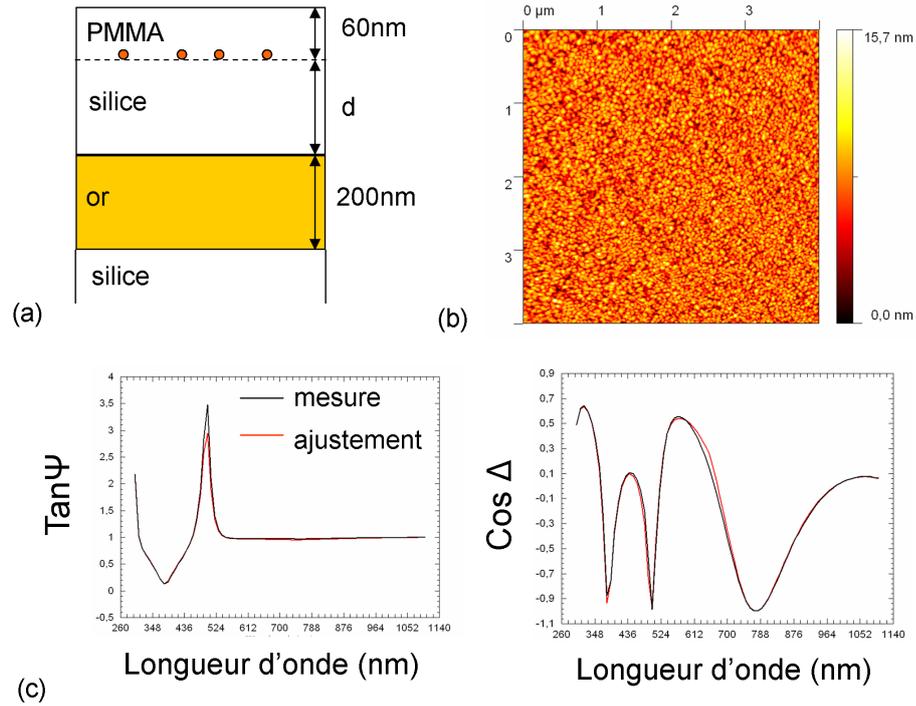


FIG. 3.12 – (a) Schéma descriptif des échantillons. (b) Caractérisation de la surface d’or par microscopie à force atomique. Rugosité RMS de surface : 2.2 nm. (c) Exemple de mesure de l’épaisseur du dépôt de silice par ellipsométrie en ajustant les variations de Δ et Ψ en fonction de la longueur d’onde ; on obtient $d = 310 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$.

été préparés avec une épaisseur de silice variant de 18 à 300 nm.

Une solution nanomolaire de nanocristaux de CdSe/ZnS dans le décane émettant à 565 nm (QDot[®] commercialisés par la société Invitrogen) est ensuite déposée à la tournette (à la vitesse de 4000 tours/minute). La solution de nanocristaux est diluée afin d’observer individuellement les nanocristaux à l’aide du microscope (pour un objectif de grandissement $\times 40$ au moins). Les nanocristaux sont ensuite recouverts d’une couche de PMMA déposée à la tournette d’environ 60 nm d’épaisseur mesurée au profilomètre (PMMA de masse 101 000 g/mol dilué à 2% en masse dans le toluène déposé à 4000 tours/minute).

3.4.2 Caractérisation des échantillons

La figure 3.12-b présente une image de microscopie à force atomique de la couche d’or. La surface présente une rugosité RMS de 2,2 nm. L’épaisseur de la couche de silice déposée est mesurée par ellipsométrie. La figure 3.12-c présente les coefficients $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ mesurés par ellipsométrie pour un échantillon présentant 310 nm d’épaisseur de silice sur de l’or. Les courbes sont ajustées par un modèle simple d’une couche de silice sur un couche d’or en utilisant les indices de la littérature [Pal85]. Les ajustements pour tous les échantillons sont de très bonne qualité et permettent de déterminer l’épaisseur de la couche de silice à $\pm 2 \text{ nm}$. Ainsi, nous avons réalisé des systèmes modèles de bonne qualité dont la distance entre l’émetteur et l’interface d’or est connue à $\pm 2 \text{ nm}$.

3.5 Modification du temps d'émission spontanée

La puissance totale dissipée par l'émetteur étant proportionnelle au temps de recombinaison spontanée, le couplage aux plasmons de surface peut être mis en évidence en étudiant la variation du temps de recombinaison spontanée de l'émetteur en fonction de la distance à l'interface.

3.5.1 Processus de relaxation à proximité d'une surface d'or

Nous considérons ici un nanocristal émettant à 565 nm et placé à une distance d de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'une surface d'or (voir figure 3.13-a). En plus des effets déjà mis en évidence dans le cas d'une simple interface diélectrique, il faut considérer ici l'effet du couplage aux plasmons de surface sur l'énergie dissipée par l'émetteur.

L'intégrant dans les relations 3.5 et 3.6 représente la puissance dissipée en fonction de la composante du vecteur d'onde dans le plan de l'interface $u = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$. La figure 3.13-b présente la puissance dissipée en fonction de la composante du vecteur d'onde dans le plan de l'interface u pour les deux orientations extrêmes du dipôle dégénéré. La zone $u < 1$ correspond à la partie radiative de l'émission (champ lointain), la zone $u > 1$ correspond au champ proche optique. Contrairement au cas d'une simple interface diélectrique, l'interface d'or va avoir un effet sur le champ proche émis par le nanocristal. L'intégrale sur la puissance dissipée donnée par les relations 3.5 et 3.6 devra ici être intégrée pour u variant de 0 à l'infini.

Les contributions de trois processus à l'origine d'une modification de la puissance rayonnée peuvent alors être déterminés numériquement de façon indépendantes en intégrant la puissance dissipée sur différents intervalles du vecteur d'onde u :

- Pour $0 < u < 1$, les processus associés à l'émission de photons dans l'espace libre sont pris en compte. Cet effet est alors simplement un effet dû à la réflexion sur l'interface équivalent à celui étudié pour une simple interface diélectrique.
- Pour $u = k_{SP}/k_0$, sur la figure 3.13-b, l'excitation des plasmons de surface est clairement visible. Elle est associée au pic en $u = k_{SP}/k_0 = 1,18$. La part de l'énergie émise par le nanocristal transférée au mode plasmon de surface peut alors être déterminée analytiquement en calculant l'intégrale autour du pôle k_{SP} [FW84] ou en intégrant numériquement la puissance émise autour de la direction $u = k_{SP}/k_0$.
- Pour $u > k_{SP}/k_0$, la puissance rayonnée est transférée aux paires électron-trou du métal. Cette énergie est immédiatement dissipée dans le métal [FG08]. Ce transfert direct dipôle-dipôle a une dépendance en d^4 avec la distance à l'interface, il devient négligeable à plus de 10 nm de la surface métallique. Ce processus de pertes d'énergie est en général qualifié de « lossy surface waves » (LSW).

La figure 3.14 présente la part de la puissance dissipée dans chacun des trois canaux possibles de relaxation en fonction de la distance entre l'émetteur et l'interface pour les deux directions d'orientation extrêmes du dipôle dégénéré : $\Theta = 0^\circ$ et $\Theta = 90^\circ$. L'émission du dipôle dégénéré de « dark axis » orienté parallèlement à l'interface est plus fortement couplée au mode plasmon de surface, car une partie plus importante de la lumière est émise en incidence rasante (dans la direction du « dark axis ») (voir chapitre 2 section 2.1.2). Plus de 70% de la puissance dissipée totale est alors transférée aux plasmons pour

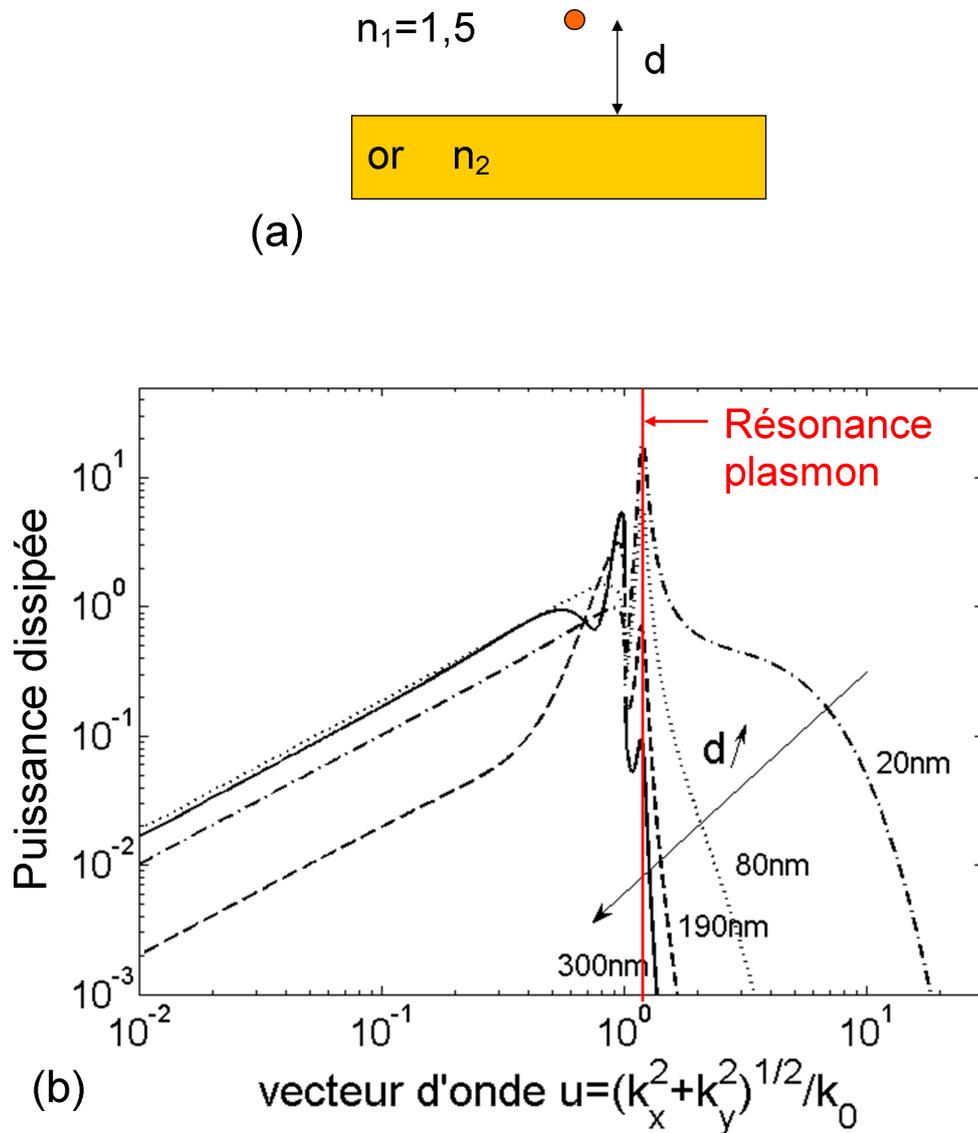


FIG. 3.13 – (a) Nanocristal placé à une distance d d'une surface d'or d'indice $n_2 = 0,27 + i2,79$ pour une longueur d'onde d'émission de 565 nm. (b) Puissance émise par le nanocristal en fonction de u pour une distribution d'orientation isotrope des émetteurs pour différentes distances d à la surface d'or. Le pic à $u=1,18$ (matérialisée par une ligne rouge) correspond au couplage au mode plasmon. La puissance dissipée dans le plasmon de surface est d'autant plus importante que l'émetteur est proche de l'interface. Au delà de la résonance plasmon, la puissance est dissipée dans le métal (LSW). Les pics à $u < 1$ correspondent à des effets d'interférences.

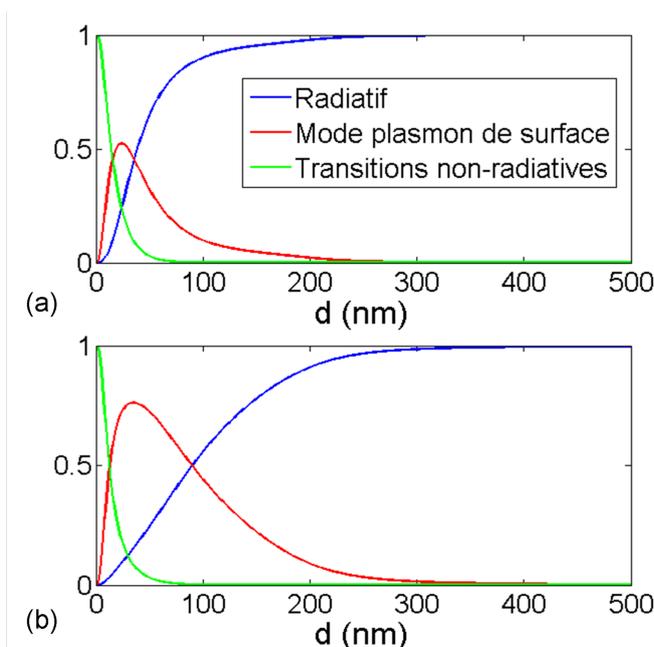


FIG. 3.14 – (a) Fraction de puissance dissipée dans chaque canal de relaxation- radiatif, plasmons de surface, transitions non-radiative- en fonction de la distance émetteur-surface dans la configuration présentée figure 3.13-a. (a) Pour un dipôle dégénéré de « dark axis » orienté perpendiculairement à l'interface. (b) Pour un dipôle dégénéré de « dark axis » orienté parallèlement à l'interface.

un émetteur placé à 50 nm de l'interface.

Le couplage au mode plasmon ne peut avoir lieu que pour des distances émetteur-interface inférieures à la distance caractéristique de pénétration de l'onde plasmon dans le diélectrique, soit environ 200 nm pour l'or. Plus la distance émetteur-interface diminue, plus l'effet de couplage au mode plasmon est important. Pour des distances inférieures à 10 nm les effets de transitions non-radiatifs (LSW) dominant.

3.5.2 Variation théorique du temps de recombinaison spontanée

La variation théorique du taux de recombinaison spontanée normalisée α est déterminée en intégrant la puissance totale émise pour toutes les valeurs du vecteur d'onde u ($0 \mapsto \infty$). La contribution de chaque processus de recombinaison peut être déterminée de façon indépendante en intégrant sur les différents domaines de variation de u . Les résultats du calcul numérique réalisé avec le logiciel MATLAB pour un indice de l'or $n_2 = n_{or} = 0,26 + i2,79$ à $\lambda = 565$ nm et un milieu $n_1 = 1,5$ sont présentés sur la figure 3.15 pour les deux orientations extrêmes du double dipôle. A plus de 200 nm de l'interface seul les effets miroirs entrent en jeu. A proximité de l'interface, pour $d < 200$ nm, les taux de recombinaison spontanée deviennent plus importants en raison du couplage au plasmon de surface.

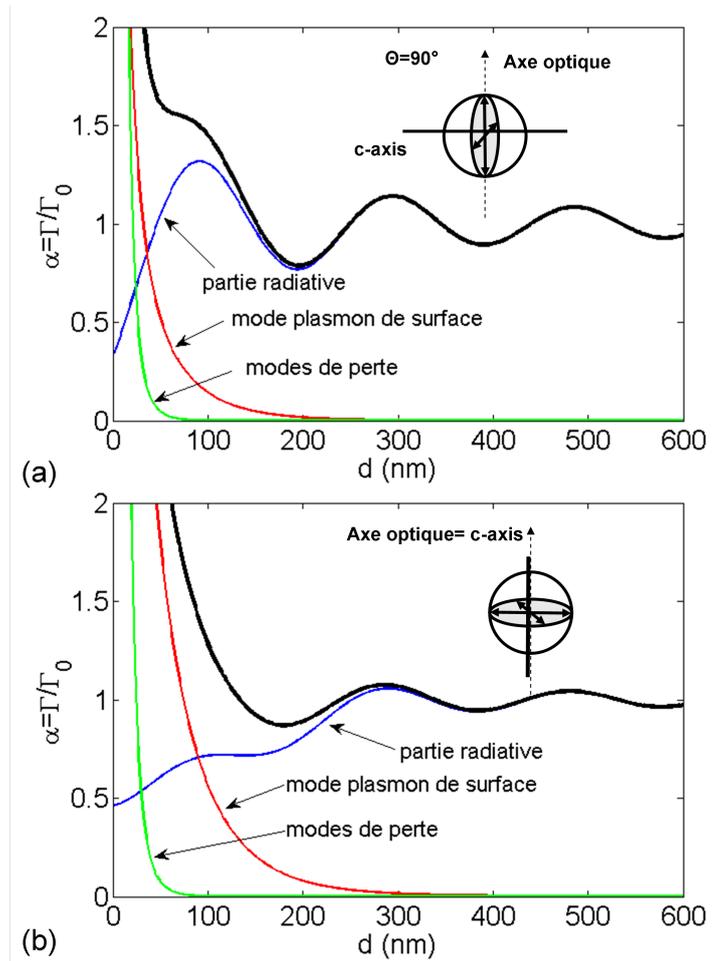


FIG. 3.15 – Courbe noire : variation du temps de recombinaison spontanée avec la distance à l'interface. Courbe rouge : contribution du couplage aux plasmons de surface obtenue en intégrant la puissance totale émise autour de k_{SP} . Courbe bleue : contribution de l'émission dans l'espace libre (effet miroir). Courbe verte : pertes dissipées dans le métal. (a) Pour un double dipôle parallèle à l'interface ($\Theta=90^\circ$). (b) Pour un double dipôle orienté normal à l'interface ($\Theta=0^\circ$).

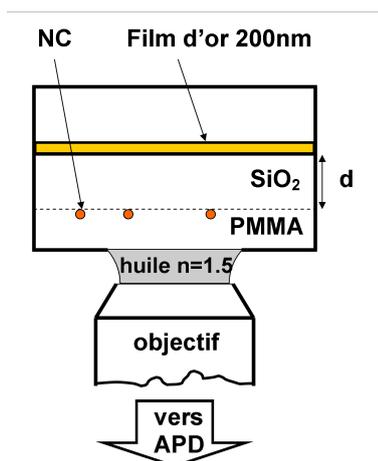


FIG. 3.16 – Dispositif expérimental utilisé pour analyser les nanocristaux à l'échelle individuelle.

3.5.3 Résultats expérimentaux et confrontation à la théorie

Le dispositif utilisé pour étudier un nanocristal à proximité d'une surface d'or est présenté sur la figure 3.16. L'objectif utilisé est un objectif à huile, la seule interface alors vue par le nanocristal est l'interface or/silice correspondant à la simulation effectuée dans la section précédente. La luminescence des nanocristaux est excitée avec un laser impulsionnel de longueur d'onde 400 nm, avec une fréquence de répétition de 5 MHz (période de répétition $T=200$ ns) et une puissance moyenne inférieure à $4 \mu W$. Pour étudier un nanocristal unique, notre dispositif permet de se positionner sur un nanocristal.

Les temps de recombinaison spontanée des nanocristaux à l'échelle individuelle sont déterminés pour chaque échantillon en utilisant la procédure décrite au chapitre 2. Sur l'encart de la figure 3.17 sont tracées les courbes de déclin à trois distances différentes de l'interface. Les courbes de déclin présentent une décroissance mono-exponentielle. Une dizaine de mesures sont effectuées pour chaque distance émetteur-interface. Les temps de déclin expérimentaux τ normalisés par le temps de recombinaison spontanée des nanocristaux en solution de toluène d'indice $\approx 1,5$ proche de l'indice réfraction n_1 ($\tau_n=18$ ns) sont reportés sur la figure 3.17 (points noirs). Sur la même figure sont tracés les variations théoriques des temps de déclin normalisés $1/\alpha$ pour les deux orientations extrêmes du double dipôle en fonction de la distance à l'interface.

La variation expérimentale du taux de recombinaison spontanée est très bien reproduite par le calcul de la variation théorique. Le temps de recombinaison spontanée proche de l'interface chute en raison du fort couplage aux plasmons de surface. *Une augmentation jusqu'à un facteur 5 du taux de recombinaison spontanée est mesurée à 18 nm de l'interface.* Cet effet est relativement important et peut s'observer sur toute la surface de l'échantillon. En contrepartie, un fort pourcentage des photons émis sont couplés au plasmon et ne sont pas collectés par l'objectif. Pour dresser un bilan complet de l'amélioration de la collection en présence de l'interface, il est nécessaire de prendre entre compte les pertes dans le mode plasmon. Cette étude est réalisée dans la section 3.6.

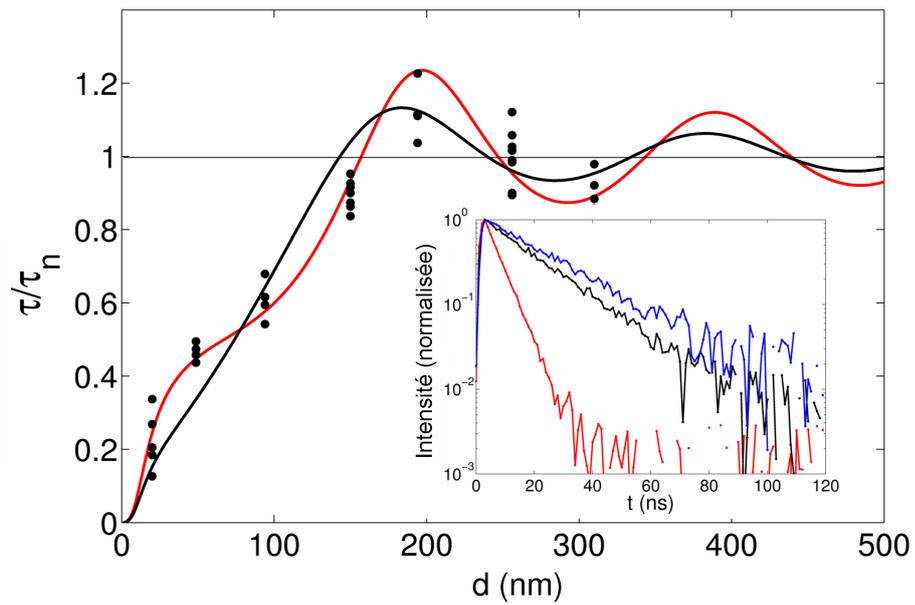


FIG. 3.17 – Points noirs : temps de recombinaison spontanée expérimentaux τ normalisés au temps de recombinaison des nanocristaux en solution ($\tau_n=18$ ns) en fonction de la distance à l'interface d'or. Les courbes rouge ($\Theta = 90^\circ$) et noire ($\Theta = 0^\circ$) sont les variations théoriques du temps de recombinaison spontanée avec la distance à l'interface, pour les deux orientations extrêmes du double dipôle, pour un indice de l'or $n_2 = n_{or} = 0,27 + i2,79$ et un indice de la couche supérieure de 1,5.

distance à l'interface	256 nm	18 nm
$\langle \tilde{I}_{NC} \rangle$ (cps/s)	5205	2165
$\langle \tilde{I}_{NC}^2 \rangle$ (cps/s) ²	$3,482.10^7$	$6,239.10^6$
$B_0 + B_f$ (cps/s)	1850	1200
$\beta(B_f = \beta B_0)$	0,63	0,5
τ_{NC}	20,5 ns	5 ns
τ_f	1,5 ns	1,5 ns

TAB. 3.1 – Données expérimentales utilisées pour calculer les fonctions d'autocorrélations théoriques

3.5.4 Dégrouperement de photons à proximité d'une interface d'or

Notre objectif est d'établir l'émission de photons uniques de nanocristaux positionnés à proximité de l'interface d'or. La fluorescence émise par un nanocristal individuel est analysée par un dispositif de type Hanbury-Brown et Twiss décrit dans le chapitre 2 avec une excitation impulsionnelle à 400 nm de fréquence de répétition 5MHz et de puissance $3,3 \mu W$.

Résultats

Les figures 3.18-c et d présentent les courbes d'autocorrélation expérimentales de nanocristaux positionnés à 254 et 18 nm de l'interface d'or. L'axe des ordonnées représente les coïncidences notées $c(\delta t)$. Le caractère quantique de la lumière émise est bien mis en évidence car $c(0) < c(nT)$, où T est la période de répétition des impulsions laser d'excitation. Cependant, cela ne constitue pas une preuve de l'émission de photons uniques, il faut pour cela que $g^{(2)}(0) = 0$. Il faut donc calculer la contribution éventuelle du fond de fluorescence. On note aussi que la largeur des pics est beaucoup plus faible pour le nanocristal positionné à 18 nm de l'interface car le temps de déclin τ est beaucoup plus court.

Interprétations

Sur la figure 3.18a-b est présentée l'intensité en fonction du temps dans chacune des configurations. L'excitation étant impulsionnelle, le bruit de fond ne peut pas être considéré comme un bruit poissonnien. L'ajustement des courbes d'antibunching expérimentales est réalisé suivant la méthode présentée au chapitre 2 (section 2.4.4).

L'intensité totale de fluorescence est égale à $I(t) = I_{NC}(t) + B(t)$. Le détail du calcul de la fonction d'autocorrélation de l'intensité $g^{(2)}(t)$ est présentée dans l'annexe A.

Les courbes d'autocorrélations théoriques (non normalisées) prenant en compte le fond de luminescence sont tracées en rouge sur la figure 3.18 à l'aide des données expérimentales déterminées indépendamment (voir chapitre 2 section 2.4.4) et regroupées dans le tableau 3.1.

La courbe théorique reproduit très bien l'intensité et la forme du pic au délai nul sans l'utilisation de paramètre d'ajustement : les courbes d'autocorrélation mesurées sont bien la signature d'un nanocristal émettant des photons uniques.

La largeur à mi-hauteur des pics aux temps de répétition du laser est directement liée au temps de recombinaison spontanée du nanocristal. A 18 nm de l'interface, la diminu-

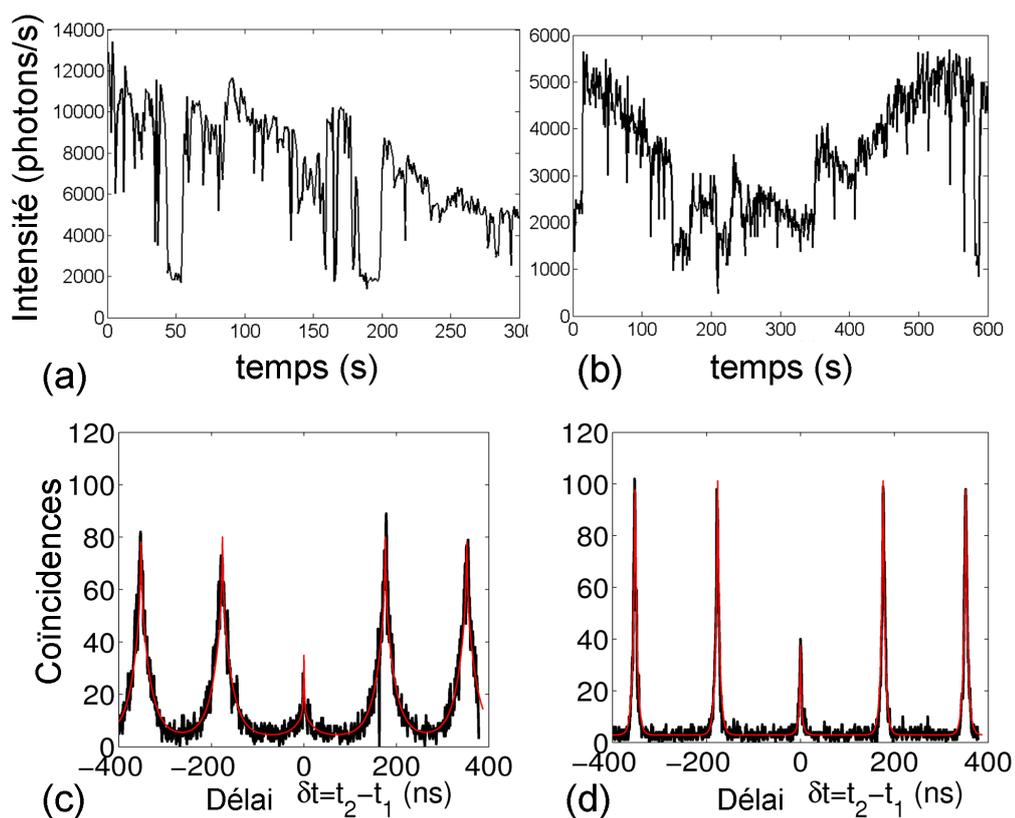


FIG. 3.18 – (a),(c) Intensité en fonction du temps et histogramme de coïncidences correspondant d'un nanocristal individuel sous excitation laser impulsionnelle (5MHz). En rouge : $c(\delta t)$ théorique avec les paramètres donnés dans le tableau 3.1 pour un nanocristal à une distance de 245 nm de la surface d'or. (b),(d) Idem pour un nanocristal à 18 nm de la surface d'or.

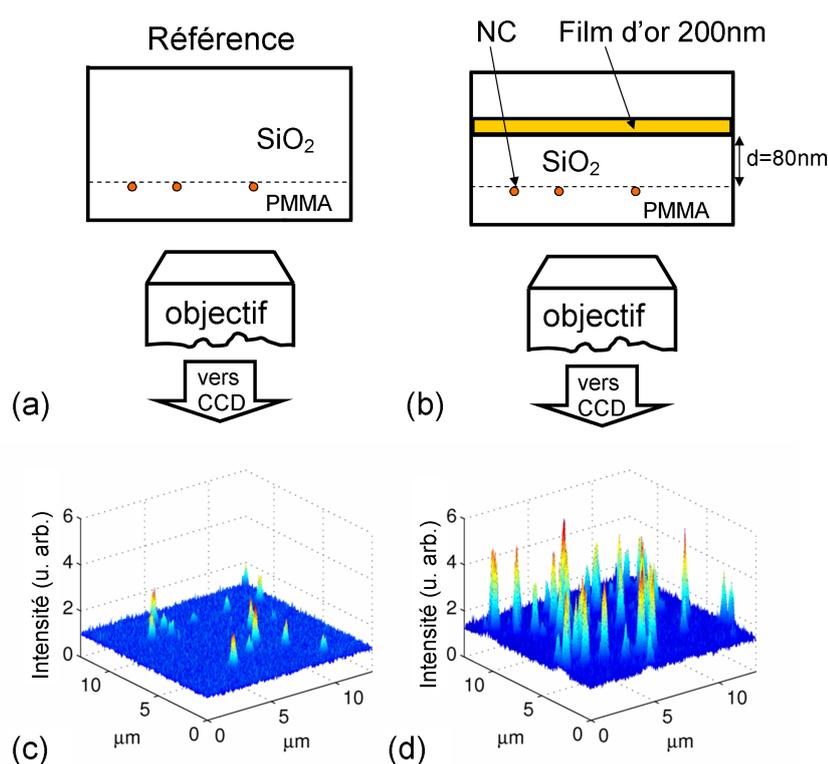


FIG. 3.19 – (a) Schéma de l'échantillon de référence : les nanocristaux sont recouverts de 60 nm de PMMA. (b) Dispositif expérimental pour la mesure de l'intensité d'émission de nanocristaux placés à 80 nm d'une interface d'or et recouverts de 60 nm de PMMA. Les nanocristaux sont excités par une source UV (mercure) filtrée à l'aide d'un filtre passe bande centré à 438 nm et de largeur 25 nm. L'intensité d'émission des nanocristaux est enregistrée par une caméra CCD (Photonic Science). (c) Niveau d'intensité détectée sur l'échantillon de référence. (d) Niveau d'intensité détectée des nanocristaux déposés à 80 nm de la surface d'or.

tion de la largeur à mi-hauteur des pics liée à la diminution du temps de recombinaison spontanée donne la possibilité d'accélérer le taux de répétition du laser d'un facteur 4 sans que se recouvrent les contributions de deux impulsions lasers consécutives.

Diminuer le temps de recombinaison spontanée par couplage aux plasmons de surface permet de multiplier d'un facteur 4 le taux d'émission de photons. Cependant, une grande partie des photons émis par le nanocristal partent dans le mode plasmon.

Nous avons réalisé une seconde série d'expériences permettant de déterminer l'efficacité de détection des photons en présence d'une surface d'or à proximité du nanocristal.

3.6 Amélioration de la collection

L'objectif utilisé dans cette section est un objectif classique d'ouverture numérique modérée égale à 0,75 (grossissement $\times 40$). On se met ici volontairement dans la situation où la collection pour l'échantillon de référence est faible correspondant à la configuration de l'expérience lors de l'utilisation d'un cryostat. La figure 3.19 présente le dispositif

et les deux types d'échantillons étudiés et comparés dans cette étude. Notre but est de déterminer l'intensité collectée pour un nanocristal placé à 80 nm d'une interface d'or et recouvert de 60 nm de PMMA, et de la comparer à l'intensité collectée pour un nanocristal déposé sur une lame de verre et recouvert de 60 nm de PMMA.

3.6.1 Résultats expérimentaux

L'échantillon est placé sur un microscope de fluorescence inversé (IX71, Olympus). Les nanocristaux sont excités par une source UV (lampe mercure) filtrée à l'aide d'un filtre passe-bande centré à $\lambda = 438 \text{ nm}$ et de largeur $\Delta\lambda = 25 \text{ nm}$ (excitation continue). On réalise l'image des nanocristaux sur une caméra CCD (Photonic Science, 1040x1392 pixels; largeur des pixels : 6,45 μm), ce qui donne une image de l'échantillon sur un champ de $170 \times 224 \mu\text{m}$. L'excitation par la source UV étant légèrement non uniforme sur le champ de la caméra, une image de la distribution d'excitation a été réalisée en enlevant le filtre coupant l'excitation, permettant de normaliser les intensités mesurées.

L'intensité de fluorescence des nanocristaux est enregistrée sur la caméra sur une durée de 6 minutes avec une résolution temporelle de 1 s. Un programme Matlab extrait ensuite l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence de chaque nanocristal. Cette étude est réalisée pour les deux échantillons. La figure 3.20 présente l'évolution temporelle de l'intensité pour 10 nanocristaux à 80 nm de la surface d'or et 10 nanocristaux sur l'échantillon de référence. Une nette différence de l'intensité d'émission est observable. L'intensité d'émission d'un nanocristal est déterminée en effectuant la moyenne du niveau d'intensité du nanocristal allumé à laquelle on soustrait la moyenne du niveau d'intensité lorsque le nanocristal est éteint (correspondant au fond de luminescence). Une étude statistique permettant de déterminer la distribution d'intensité des nanocristaux est effectuée sur 177 nanocristaux pour l'échantillon avec surface d'or et sur 300 nanocristaux sur l'échantillon de référence. Une différence d'intensité moyenne d'émission d'un facteur 3 est enregistrée entre l'échantillon de référence et l'échantillon avec surface d'or.

Dans la partie suivante, notre objectif est de comparer la distribution obtenue expérimentalement au calcul de l'amélioration de la collection attendue théoriquement.

3.6.2 Comparaison des résultats expérimentaux à la théorie

Pour calculer théoriquement la variation de l'intensité collectée dans la configuration de la figure 3.19-a, la théorie développée au paragraphe 4.2.1 doit être modifiée afin de prendre en compte la seconde interface PMMA/air. Le détail du calcul (analytique) correspondant est présenté dans l'annexe 1.

La figure 3.21 présente la variation de la puissance dissipée en fonction du vecteur d'onde normalisé $u = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}/k_0$ et de la distance à l'interface :

La figure 3.21-a présente le cas où le nanocristal est placé dans un milieu d'indice 1,5 et ne voit que l'interface d'or (utilisation d'un objectif à huile). Pour $u=1,18$ on observe très nettement le couplage au mode plasmon. La puissance couplée au mode plasmon diminue rapidement sur une distance de 200 nm environ correspondant à la distance de pénétration de l'onde plasmon dans le diélectrique.

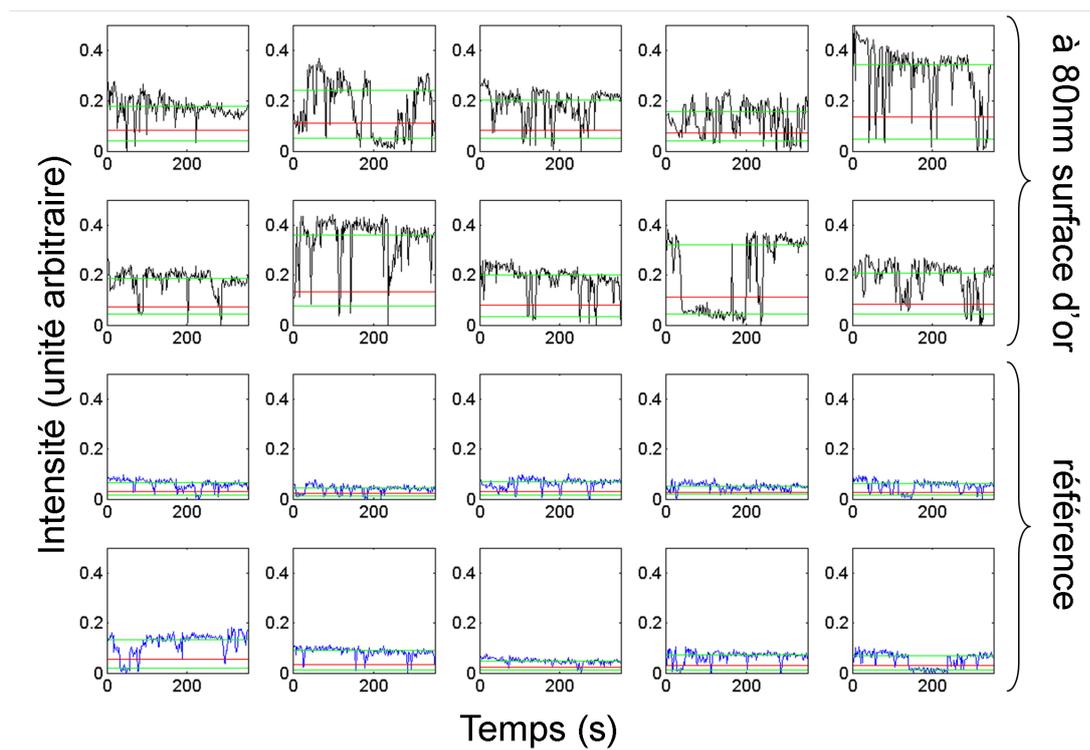


FIG. 3.20 – Évolution temporelle de l'intensité enregistrée pendant 6 minutes sur la caméra. Niveaux d'intensité en noir : nanocristaux à 80 nm de la surface d'or. Niveaux d'intensité en bleu : nanocristaux sur l'échantillon de référence. Si l'intensité d'émission du nanocrystal est supérieure au niveau du trait rouge, il est considéré comme allumé, si l'intensité d'émission du nanocrystal est inférieure, il est considéré comme éteint. Les traits verts correspondent à l'intensité moyenne d'un nanocrystal éteint et allumé.

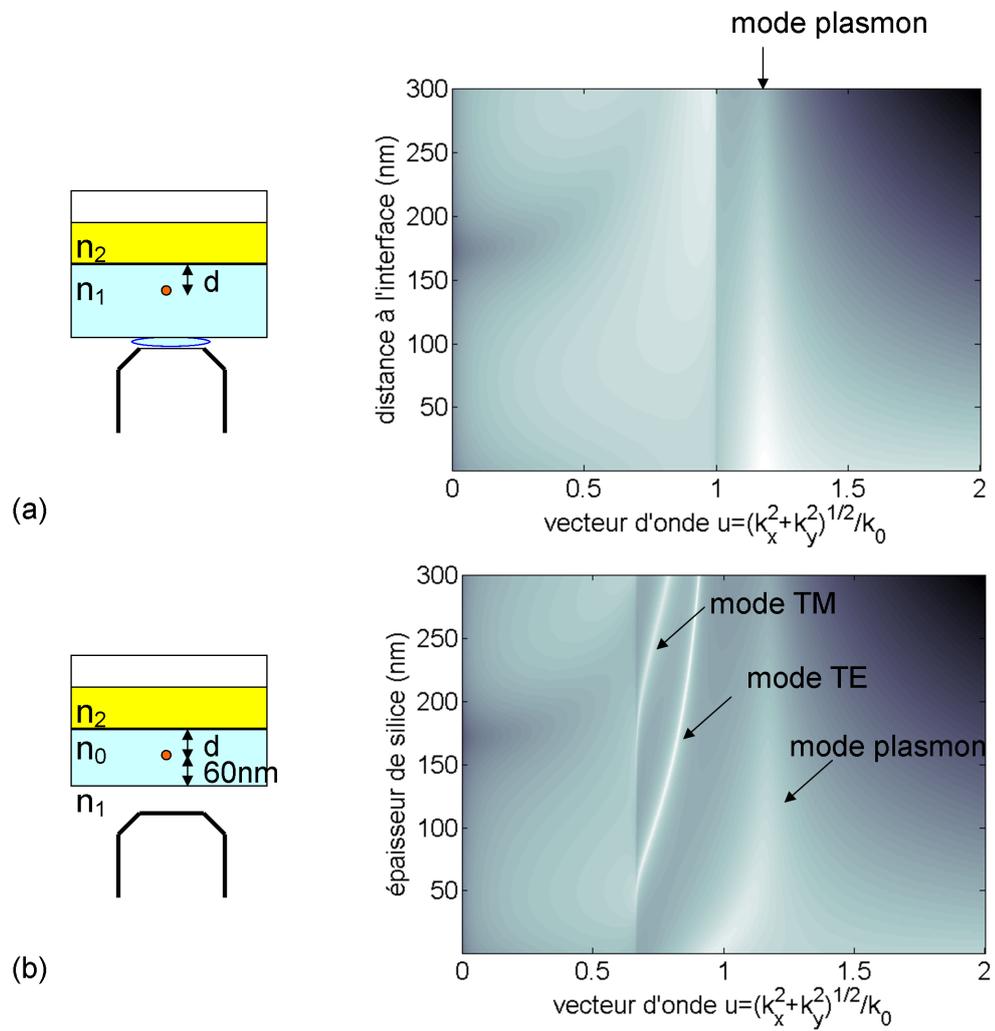


FIG. 3.21 – (a) Puissance dissipée en fonction de u et de la distance à l'interface d'or représenté en niveau d'intensité (échelle d'intensité logarithmique) pour un nanocrystal émettant à 565 nm dans un milieu d'indice 1,5 (cas de l'utilisation d'un objectif à huile). (b) Puissance dissipée en fonction de u pour un nanocrystal à une distance d de l'interface d'or et recouvert de 60 nm de PMMA ajoutant une seconde interface PMMA/air.

Sur la figure 3.21-b est présentée la puissance dissipée en présence de l'interface PMMA/air à 60 nm du nanocristal, le nanocristal est alors situé entre deux interfaces. Pour $u=0,67$ correspondant à l'angle de réflexion totale sur l'interface PMMA/air, on observe une forte modification de la puissance dissipée. Pour $0,67 < u < 1$, si l'épaisseur de la couche silice+PMMA est suffisante, une partie des photons émis par le nanocristal est guidée dans la couche mince d'indice 1,5 constituée de la silice et de la couche de PMMA. On observe d'ailleurs très nettement le couplage au mode TE du guide d'onde planaire à partir d'une distance émetteur-interface d'or de 50 nm (soit une épaisseur silice+PMMA de 110 nm). A partir d'une distance émetteur interface de 200 nm (épaisseur silice+PMMA de 260 nm), une partie des photons est couplée au mode TM.

On remarque que pour une épaisseur de guide inférieure à 160 nm ($d < 100$ nm), la position de la résonance plasmon varie avec la direction du vecteur d'onde. La résonance plasmon dépend fortement de l'indice du milieu au dessous de la surface d'or n_1 (voir la relation de dispersion de l'onde plasmon 3.21). Lorsque l'épaisseur du guide est inférieure à 160 nm, une partie de l'onde plasmon évanescence se trouve dans le milieu d'indice 1. L'indice moyen « vu » par l'onde plasmon est alors une combinaison de l'indice de la couche mince n_1 et de l'indice de l'air qui varie en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Pour une épaisseur de la couche mince supérieure à la distance caractéristique de pénétration de l'onde plasmon dans le diélectrique, la position de la résonance plasmon est située à $u=1,18$.

L'intensité émise par le nanocristal collectée dans l'ouverture numérique du microscope pour un nanocristal proche d'une surface d'or par rapport à l'intensité collectée pour un nanocristal sur une surface de verre va dépendre de différents facteurs :

- de la redirection éventuelle de l'émission dans l'ouverture numérique de l'objectif,
- de l'effet miroir plus important pour l'or,
- des pertes dans le mode plasmon et les modes TE et TM guidés dans la couche de diélectrique pour l'échantillon avec surface d'or,
- de la différence de puissance d'excitation.

On souhaite déterminer théoriquement la différence d'intensité collectée pour un nanocristal unique entre l'échantillon avec surface d'or et celui de référence afin d'ajuster les paramètres aux données expérimentales présentées dans le paragraphe précédent.

Modification de l'intensité d'émission du nanocristal

L'intensité détectée D pour un double dipôle dégénéré positionné à une distance d de la surface d'or et présentant une orientation Θ du dark axis par rapport à la normale à l'interface est donnée par l'équation 3.2 rappelée ici :

$$D(d, \Theta) = \eta \gamma(d, \Theta) C_{obj}(d, \Theta) \quad (3.27)$$

où η est l'efficacité de détection du dispositif expérimental.

$C_{obj}(d, \Theta)$ est le pourcentage de lumière collectée dans l'ouverture numérique de l'objectif sur la lumière totale émise en champ lointain par le nanocristal :

$$C_{obj}(d, \Theta) = \frac{\iint_{ON} P_{rad}(\theta, \phi, d, \Theta) \sin(\theta) d\theta d\phi}{\iint_{4\pi} P_{rad} \sin(\theta) d\theta} \quad (3.28)$$

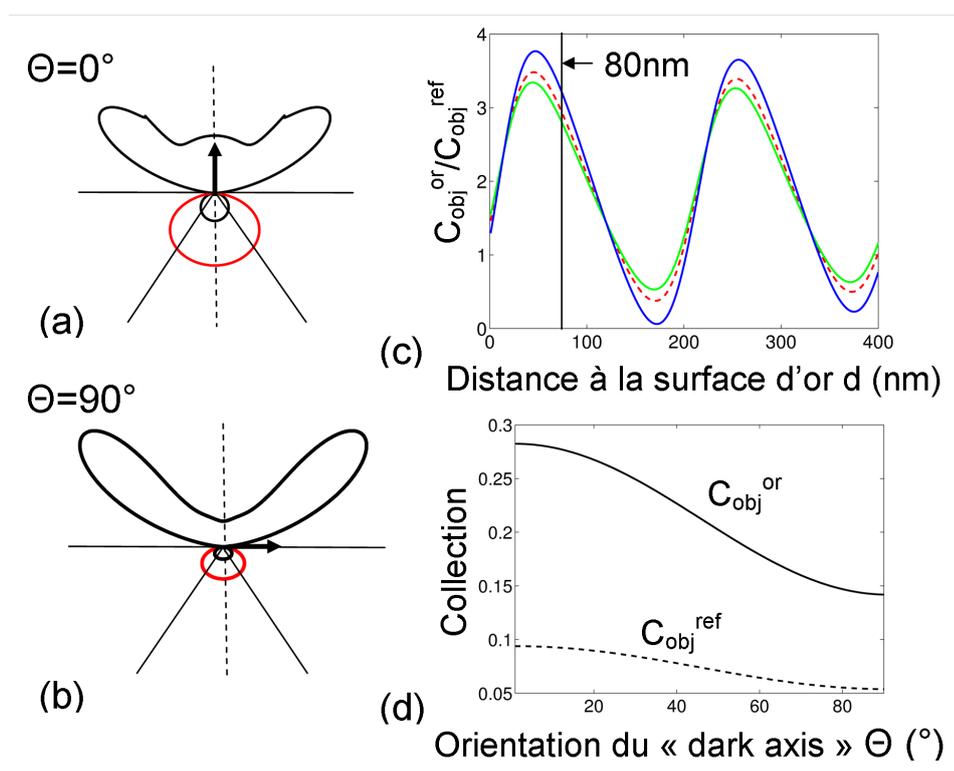


FIG. 3.22 – Collection dans l'ouverture angulaire d'un objectif d'ouverture numérique $ON=0,75$. (a) et (b) comparaison des diagrammes de rayonnement d'un double dipôle dégénéré de la référence (en noir) et à 80 nm de la surface d'or (en rouge). (c) Rapport des collections en présence d'une interface et pour l'échantillon de référence (courbe verte : $\Theta = 90^\circ$, courbe bleue $\Theta = 0^\circ$, la courbe rouge pointillée correspond à un ensemble de dipôles isotropes) : un facteur moyen de 3 à 80 nm de l'interface est attendu. (d) Collection en présence d'une interface d'or en fonction de l'orientation du « dark axis » du double dipôle (noir continu), et pour l'échantillon de référence (noir pointillé).

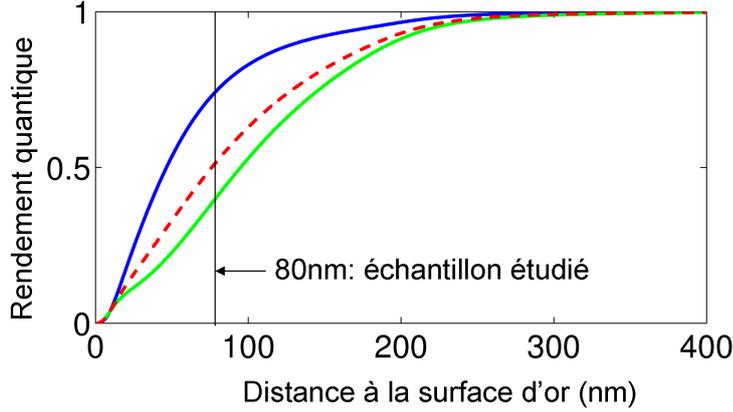


FIG. 3.23 – Modification du rendement quantique d’émission en fonction de la distance d à la surface d’or. Courbe verte : pour un dipôle dégénéré de « Dark axis » d’orientation $\Theta=90^\circ$, courbe bleue : $\Theta=0^\circ$, courbe rouge pointillée : ensemble de dipôles de distribution isotrope d’orientations.

La figure 3.22-a,b présente le diagramme de rayonnement d’un nanocristal positionné à 80 nm de la surface d’or et recouvert de 60 nm de PMMA, comparée au diagramme d’émission du nanocristal pour l’échantillon de référence déjà présenté dans la section 3.2 de ce chapitre. Le coefficient de réflexion du miroir d’or étant supérieur à 80% quelle que soit la direction d’incidence, l’intensité émise par le nanocristal dans cette configuration est plus directive et plus intense. A 80 nm de la surface d’or, la collection est améliorée d’un facteur 2,6 à 3 par rapport à la référence en fonction de l’orientation du double dipôle dégénéré, malgré les pertes dans les modes TE et TM.

Les pertes dues à la lumière couplée au mode plasmon de surface sont prises en compte dans l’expression du coefficient d’émission spontanée $\gamma(d, \Theta)$ présenté au paragraphe 3.1.1 :

$$\gamma(d, \Theta) = \frac{r\Gamma_{rad}(d, \Theta)}{r + \Gamma_{rad}(d, \Theta) + \Gamma_{nrad}(d, \Theta)} \quad (3.29)$$

Etant données la puissance d’excitation par unité de surface utilisée $P_{exc} = 0,210^6 W.m^{-2}$, la section efficace d’absorption du nanocristal et sa longueur d’onde d’émission $\lambda = 565 nm$, dans nos conditions expérimentales, le taux d’excitation donné par l’équation 3.4 est $r = 2,5.10^5 s^{-1}$. Comme $r \ll \Gamma_{rad}$, le nanocristal est excité très en dessous de la saturation et l’expression du coefficient d’émission spontanée peut être simplifié :

$$\gamma(d, \Theta) = r \frac{\Gamma_{rad}(d, \Theta)}{\Gamma_{rad}(d, \Theta) + \Gamma_{nrad}(d, \Theta)} = r.Q \quad (3.30)$$

La contribution de l’excitation r et de l’émission sont alors séparables, le terme correspondant à l’émission est alors l’efficacité quantique Q . $\gamma(d, \Theta)$ étant proportionnel à l’excitation r , c’est l’absorption qui est le mécanisme limitant dans le cycle.

Dans la référence, aucun processus non radiatif autre que ceux intrinsèques à l’émetteur n’est introduit, l’efficacité quantique de l’émission est alors celle du nanocristal que nous prendrons égale à 1. En revanche le couplage au mode plasmon de l’or (et éventuellement les « lossy surface waves ») introduit un canal de recombinaison non radiatif qui

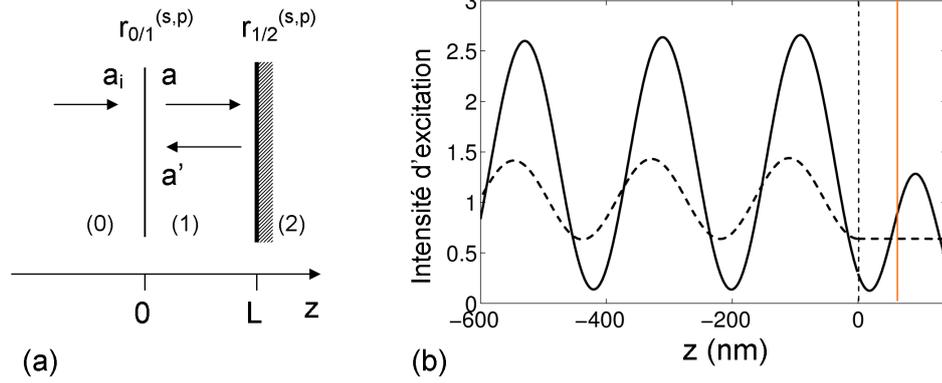


FIG. 3.24 – (a) Modèle Fabry-Perot utilisé pour calculer l'intensité d'excitation à la position du nanocrystal. (b) Variation du coefficient β en fonction de la distance à l'interface d'or (courbe noire continue) et pour l'échantillon de référence (courbe noire pointillée).

modifie l'efficacité quantique d'émission du système {nanocrystal/environnement local}. La figure 3.23 présente l'évolution de Q avec la distance à l'interface. Pour notre échantillon ($d=80$ nm), les pertes dans le plasmon ont pour effet de réduire l'efficacité quantique d'émission entre 41% et 75% en fonction de l'orientation du double dipôle dégénéré.

Modification de l'intensité d'excitation

L'excitation est réalisée avec une source mercure filtrée par un passe-bande centré à 438 nm de largeur 28 nm sélectionnant la raie à 435,8 nm (de largeur 3 nm environ). La longueur de cohérence de la source filtrée est de $L_c = \lambda^2/\Delta\lambda \approx 65 \mu\text{m}$, il faut considérer la source comme cohérente à quelques dizaines de nanomètres de l'interface d'or. On calcule l'intensité d'excitation en fonction de la distance à l'interface d'or en utilisant un modèle de type Fabry-Perot schématisé sur la figure 3.24-a. a_i est l'amplitude du champ électrique incident en $z=0$, a et a' sont les amplitudes du champ entre les deux miroirs. Les relations entre les amplitudes des champs au niveau de l'interface (en $z=0$) entre les milieux 0 et 1 sont :

$$\begin{aligned} a^{s,p} &= t_{0/1}^{s,p} a_i^{s,p} - r_{0/1}^{s,p} a'^{s,p} \\ a'^{s,p} &= r_{1/2} e^{2ik_1 L} a^{s,p} \end{aligned} \quad (3.31)$$

où $k_1 = n_1\omega/c$ est le vecteur d'onde dans le milieu d'indice n_1 (SiO_2 et PMMA). Le champ dans la couche verre-PMMA de $L=140$ nm d'épaisseur a pour expression :

$$E^{s,p} = a^{s,p} e^{ik_1 z} + a'^{s,p} e^{-ik_1 z} \quad (3.32)$$

où $a^{s,p}$ est déterminée à partir des équations 3.31 :

$$a^{s,p} = \frac{a_i t_{0/1}^{s,p}}{1 + r_{0/1}^{s,p} r_{1/2}^{s,p} e^{2ik_1 L}} \quad (3.33)$$

La figure 3.24-b présente la variation de l'intensité d'excitation en fonction de la distance à l'interface d'or comparée à l'intensité d'excitation en absence d'interface d'or

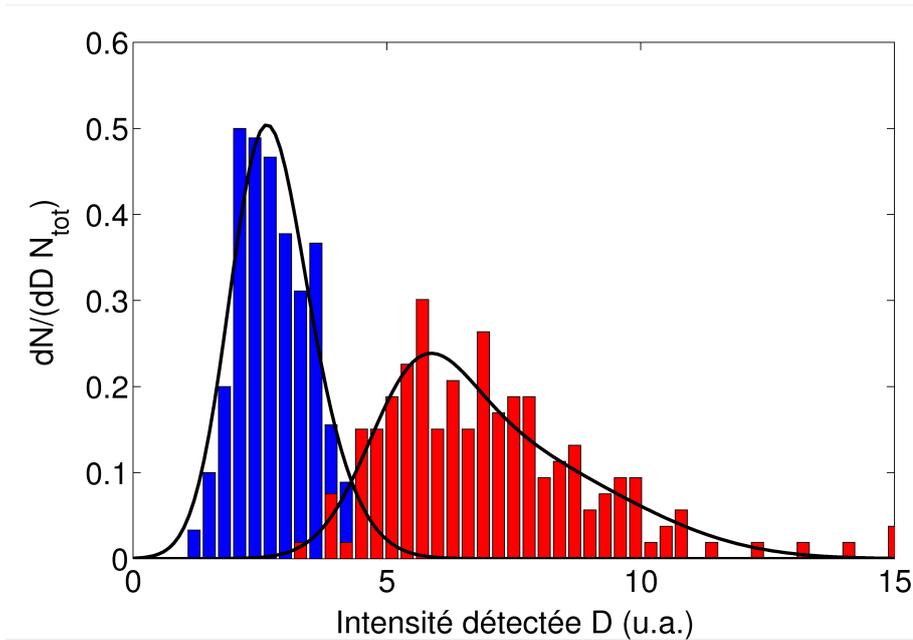


FIG. 3.25 – Histogramme de l'intensité d'émission des nanocristaux pour l'échantillon de référence (bleu) et pour les nanocristaux à 80 nm de l'interface d'or (rouge). Courbes noires : ajustements.

(référence : tracée en pointillés). Nous notons β la puissance d'excitation par unité de surface P_{exc} , à la position du nanocristal, normalisée à la puissance d'excitation d'un émetteur dans un milieu d'indice homogène infini $P_{exc,0}$: $\beta = P_{exc}/P_{exc,0}$. La largeur spectrale de la source a été prise en compte. On obtient un facteur $P_{exc}^{or}/P_{exc}^{ref} = 1,36$ entre les puissances d'excitation pour un nanocristal à 80 nm de l'interface d'or et pour l'échantillon de référence.

Ajustement des résultats expérimentaux

L'objectif est de déterminer théoriquement les distributions d'intensité (présentées figure 3.25) pour l'échantillon de référence et l'échantillon présentant la surface d'or. A partir des équations 3.27 et 3.30, le taux de détection (en photon/seconde), dans le cas où le taux d'excitation est très faible devant le taux de recombinaison, peut s'écrire en fonction de la distance d à l'interface et de l'orientation Θ du dipôle dégénéré :

$$D(d, \Theta) = \eta C_{obj}(d, \Theta) Q(d, \Theta) \beta r_0 \quad (3.34)$$

où r_0 est le nombre de photons absorbés par secondes par un nanocristal placé dans un milieu d'indice homogène infini :

$$r_0 = \frac{\sigma P_{exc,0}}{\hbar \omega_{exc}} \quad (3.35)$$

σ est la section efficace d'absorption. Si le nanocristal se trouve dans un milieu homogène infini, le milieu ne présente aucun canaux non radiatifs et l'efficacité quantique d'émission du nanocristal vaut 1 : l'intensité totale I (définie en terme de photons par seconde) émise par le nanocristal est égale à r_0 . Cette intensité I présente une distribution gaussienne due à la distribution des valeurs des sections efficaces d'absorption des nanocristaux en

solution. On définit alors la probabilité dP qu'un nanocrystal émette avec une intensité comprise entre I et $I + dI$:

$$dP(I \leq I_{NC} \leq I + dI) = \frac{dN(I \leq I_{NC} \leq I + dI)}{N_{tot}} = G(I)dI \quad (3.36)$$

où dN correspond au nombre de nanocristaux émettant entre I et $I + dI$ et N_{tot} au nombre total de nanocristaux considérés. La distribution $G(I)$ est supposée gaussienne de centre I_0 et de largeur w , et traduit la distribution gaussienne des sections efficaces d'absorption :

$$G(I) = \frac{dP}{dI}(I) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}w} e^{-\frac{(I-I_0)^2}{2w^2}} \quad (3.37)$$

On considère maintenant un nanocrystal positionné à *une distance d donnée* d'une interface. La distribution de l'intensité détectée dépend alors de l'orientation du dipôle dégénéré par rapport à l'interface. Il faut déterminer le nombre de nanocristaux d'orientation (Θ, Φ) dont l'intensité détectée D est comprise entre D et $D + dD$:

$$dN^{\Theta, \Phi}(D \leq D_{NC} \leq D + dD) = dN^{\Theta, \Phi}(I \leq I_{NC} \leq I + dI) \quad (3.38)$$

$$\text{avec } D(\Theta) = \eta C(\Theta) Q(\Theta) \beta I = f(\Theta) I \quad (3.39)$$

où dD est l'intervalle d'intensité utilisé pour tracer l'histogramme expérimental. On peut alors écrire :

$$dN^{\Theta, \Phi}(D \leq D_{NC} \leq D + dD) = N^{\Theta, \Phi} G\left(\frac{D}{f(\Theta)}\right) \frac{dD}{f(\Theta)} \quad (3.40)$$

La distribution en intensité détectée dépend de la collection C_{obj} , de l'efficacité quantitative d'émission Q et de la puissance d'excitation r pour chaque échantillon. $N^{\Theta, \Phi}$ correspond au nombre de nanocristaux d'orientation (Θ, Φ) donnée :

$$N^{\Theta, \Phi} = N_{tot} \frac{1}{2\pi} \sin\Theta d\Theta d\Phi \quad (3.41)$$

Pour déterminer la distribution d'intensité des nanocristaux en présence d'une surface, il reste à intégrer sur toutes les orientations possibles des nanocristaux :

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dD}(D \leq D_{NC} \leq D + dD) &= \iint_{\Theta, \Phi} N_{tot} \frac{1}{2\pi} G\left(\frac{D}{f(\Theta)}\right) \frac{1}{f(\Theta)} \sin\Theta d\Theta d\Phi \\ &= N_{tot} \int_{\Theta=0}^{\pi/2} G\left(\frac{D}{f(\Theta)}\right) \frac{1}{f(\Theta)} \sin\Theta d\Theta \end{aligned} \quad (3.42)$$

Les distributions d'intensités expérimentales, réalisées sur une statistique de 300 nanocristaux pour la référence et d'environ 177 nanocristaux pour l'échantillon avec surface d'or, sont ajustées par l'équation 3.42 avec comme paramètres d'ajustement le centre I_0 de la gaussienne, et la largeur de la gaussienne w . Les distributions d'intensité et les courbes d'ajustement (en noir) sont présentées sur la figure 3.25. Les paramètres d'ajustement pour les deux échantillons sont regroupés dans le tableau 3.2.

Les deux échantillons ayant été préparés à partir de la même solution de nanocristaux, la distribution gaussienne d'intensité doit être la même. On obtient par l'ajustement des paramètres I_0 et w des gaussiennes très proches pour les deux échantillons, ce qui est

échantillon	I_0	w
référence	92	24
surface d'or	102	18

TAB. 3.2 – Variables d’ajustement des distributions d’intensité sur l’échantillon de référence et pour les nanocristaux à 80 nm de la surface d’or.

très satisfaisant compte tenu des imprécisions de mesure. D’autre part, la forme de la distribution sur surface d’or est bien reproduite par le modèle. La modification d’intensité entre les deux échantillons obtenue expérimentalement est en bon accord avec le modèle théorique.

3.7 Conclusions et perspectives

Le couplage à une simple interface plane d’or permet d’améliorer à la fois l’efficacité d’émission et de collection des photons émis par un nanocristal individuel. Nous avons alors pu mesurer la fonction d’autocorrelation en excitation impulsionnelle à proximité de la surface d’or. Un facteur expérimental de 3 sur l’intensité d’émission du nanocristal a été mesurée en utilisant un objectif d’ouverture numérique modérée et est bien expliquée théoriquement. Cette amélioration peut être intéressante, en particulier en cas d’utilisation d’un cryostat qui ne permet pas l’utilisation d’un objectif à huile. En effet, les objectifs utilisés dans ces cas ne peuvent dépasser une ouverture numérique de 0,66 (correspondant à la réflexion totale sur la vitre du cryostat).

Détermination expérimentale de l’orientation du double dipôle

La modification de temps de déclin en fonction de la distance à l’interface d’or dépend de l’orientation du nanocristal. Nous n’avons pas pu déterminer l’orientation du double dipôle par imagerie défocalisée, car la différence du diagramme d’émission en fonction de l’orientation du double dipôle est très faible. En revanche, une mesure de l’orientation en utilisant la polarisation de l’émission d’un nanocristal individuel est possible [ENB99], nous avons d’ailleurs commencé des études préliminaires dans ce sens.

Nano-Antennes

Le mode plasmon étudié dans cette thèse est non localisé. On peut créer des modes plasmons localisés grâce à des nanoobjets métalliques (or, aluminium, argent) qui permettent alors des modifications très importantes de la densité locale d’états photoniques sur des zones de quelques dizaines de nanomètres [TGCAG04]. Quelques réalisations ont été publiées récemment : citons les travaux des équipes de Sandoghdar et de Novotny qui ont couplés des molécules au plasmon de surface d’une nanobille d’or placée à l’extrémité d’une pointe AFM [KHRS06, ABN06]. En 2005, une amélioration de l’efficacité quantique d’émission ainsi qu’une exaltation de l’émission d’un nanocristal de CdSe/ZnS individuel couplé à un plasmon localisé entre deux pointes d’aluminium a été démontré expérimentalement par l’équipe de Hecht [FPEH05].

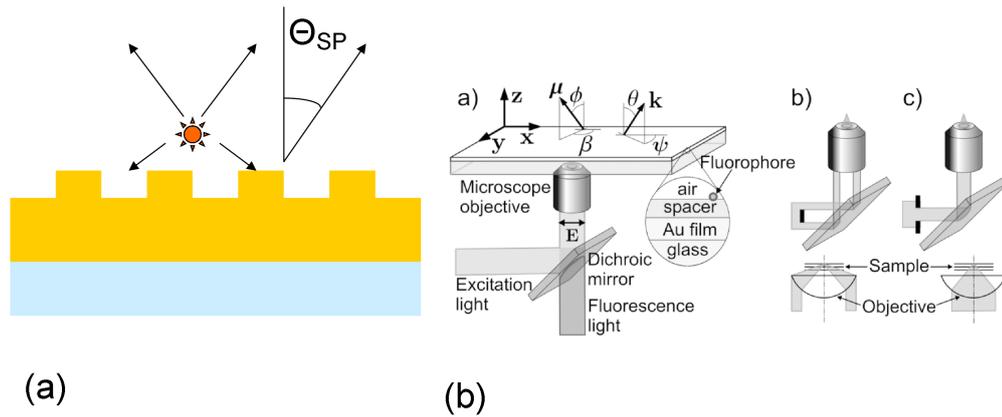


FIG. 3.26 – (a) Nanocrystal proche d’une surface d’or présentant une structure périodique. (b) Schéma d’un dispositif permettant d’exciter les émetteurs fluorescents par une onde plasmon (pour une épaisseur d’or de 50 nm environ)[SVB⁺05].

Détection de l’onde plasmon

Dans ces expériences, une grande partie de la puissance émise par le nanocrystal est perdue dans le mode plasmon. Une structuration périodique de la surface d’or permettrait de rendre le mode plasmon radiatif et par suite de récupérer les photons couplés au plasmon de surface (voir figure 3.26-a). Une autre technique consisterait à utiliser le mode plasmon d’une couche mince d’or (d’épaisseur 50 nm environ) pour exalter l’excitation des émetteurs. Une expérience de ce type a été réalisée avec des molécules à l’échelle individuelle [SVB⁺05] (voir figure 3.26-b).

Chapitre 4

Couplage de nanocristaux à des opales de silice

La raison d'être principale des cristaux photoniques à trois dimensions est de présenter une bande interdite photonique qui peut être omnidirectionnelle. Aux fréquences de la bande interdite, la densité d'état est nulle dans ces structures en raison des diffractions de Bragg empêchant la propagation de la lumière dans toutes les directions. Ces structures pourraient alors jouer un rôle important en optique quantique comme illustré dans l'article fondateur de Yablonovitch [Yab87]. L'effet le plus attendu est l'inhibition complète de l'émission spontanée, les fluctuations du vide étant supprimées dans la bande interdite. D'autre part, un défaut contrôlé dans une telle structure permettrait l'obtention d'un facteur de qualité important, et donc au contraire d'une forte exaltation de l'émission spontanée de l'émetteur couplé à la cavité ainsi créée [KJGLV02].

Durant cette thèse, nous avons étudié des cristaux photoniques à trois dimensions de type opales présentant un arrangement cubique faces centrées de billes de silice de diamètre de l'ordre de la demi-longueur d'onde visible. La première partie de ce chapitre présente les différentes techniques de synthèse de ces opales et l'origine des échantillons étudiés durant cette thèse. Nous présentons ensuite la caractérisation optique de ces cristaux photoniques et en troisième partie l'étude du couplage de nanocristaux colloïdaux aux opales.

4.1 Synthèse de cristaux photoniques tridimensionnels

Différentes approches sont utilisées pour synthétiser des cristaux photoniques 3D. Les techniques les plus fréquemment utilisées sont basées sur la lithographie [LFH⁺98, Nod00], la préparation d'opales artificielles par auto-organisation de billes de dimensions nanométriques et plus récemment par des techniques holographiques [BGLC97, CSH⁺00, MMB⁺03] (voir figure 4.1).

Grâce aux procédés lithographiques, des cristaux photoniques présentant une bande interdite complète dans l'infrarouge ont été synthétisés [LFH⁺98]. Un avantage important de cette méthode est la possibilité d'introduire un défaut linéaire de façon contrôlée relativement facilement. Cependant les synthèses par lithographie requièrent des équipements lourds et coûteux. Nous avons choisi d'étudier des échantillons issus d'une voie de synthèse de type bottom-up beaucoup moins gourmande en matière de moyens de synthèse et ayant montré des qualités d'échantillons très intéressantes [Joa01].

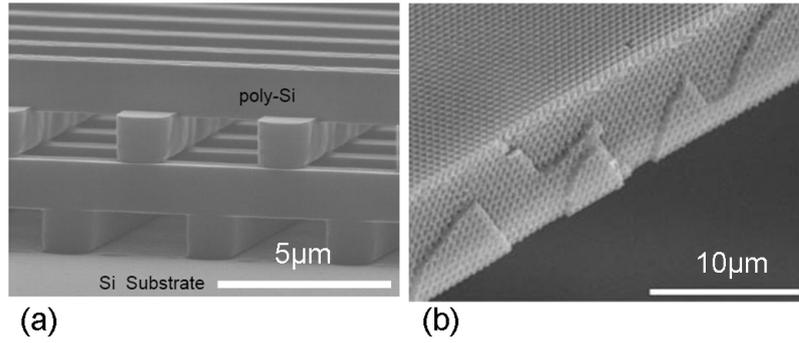


FIG. 4.1 – (a) Cristal photonique 3D de silicium réalisé par lithographie [LFH+98]. (b) Structure cubique faces centrées réalisée par holographie [CSH+00].

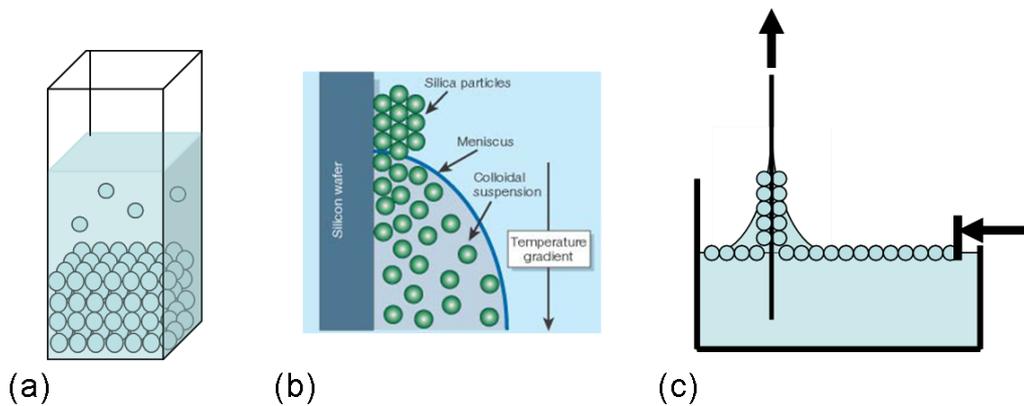


FIG. 4.2 – Schéma illustrant les techniques de synthèse d’opales (a) par sédimentation, (b) par convection [Joa01], et (c) par dépôts successifs de couches de Langmuir.

La fabrication d’opales artificielles repose sur l’auto-organisation de billes de silice ou de polymère en structures de type cubique face-centrée. Nous avons eu accès à trois types d’échantillons réalisés avec des techniques de synthèse différentes (voir figure 4.2). Le paragraphe suivant présente les techniques de synthèse et l’origine des différentes opales étudiées durant cette thèse, ainsi qu’une comparaison de ces différentes techniques.

4.1.1 Opales artificielles de silice : origine des échantillons étudiés

Synthèse par sédimentation

La synthèse par sédimentation est historiquement la première technique utilisée pour synthétiser des opales de silice. En 1989, Philipse synthétise des opales par sédimentation de billes de silice dans un bain d’huile. Ses échantillons présentent des effets d’iridescence, i.e. une couleur qui change en fonction de l’angle d’observation [Phi89] (voir figure 4.3). Une collaboration avec les équipes d’Alexander Gruzintev de l’*Institut of Microelectronics Technology and High Purity Materials* et de Gennadii Emel’chenko de l’*Institute of Solid State Physics*, instituts basés à Chergonolvka (district de Moscou), nous a permis

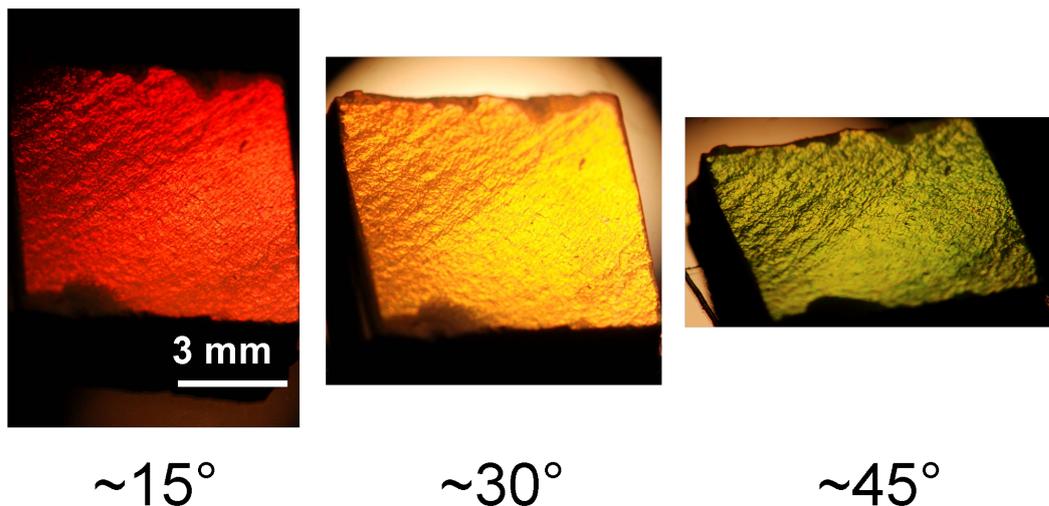


FIG. 4.3 – Opale de billes de 320 nm de diamètre réalisée par sédimentation éclairée en lumière blanche (source halogène) et photographiée à différents angles de réflexion spéculaire.

d'obtenir et d'étudier des opales synthétisées par sédimentation.

Cette méthode est basée sur la sédimentation naturelle sur une durée de 3 mois environ de billes de silice précédemment sélectionnées en taille par centrifugation (5% de dispersion en taille). La sédimentation réalise une seconde sélection de taille, les dernières billes se déposant ayant des diamètres très proches (les plus grosses billes se déposent en premier, entraînant quelques plus petites) (voir figure 4.2-a). On obtient un bloc blanchâtre dont seule la partie supérieure du dépôt présente des couleurs iridescentes. On ne récupère ensuite que la partie supérieure du dépôt, l'échantillon fait ainsi environ 2 mm d'épaisseur. Les échantillons subissent ensuite un traitement thermique à 600°C pendant 5 heures à l'air permettant une fusion des points de contact entre les billes. On obtient ainsi des échantillons robustes dont la taille peut aller jusqu'à plusieurs centimètres sur une épaisseur de 5 mm environ. Nous avons à notre disposition différents échantillons de diamètres de billes allant de 243 nm à 600 nm [RVB⁺08]. La figure 4.4a présente une image par microscopie à force atomique réalisée à l'INSP (collaboration Emmanuelle Lacaze) d'une opale de billes de diamètre 275 nm.

Synthèse par convection

A partir de 1999, une méthode de dépôt sur un substrat vertical a été développée permettant de réaliser très rapidement (entre 30 minutes et 1 heure) des échantillons de très bonne qualité [JBHC99, VBSN01, Joa01]. La cristallisation qui se réalise au niveau ménisque entre le substrat vertical et la suspension de colloïdes permet d'obtenir une couche fine et bien ordonnée grâce à l'évaporation relativement lente du solvant au niveau du ménisque. L'équipe de Vlasov a ajouté un gradient de température permettant une évaporation rapide du liquide au niveau du ménisque et une convection permanente des colloïdes [VBSN01]. La convection s'oppose au phénomène de sédimentation et permet un flux continu de particules au niveau du ménisque (Figure4.2-b).

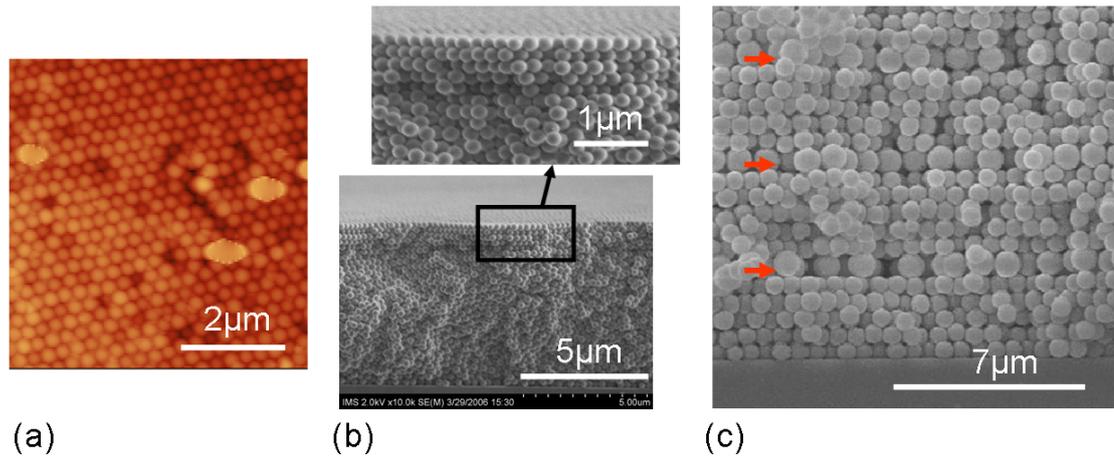


FIG. 4.4 – (a) Image par microscopie à force atomique (collaboration Emmanuelle Lacaze INSP) d’une opale synthétisée par sédimentation (diamètre de billes $D=275\text{nm}$). (b) Image par microscopie électronique d’une opale de silice réalisée par convection à Hanoï. (c) Image par microscopie électronique d’une opale présentant des défauts planaires réalisée au Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux [MPR08]. Les couches de défaut sont indiquées par une flèche rouge.

Une collaboration avec l’équipe de Pham Thu Nga de l’*Institute of Materials Science* basée à Hanoï nous a permis d’obtenir des opales réalisées par convection sur des substrats transparents. La qualité des échantillons s’est fortement améliorée au cours des trois dernières années grâce à une étroite collaboration entre l’équipe de Hanoï et notre équipe qui a réalisé les caractérisations optiques permettant d’apprécier la qualité des opales. Les paramètres qui ont été étudiés par le groupe de Pham Thu Nga sont :

- le substrat (plus ou moins mouillant).
- l’angle entre le substrat et la normale à l’interface air/liquide dans lequel sont placés les colloïdes.
- les températures du gradient utilisé.
- l’effet d’un recuit sur la solidité des dépôts.

La figure 4.4-b présente une image au microscope électronique à balayage d’une opale réalisée à Hanoï.

Synthèse par dépôt de couches multiples de Langmuir

Le principe de cette technique est de transférer un film de Langmuir de particules de silice fonctionnalisées sur un substrat de verre. Le dépôt successif de couches de billes les unes sur les autres permet la réalisation d’une opale avec un nombre contrôlé de couches. L’introduction d’un défaut planaire est alors aisée, il suffit d’intercaler une couche de billes de diamètre différent ou une couche de billes d’indice de réfraction différent dans l’empilement.

La première étape dans la réalisation de couches de Langmuir est d’obtenir une couche de billes ordonnées suivant un réseau hexagonal compact à la surface d’un liquide (80/20% chloroforme et éthanol). Cette étape nécessite la fonctionnalisation des billes [MRR06]. Un substrat de verre hydrophile est ensuite rapidement immergé et lentement tiré hors du liquide (à la vitesse de $0.1\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$). La figure 4.4c présente une opale réalisée par

cette technique et présentant des rangées de billes de diamètres supérieurs formant des défauts planaires contrôlés dans la structure [MPR08].

Les opales à nombre de couches contrôlé étudiées dans la section 4.3.4 proviennent de la collaboration avec l'équipe de Serge Ravaine du *Centre de Recherche Paul Pascal* à Bordeaux.

Parmi les limitations possibles de ce type de structures auto-organisées, on peut citer la restriction à des structures de type cubiques face-centrées, et la difficulté de contrôler des défauts d'empilements (involontaires) ou d'introduire des défauts volontaires. Cependant, la recherche dans ce domaine s'est beaucoup développée ces dernières années offrant des nouvelles méthodes de synthèse par auto-organisation permettant par exemple l'introduction de défauts volontaires contrôlés [MPR08] ou améliorant les techniques usuelles.

L'étude de ces différentes structures par microscopie à force atomique ou par microscopie électronique à balayage permet une première caractérisation de la qualité des opales synthétisées. Ces techniques donnent accès au diamètre des billes composant l'opale. Cependant, des informations importantes comme la valeur de l'indice effectif ne peuvent être données que par une étude optique des échantillons. Le paragraphe suivant présente le calcul du diagramme de bandes photoniques des opales permettant de prédire les propriétés optiques des opales.

4.2 Structure de bandes photoniques d'une opale artificielle

Avant de faire un calcul de diagramme de bandes, il convient de connaître la structure à trois dimensions de l'empilement des billes. Les plans de billes s'empilent suivant les plans les plus denses, c'est à dire les plans présentant une structure hexagonale compacte (voir figure 4.5-a). Il a été observé expérimentalement que les techniques basées sur l'auto-organisation des billes favorisaient la croissance d'une structure de type cubique faces centrées (cfc), i.e. un empilement de type ABC, plutôt qu'une structure hexagonale compacte (hc), i.e. un empilement de type ABA, en particulier pour les synthèses par convection (voir figure 4.5). Cette question a été étudiée en détail par le groupe de David J. Norris [NAM⁺04, GMND08] :

- Pour ce qui est du dépôt par sédimentation, la structure cubique serait favorisée pour des questions de stabilité énergétique. Cependant, la différence d'énergie entre la structure cfc et hc est très faible ($\leq 10^{-3}k_B T$ par particule), ainsi les structures sont préférentiellement cfc mais avec 10 à 20% de défauts d'empilement. Plus le temps de cristallisation est long, plus la structure cfc est favorisée.
- Pour ce qui est des synthèses par convection, les structures cubiques faces centrées sont largement favorisées par le flux du solvant à travers l'opale au niveau du ménisque, qui attire les billes de façon à former une structure ABC [GMND08]. Les opales synthétisées par convection sont celles présentant les meilleures qualités cristallines.

Nous étudions alors la structure de bande d'un réseau cubique faces centrées de billes d'indice de silice dans l'air. La structure de bande est déterminée par un calcul numérique d'ondes planes introduit au Chapitre 1 dans le cas d'une structure à une dimension. Le calcul peut se généraliser à une étude à trois dimensions. Nous utilisons le programme MPB (« MIT Photonic Bands ») développé au MIT dans le groupe de Steven G. Johnson

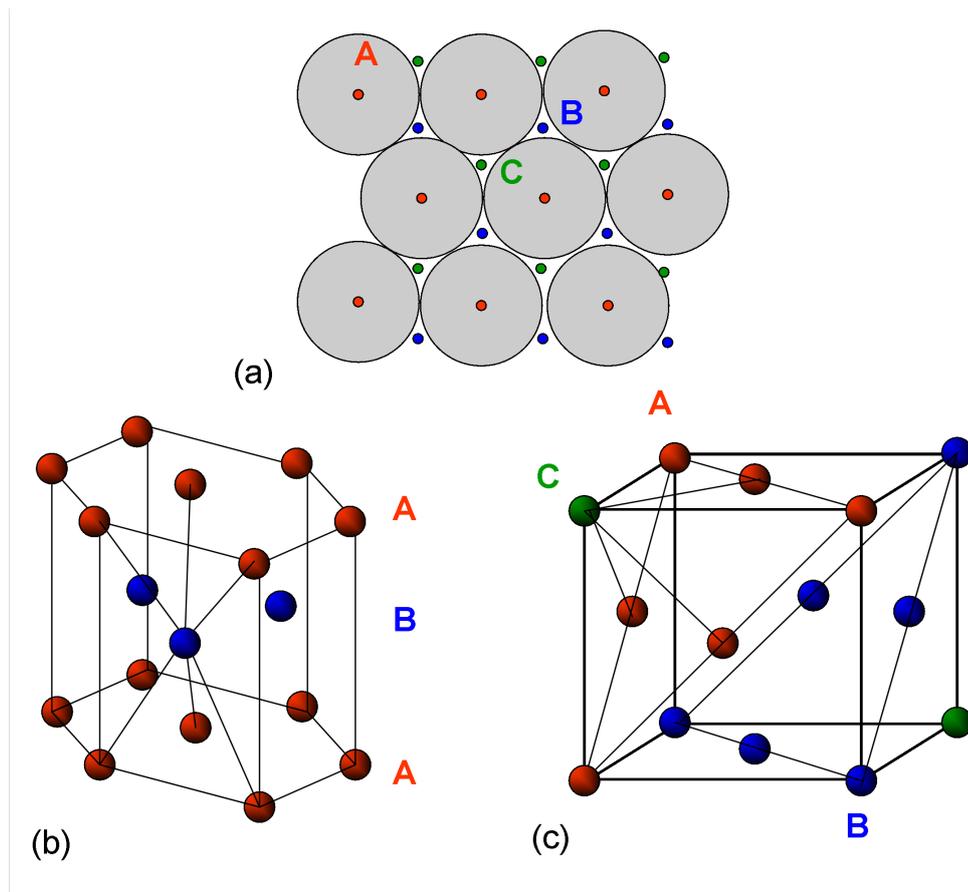


FIG. 4.5 – (a) Empilement ABC ou ABA. (b) Empilement ABA : structure hexagonale compacte. (c) Empilement ABC : structure cubique faces centrées.

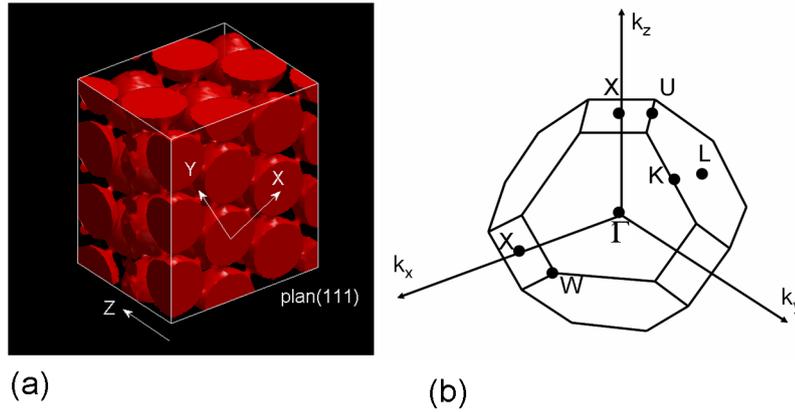


FIG. 4.6 – (a) Structure cubique faces centrées : le plan (111) est le plan le plus dense. (b) Zone de Brillouin de la structure cubique faces centrées. Γ est le centre de la zone de Brillouin et les points L, X, U, W et K sont les points de haute symétrie de la zone de Brillouin. La direction (ΓL) est normale au plan horizontal (111).

[JJ01].

Dans le cas d'une opale composée de billes de silice, l'indice est modulé dans les trois directions de l'espace. Il faut dans un premier temps définir la zone de Brillouin irréductible de la structure cubique faces centrées [Kit96].

Les vecteurs de base de la maille primitive de la structure cubique faces centrées sont :

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\vec{e}_y + \vec{e}_z); \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(\vec{e}_x + \vec{e}_z); \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(\vec{e}_x + \vec{e}_y) \quad (4.1)$$

a étant le paramètre de maille de la structure reliée au diamètre D des billes par la relation $a = \sqrt{2}D$ (les billes étant en contact suivant la diagonale de la maille). Les vecteurs de la maille primitive réciproque sont alors définis par :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\vec{e}_x + \vec{e}_y + \vec{e}_z); \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_x - \vec{e}_y + \vec{e}_z); \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\vec{e}_x + \vec{e}_y - \vec{e}_z) \quad (4.2)$$

Les vecteurs de base de la matrice réciproque et les points de haute symétrie sont détaillés dans l'annexe C.

La dispersion $\omega(\vec{k})$ est différente pour chaque direction de l'espace. On présente le diagramme de bande pour une sélection de directions du vecteur d'onde défini du centre Γ de la zone de Brillouin aux points de haute symétrie du bord de zone de Brillouin (figure 4.6).

Le diagramme de bande d'une opale de silice d'indice de billes $n = 1.45$ est présenté sur la figure 4.7. L'ordonnée choisie est la fréquence réduite f définie par $f = a/\lambda$. Comme on peut le voir, une telle opale faite de billes de silice ne présente pas de bande interdite photonique complète. Cependant, pour certaines fréquences et directions, il existe des régions pour lesquelles aucune solution n'existe. On parle alors de bande interdite incomplète (pseudo-bandgap) : la première bande interdite incomplète est présentée en orange sur la figure 4.7. La propagation de la lumière ne va alors être interdite que pour

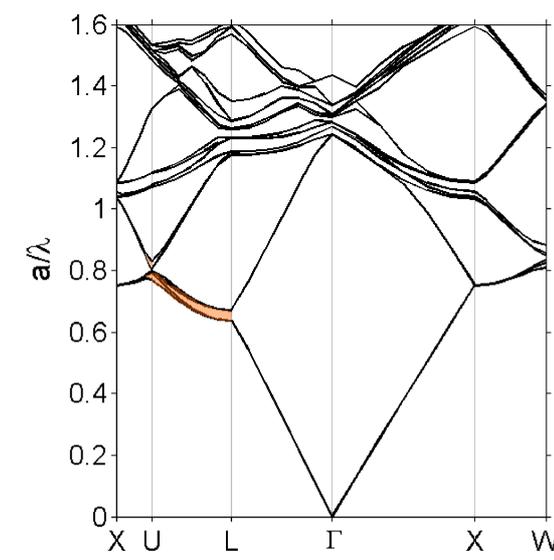


FIG. 4.7 – 20 premières bandes de la structure de bande photonique pour une structure cubique faces centrées de sphères de silice d'indice $n = 1.45$. La première bande interdite photonique est colorée en orange.

certaines directions de l'espace.

La lumière arrivant sur l'opale depuis l'extérieur ne pourra pas se propager dans le cristal photonique aux longueurs d'ondes situées dans la bande interdite, et va être réfléchi à la surface de l'opale. L'étude de la réflexion spéculaire sur l'opale va permettre de caractériser la qualité des opales et donner des informations sur des paramètres optiques importants (structure, indice effectif, diamètre des billes,...).

En 1992, Sözüer et al. ont démontré théoriquement la possibilité de réaliser une bande interdite complète entre la 8ème et la 9ème bande avec une symétrie de type cubique faces centrées de billes d'air dans un milieu de fort indice ($n > 2.8$) [SHI92]. Il n'est possible de créer une bande interdite complète qu'avec une structure de type opale inversée. La figure 4.8 présente le diagramme de bande d'une opale constituée de billes d'air dans un squelette de silicium d'indice $n = 3,45$ à $\lambda = 1,5 \mu m$.

La première structure de type opale de billes d'air dans un milieu d'indice élevé (appelée couramment opales inverses) a été obtenue en 1997 [VJLL97] : des opales sont synthétisées par auto-organisation de microsphères de latex. Cet échantillon est ensuite utilisé comme substrat sur lequel est déposé du silicium. Les billes de latex sont ensuite supprimées par traitement thermique. En 2000, la première opale inverse à base de silicium présentant un contraste d'indice suffisant pour l'obtention d'une bande interdite complète est réalisée par l'équipe de Blanco et al [BCG⁺00].

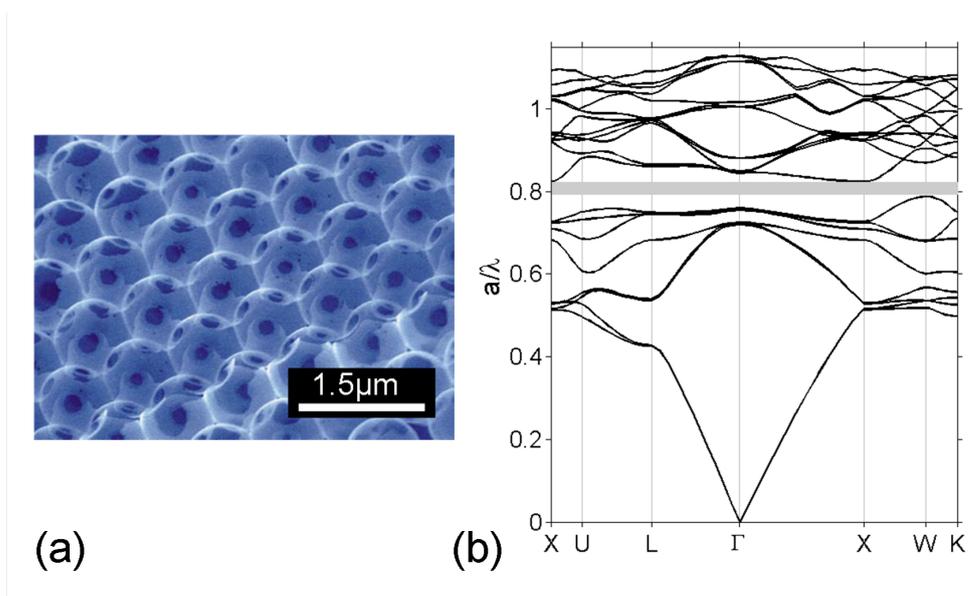


FIG. 4.8 – (a) Première réalisation d’opale inverse de silicium présentant une bande interdite complète [BCG+00]. (b) 20 premières bandes de la structure de bandes photoniques pour une structure cubique faces centrées de sphères d’air dans un squelette de silicium d’indice $n = 3.45$. Ouverture d’une bande interdite photonique entre les bandes 8 et 9.

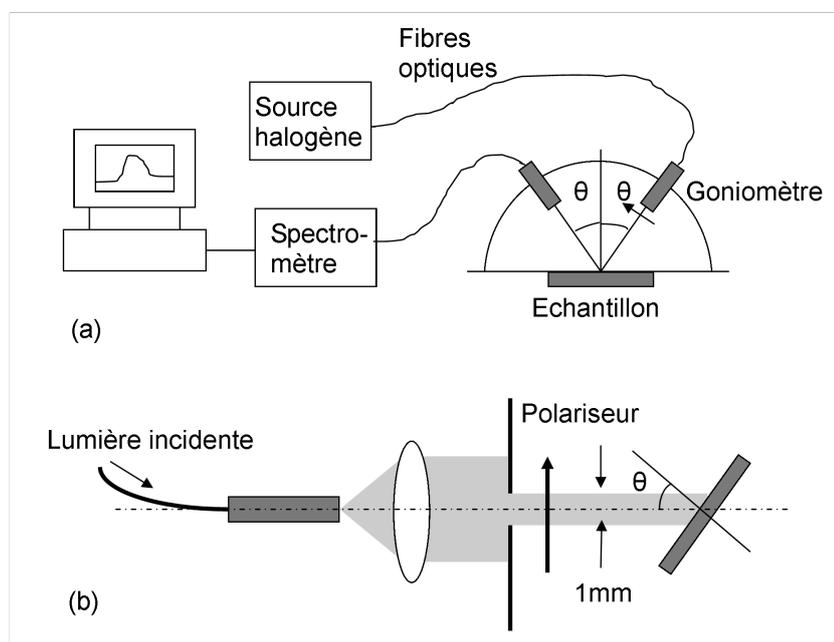


FIG. 4.9 – (a) Dispositif expérimental pour la mesure de la réflexion spéculaire sur une opale, résolue en polarisation. (b) Schéma des optiques utilisées sur le bras d’incidence (idem en collection sans le polariseur).

4.3 Caractérisation optique des opales de silice

4.3.1 Caractérisation optique par réflexion spéculaire

Le dispositif expérimental utilisé pour la caractérisation optique des opales est schématisé sur la figure 4.9-a.

- Caractéristiques du faisceau incident sur l'échantillon : le dispositif est composé d'une fibre optique (diamètre de coeur 600 μm , ouverture numérique=0.22), couplée à une source halogène, positionnée sur un support en rotation permettant de sélectionner l'incidence entre 20° et 90° (on ne peut faire les mesures de réflexion spéculaire qu'à partir de 20° en raison de l'encombrement des deux bras). Le faisceau est collimaté en sortie de fibre par une lentille de focale 12.7 mm, mais présente une légère divergence de 1,4°. Le faisceau collimaté présente un diamètre de 6 mm, qui peut être réduit à 1 mm à l'aide d'un trou positionné après la lentille (voir figure 4.9-b).
- Collection : le faisceau réfléchi est collecté par une seconde fibre symétrique à la première (la lentille de collection est diaphragmée par un trou de 1 mm de façon symétrique au faisceau incident), couplée à un spectrophotomètre à capteur CCD de résolution $\Delta\lambda=1.5$ nm. Le support de la fibre de collection est motorisé et permet d'effectuer des balayages suivant les angles θ et ϕ du repère en coordonnées sphériques.

Dans un premier temps, la surface de l'échantillon est positionnée de façon à être normale au plan d'incidence à l'aide d'un plateau réglable en hauteur et en angle (suivant 3 directions angulaires). Toutes les mesures sont effectuées en réflexion spéculaire à partir de 20°. La distance entre l'échantillon et les fibres est d'environ 7 cm, le diamètre du faisceau sur l'échantillon est de 1 mm (correspond à une résolution angulaire de 1,6°). Un polariseur sur le faisceau incident est ajouté pour étudier la réflexion de l'opale résolue en polarisation. La polarisation p est déterminée grâce à l'angle de Brewster sur un échantillon de silicium (76°) : on se place à 76°, puis on minimise l'intensité du faisceau réfléchi en tournant le polariseur. Les spectres obtenus sont normalisés au spectre mesuré quand les deux fibres sont face à face. Ceci permet de s'affranchir du spectre de la source, de la bande passante des différentes optiques et de la réponse spectrale du détecteur. Cependant, le coefficient de réflexion ainsi déterminé n'est pas absolu mais relatif. En effet, la surface d'une opale diffuse la lumière, ce qui a tendance à élargir angulairement le faisceau réfléchi. La valeur du coefficient de réflexion déterminé va dépendre de la résolution angulaire de l'appareillage. Sur notre appareillage, la valeur des coefficients de réflexion correspond à l'intégration du signal réfléchi sur une ouverture angulaire de 1,6°.

Les spectres obtenus en réflexion spéculaire sont présentés sur la figure 4.10 pour les polarisations s et p . Cette expérience est très similaire aux mesures de réflexion aux rayons X permettant de sonder la structure atomique des matériaux. Différentes informations sur la structure de l'opale pourront être déduites de l'analyse des spectres de réflexion. Les paragraphes suivants présentent en particulier :

- la variation de la position des pics de réflexion en fonction de l'angle.
- la variation de l'intensité relative des pics et du fond en fonction de l'angle.
- la largeur à mi-hauteur des pics de réflexion.

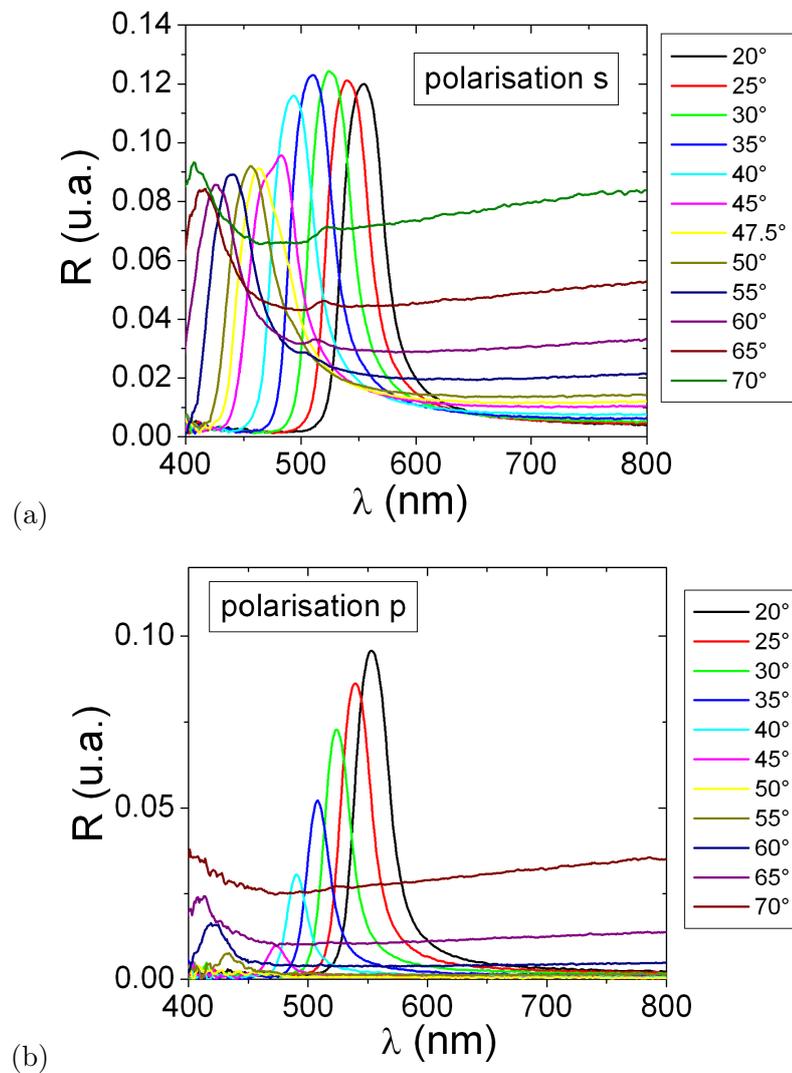


FIG. 4.10 – (a) Spectres de réflexion spéculaire pour la polarisation s pour une opale réalisée par sédimentation. (b) Idem pour la polarisation p.

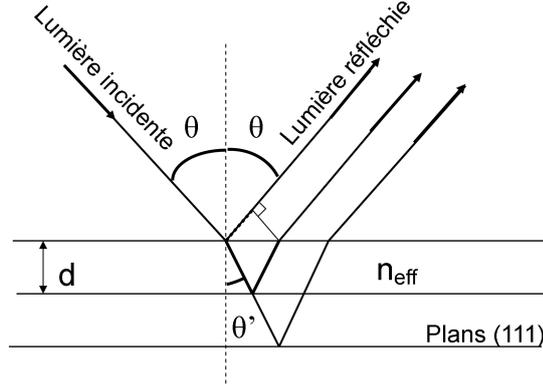


FIG. 4.11 – Schéma représentatif du modèle de Bragg : θ est l'angle d'incidence et de réflexion externe. θ' est l'angle de réfraction interne. θ et θ' sont liés par la loi de Snell-Descartes. d correspond à la distance entre les plans.

4.3.2 Loi de Bragg : détermination de l'indice effectif et du diamètre des billes

La première pseudo-bande interdite dans la direction ΓL (correspondant à un angle d'incidence de 0°) est à l'origine d'un pic de diffraction centré à $a/\lambda = 0,65$ pour des billes d'indice 1,45. En modifiant l'angle d'incidence, la longueur d'onde du maximum du pic de diffraction va se décaler vers les faibles longueurs d'onde.

On peut adopter une représentation géométrique simple (voir figure 4.11) pour décrire les interférences constructives entre les plans (111) : on considère des plans réfléchissants séparés d'une distance d dans un milieu d'indice n_{eff} . La condition d'interférences constructives nous permet de déterminer une relation entre la longueur d'onde des maxima de réflexion, l'angle d'incidence θ , la distance entre les plans et l'indice effectif de la structure :

$$\lambda_{max}(\theta) = 2d\sqrt{(n_{eff}^2 - \sin^2 \theta)} \quad (4.3)$$

où d est la distance entre les plans (111) $d = \sqrt{2/3}D$ avec D le diamètre des billes. Ceci est en fait exactement équivalent à l'utilisation de la loi de Bragg pour les rayons X, à ceci près qu'il faut utiliser la relation de Snell Descartes pour exprimer l'angle d'incidence externe θ entre le faisceau incident et la normale aux plans (111) en fonction de l'angle de réfraction dans le matériau θ' : $n_{air} \sin \theta = n_{eff} \sin \theta'$. n_{eff} est l'indice effectif de la structure défini par la moyenne de la constante diélectrique des billes de silice ϵ_{bille} et du milieu entourant les billes ϵ_0 : $n_{eff} = \sqrt{\epsilon_{bille}f + \epsilon_0(1-f)}$ où f est le facteur de remplissage de la structure. Pour une structure cubique faces centrées, qui est une structure compacte, le facteur de remplissage est de $f=74\%$.

La loi de Bragg permet la détermination de l'indice effectif n_{eff} et du diamètre D des billes. Sur la figure 4.12 est représentée la position des pics de réflexion en fonction de l'angle externe. Un ajustement par la loi de Bragg permet d'obtenir un indice effectif $n_{eff} = 1,32$ et un diamètre de billes de $D = 272$ nm pour cette opale. Un calcul d'erreur (sur la pointé des maxima et la mesure de l'angle) et d'écart type montre que cette méthode permet de déterminer le diamètre à ± 5 nm et l'indice effectif à $\pm 0,02$.

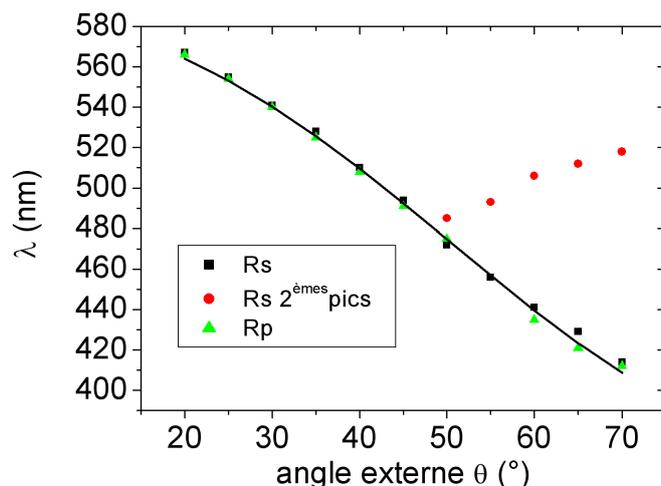


FIG. 4.12 – Position des pics de réflexion en fonction de l'angle pour la polarisation s (carrés noirs) et p (triangles verts) ajustés par la loi de Bragg : $R_s : D = 272$ nm, $n_{eff} = 1,315$, $R_p : D = 270$ nm, $n_{eff} = 1,32$. Les points rouges correspondent à la position du deuxième pic pour la polarisation s .

Limitations de la loi de Bragg

Bien que très efficace pour déterminer l'indice effectif et le diamètre des billes, la loi de Bragg reste un modèle à une dimension. Elle ne rend pas compte de l'effet éventuel d'autres plans dans la structure cubique faces centrées ni de la largeur des pics de réflexion.

Sur la figure 4.10-a, on peut observer pour la polarisation s la présence d'un second pic important autour de 50° puis très faible pour une incidence supérieure à 50° . Pour comprendre exactement l'origine de ce phénomène il faut avoir recours au diagramme de bandes.

La figure 4.13-a présente une coupe selon le plan ($\Gamma L X$) de l'espace réciproque de la structure cfc. On peut alors utiliser la condition de diffraction de Laue [AM76] : il y a diffraction si et seulement si le vecteur d'onde interne a une norme égale à la distance entre le centre Γ de la zone de Brillouin et le plan orthogonal à la médiatrice à la ligne joignant le point Γ à un point de la matrice réciproque. Sur la figure 4.13 on se rend compte que pour une direction donnée deux vecteurs d'onde notés \vec{k} et \vec{k}' satisfont à cette condition. Ils correspondent à la diffraction due aux plans (111) et (200). Ainsi, dans le diagramme de bande, la direction ΓL est associée aux plans (111) et la direction ΓX est normale aux plans (200). Notons que le vecteur \vec{k}' est en dehors de la zone de Brillouin irréductible, on pourrait lui associer un point équivalent dans la zone de Brillouin.

La figure 4.13-b présente le diagramme de bande calculé le long de la ligne LU jusqu'en dehors de la zone de Brillouin. Les maxima expérimentaux des pics de réflexion

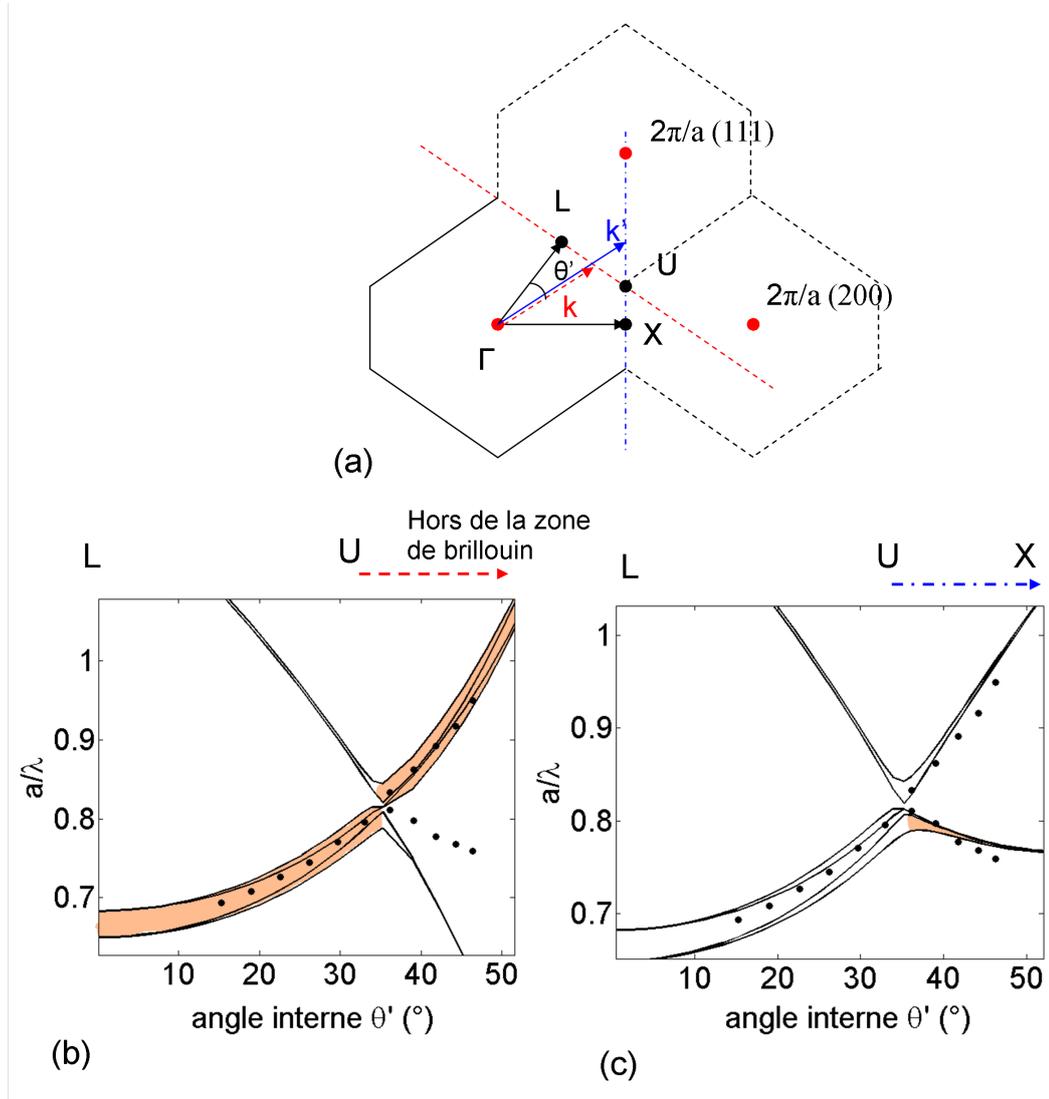


FIG. 4.13 – (a) Plan (Γ X L) de l'espace réciproque. Les bissectrices indiquées en rouge et bleu correspondent à la position des vecteurs d'onde qui satisfait la condition de Laue pour la diffraction sur les plans (111) et (200) respectivement [RMST⁺01]. Les points rouges sont les points de la maille réciproque. (b) Position des pics de réflexion ajustés sur le diagramme de bande suivant la direction (LU) ($D = 279\text{nm}$, $n_{\text{billes}} = 1.41$). (c) Position des pics de réflexion ajusté sur le diagramme de bande suivant la direction (LUX). Le deuxième pic correspond aux plans (200).

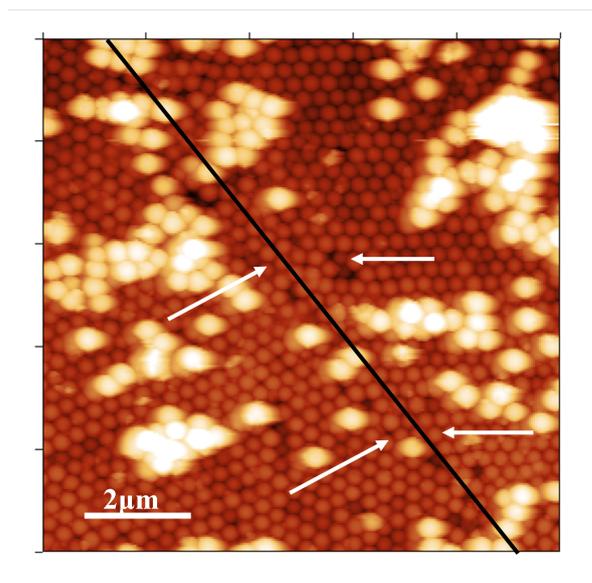


FIG. 4.14 – Image en microscopie à force atomique d’une opale réalisée par sédimentation de diamètre de billes $D=320$ nm. On observe clairement deux domaines dont la frontière est matérialisée par le trait noir. Les taches blanches sont des billes positionnées sur la surface aléatoirement. Elles apparaissent plus grosses en raison des effets de convolution avec la pointe toujours plus importante pour une particule isolée.

sont reportés sur le diagramme de bande.¹ Les points expérimentaux attribués aux plans (111) sont en bon accord avec la position de la bande interdite due aux réflexions successives sur les plans (111).

Notons que, suivant l’orientation de l’échantillon, on va alors longer la zone de Brillouin du point L aux points U, K ou W (voir figure 4.6). La plupart du temps, les opales artificielles présentent des mono-domaines cristallins de quelques microns (voir figure 4.14). Sur la zone sondée par le faisceau de 1 mm de diamètre, les effets de chaque domaine vont être moyennés, et il est très difficile de connaître la direction d’étude même en effectuant une rotation de l’échantillon autour de son axe.

Comme on peut le voir sur la figure 4.15 la structure de bande des 4 premières bandes est équivalente pour les différentes directions d’inclinaison LU, LK et LW. Les effets de domaines ne seront donc pas un problème dans l’étude de l’opale autour de la direction ΓL et ce jusqu’à un angle interne de 34° .

La figure 4.13-c présente le diagramme de bande calculé suivant la direction UX . Les points expérimentaux associés aux plans (200) sont en bon accord avec la seconde bande interdite qui apparaît dans la direction UX due à la diffraction sur les plans (200) [RMST⁺01]. L’intensité du second pic n’est importante qu’autour du point U, car la

¹Pour reporter les valeurs expérimentales sur le diagramme de bande, il est nécessaire d’une part de convertir les directions \vec{k} en angles internes θ' et d’autre part les angles externes θ expérimentaux en angles internes. La deuxième conversion se fait simplement en utilisant la relation de Snell-Descartes. Les directions \vec{k} sont converties en angle interne θ' en effectuant le produit vectoriel du vecteur d’onde suivant ΓL et le vecteur d’onde suivant la direction d’étude, ces deux vecteurs étant exprimés dans le repère $(\Gamma, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.

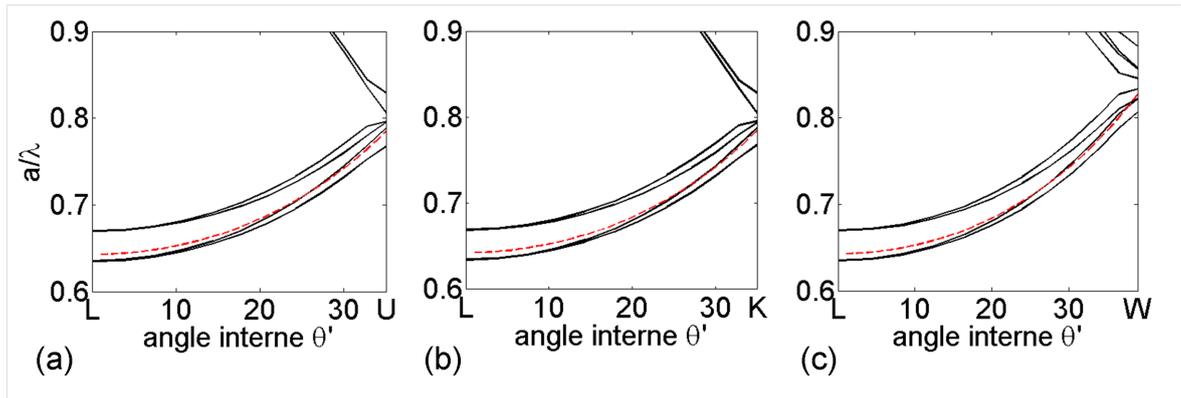


FIG. 4.15 – (a) Diagrammes de bande dans la direction LU, (b) LK, et (c) LW, tracés en fonction de l'angle interne θ' pour un indice de bille $n_{bille} = 1.45$. La loi de Bragg pour un indice effectif $n_{eff} = 1.347$ est superposée en pointillés rouges.

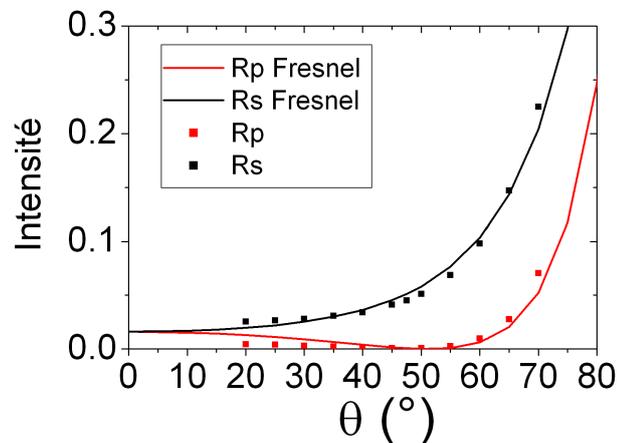


FIG. 4.16 – Intensité à 800 nm (en dehors du gap) en fonction de l'angle pour les polarisations p (points rouges) et s (points noirs) pour une opale réalisée par sédimentation de billes de diamètre 272 nm. Ajustement par les coefficients de réflexion de Fresnel.

largeur de la bande interdite se réduit très rapidement lorsque l'on s'éloigne de ce point. Normalement, ce second pic ne devrait apparaître que pour certaines directions autour de la direction normale aux plans (111), les plans (200) ayant une symétrie six par rapport à l'axe ΓL . Nous observons la présence de ce second pic quelle que soit l'orientation de l'échantillon en raison de la présence de différents domaines de quelques microns sur l'opale (voir figure 4.14) : les effets de diffraction sur les plans (200) sont moyennés sur la taille du faisceau de 1 mm de diamètre sur toutes les directions d'observation.

Un autre phénomène important est la variation d'intensité des pics en fonction de l'angle. En plus de l'effet de bande interdite, il faut prendre en compte la réflexion sur un milieu d'indice effectif n_{eff} . L'intensité en fonction de l'angle correspond alors à la variation du coefficient de réflexion de Fresnel en fonction de l'angle pour un milieu d'indice uniforme. On observe pour la polarisation p une annulation du coefficient de réflexion correspondant à l'angle de Brewster. Ce même effet explique la remontée en

intensité aux grandes longueurs d'ondes en particulier pour les fortes incidences. On observe aussi cette variation d'intensité sur le signal en dehors de la bande interdite (voir figure 4.12). La figure 4.16 présente l'évolution expérimentale à 800 nm (en dehors de la bande interdite) de l'intensité pour les polarisations p et s . Ces courbes sont ajustées par les coefficients de réflexion de Fresnel en fonction de l'angle pour chacune des polarisations pour un indice effectif $n_{eff} = 1.32$:

$$R_s(\theta) = \left[\frac{n_{air} \cos \theta - n_{eff} \cos(\theta')}{n_{air} \cos \theta + n_{eff} \cos(\theta')} \right]^2 \quad R_p(\theta) = \left[\frac{n_{eff} \cos \theta - n_{air} \cos(\theta')}{n_{eff} \cos \theta + n_{air} \cos(\theta')} \right]^2 \quad (4.4)$$

L'étude de la largeur des pics de réflexion sera présentée dans le paragraphe 4.3.4.

4.3.3 Relation entre loi de Bragg et diagramme de bande

Validité de l'approximation indice effectif

La loi de Bragg repose sur une hypothèse très forte : la modélisation du cristal photonique par un milieu d'indice effectif isotrope. Or l'indice vu par la lumière dans un cristal à variation périodique d'indice dépend fortement de la direction d'observation.

Sur la figure 4.15, la loi de Bragg est superposée au diagramme de bande. Les résultats analytiques donnés par la loi de Bragg sont en bon accord avec le diagramme de bande, avec cependant une tendance à sous estimer légèrement la fréquence à laquelle le maximum de réflexion est observé.

On peut déterminer l'indice vu par la lumière pour une propagation dans une direction donnée à partir du diagramme de bandes. En effet, la dérivée de la relation de dispersion est directement reliée à l'indice :

$$n(\theta, \phi, \omega) = c/v_g \text{ et } d\omega/dk = v_g \quad (4.5)$$

où v_g est la vitesse de groupe et c la célérité de la lumière dans le vide.

Sur la figure 4.17-a est présenté l'indice calculé à partir de la dérivée du diagramme de bandes dans la direction $\Gamma \rightarrow L$ en fonction de la fréquence réduite a/λ . L'indice vu par la lumière est très proche de l'indice effectif pour $a/\lambda < 0.5$, le cristal photonique se comporte alors, pour les grandes longueurs d'ondes, comme un milieu d'indice homogène. Autour de la bande interdite, l'indice vu par la lumière est très fortement modifié et tend vers l'infini dans la bande interdite : la lumière ne peut pas se propager pour des fréquences situées dans la bande interdite.

Nous pouvons calculer l'écart entre la valeur de l'indice effectif et l'indice vu par l'onde dans la direction $\Gamma \rightarrow L$ déterminé à partir du diagramme de bandes quand k tend vers 0 (pour ω très petit : loin de la bande interdite). Sur la figure 4.17-b sont présentés l'indice effectif et l'indice calculé à partir du diagramme de bandes en fonction de la constante diélectrique des billes. On observe que *l'approximation d'indice effectif n'est une bonne approximation que pour de faibles contrastes d'indice.*

Nous avons aussi calculé la variation d'indice en fonction de la direction d'observation de ΓL à ΓX . Cette étude non détaillée ici nous a montré que l'indice pour les faibles fréquences ne varie pas avec l'angle d'incidence, l'opale est équivalente à un milieu homogène et isotrope aux grandes longueurs d'onde.

L'indice effectif est alors remplacé dans la loi de Bragg par l'indice déterminé à partir de la relation de dispersion. Comme on peut le voir sur la figure 4.17-c, la loi de Bragg est

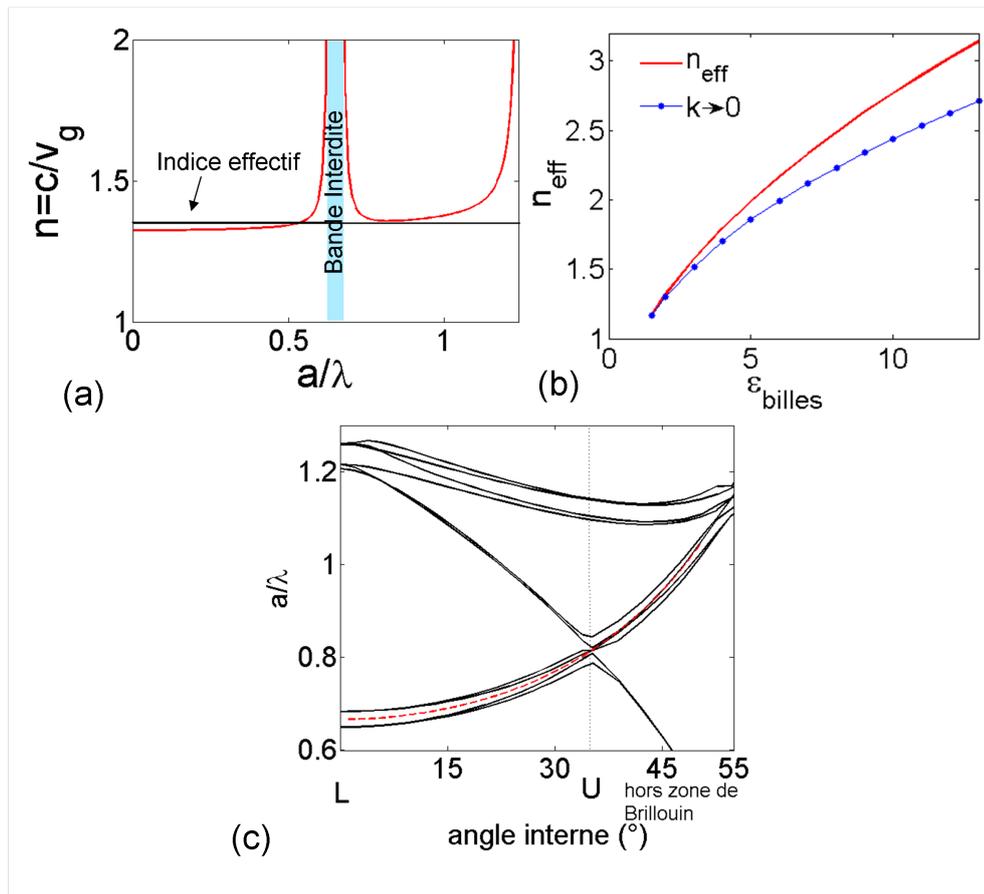


FIG. 4.17 – (a) Indice en fonction de la fréquence réduite a/λ déterminé à partir de la dérivée de la relation de dispersion dans la direction ΓL . (b) Valeurs de l'indice effectif et de l'indice déterminé sur le graphe (a) pour $\omega \mapsto 0$ en fonction de la constante diélectrique des billes. (c) Loi de Bragg (ligne rouge pointillée) pour $n(k \mapsto 0) = 1.325$ superposée au diagramme de bandes.

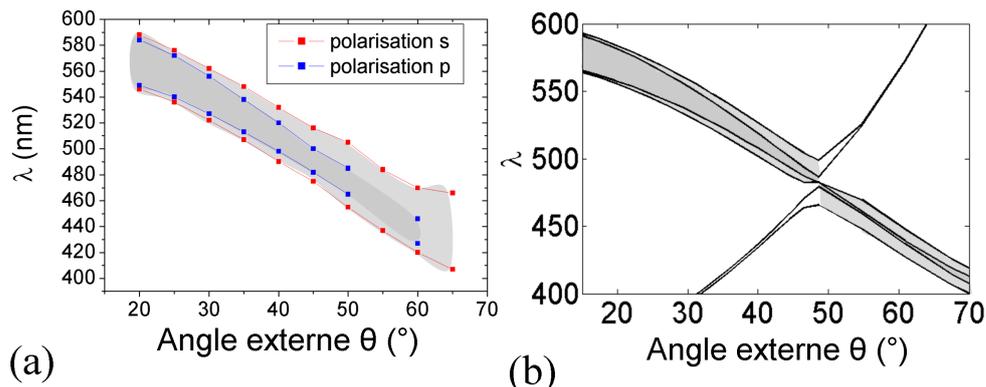


FIG. 4.18 – (a) Évolution des limites de la largeur à mi-hauteur des pics de réflexion en fonction de l'angle d'incidence Points rouges : polarisation s, points bleus : polarisation p. (b) Diagramme de bande pour une structure cfc de billes de diamètre 272 nm.

alors en parfait accord avec le diagramme de bande.

Finalement, l'utilisation de la loi de Bragg est tout à fait appropriée à l'étude du diamètre des billes et de l'indice effectif de la structure, l'indice effectif étant donné avec exactitude par $c(dk/d\omega)(0)$ (dans le cas d'un nombre infini de couches). Par contre, l'utilisation de l'indice effectif de valeur $n_{eff} = \sqrt{\epsilon_{bille}f + \epsilon_0(1-f)}$ n'est qu'une approximation, uniquement valable pour les faibles contrastes d'indice (ce qui est le cas pour les opales de silice).

4.3.4 Étude théorique et expérimentale de la largeur à mi-hauteur des pics de réflexion spéculaire

La largeur à mi-hauteur des pics est liée au contraste d'indice, au nombre de couches de billes, et à l'inhomogénéité en taille des billes (ainsi éventuellement à la diffusion due à la rugosité de surface des billes).

Dans un premier temps, nous considérons les opales réalisées par sédimentation, qui ont plus de 2 mm d'épaisseur et comportent plus de 10000 plans (ce qui est équivalent à une infinité de plans).

Sur la figure 4.18 est présentée la variation de la largeur à mi-hauteur du pic de réflexion expérimental en fonction de l'angle d'incidence externe pour les polarisations s et p. Pour un nombre infini de plans, la largeur à mi-hauteur est liée à la largeur de la bande interdite donnée par le diagramme de bandes. La variation est en bon accord avec le diagramme de bande. Cependant, la largeur à mi-hauteur expérimentale est plus importante que la largeur de la bande interdite en raison des défauts de l'opale. De l'étude de la largeur à mi-hauteur des pics de réflexion, on va pouvoir déduire une taille caractéristique d'une zone sans défaut de l'opale.

Dans l'étude des matériaux par rayons X, c'est la distribution angulaire de la figure de diffraction pour une longueur d'onde qui est mesurée. Théoriquement, pour un cristal parfait, les pics angulaires de diffraction sont des pics de Dirac. Expérimentalement, ces

pics vont avoir une largeur à mi-hauteur dont la valeur est liée à la taille caractéristique finie des domaines monocristallins. De la largeur à mi-hauteur des pics $\Delta\theta$, on peut déduire une taille caractéristique de ces domaines en utilisant la relation de Scherrer [Sch18] :

$$\Delta\theta = 0,89 \frac{\lambda}{l \cos\theta} \quad (4.6)$$

où l est la taille caractéristique des domaines monocristallins, θ l'angle de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau utilisé. Il est à noter que cette relation suppose que l'élargissement est uniquement dû aux défauts de positionnement des billes, et qu'une diffusion éventuelle liée à la rugosité de surface des billes est négligeable.

A partir de la relation de Bragg, nous pouvons exprimer l'élargissement du pic de diffraction $\Delta\lambda$ en fonction de $\Delta\theta$:

$$\Delta\lambda = 2d(n_{eff}^2 - \sin^2\theta)^{-1/2} \sin\theta \cos\theta \Delta\theta \quad (4.7)$$

si bien que :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{2d \cdot 0,89 \sin\theta}{\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2\theta}} \frac{1}{l} \quad (4.8)$$

La largeur à mi-hauteur expérimentale du pic de réflexion à 20° est de 39 nm. Elle est la somme de la largeur à mi-hauteur théorique pour une opale sans défaut et d'un élargissement donné par la formule 4.8 liée aux défauts.

Pour calculer la largeur théorique, nous modélisons la variation d'indice dans la direction (111) par $\epsilon(\vec{r}) = \epsilon_{eff} + \epsilon'(\vec{r})$ [BJH+99, ST93, MBJ+99]. ϵ_{eff} est la constante diélectrique effective de l'opale et $\epsilon'(\vec{r})$ est une partie périodique sommée sur tous les vecteurs \vec{G} de la matrice réciproque :

$$\epsilon'(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} U_G \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (4.9)$$

Le coefficient de Fourier U_G est donné, pour une structure cubique faces centrées, par la relation de Rayleigh-Gans :

$$U_G = \frac{3f}{(GR)^3} (\epsilon_{bille} - \epsilon_0) [\sin(GR) - GR \cos(GR)] \quad (4.10)$$

où R est le rayon des billes et $f = 2\pi D^3/(3a^3)$ le facteur de remplissage. Nous sélectionnons uniquement la contribution de la direction (111) dans la relation 4.9, c'est à dire pour $k = G_L/2$ ($G_L = [0, 5; -0, 5; 0, 5]$). La variation sinusoïdale d'indice de période d (la distance entre les plans (111)) est donnée sur la figure 4.19-a. La réflexion pour 10000 plans de billes calculée, effectuée à l'aide du logiciel « FilmWizard », à partir du modèle de variation d'indice dans la direction (111) est présentée sur la figure 4.19-b et présente une largeur à mi-hauteur de 20 nm pour une incidence de 0° .

L'élargissement du pic est de $\Delta\lambda = 19 \text{ nm}$, qui correspond à une distance caractéristique de $l = 3,5 \mu\text{m}$ (équation 4.8). Cette valeur représente la distance caractéristique sur laquelle les interférences dues aux plans (111) sont constructives. Au delà, les défauts de l'opale dans la direction d'étude (ici 20°) brouillent les interférences, et sont à l'origine de l'élargissement du pic.

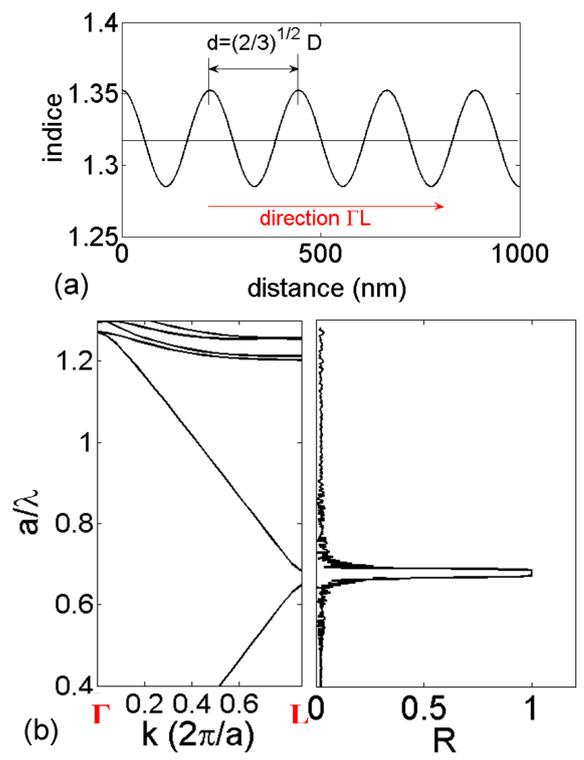


FIG. 4.19 – (a) Variation de l'indice dans la direction ΓL déterminé à partir de la relation 4.10. (b) A droite, coefficient de réflexion dans la direction ΓL soit normal aux plans (111), confronté à gauche au diagramme de bande. La largeur à mi-hauteur du pic de réflexion est de 20 nm.

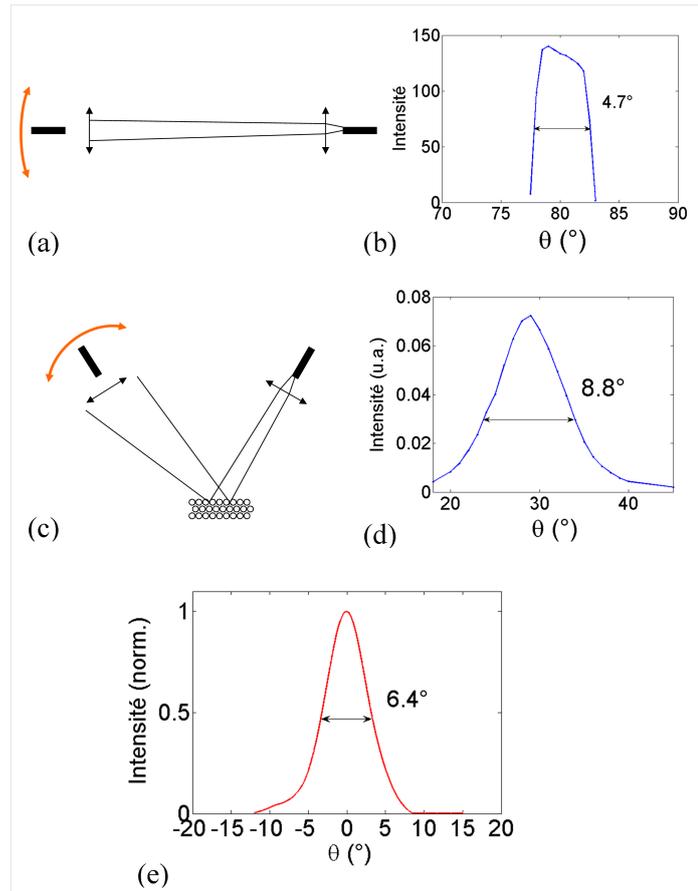


FIG. 4.20 – (a) Dispositif expérimental pour la mesure de la divergence angulaire du faisceau. (b) Intensité de collection en fonction de l'angle. (c) Dispositif expérimental pour la détermination de l'élargissement angulaire du pic dû à la diffraction sur l'opale. (d) Intensité de collection en fonction de l'angle autour de la réflexion spéculaire à 30° . (e) Déconvolution des courbes (b) et (d).

Étude de la diffusion du faisceau réfléchi

Pour vérifier cet ordre de grandeur, une expérience plus proche du protocole expérimental des rayons X est effectuée. L'opale est éclairée en lumière blanche sous une incidence fixe de 30° . On enregistre les spectres de réflexion pour différents angles de collection autour de 30° . La figure 4.20-d présente l'intensité en fonction de l'angle de détection à la longueur d'onde du pic de réflexion à 30° : 527 nm (sur une opale équivalente à celle de l'étude du paragraphe précédent). La largeur à mi-hauteur du pic est $\Delta\theta = 8,8^\circ$.

Il est à noter que dans notre cas, il existe une largeur à mi-hauteur non-nulle même pour un échantillon parfaitement réfléchissant en raison de la largeur et de la divergence du faisceau incident (de $\pm 1,35^\circ$). Pour mesurer la largeur à mi-hauteur due au dispositif, on positionne les fibres face à face, et on enregistre l'intensité de la source en fonction de la direction de détection autour de la position face à face (voir figure 4.20-a). On trouve une largeur de $\Delta\theta_{exp} = 4,7^\circ$.

Comme $\Delta\theta > \Delta\theta_{exp}$, la largeur du pic de $8,8^\circ$ est due à la diffusion de la lumière par

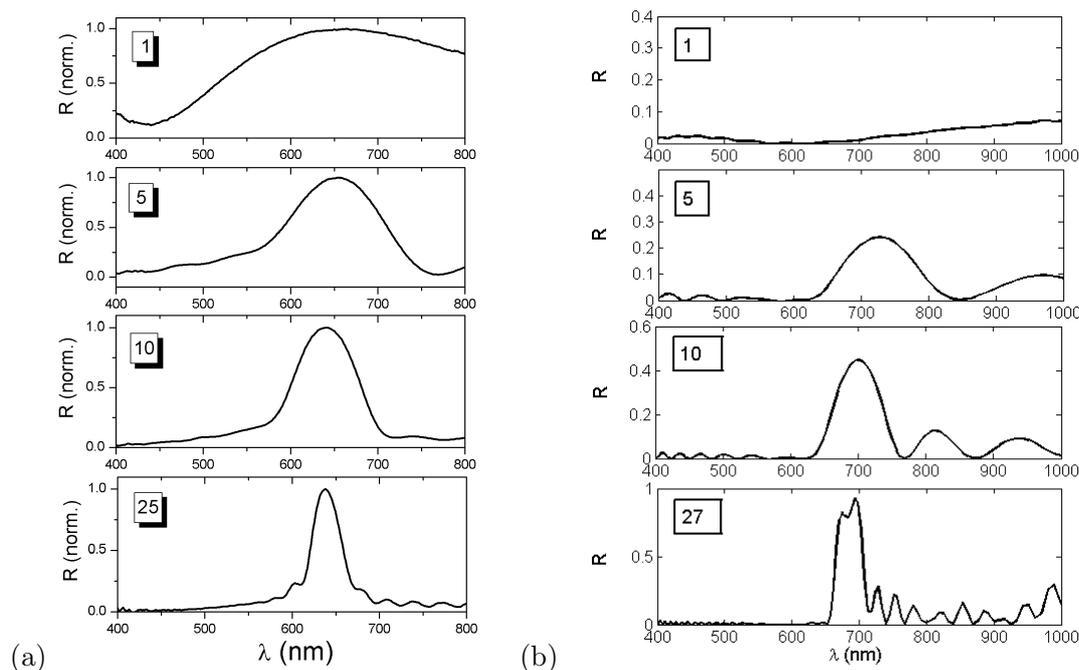


FIG. 4.21 – (a) Spectre de réflexion à 20° normalisés des opales obtenues par la méthode de Langmuir-Blodgett d'épaisseurs différentes (1,5,10 et 25 couches de billes). (b) Spectres de réflexion à 0° en fonction du nombre de couches simulés par FDTD.

l'opale. Pour connaître l'élargissement dû à la diffusion sur l'opale en s'affranchissant de la largeur expérimentale du faisceau, il faut déconvoluer l'élargissement angulaire sur l'opale par la réponse de l'appareillage. La figure 4.20-e présente le résultat de la déconvolution des deux courbes. La largeur à mi-hauteur est de $6,4^\circ$. En appliquant la relation 4.6, on trouve par cette méthode une distance caractéristique de $l = 4,3 \mu\text{m}$ proche de la valeur de $3,5 \mu\text{m}$ déterminée à partir de l'élargissement en longueur d'onde du pic de réflexion.

Effet du nombre de plans

L'effet du nombre de plans peut être étudié avec les opales réalisées par couches de Langmuir-Blodgett. Nous avons à notre disposition quatre opales réalisées sur substrat de verre comprenant 1, 5, 10 et 25 couches de billes. Les spectres de réflexion pour une incidence de 20° sont présentées sur la figure 4.21-a.

La largeur à mi-hauteur des pics de réflexion augmente lorsque le nombre de plans diminue, effet bien connu pour les miroirs de Bragg.

On remarque des oscillations autour du pic de Bragg qui n'existaient pas sur les spectres de réflexion des opales réalisées par sédimentation. Elles sont dues à un effet Fabry-Perrot entre l'interface de surface (opale-air) et l'interface au dessous de l'opale (opale-verre). De la distance entre les pics d'oscillation, on peut déduire l'épaisseur totale de l'opale [MRR06] :

$$m\lambda_p\lambda_{p+m} = 2n_{eff}(\lambda_{p+m} - \lambda_p)d_{op} \cos \theta' \quad (4.11)$$

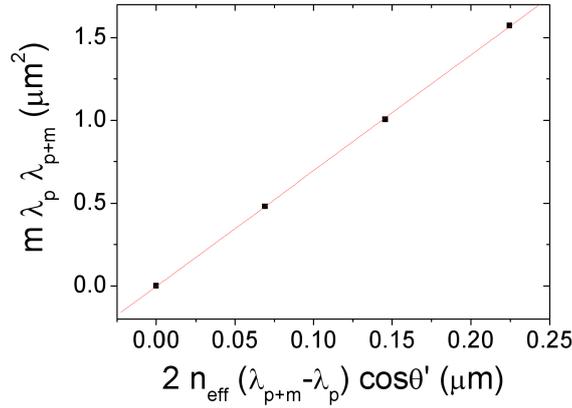


FIG. 4.22 – Tracé de $m\lambda_p\lambda_{p+m}$ en fonction de $2n_{\text{eff}}(\lambda_{p+m} - \lambda_p) \cos \theta'$ pour l'opale réalisée par couches de Langmuir Blodgett avec 25 couches de billes de diamètre $D = 317$ nm et d'indice effectif $n_{\text{eff}} = 1,28$ déterminés par le modèle de Bragg. L'ajustement linéaire permet de déterminer l'épaisseur totale de l'opale $d_{op} = 6,99 \pm 0,05 \mu\text{m}$.

où d_{op} est l'épaisseur de l'opale.

Cette méthode est utilisée pour déterminer l'épaisseur de l'opale de 25 couches à partir des maximums expérimentaux des pics de Fabry-Perot. Le tracé de $m\lambda_p\lambda_{p+m}$ en fonction de $2n_{\text{eff}}(\lambda_{p+m} - \lambda_p) \cos \theta'$ pour l'opale constituée de 25 couches de billes est présenté sur la figure 4.22. Par une régression linéaire, on trouve une épaisseur de $6,99 \pm 0,05 \mu\text{m}$ (l'indice effectif étant celui déterminé par la loi de Bragg $n_{\text{eff}} = 1,28$). Par ailleurs, la loi de Bragg donne un diamètre moyen des billes de 317 nm soit une épaisseur d'opale de $d_{op} = 25 \times \sqrt{\frac{2}{3}}D = 6,47 \mu\text{m}$ proche de la valeur déterminée par les franges de Fabry-Perot.

Ces spectres sont confrontés à deux modèles :

- Le modèle à une dimension présenté dans le paragraphe précédent.
- Un calcul électromagnétique à trois dimensions par la méthode des différences finies effectué à l'aide du logiciel libre MEEP (MIT Electromagnetic Equation Propagation) développé et mis à disposition par l'équipe de Johanopoulos du MIT : David Roungy, Steven G. Johnson et al [FRR⁺06] (le principe du calcul FDTD (Finite Difference Time Domain method) sera présenté dans le chapitre 5.)

Les simulations réalisées en FDTD en trois dimensions sont calculées pour une incidence normale aux plans (111) des billes. Les spectres expérimentaux et calculés par FDTD sont en bon accord qualitatif. On souhaite ici comparer la largeur à mi-hauteur des pics expérimentaux à celles calculées par les modèles à trois et une dimensions.

La figure 4.23 présente en noir l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic central donnée par le modèle à une dimension. On utilise le programme commercial *Film Wizard* (SCI) pour simuler la réponse optique d'empilements finis de couches minces à partir de l'indice $n(\vec{r})$ calculé à l'aide de la formule 4.10 dans la direction ΓL . Sur cette courbe sont ajoutées en bleu les largeurs à mi-hauteur calculées par FDTD et en rouge les valeurs expérimentales. Pour les opales réalisées par couches successives de Langmuir, la largeur

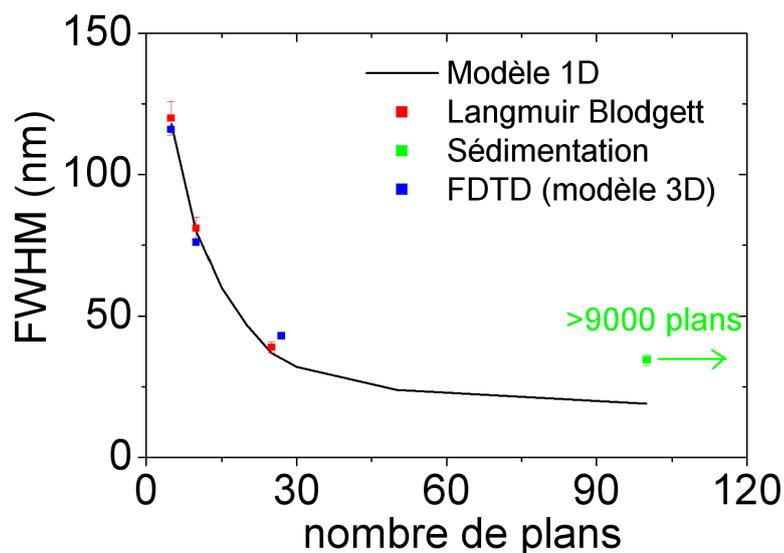


FIG. 4.23 – Variation de la largeur à mi-hauteur des pics de réflexion d’une opale en fonction du nombre de couches de billes. Courbe noire : évolution donnée par le modèle 1D, points bleus : valeurs issues du calcul de FDTD, points rouges : valeurs expérimentales pour les opales réalisées par couches de Langmuir, point vert : valeur pour une opale réalisée par sédimentation.

à mi-hauteur du pic de réflexion pour 5, 10 et 25 couches de billes est en bon accord avec les largeurs déterminées par le modèle 1D et par FDTD. Ceci suggère que la taille caractéristique l sur laquelle l’opale est mono-domaine est supérieure dans la direction ΓL à 25 couches de billes.

Les opales réalisées par couches successives de Langmuir présentent moins de défauts dans la direction normale aux plans (111). Cependant, cette technique ne permet pas d’obtenir une structure cubique faces centrées, c’est à dire un empilement de type ABC, mais un mélange de structure hexagonale compacte et cubique faces centrées [RBW⁺07]. Le second pic dû aux plans (200) de la cubique face-centrée observé pour les opales réalisées par sédimentation n’apparaît pas sur les opales réalisées par couches successives.

4.4 Couplage de nanocristaux à des opales de silice

4.4.1 Etat de l’art

De nombreuses expériences de couplage d’émetteurs à des opales ont été réalisées depuis 1990 présentant des résultats de plus en plus convaincants au fur et à mesure de l’amélioration de la qualité des opales mais aussi de la qualité des émetteurs couplés [ML90, TJZ⁺93, Vla97, BLM⁺98, MWLV99, Gap00, LZSK02, RMT⁺02, Sol03, LvDN⁺04, BGC05, CLS⁺05, NLV05, BSGC06, LSDT07, NLvD⁺07, VBK⁺07]. A partir de 1990, des modifications de temps de déclin de molécules infiltrées dans des opales sont rapportées par de nombreux groupes [MWLV99, ML90, TJZ⁺93]. En 1999, des articles théorique [LZ01] et expérimental [MSLV99] montrent au vu d’un calcul de la densité

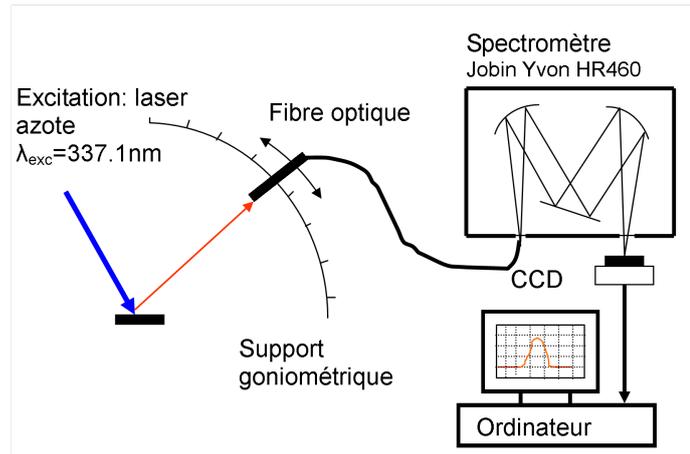


FIG. 4.24 – Schéma du dispositif expérimental pour la mesure du spectre de luminescence avec résolution angulaire.

locale photonique d'états que les effets attendus dans des opales de silice ou de polymère sont très faibles et que les modifications expérimentales importantes de temps de déclin de ces molécules rapportées par plusieurs auteurs doivent avoir pour origine des interactions de nature électrostatique et/ou chimique entre les émetteurs infiltrés et l'environnement local [LZ01].

Les deux premières expériences réalisées avec des nanocristaux de CdS en 1997 puis 1998 par les équipes de Vlasov et al. [Vla97] et Blanco et al. [BLM⁺98] ont montré des modifications du spectre d'émission spontanée en fonction de l'angle de collection. Cependant la qualité des nanocristaux infiltrés était mauvaise à cette époque imposant des études à 10 K.

En 2004 est réalisée la première expérience de couplage de nanocristaux de CdSe/ZnSe à des opales inverses de TiO_2 avec des modifications importantes de la répartition angulaire du spectre d'émission, mais aussi des temps de déclin avec observation à la fois d'inhibition ou d'exaltation de l'émission spontanée jusqu'à 30% en fonction de la longueur d'onde [LvDN⁺04]. Cette même équipe hollandaise a par la suite étudié les effets de la diffusion par les billes de silice, et de la quantité de défauts, ainsi que la modification de la forme des courbes de déclin des émetteurs infiltrés [NLV05, NLvD⁺07].

La synthèse d'opales inverses de bonne qualité n'étant pas aisée, de nombreuses expériences se font encore avec des opales directes de silice ou de polymère. Ces expériences sont réalisées par microscopie optique sur des zones à l'échelle du micron. Des variations importantes en fonction de la position sur l'opale ont été mesurées suggérant l'existence de zones de qualité cristalline plus ou moins bonne à la surface d'une opale [BSGC06, VBK⁺07]. A cette échelle, en sélectionnant des zones de bonne qualité cristalline, des effets de bande interdite sur les spectres de luminescence et sur les temps de déclin ont été mesurés [Gap00, BSGC06, VBK⁺07].

Les opales réalisées par sédimentation à l'*Institut of Solid State Physics* de Chegonolovka présentant une bonne qualité sur des zones importantes, nous avons pu mesurer des effets à l'échelle macroscopique sur les opales de silice.

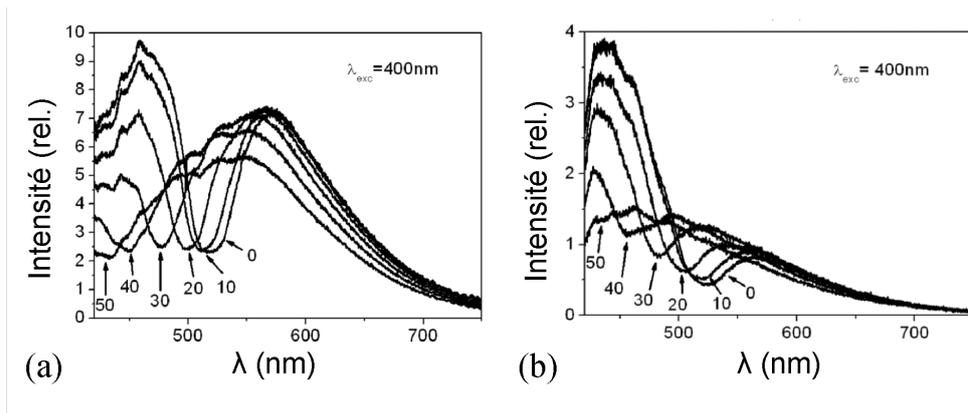


FIG. 4.25 – (a) Spectres de luminescence d’une opale de diamètre de billes $D=241$ nm préparée par sédimentation à différents angles de détection. (b) Idem après traitement thermique à 800°C pendant 1h.

4.4.2 Luminescence d’opales non infiltrées

Nous avons dans un premier temps réalisé des spectres de luminescence des opales de silice préparées par sédimentation. L’opale présente une luminescence intrinsèque relativement importante et s’étendant de 400 à 700 nm (voir figure 4.25). Cette luminescence est attribuée aux défauts dans et à la surface des billes de silice. On appellera cette luminescence « self-luminescence » par opposition à la luminescence d’émetteurs infiltrés dans l’opale. La self-luminescence des opales est un problème bien connu, qui freine l’étude du couplage de nanocristaux individuels aux opales de silice. La seule publication à ce jour traitant de l’étude de nanocristaux individuels couplés à une opale a été réalisée en 2006 dans une opale de billes de polymères [BSGC06].

L’étude de la self-luminescence résolue angulairement sur les opales réalisées par sédimentation nous a permis d’observer l’effet de la bande interdite incomplète sur la luminescence de l’opale [RVB⁺08]. Les échantillons sont excités à 400 nm par un laser à colorant. La luminescence est collectée par une fibre montée sur un support goniométrique et positionnée à 10 cm de l’échantillon (voir figure 4.24).

Les spectres de luminescence pour différents angles de collection sont présentés sur la figure 4.25-a. La luminescence est largement réduite pour certaines zones du spectre de luminescence. Les minima de luminescence se décalent avec l’angle d’analyse, effet caractéristique du couplage au cristal photonique.

Un traitement thermique des opales à 800°C durant 1h a permis de réduire la luminescence de la silice en intensité (voir figure 4.25) sans modifier les qualités de réflexion de l’opale et ses caractéristiques (diamètre et indice effectif). D’autre part, le temps de déclin de la self-luminescence de l’opale est inférieur à 3 ns (voir figure 4.26-b et d), ce qui permettra de le différencier du déclin de nanocristaux infiltrés de temps de recombinaison spontanée supérieur à 18 ns.

Les spectres d’excitation des nanocristaux de CdSe/ZnS et de la luminescence intrinsèque de l’opale à $\lambda=565$ nm sont présentés en traits pointillés sur la figure 4.26-a. La longueur d’onde pour laquelle on obtient à la fois une bonne excitation des nanocristaux

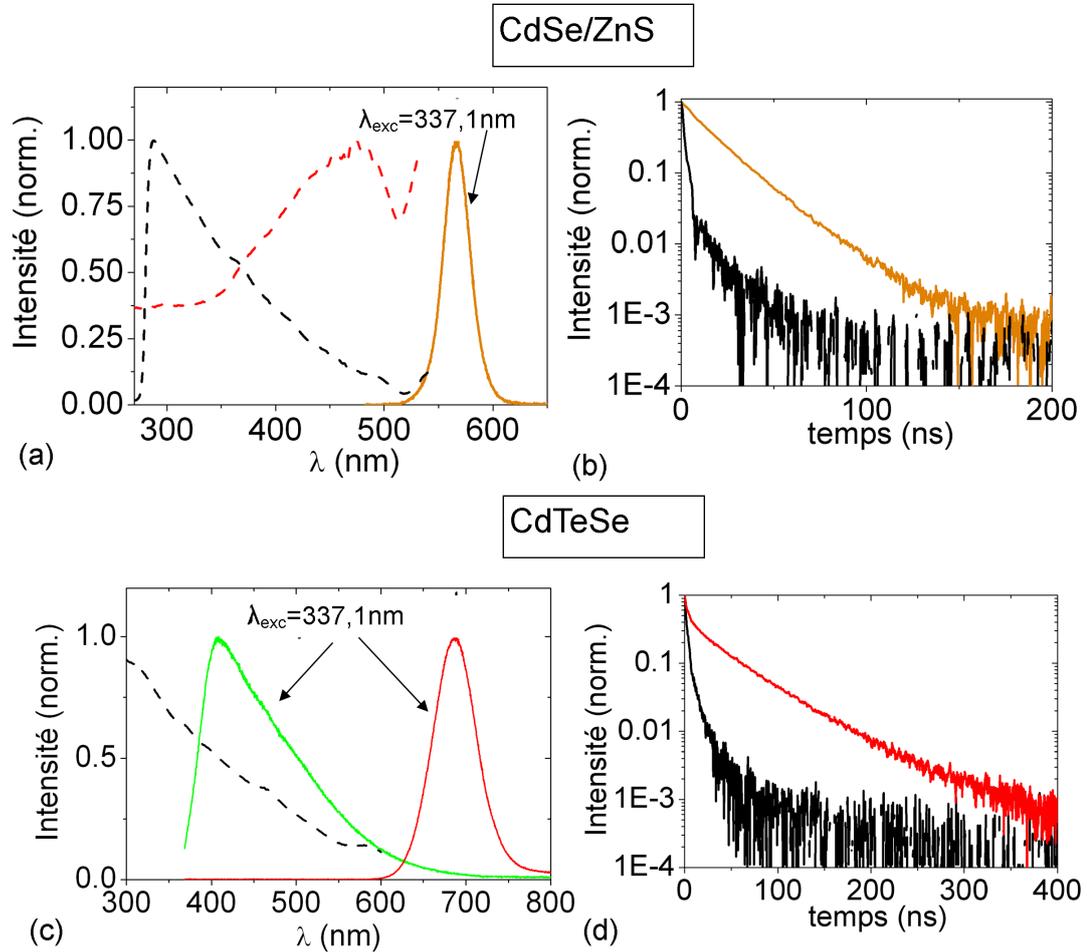


FIG. 4.26 – (a) Spectres d’excitation de la self-luminescence d’une opale préparée par sédimentation (ligne rouge) et des nanocristaux de CdSe/ZnS (ligne noire) pour une longueur d’onde d’analyse à 565 nm (repérée par la flèche noire). Spectre de luminescence des nanocristaux de CdSe/ZnS (ligne orange) pour une longueur d’onde d’excitation de 337,1 nm. (b) Déclin de la self-luminescence de l’opale et des nanocristaux de CdSe/ZnS à 565 nm pour une excitation à 337,1 nm. (c) Spectre de luminescence des nanocristaux de CdTeSe (ligne rouge) et de la self-luminescence de l’opale (ligne verte) pour une excitation à 337,1 nm. Spectre d’excitation des nanocristaux de CdTeSe pour une longueur d’onde d’analyse de 690 nm. (d) Déclin de la self-luminescence de l’opale et des nanocristaux de CdSe/Te à 700 nm pour une excitation à 337,1 nm.

de CdSe/ZnS et une faible excitation de la luminescence intrinsèque de l'opale se trouve entre 300 et 350 nm. La figure 4.26-c présente le spectre de luminescence de nanocristaux de CdTeSe émettant à $\lambda=700$ nm et de la self-luminescence de l'opale pour une excitation à $\lambda_{exc}=337,1$ nm. La self-luminescence de l'opale est négligeable à $\lambda=700$ nm. Par la suite, les études de luminescence pour les deux types de nanocristaux infiltrés seront réalisées pour une excitation à $\lambda_{exc}=337,1$ nm.

4.4.3 Modification du diagramme de rayonnement de nanocristaux infiltrés

Des opales de différents diamètres de billes de silice : de diamètres $D_A = 391$ nm , $D_B = 269$ nm et $D_C = 242$ nm, réalisées par sédimentation ont été infiltrées avec des nanocristaux de CdSe/ZnS émettant à $\lambda=565$ nm (Qdot[®] commercialisés par Invitrogen) et des nanocristaux de CdTeSe émettant à $\lambda=680$ nm (collaboration Benoît Dubertret). $1\mu L$ de nanocristaux en solution de décane est infiltré dans l'opale. Après infiltration par la solution, l'opale devient translucide (les indices du décane $n_{decane} = 1,41$ et des billes de silice étant proches), indiquant que la solution s'est bien infiltrée dans l'opale : on a alors un milieu d'indice homogène, l'effet bande interdite est supprimé. Au vu de la concentration des solutions de nanocristaux utilisées, si ceux-ci s'infiltrent uniformément dans l'opale, on obtient moins d'un nanocristal par interstice dans l'opale. Ces concentrations permettent d'avoir un signal suffisant pour notre étude tout en évitant les interactions entre nanocristaux, pouvant modifier leurs propriétés d'émission [LSDT07]. Une fois le décane évaporé, l'opale retrouve ses couleurs iridescentes.

Le tableau 4.1 regroupe les différentes opales et nanocristaux infiltrés sur lesquelles nous avons réalisé les expériences de modification du diagramme de rayonnement.

Opale	D	n_{eff}	NCx	λ_{max} (0°)	Position du gap à $\lambda = \lambda_{NC}$
A	391 nm	1,29	CdTeSe (685 nm)	824 nm	40°
B	269 nm	1,34	CdTeSe (685 nm)	589 nm	hors du gap
B	269 nm	1,34	CdSe/ZnS (565 nm)	589 nm	20°
C	242 nm	1,38	CdSe/ZnS (565 nm)	545 nm	hors du gap

TAB. 4.1 – Opales et nanocristaux utilisés dans l'étude de la modification de luminescence d'émetteurs infiltrés. Le diamètre D et l'indice effectif n_{eff} sont déterminés par la procédure décrite dans la section précédente. $\lambda_{max}(0^\circ)$ indique la position du gap pour une incidence de 0° . La dernière colonne indique l'angle pour lequel la bande interdite va modifier l'émission des nanocristaux.

Les échantillons sont excités à 337.1 nm par un laser à azote impulsionnel (impulsions de largeur 0.6 ns) à 50° d'incidence environ. La luminescence est collectée par une fibre montée sur un support goniométrique et positionnée à 10 cm de l'échantillon. La taille du

faisceau d'excitation sur l'échantillon est d'environ 1 mm^2 . La résolution de la détection angulaire est de 1° . La fibre est couplée à un spectromètre avec détecteur CCD de silicium refroidi à l'azote de résolution 0.3 nm/point (la température du détecteur est de 140 K). Les spectres de luminescence à différents angles de collection des opales B et A infiltrées respectivement avec des nanocristaux de CdTeSe et CdSe/ZnS sont présentés sur la figure 4.27.

Comme la largeur à mi-hauteur des spectres de luminescence des nanocristaux est du même ordre de grandeur que la largeur de la bande interdite du cristal photonique, nous n'observons pas un gap dans le spectre de luminescence des nanocristaux comme c'était le cas pour la self luminescence des opales (voir figure 4.25) mais un décalage du maximum de luminescence des nanocristaux. En fonction de l'angle de collection, le maximum de luminescence est décalé de 685 à 670 nm entre 0° et 45° pour les nanocristaux de CdTeSe dans l'opale A. Le maximum de luminescence des nanocristaux de CdSe/ZnS couplés à l'opale B est décalé de 557 nm à 566 nm entre 10° et 30° .

L'effet de bande interdite apparaît de façon plus lisible lorsque l'on trace les diagrammes de rayonnement. Sur la figure 4.27 sont représentés les diagrammes de rayonnement des nanocristaux couplés, aux longueurs d'onde d'émission des nanocristaux, en coordonnées polaires. Une réduction de la luminescence à 700 nm à 40° est observée pour les nanocristaux de CdTeSe couplés à l'opale A ainsi qu'une forte réduction de la luminescence à 570 nm à 15° pour les nanocristaux de CdSe/ZnS couplés à l'opale B. Les opales A et B sont ensuite remplies de décane d'indice proche de celui des billes, la bande interdite est ainsi supprimée. Les creux dans les diagrammes d'émission des nanocristaux infiltrés disparaissent comme attendu pour un milieu d'indice homogène. Le diagramme de rayonnement suit une loi de distribution de type Lambertien.

L'expérience est renouvelée pour un couplage des nanocristaux à des opales dont le gap est en dehors de leur longueur d'onde d'émission. A cette longueur d'onde, l'opale est équivalente à un milieu d'indice homogène. Pour les nanocristaux de CdTeSe couplés à l'opale B, le diagramme d'émission est lambertien, comme attendu (voir figure 4.27-f). *De même que l'opale remplie de décane, cette opale pourra servir de référence par la suite.*

Pour les nanocristaux de CdSe/ZnS couplés à l'opale C, une réduction de la luminescence à 570 nm est observée autour de 0° (voir figure 4.27-e). L'émission des nanocristaux se situe en bord de bande interdite située à la fréquence $a/\lambda=0,63$ (voir figure 4.15).

La figure 4.28 présente la modification du diagramme de rayonnement des nanocristaux infiltrés en fonction de la longueur d'onde d'analyse. Les diagrammes de rayonnement ont été normalisés par les diagrammes de rayonnement des nanocristaux dans les opales remplies de décane utilisées comme référence. On constate que la direction de la bande interdite se décale avec la longueur d'onde. Les minima angulaires de luminescence en fonction de la longueur d'onde sont reportés sur les tracés de la loi de Bragg. Ces points s'ajustent très bien sur la loi de Bragg précédemment déterminée par les mesures de réflexion spéculaire pour les deux types d'opales infiltrées. Nous pouvons en tirer deux conclusions :

- L'introduction de nanocristaux en faible concentration n'a pas modifié l'indice effectif de l'opale (ceci a été confirmé par des mesures de réflexion spéculaire après infiltration de nanocristaux).
- Le diagramme d'émission des émetteurs infiltrés est fortement modifié par la bande interdite. Il est possible que cette modification ne soit qu'un effet de filtrage. En

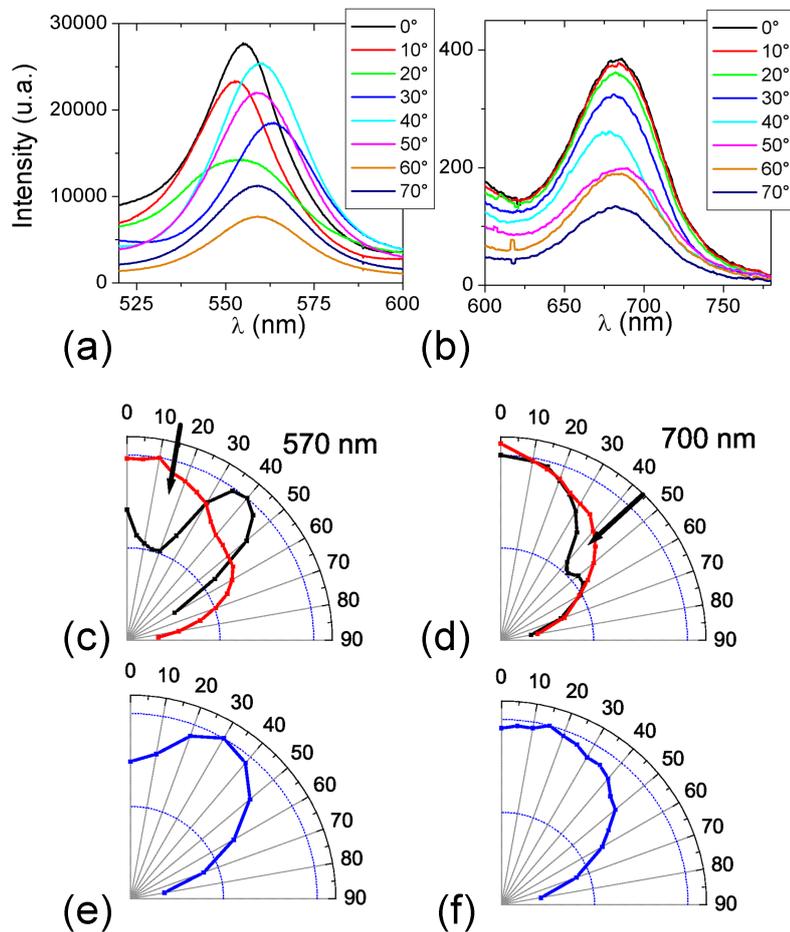


FIG. 4.27 – (a) Spectre de luminescence de nanocristaux de CdSe/ZnS infiltrés dans l’opale B pour différents angles de collection. (c) Diagramme de rayonnement à $\lambda=570$ nm en coordonnées polaires de nanocristaux de CdSe/ZnS infiltrés dans l’opale B (courbe noire) et dans l’opale B remplie de décane (courbe rouge). (e) Diagramme de rayonnement à $\lambda=570$ nm en coordonnées polaires de nanocristaux de CdSe/ZnS infiltrés dans l’opale C. (b),(d),(f) Idem pour des nanocristaux de CdTeSe infiltrés dans les opales A et B. Les mesures sont effectuées à $\lambda=700$ nm.

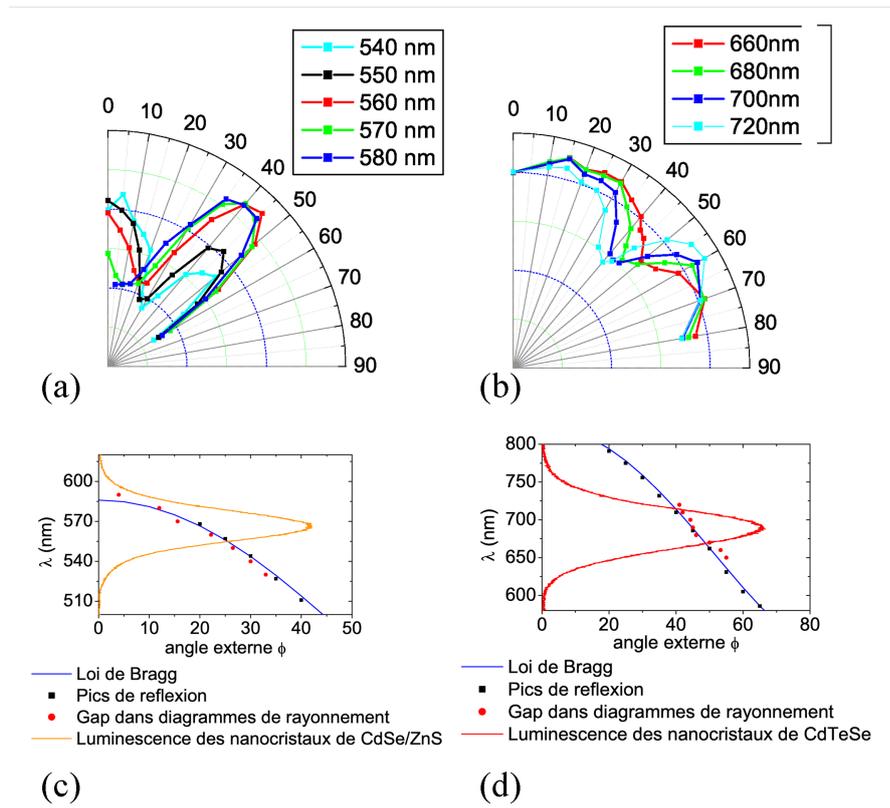


FIG. 4.28 – (a) Diagrammes de rayonnement à différentes longueurs d’onde de nanocristaux de CdSe/ZnS infiltrés dans l’opale B normalisé par le diagramme de rayonnement de l’opale remplie de décane. (b) Idem pour des nanocristaux de CdTeSe dans l’opale A. (c) Comparaison des résultats expérimentaux à la loi de Bragg pour l’opale B : les maxima de réflexion sont ajustés par la loi de Bragg avec pour paramètres $D_B = 269nm$, $n_B^{eff} = 1,34$. (d) Idem pour l’opale A avec $D_A = 391nm$, $n_A^{eff} = 1,29$.

effet, le facteur de transmission de l'opale présente un minimum dans la bande interdite qui pourrait filtrer la lumière émise par les nanocristaux dans une gamme de longueurs d'onde données. Un simple effet de filtrage n'entraînerait pas une modification de l'émission spontanée des émetteurs infiltrés.

L'effet du cristal photonique trois dimensions sur l'émission spontanée se montre en étudiant l'effet sur la durée de désexcitation spontanée des nanocristaux infiltrés. Cette étude est l'objet des sections suivantes.

4.4.4 Calcul de la densité locale d'états photoniques

Nous cherchons ici à déterminer la modification théorique attendue du taux de recombinaison spontanée des nanocristaux infiltrés. La modification du temps de déclin suit la règle d'or de Fermi décrite dans le premier chapitre :

$$\Gamma(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle \phi_f \left| \widehat{E} \cdot \widehat{D} \right| \phi_i \right\rangle \right|^2 \rho(\hbar\omega) \quad (4.12)$$

où $\rho(\hbar\omega)$ est la densité d'états finaux à une fréquence ω donnée. Le temps de déclin dépend ainsi de la densité photonique d'état. La densité d'état représente le nombre de modes accessibles entre ω et $\omega + d\omega$. Elle se calcule par une intégrale de fonction de Dirac limitée à la première zone de Brillouin avec une sommation sur toutes les bandes permises :

$$\rho(\omega) = \sum_i \int_{ZB} d^3 \vec{k} \delta(\omega - \omega_i(\vec{k})) \quad (4.13)$$

Toutefois, pour modéliser la modification du temps de déclin, il faut non seulement déterminer la densité des modes à la fréquence ω , mais également le couplage entre l'émetteur et le champ des modes propres de la structure photonique à la position de l'émetteur. Le temps de déclin va fortement dépendre de la position du nanocristal dans la structure. On va donc être amené à définir une densité *locale* d'état photonique (LDOS) qui sera proportionnelle au taux de recombinaison spontanée de l'émetteur placé à une position \vec{r} dans la structure :

$$\Gamma(\omega, \vec{r}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \int_{ZB} d^3 \vec{k} \left| \left\langle \phi_f \left| \widehat{E}_{k,i}(\vec{r}) \cdot \widehat{D} \right| \phi_i \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_i(\vec{k})) \quad (4.14)$$

où $\widehat{E}_k(\vec{r})$ est la valeur du champ du mode \vec{k} à la position \vec{r} de l'émetteur.

Enfin, nous effectuons les expériences sur un ensemble de nanocristaux infiltrés. L'orientation du dipôle dégénéré pour chaque nanocristal est aléatoire. L'émission de type dipôle dégénéré d'un nanocristal individuel peut être décomposée en la somme de deux dipôles linéaires. On va pouvoir dans un premier temps moyenner l'expression du déclin sur toutes les orientations possibles du dipôle \vec{D} . La valeur du moment dipolaire $\|\vec{D}\|$ est supposée équivalente pour tous les nanocristaux. L'expression du temps de déclin est alors :

$$\Gamma(\omega, \vec{r}) = \frac{2\pi}{3\hbar} \|\vec{D}\|^2 \sum_i \int_{ZB} d^3 \vec{k} \left| E_{k,i}(\vec{r}) \right|^2 \delta(\omega - \omega_i(\vec{k})) \quad (4.15)$$

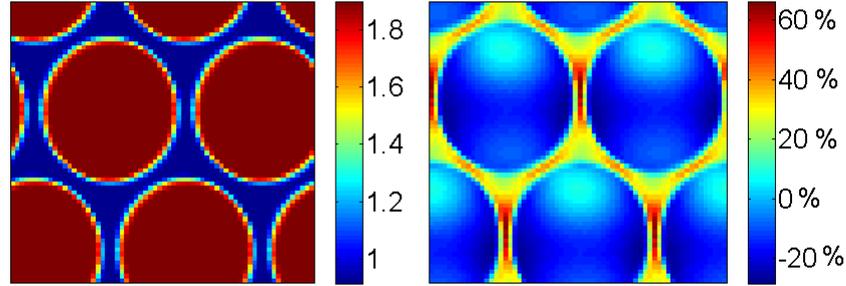


FIG. 4.29 – (a) Distribution de la constante diélectrique dans un plan parallèle au plan (111) en résolution $32 \times 32 \times 32$. (b) Distribution de la densité locale d'état calculée à la fréquence réduite $a/\lambda = 0.81$ dans le plan du (a), en pourcentage d'écart à la densité locale d'état moyenne.

On définit la densité locale d'états photoniques $\tilde{\rho}(\omega, \vec{r})$ comme :

$$\tilde{\rho}(\omega, \vec{r}) = \sum_i \int_{ZB} d^3 \vec{k} \left| E_{k,i}(\vec{r}) \right|^2 \delta(\omega - \omega_i(\vec{k})) \text{ telle que } \Gamma(\omega, \vec{r}) = \frac{2\pi}{3\hbar} \left| \vec{D} \right|^2 \tilde{\rho}(\omega, \vec{r}) \quad (4.16)$$

Pour une bande interdite complète, dans laquelle aucun mode ne peut se propager dans les trois directions de l'espace, la densité d'état s'annule complètement. On s'attend alors à une complète inhibition de l'émission spontanée : i.e. les temps de déclin des émetteurs infiltrés dans l'opale vont devenir très grands devant les temps de déclin dans le vide.

Dans le cas d'opales à bande interdite incomplète, on va obtenir une annulation de la densité d'état photonique uniquement pour certaines fréquences ω et certaines directions \vec{k} . Un calcul rigoureux de la modification de la densité locale de modes optiques doit alors être réalisé pour déterminer la modification théorique du taux de recombinaison radiatif d'émetteurs infiltrés. L'intégrale dans l'équation 4.14 doit être convenablement discrétisée de façon à utiliser les résultats du calcul préalable de la structure de bandes photoniques. La valeur de Γ donnée par la formule 4.14 ne peut être obtenue que par un calcul numérique. Le principe du calcul, développé durant cette thèse sous MATLAB à partir des données du programme MPB est détaillé dans l'annexe D.

La figure 4.29 présente la distribution de la densité local d'état (normalisée par la densité locale d'état moyenne) à la fréquence réduite $a/\lambda = 0.81$ dans un plan parallèle au plan (111) d'une structure cubique faces centrées de billes de constante diélectrique $\epsilon_{silice} = 1.9$ (correspondant à un indice effectif de $n_{eff} = 1.29$). On est alors dans la bande interdite pour une direction de 40° . On remarque que la densité locale varie jusqu'à plus de 80% entre deux positions dans la maille.

Expérimentalement, la position des nanocristaux dans la structure est aléatoire. Après évaporation du solvant nous faisons l'hypothèse que les nanocristaux sont positionnés à la surface des billes de silice. On va donc moyenniser la densité locale d'état à la surface des billes.

La résolution spatiale du calcul numérique est de 34 nm pour des billes de 390 nm de

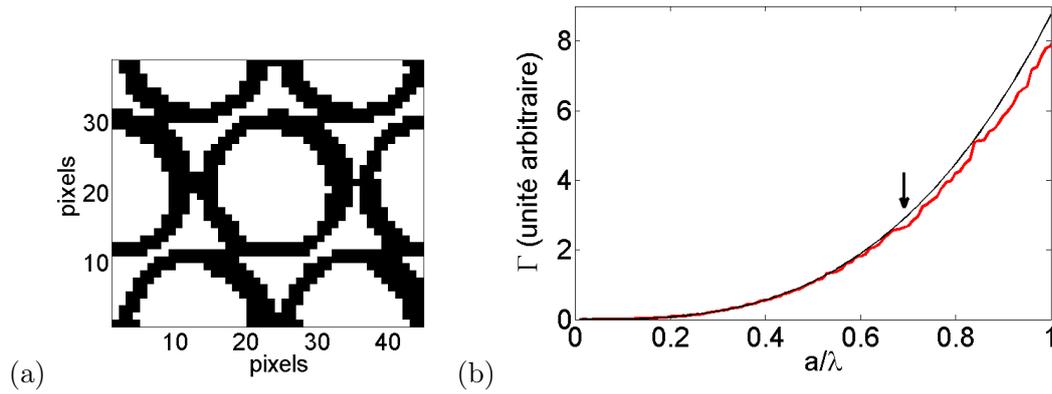


FIG. 4.30 – (a) En noir : zone autour des billes sur laquelle est moyennée la densité locale d'état. (b) Variation du temps de déclin en fonction de la fréquence réduite dans un milieu d'indice uniforme (courbe noire) et dans une opale de billes de constante diélectrique $\epsilon_{silice} = 1.9$ (courbe rouge). La flèche noire correspond à la position de la bande interdite dans la direction (111).

diamètre (pour une résolution de $16 \times 16 \times 16$ pour la maille). Le calcul numérique du diagramme de bande nécessite une variation linéaire de la constante diélectrique à la surface des billes, elle passe ainsi de 1 à 1,85 en trois pixels. Pour sélectionner la zone en surface des billes, numériquement, cela revient à moyenner la valeur de la LDOS sur les zones pour lesquelles $1 < \epsilon < \epsilon_{silice}$. La LDOS est donc moyennée sur une zone de $3 \times 34 \text{ nm} = 102 \text{ nm}$ autour des billes de silice, la zone ainsi considérée est représentée sur la figure 4.30-a.

Le taux d'émission spontanée d'émetteurs dans une opale de silice que l'on notera Γ_{op} en fonction de la fréquence réduite a/λ est représenté sur la figure 4.30-b en rouge. La variation du taux d'émission spontanée pour les petites fréquences est ajusté par une courbe en ω^3 (courbe noire), comme attendu pour un milieu d'indice uniforme (voir l'expression du temps de déclin 1.17 dans un milieu d'indice uniforme établi au chapitre 1). La variation de Γ_{op} est équivalente à celle d'un milieu d'indice uniforme $n_{eff} = 1,28$ jusque la fréquence réduite $a/\lambda = 0,72$. Pour $a/\lambda > 0,72$, Γ_{op} devient inférieur au taux de recombinaison spontanée du milieu d'indice uniforme. La fréquence réduite $a/\lambda = 0,72$ correspond à la position de la bande interdite au point L (voir le diagramme de bande figure 4.7). La recombinaison Γ_{op} est alors inhibée d'environ 7% dans la bande interdite par comparaison avec un milieu d'indice uniforme (d'indice n_{eff}). La courbe présente du bruit d'origine numérique, on trouve ainsi une modification théorique du temps de déclin à $\pm 2\%$. Cette faible modification du temps de déclin dans une opale à bande interdite incomplète a déjà été calculée par les auteurs des références [LZ01, VBK⁺07] prévoyant un effet inférieur à 5% pour un contraste d'indice inférieur à 1,2 [LZ01] et un effet de 5% pour un contraste d'indice de 1,45 [VBK⁺07].

4.4.5 Mesure de la modification du temps de recombinaison spontanée

Pour mesurer une inhibition aussi faible de l'émission spontanée, il faut prendre un certain nombre de précautions :

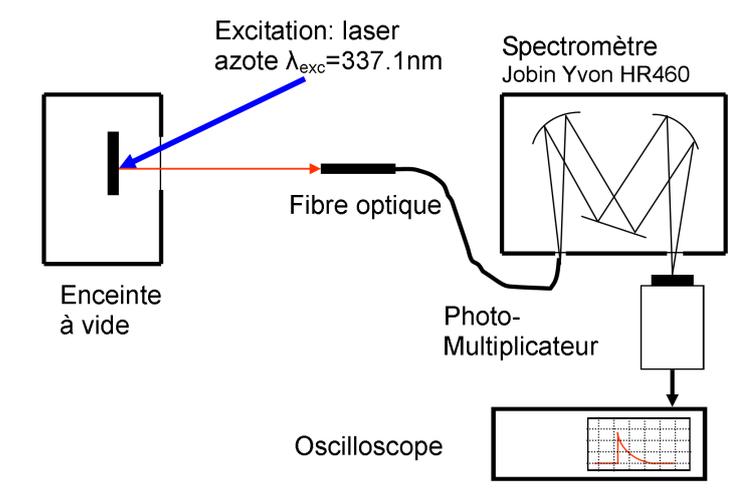


FIG. 4.31 – Schéma du dispositif expérimental pour la mesure du temps de déclin sous vide (10^{-3} thors) de nanocristaux de CdTeSe infiltrés.

- Nous avons observé une modification des temps de déclin des nanocristaux au contact de l'air avec le temps (d'environ 10% sur une heure pour les nanocristaux infiltrés dans l'opale au contact de l'air). Nous avons donc effectué ces expériences sous vide.
- Le couplage de nanocristaux à une opale de silice peut entraîner une modification du champ électrostatique local vu par le nanocristal qui s'ajoute à l'effet cristal photonique et dépend de la qualité de surface des billes. Nous prenons donc comme référence une opale de silice synthétisée de façon similaire mais de diamètre de billes plus petit pour laquelle l'émission des nanocristaux se situe hors de la bande interdite. Aux fréquences d'émission des nanocristaux elle est équivalente à un milieu d'indice uniforme mais les nanocristaux sont dans le même environnement local que dans l'opale de mesure.
- Nous avons réalisé une étude statistique pour s'assurer de l'effet. La mesure a été effectuée à 6 positions différentes pour chaque opale.

Pour effectuer cette expérience dans les meilleures conditions, nous ne pouvons utiliser l'opale B infiltrée de nanocristaux de CdSe/ZnS car nous n'avons pas à notre disposition de référence satisfaisante. En effet, pour l'opale C, infiltrée par des nanocristaux de CdSe/ZnS, l'émission des nanocristaux est située en bord de bande interdite, cette opale n'est donc pas équivalente à un milieu d'indice uniforme (figure 4.27-e).

Les expériences sont donc effectuées pour l'opale A infiltrée de nanocristaux de CdTeSe en prenant pour référence l'opale B pour laquelle la position de la bande interdite est loin de la longueur d'onde d'émission des nanocristaux. Le temps de déclin des nanocristaux de CdTeSe en solution est de 40 ns. Une modification de 7% correspond alors à une augmentation du temps de déclin de 3 ns. Cet effet est mesurable sans ambiguïté à l'aide de notre dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.31. Les nanocristaux sont excités par le laser à azote pulsé à 337.1 nm. La courbe de déclin de la fluorescence est mesurée à une longueur d'onde de 700 nm sélectionnée grâce au spectromètre (HR460 Jobin Yvon). Le détecteur utilisé est un photomultiplicateur (Hamamatsu R5600U-01) connecté à un

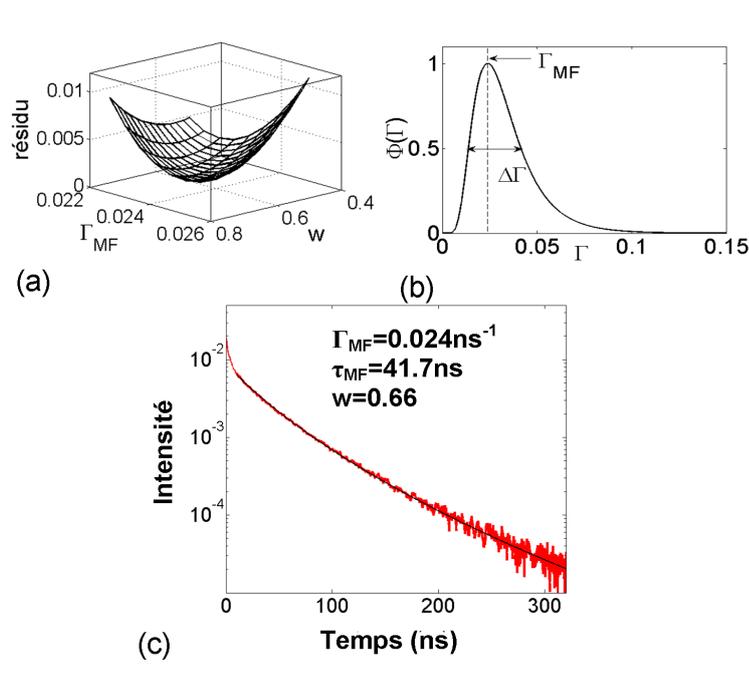


FIG. 4.32 – (a) Somme des résidus pondérés R (voir expression 4.19) en fonction de Γ_{MF} et w . (b) Distribution log-normale. (c) Ajustement par la distribution log-normale (courbe noire) du déclin de nanocristaux de CdTeSe en solution de décane (courbe rouge) à 700 nm pour une excitation à 337.1 nm.

oscilloscope (Tektronix TDS 484A). La résolution temporelle de l'appareillage est de 1 ns.

Contrairement aux déclins de la luminescence de nanocristaux à l'échelle individuelle, les courbes de déclin à l'échelle collective présentent une forme non exponentielle. Ceci est dû à la distribution en taille des nanocristaux à l'échelle collective. Les déclins sont ajustés par une distribution log-normale continue des temps de déclin comme proposé dans la référence [vDNV⁺07]. Ce type d'ajustement est utilisé dans les références [VBK⁺07] et [NLvD⁺07] avec succès. La courbe de déclin a alors la forme :

$$I(t) = I(0) \int_{\Gamma=0}^{\infty} \Phi(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (4.17)$$

avec une fonction de distribution log-normale de la forme :

$$\Phi(\Gamma) = A \exp\left(-\frac{\ln^2(\Gamma/\Gamma^{MF})}{w^2}\right) \quad (4.18)$$

où Γ^{MF} est le temps de déclin le plus fréquent correspondant au maximum de la distribution $\Phi(\Gamma)$, et w est un paramètre de largeur de la distribution sans unité. Il est relié à la largeur à mi-hauteur par la relation $\Delta\Gamma = 2\Gamma_{MF} \sinh(w)$. La courbe de déclin est ajustée en minimisant la valeur de la somme des résidus pondérés (voir figure 4.32-a) :

$$R = \sum_{i=1}^N \frac{[I_{exp,i}(t) - I(t)]^2}{I_{exp,i}(t)} \quad (4.19)$$

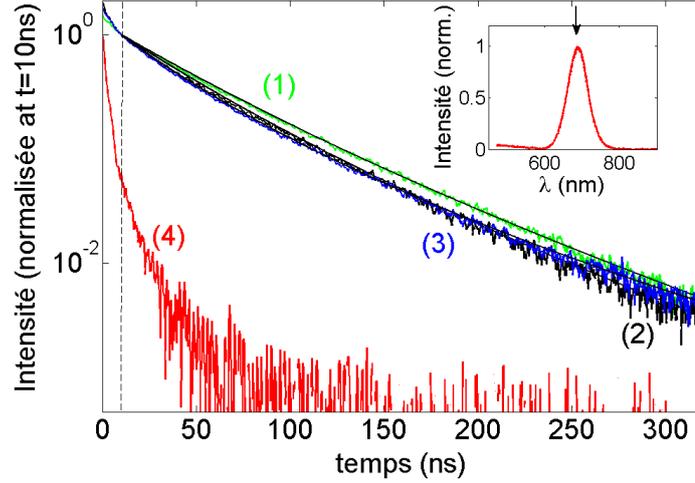


FIG. 4.33 – Déclins mesurés à 700 nm pour l’opale A. (1) Déclin de luminescence de nanocristaux infiltrés dans l’opale A (ligne verte). (2) nanocristaux dans l’opale B (ligne noire). (3) Nanocristaux dans l’opale A infiltrée de décane. (4) Self-luminescence de l’opale A. Les ajustements par la loi log-normale sont tracés en noir. Encart : spectre de luminescence des nanocristaux de CdTeSe infiltrés dans l’opale A à 0° de collection.

où N le nombre de points de la courbe expérimentale. Un bon ajustement est obtenu sur plus de deux décades (voir figure 4.32) avec deux paramètres d’ajustement : Γ_{MF} et w .

Les courbes de déclins sont présentées sur la figure 4.33. Sur l’encart est présentée la luminescence des nanocristaux infiltrés. L’intensité de luminescence des nanocristaux est plus de 10 fois supérieure à la self-luminescence de l’opale. La courbe rouge correspond au déclin de la self-luminescence de l’opale. L’intensité d’émission des défauts de la silice peut être considérée comme négligeable 10 ns après l’excitation. Les courbes de déclin des nanocristaux infiltrés sont ajustées sur une zone de 10 à 320 ns avec un coefficient de corrélation de l’ajustement de plus de 0,997.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.34 et résumés dans le tableau 4.2 :

	opale A $D_A = 269 \text{ nm}$	opale B $D_B = 391 \text{ nm}$	variation
$\langle \Gamma^{MF} \rangle$	0.0222 ns^{-1}	0.0194 ns^{-1}	-12.6%
$\sigma(\Gamma^{MF})$	0.0002 ns^{-1}	0.0002 ns^{-1}	1.1%
$\langle w \rangle$	0.65	0.48	
$\sigma(w)$	0.03	0.05	
$\langle \Gamma^{MF} \rangle / n^{eff}$	0.0166 ns^{-1}	0.0150 ns^{-1}	$-9.4 \pm 1.2\%$

TAB. 4.2 – Taux de déclin le plus fréquent $\langle \Gamma^{MF} \rangle$ et paramètre de largeur de la distribution $\langle w \rangle$ pour les opales A et B, pour une longueur de détection de 700 nm, avec leurs écarts types $\sigma(w)$ et $\sigma(\Gamma^{MF})$. Le pourcentage de variation du taux de déclin dans l’opale A par rapport à l’opale B de référence est présenté dans la dernière colonne.

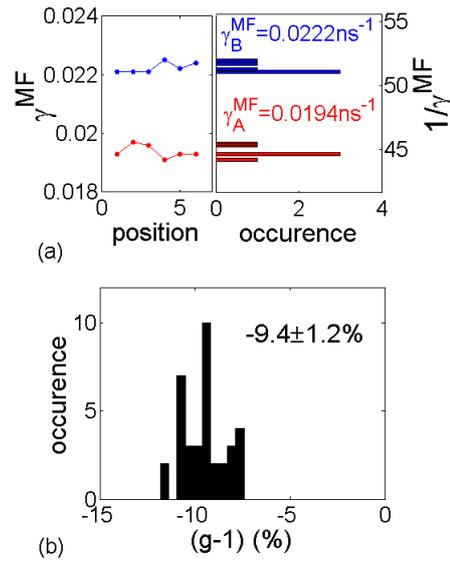


FIG. 4.34 – (a) Paramètre Γ_{MF} mesurés dans l’opale A (ligne rouge) et B (ligne bleue) à 6 positions différentes. (b) Distribution des différences de déclin normalisées à l’indice effectif : $(g-1)$ entre les opales A et B.

Nous mesurons expérimentalement une inhibition de 12,8% de l’émission spontanée des nanocristaux infiltrés. Deux effets s’ajoutent aboutissant à cette modification de l’émission spontanée et doivent être pris en compte :

- La différence d’indice effectif entre l’opale A $n_A^{eff} = 1.29$ et l’opale B $n_B^{eff} = 1.34$. Le temps de déclin dans un milieu d’indice uniforme étant proportionnel à l’indice, la modification de l’indice effectif modifie le temps de déclin d’un facteur $n_A^{eff}/n_B^{eff} = 0.96$.
- L’effet bande interdite proprement dit qui modifie le temps de déclin d’un facteur théorique de $7\% \pm 2\%$.

Pour distinguer l’effet dû à la bande interdite de l’effet dû à la différence d’indice effectif, nous pouvons présenter la modification du taux de recombinaison spontanée comme le produit du rapport des indices effectifs et d’un paramètre g traduisant l’effet bande interdite :

$$\frac{\Gamma_A}{\Gamma_B} = \frac{n_A^{eff}}{n_B^{eff}} \times g \quad (4.20)$$

où g représente l’effet de la bande interdite :

$$g = \frac{\Gamma_A/n_A^{eff}}{\Gamma_B/n_B^{eff}} \quad (4.21)$$

La figure 4.35 présente la variation théorique de la densité locale d’état normalisée par l’indice effectif pour les opales A, B et pour un milieu d’indice homogène. Sur ces courbes, on distingue trois régimes :

- Pour un nombre d’onde $1/\lambda < 1.21 \mu\text{m}^{-1}$, nous sommes en dehors de la bande interdite, les variations de Γ/n_{eff} sont équivalentes à celle d’un milieu homogène.

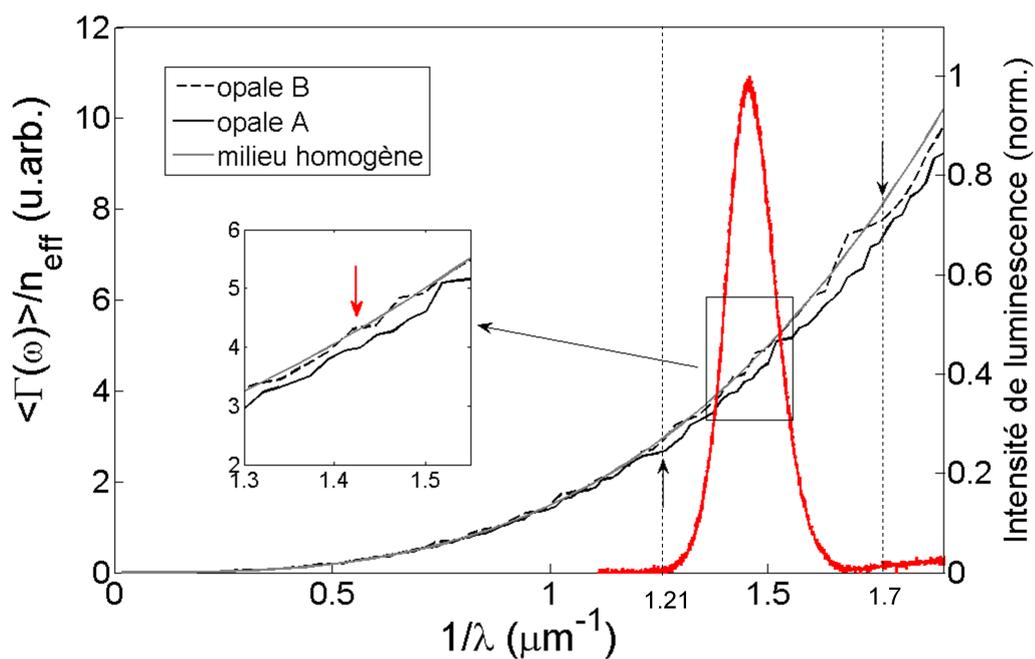


FIG. 4.35 – Γ/n_{eff} moyenné à la surface des billes de silice pour l'opale A (ligne noire) et B (ligne pointillée), et pour un milieu d'indice homogène (ligne grise), tracés en fonction de $1/\lambda$. Ligne rouge : spectre de luminescence des nanocristaux de CdTeSe. La flèche rouge indique la fréquence à laquelle la mesure a été effectuée.

- Pour un nombre d'onde situé entre $1.21\mu m^{-1}$ et $1.70\mu m^{-1}$, l'opale B est toujours équivalente à un milieu d'indice homogène, tandis que pour l'opale A, le temps de déclin est modifié par la présence de la bande interdite. Dans cette région du spectre, l'opale B peut être utilisée comme référence.
- Enfin pour $1/\lambda > 1.70\mu m^{-1}$ l'émission se situe dans la bande interdite pour les deux opales.

En moyennant sur les 36 valeurs de g (obtenues à partir des 6 mesures sur opale A \times 6 mesures sur l'opale B), nous obtenons une inhibition expérimentale de l'émission spontanée entre l'opale B de référence et l'opale A de $g - 1 = 9.4\%$ (voir figure 4.34 et le tableau 4.2) avec un écart type de 1.2%. Ces résultats concordent avec la modification théorique de $7 \pm 2\%$ attendue.

4.4.6 Référence : opale remplie de décane

	opale B	opale B + décane	variation
$\langle \Gamma^{MF} \rangle$	0.0194 ns^{-1}	0.0214 ns^{-1}	-9.3%
$\sigma(\Gamma^{MF})$	0.0002 ns^{-1}		
$\langle w \rangle$	0.48	0.49	
$\sigma(w)$	0.05		
$\langle \Gamma^{MF} \rangle / n^{eff}$	0.0150 ns^{-1}	0.0153 ns^{-1}	-2%

TAB. 4.3 – Taux de déclin le plus fréquent $\langle \Gamma^{MF} \rangle$ et paramètre de largeur de la distribution $\langle w \rangle$ pour l'opale B remplie ou non de décane, pour une longueur de détection de 700 nm, avec leurs écarts types $\sigma(w)$ et $\sigma(\Gamma^{MF})$. Le pourcentage de variation du taux de déclin dans l'opale B par rapport à l'opale B remplie de décane de référence est présenté dans la dernière colonne.

Nous avons vu dans la partie précédente que pour une opale remplie de décane, l'effet dû à la bande interdite disparaît. On pouvait alors penser pouvoir utiliser le même échantillon rempli de décane comme référence. La différence du taux de recombinaison spontanée mesurée dû uniquement à l'effet bande interdite est de -2% pour les nanocristaux de CdSeTe dans l'opale A avec décane au lieu du facteur -7% attendu (voir Tableau 4.3). Une modification atteignant -25% a été mesurée pour l'opale B infiltrée de nanocristaux de CdSe/ZnS avec décane pour un effet d'environ -5% attendu. Ces résultats suggèrent qu'un ou plusieurs autres effets non pris en compte dans le calcul de la modification de taux de recombinaison spontanée doivent jouer un rôle dans ce cas. Une opale infiltrée de décane ne pourra donc pas être utilisée de façon satisfaisante comme référence.

Il faut noter qu'ici l'environnement local du nanocristal dans l'opale et l'opale remplie de décane est très différent : il est possible que des effets de type électrostatique très différents aient lieu entre ces deux situations. La différence importante observée entre les nanocristaux de CdTeSe et de CdSe/ZnS peut être due à une différence dans leur structure.

Des effets de ce type sur des émetteurs couplés à des opales ont été rapportés dans la littérature [LZ01]. Pour des nanocristaux individuels sur une surface de verre, de grandes fluctuations du taux de recombinaison spontanée ont été mesurées et attribuées à l'ou-

verture de canaux non-radiatifs dus aux défauts à la surface de l'échantillon [FESB04]. L'effet d'un champ électronique local sur l'émission d'un nanocristal a été étudié expérimentalement dans la référence [WDM04] en étudiant la modification de temps de déclin de nanocristaux placés dans des milieux d'indices différents : la variation du temps de déclin ne suivait pas une loi proportionnelle à l'indice comme attendu. Les auteurs ont comparé différents modèles de champs locaux pour expliquer les variations expérimentales obtenues.

4.5 Conclusions et perspectives

Nous avons montré expérimentalement et théoriquement l'effet d'un cristal photonique trois dimensions, présentant une bande interdite incomplète, sur la modification de l'émission spontanée de nanocristaux de CdTeSe infiltrés à l'échelle collective. Les opales réalisées par sédimentation présentaient une qualité suffisante pour effectuer ces mesures à l'échelle macroscopique.

Nous avons décrit une méthode permettant de déterminer numériquement la densité photonique d'état locale à partir du calcul diagramme de bandes.

En plus d'une forte modification du diagramme de rayonnement, le temps de recombinaison spontanée des nanocristaux couplés a été inhibé d'un facteur 0,9 suivant les prédictions de la règle d'or de Fermi.

Pour obtenir une modification plus marquée du temps de recombinaison spontanée, plusieurs types de structures sont à l'étude. Il est actuellement possible de positionner un nanocristal au centre d'une bille de silice par synthèse chimique, permettant de placer les nanocristaux à un ventre du champ électromagnétique. Une inhibition de 20% du temps de recombinaison spontanée dans les mêmes conditions expérimentales qu'exposées dans ce chapitre mais pour des nanocristaux positionnés au coeur des billes peut être atteinte. La réalisation d'un défaut planaire contrôlé dans ces structures permettant une exaltation de l'émission spontanée est réalisable en utilisant des opales par dépôts successifs de couches de Langmuir.

Pour des effets modifiant l'émission spontanée de façon comparable aux cavités à cristal photonique deux dimensions il est nécessaire de réaliser des opales inverses présentant un fort contraste d'indice (pour obtenir une bande interdite omnidirectionnelle) et dans un deuxième temps d'y introduire un défaut de façon contrôlé. De nombreux progrès sont encore à faire en synthèse afin de réaliser ce type d'échantillons.

Enfin, un effort particulier devra être réalisé sur la réduction de la luminescence intrinsèque des opales pour pouvoir réaliser des études à l'échelle du nanocristal individuel.

Chapitre 5

Cristaux photoniques bidimensionnels : Cavité L3 en Nitrure de silicium

Les cavités à base de cristaux photoniques à deux dimensions permettent de confiner la lumière dans des volumes extrêmement faibles de l'ordre de la longueur d'onde au cube, favorisant une interaction intense avec la fluorescence d'émetteurs couplés. Dans des cavités de matériaux de haut indice de réfraction, comme le silicium ou le GaAs, l'interaction entre le mode de cavité et une boîte quantique épitaxiée a mis en évidence la séparation de Rabi [YSH+04, HBW+07] (dans le régime de couplage fort) et une exaltation de l'émission spontanée par effet Purcell [BHA+05, EFW+05, LVG+05] (dans le régime de couplage faible).

Notre objectif est de coupler des nanocristaux colloïdaux à des cristaux photoniques deux dimensions. Il nous faut donc développer ces expériences de couplage dans les longueurs d'onde du visible. Ceci constitue un défi, en particulier dans le choix d'un matériau transparent présentant un indice de réfraction élevé pour réaliser un confinement optique suffisant et en raison de la difficulté de la lithographie à ces très petites échelles. Utiliser des matériaux organiques est une possibilité, ils facilitent un dopage du matériau par des émetteurs fluorescents (molécules ou nanocristaux), mais présentent un contraste d'indice très faible [RKZ+07]. Récemment, l'équipe de Makarova [MVSN06] a étudié la modification de l'émission de nanocristaux de silicium dans une membrane de nitrure de silicium, démontrant l'intérêt potentiel du nitrure de silicium pour la réalisation de cristaux photoniques dans le visible.

Nous présentons dans ce chapitre l'étude théorique, la réalisation et la caractérisation optique de cristaux photoniques de nitrure de silicium sur verre. Pour que les cristaux photoniques soient réalisables, nous avons dû limiter la taille caractéristique de la période du réseau photonique. Les premières cavités réalisées permettent un confinement dans le proche infrarouge. Il était alors nécessaire de sélectionner des nanocristaux émettant dans cette gamme de longueur d'onde, ce qui n'est pas réalisable simplement avec du CdSe. Une première caractérisation de nanocristaux à base de CdTe émettant entre 700 nm et 800 nm à l'échelle individuelle est présentée en fin de chapitre.

5.1 Etat de l'art sur le couplage de nanocristaux à des structures photoniques bidimensionnelles

La première publication à notre connaissance relatant du couplage de nanocristaux à des cristaux photoniques à deux dimensions date de 2005, et traite du couplage de nanocristaux de PbS à une structure en silicium recouverte de PMMA. Le couplage à la cavité est mis en évidence par la modification du spectre d'émission des nanocristaux couplés : un facteur de qualité de 400 a été mesuré à 880 nm [FEV05]. En 2007, une résonance à $1,5\mu\text{m}$ a été obtenue par couplage de nanocristaux de PbS [BYC+07] ou de PbSe [WMB+07] à un cristal photonique 2D de silicium.

En 2007, des nanocristaux de CdSe/ZnS ont été couplés à des modes lents (modes de faible vitesse de groupe) d'un cristal photonique de TiO_2 : une augmentation de l'intensité de fluorescence d'un facteur 108 a été mesuré à 616 nm (mesures d'ensemble) [GZM+07]. Enfin en 2007, un dépôt d'une couche de molécules fluorescentes sur un cristal photonique deux dimensions membranaire ¹ en nitrure de silicium a permis de mettre en évidence un facteur de qualité de 1500 dans le visible (entre 550 nm et 800 nm) [BKS+07].

5.2 Choix des paramètres géométriques de la cavité

Notre objectif est de réaliser une cavité à cristal photonique dans le nitrure de silicium pour exalter la luminescence de nanocristaux par effet Purcell entre 700 nm et 800 nm.

5.2.1 Caractérisation de la couche mince de nitrure de silicium par ellipsométrie

Une couche mince de nitrure de silicium Si_3N_4 est déposée sur un substrat de verre (« High Purity Fused Silica »- Corning code 7890) par LPCVD (« Low Pressure Chemical Vapor Deposition ») permettant l'obtention d'un nitrure de bonne qualité cristalline. Pour déterminer l'indice du nitrure de silicium, nous avons caractérisé la couche de nitrure par ellipsométrie visible de 400 à 1200 nm sur un échantillon de référence de nitrure déposé sur silicium. L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [DPB+03]. Le rapport des modules des coefficients de réflexion r_p et r_s en amplitude, $\tan\phi$ et la différence de phase introduite par la réflexion Δ , sont mesurés sur une gamme spectrale allant de 400 nm à 1200 nm puis ajustés par un modèle multicouche. Les mesures ellipsométriques ont été réalisées pour un angle d'incidence de 75° .

Trois types d'ajustement ont été réalisés :

- (1) un modèle pour lequel les indices du Si_3N_4 et du Si sont ceux de la littérature [Pal85] (Volume 1 p :774). On ajuste les courbes expérimentales uniquement sur l'épaisseur de la couche mince de nitrure.
- (2) un modèle pour lequel l'indice du Si_3N_4 est modélisé par une loi de dispersion (de type Sellmeier). En plus de l'épaisseur de la couche, on ajuste les paramètres du modèle dispersif.
- (3) On effectue un ajustement point par point de la courbe expérimentale (en fixant l'épaisseur de la couche de nitrure) pour déterminer l'indice réel et imaginaire

¹des membranes suspendues sont réalisées par attaque chimique du substrat

modèle	e	RMSE	indice à 800 nm	absorption
(1) Indice Palik	311,8 nm	0,066	2,01	-
(2) Modèle Sellmeier	292,3 nm	0,0075	2,10	-
(3) Ajustement point par point	292,3 nm	-	2,10	pour $\lambda < 500$ nm $k < 0,01$

TAB. 5.1 – Résultats de la caractérisation de la couche de nitrure sur silicium par ellipsométrie : épaisseur e, erreur de l’ajustement (RMSE « Root Mean Square Error »), indice à 800 nm et absorption.

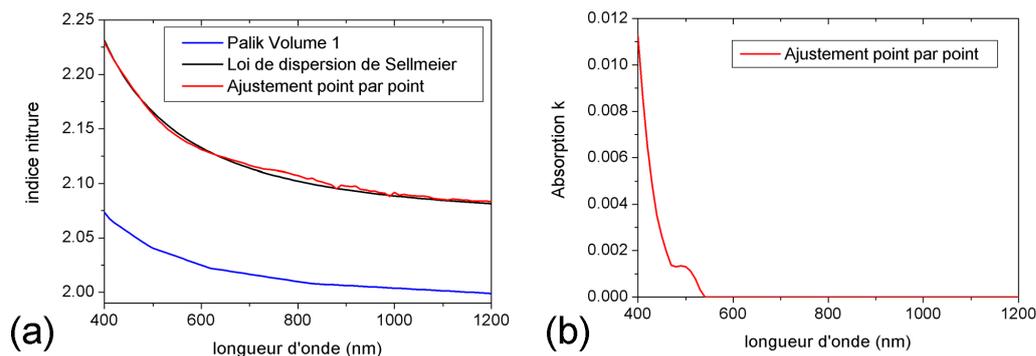


FIG. 5.1 – (a) Indice du Si_3N_4 donné par la littérature [Pal85] (ligne bleue), ajustement par une loi de dispersion de Sellmeier (ligne noire), ajustement point par point (ligne rouge). (b) Absorption k (partie imaginaire de l’indice) donnée par l’ajustement point par point.

(absorption) de la couche.

Les résultats des ajustements sont regroupés dans le tableau 5.1. L’évolution de l’indice du nitrure de silicium avec la longueur d’onde, de la littérature et déterminée par les ajustements, sont présentés sur la figure 5.1.

La courbe bleue correspond à l’indice du nitrure donné par la littérature, c’est-à-dire pour un nitrure parfaitement stoechiométrique. Dans cette gamme de longueur d’onde l’absorption du composé stoechiométrique est nulle (elle apparaît au dessous de 300 nm). L’ajustement point par point sur notre échantillon montre que la couche présente une absorption au dessous de 500 nm (voir figure 5.1-b). L’indice déterminé est aussi plus élevé que l’indice du composé stoechiométrique : ceci correspond à un excès de silicium dans la couche : $Si_{3+x}N_{4-x}$. Cet excès entraîne l’obtention d’un indice plus élevé permettant un meilleur contraste d’indice des cristaux photoniques qui seront par la suite gravés dans la couche. L’absorption au delà de 530 nm est inférieure à $k < 10^{-3}$ qui est la limite d’absorption mesurable par ellipsométrie. On ne peut donc donner qu’une limite haute à l’absorption de notre matériau ($\alpha = 2\pi k/(\lambda) < 40 \text{ cm}^{-1}$).

Le nitrure de silicium est un matériau bien adapté à la réalisation de cristaux photoniques pour les longueurs d’onde visible : son indice est élevé et il présente une absorption inférieure à 40 cm^{-1} au delà de 500 nm.

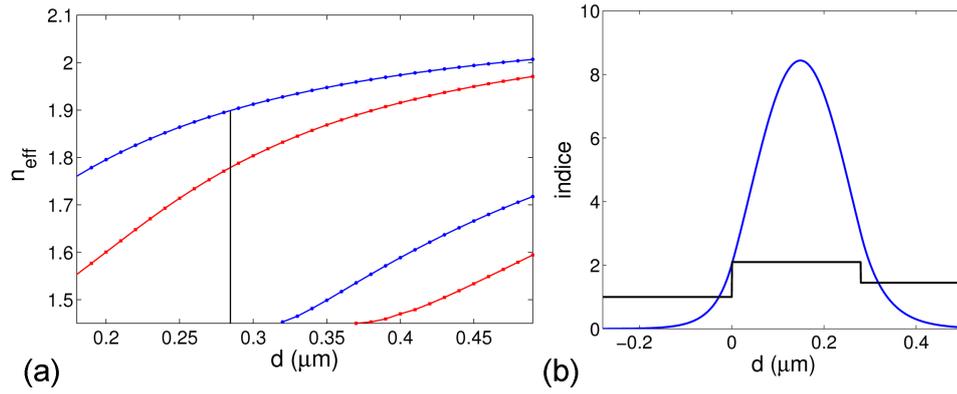


FIG. 5.2 – (a) Calcul de l'indice effectif vu par les modes TE (bleu) et TM (rouge) à 800 nm en fonction de l'épaisseur de la couche de nitrure d'indice $n=2,1$ sur substrat de verre $n=1,45$. (b) Mode TE se propageant dans le guide de nitrure pour une épaisseur de $e=280$ nm.

Épaisseur de la couche guidante

Le confinement de l'onde dans le plan est obtenu par le contraste d'indice vertical. On considère ici le guidage de la lumière dans le guide planaire de nitrure ne présentant pas de cristal photonique. L'épaisseur du guide est choisie de telle sorte que le guide planaire soit monomode pour la polarisation TE, tout en essayant de maximiser l'indice vu par le mode à 800 nm pour un meilleur confinement. La variation de l'indice effectif vu par les modes TE et TM (voir figure 5.5-a pour la définition de TE et TM) en fonction de l'épaisseur du guide de nitrure (entre l'air et un substrat de silice d'indice 1,45) est présentée sur la figure 5.2. Pour une épaisseur de 290 nm, le guide est monomode TE et TM à 800 nm et présente un indice effectif de 1,9 pour le mode TE.

5.2.2 Choix du réseau

Il s'agit de structurer périodiquement à l'échelle de la longueur d'onde optique, la couche de nitrure dans deux directions de l'espace. Pour ce faire, la solution couramment adoptée consiste à graver des cylindres à travers la couche mince. On a alors le choix sur le motif élémentaire du réseau périodique de trous. Pour des raisons de symétrie, le réseau triangulaire de trous d'air est celui qui présente la plus large bande interdite photonique pour un facteur de remplissage en air F donné. Pour ce type de réseau, le facteur de remplissage en air est donné par :

$$F = \frac{2\pi r^2}{\sqrt{3} a^2} \quad (5.1)$$

où r est le rayon des trous et a la période du cristal.

La figure 5.3 présente le réseau du cristal photonique triangulaire, ainsi que le réseau réciproque associé dans l'espace des vecteurs d'onde. Un tel réseau possède trois points particuliers de haute symétrie : Γ , K et M .

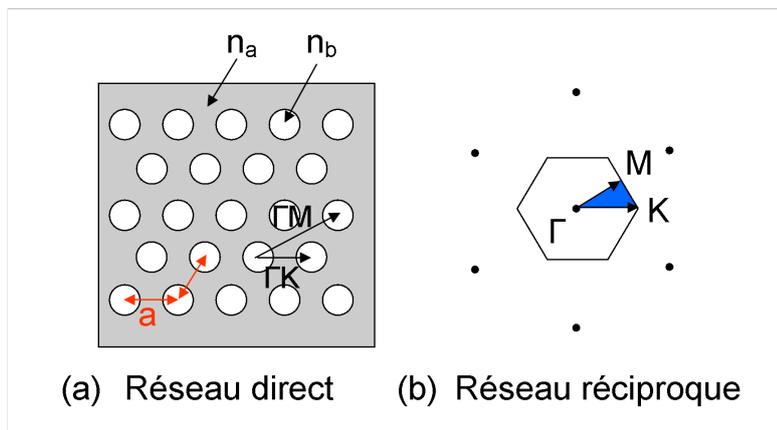


FIG. 5.3 – (a) Réseau dans l'espace direct d'un motif triangulaire de trous d'air de période a . (b) Réseau réciproque associé : mise en évidence de la première zone de Brillouin en bleu et des directions de plus haute symétrie : ΓM et ΓK .

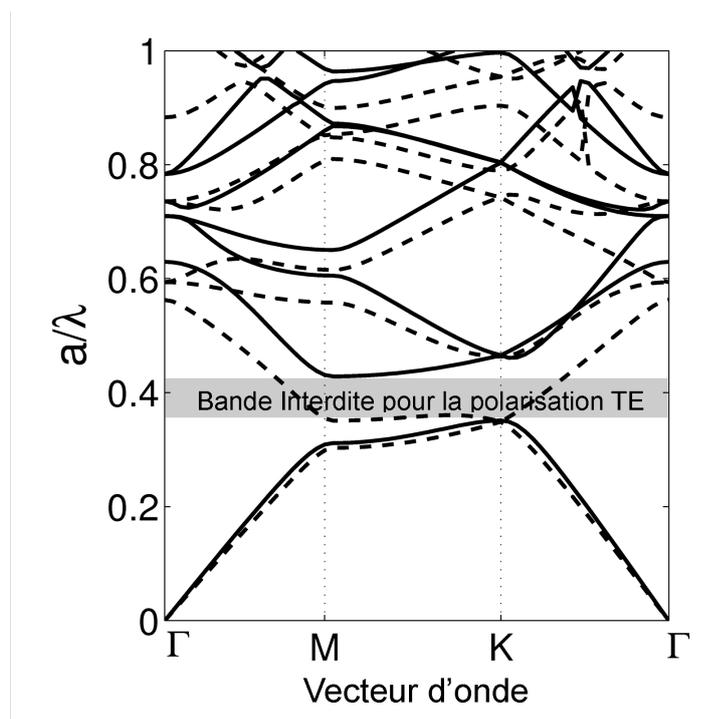


FIG. 5.4 – Diagramme de bandes calculé pour les polarisations TE (lignes pleines) et TM (lignes pointillées) pour un réseau triangulaire de trous d'air dans une matrice diélectrique d'indice $n=2,1$ avec un facteur de remplissage en air $F=42\%$. Une bande interdite omnidirectionnelle dans le plan apparaît dans la bande spectrale $a/\lambda = 0,351$ à $0,428$ uniquement pour la polarisation TE.

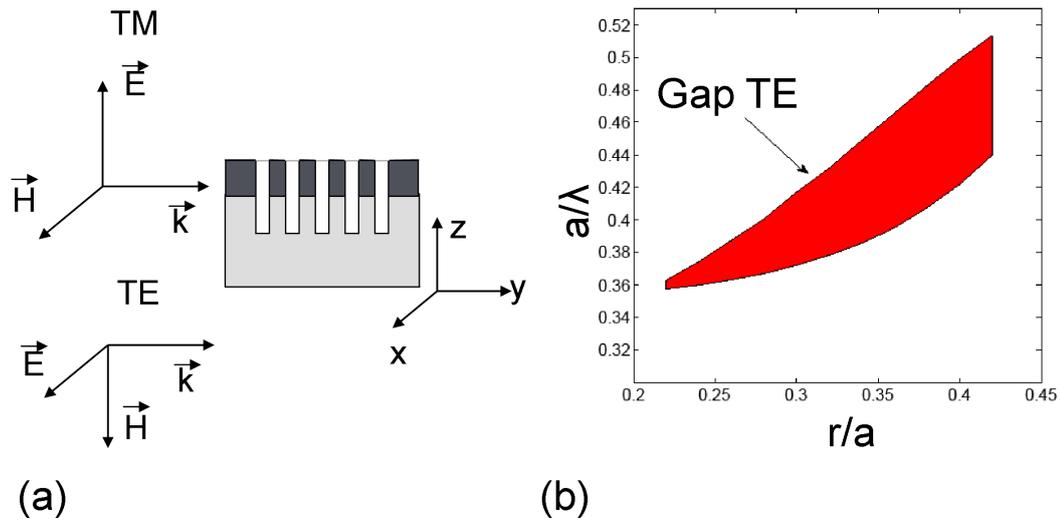


FIG. 5.5 – (a) Définition des polarisations TE et TM pour un cristal photonique bidimensionnel. (b) Carte des bandes interdites en fonction du rapport entre rayon des trous et période du cristal.

La figure 5.4 présente le diagramme de bandes pour un réseau triangulaire de trous dans du nitrure de silicium (pour un facteur de remplissage en air de $F=42\%$, $r/a=0,34$), calculé par la méthode des ondes planes qui résout les équations de Maxwell dans l'espace réciproque pour les polarisations TE et TM (voir chapitre 1 section 1.3). Une bande interdite photonique complète ne s'ouvre que pour la polarisation TE pour une fréquence réduite a/λ comprise entre 0,351 et 0,428 correspondant à une bande interdite de plus de $\Delta\lambda = 160$ nm pour une période de $a = 325$ nm. Une onde incidente guidé dans le plan de nitrure sera réfléchié par le réseau de trous si sa fréquence est comprise dans cet l'intervalle spectral. Les cristaux photoniques sont d'excellents miroirs dans la gamme de longueur d'onde située dans la bande interdite. Le miroir de Bragg qui est un cristal photonique 1D en est un exemple, il réfléchi la lumière dans la bande interdite pour des directions d'incidence proches de la normale.

Contrairement au cristal photonique 1D, le cristal photonique deux dimensions découple les polarisations TE et TM. La figure 5.5 présente l'évolution de la bande interdite avec le rapport r/a où r est le rayon des trous. Seule une bande interdite pour la polarisation TE apparaît quel que soit le facteur de remplissage. Ainsi, même si le guide présente un mode TM pouvant se propager, seul le mode TE va être réfléchi par le cristal photonique dans toutes les directions du plan du guide d'onde planaire.

Influence de la troisième direction

Dans le cas du cristal photonique bidimensionnel, l'interface entre la couche guidante et l'air ou le substrat n'est pas plane : elle est en effet perturbée par les trous d'air gravés. En particulier, l'image simple de la réflexion totale interne comme mécanisme de guidage doit être revisitée. En effet, les modes guidés verticalement peuvent se coupler aux modes radiatifs de l'air ou du substrat, provoquant des pertes hors du plan. Une image simple

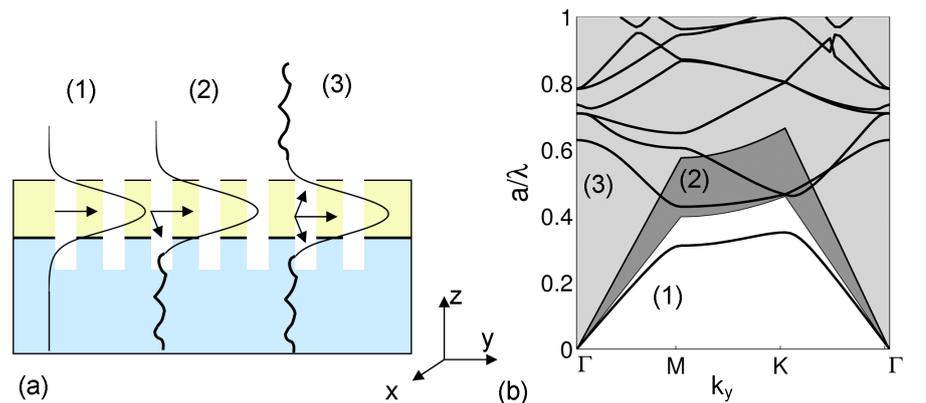


FIG. 5.6 – (a) Profils verticaux schématiques des différents types de modes pouvant se propager. (b) Diagramme de bandes pour le mode TE pour un milieu infini de nitrure d'indice 2,1. La partie (1) correspond à la zone sous le cône de lumière associé au substrat : dans cette zone, le mode est parfaitement guidé dans la couche. La partie (2) correspond à la zone entre le cône de lumière associé au substrat et celui associé à l'air : dans cette zone les modes présentent des pertes vers le substrat. Dans la zone (3) les modes propagatifs présentent des pertes vers l'air et le substrat.

pour appréhender l'origine de ces pertes est de considérer qu'elles proviennent de l'absence de guidage au niveau des trous.

Le mode guidé dans le plan xy de la couche est propagatif dans la direction y (ou x) si $k_y^{Si_3N_4}$ (ou $k_x^{Si_3N_4}$) est réel. Ce mode peut se coupler aux ondes planes du substrat de verre (d'indice $n=1,46$) ou de l'air ($n=1$) dont les composantes du vecteur d'onde vérifient : $\sqrt{k_y^2 + k_z^2} = n\omega/c$, avec k_y et k_z réels, à la condition suivante :

$$k_y^{Si_3N_4} < n \frac{\omega}{c} = \sqrt{k_y^2 + k_z^2} \quad (5.2)$$

Ce mode n'est alors plus rigoureusement confiné verticalement : il est couplé aux modes radiatifs, et est, de ce fait un mode à pertes (voir figure 5.6-a). Sur la figure 5.6-b sont représentées les lignes de lumière du substrat de verre définies par la relation $k_y = n\omega/c$ et de l'air $k_y = \omega/c$ sur le diagramme de bande du mode TE du cristal photonique dans un milieu de nitrure d'indice 2,1 (les lignes de lumières du substrat et de l'air sur la figure 5.6 correspondent respectivement aux limites des zones (1)/(2) et (2)/(3)). La ligne de lumière délimite un cône de lumière à l'intérieur duquel tous les modes de vecteurs d'onde tangentiels tels que $k_y < n_1\omega/c$ sont des modes guidés à pertes (en grisé sur le diagramme). En revanche, si $k_y > n_1\omega/c$, le mode est parfaitement guidé et ne subit aucune perte.

Pour s'affranchir des pertes hors du plan, il est préférable de travailler avec une bande interdite sous la ligne de lumière, c'est à dire utiliser un substrat d'indice le plus faible possible.

Il est à noter que lorsque l'on introduit des défauts qui brisent l'invariance par translation du cristal photonique, comme une cavité, on ne peut empêcher le couplage aux modes radiatifs, et ce quelle que soit la position de la ligne de lumière.

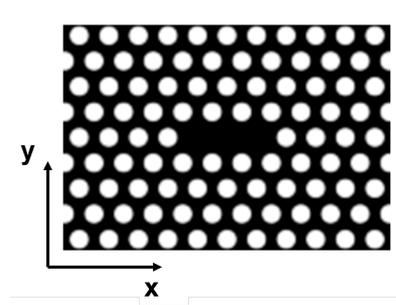


FIG. 5.7 – Cavité de type L3.

Les cristaux photoniques utilisés dans ce manuscrit sont des réseaux périodiques de trous d'air gravés dans une couche mince de nitrure sur verre et assemblés en réseau triangulaire. Ils présentent une bande interdite photonique pour la polarisation TE.

Choix de la cavité

Pour réaliser une cavité, il faut introduire une rupture localisée dans la période du réseau soit :

- en déplaçant des trous,
- en modifiant le diamètre de certains trous,
- en enlevant des trous.

Un ou plusieurs modes permis confinés dans le défaut peuvent alors apparaître à une fréquence située dans la bande interdite photonique. Le confinement du mode dans la cavité va alors être caractérisé par son facteur de qualité Q correspondant au nombre de périodes d'oscillation du champ dans la cavité avant qu'il ne disparaisse. Le facteur de qualité de la structure va dépendre en plus des pertes radiatives vers le substrat, de la profondeur finie des trous et du fait que la structure photonique autour de la cavité est de taille finie. Dans l'objectif d'un couplage de la fluorescence d'un nanocristal à un mode de cavité, il est à noter que la force du couplage dépend non seulement de l'importance du facteur de qualité, mais aussi du volume occupé par le mode (voir facteur de Purcell chapitre 1 section).

Nous avons choisi de réaliser une cavité en enlevant trois trous sur une ligne (cavité de type L3) (voir figure 5.7). Ce type de cavité étudié en détail par l'équipe de Noda, permet de réaliser des cavités de bon facteur de qualité et de faible volume [AASN03]. La calcul de diagramme de bande s'applique pour des motifs se répétant à l'infini et ne peut pas prendre en compte la troisième direction de propagation. Pour déterminer le facteur de qualité, nous utilisons un calcul de type FDTD à trois dimensions (calcul de l'évolution temporelle du champ électromagnétique dans la structure) permettant de prendre en compte le confinement effectif du mode dans les trois directions de l'espace.

5.2.3 Principes du calcul de FDTD

La FDTD (« Finite Difference Time Domain ») consiste en une résolution d'un problème de diffraction dans le domaine temporel et non dans le domaine des fréquences, les solutions harmoniques étant ensuite obtenues par transformée de Fourier sur le temps.

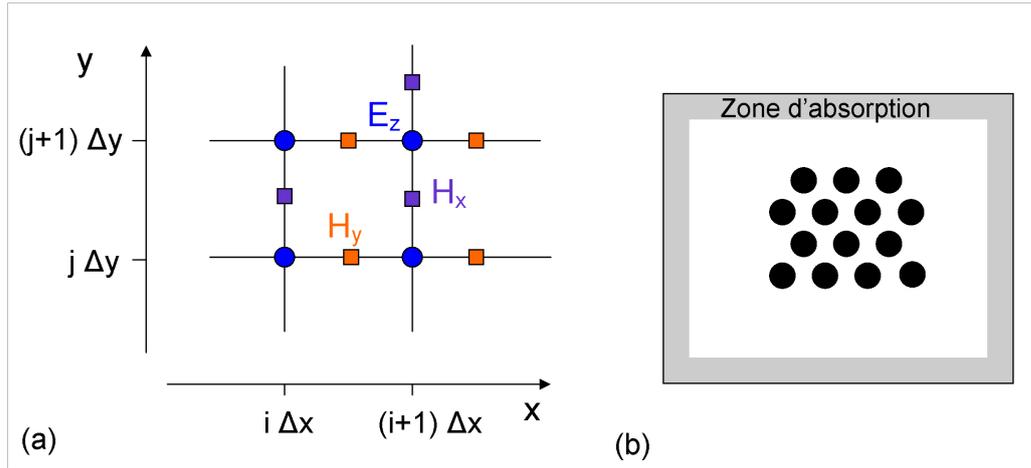


FIG. 5.8 – (a) Discrétisation spatiale dans la méthode FDTD. (b) Zone d'absorption assurant la convergence du calcul.

Notre objectif n'est pas ici de donner une description exhaustive de la méthode mais de décrire simplement son principe. Une étude détaillée pourra par exemple être trouvée dans l'article initial de K.S.Yee [Yee66] ou dans la référence [Taf95]. Nous utilisons le logiciel libre « MEEP » de FDTD développé au MIT [JJ01] et bien documenté sur le site du logiciel (<http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/MEEP>).

Le problème à résoudre est le calcul du champ total à chaque instant t lorsqu'une onde dépendante du temps se propage dans un cristal photonique de taille finie. Nous prenons ici l'exemple d'une onde de polarisation TM se propageant dans le plan x,y , nous nous intéressons donc à la projection $E_z(x, y, t)$ suivant l'axe z du champ électrique. De même que le champ magnétique $\vec{H}(x, y, t)$ il doit satisfaire les équations de Maxwell dépendantes du temps qui, pour un matériau non dispersif s'écrivent :

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (5.3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (5.4)$$

On peut réécrire les équations après projection sur les axes puis en les discrétisant à la fois en x,y et t . La projection des équations 5.3 et 5.4 sur les axes aboutit à :

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} = -\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial x} = \mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} \quad (5.6)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_z}{\partial t} \quad (5.7)$$

Pour discrétiser ces équations, il faut :

- calculer le champ électrique aux instants $t = n\Delta t$ avec $n \in N$, et les composantes du champ magnétique aux instants $t = (n + 1/2)\Delta t$,
- calculer les trois composantes des champs à des positions spatiales précises (voir figure 5.8-a) :
 - E_z aux points de coordonnées $[x = i\Delta x, y = j\Delta y]$, avec $i, j \in N$,
 - H_x en $[x = i\Delta x, y = (j + 1/2)\Delta y]$,
 - H_y en $[x = (i + 1/2)\Delta x, y = (j + 1/2)\Delta y]$.

Ces notations permettent d'écrire les équations de Maxwell en remplaçant les dérivées spatiales et temporelles par des différences finies centrées, c'est à dire sous la forme :

$$\frac{df}{du}(u_0) \cong \frac{f(u_0 + \Delta u) - f(u_0 - \Delta u)}{2\Delta u} \quad (5.8)$$

Si on note $E_z|_{i,j}^n$ la projection sur l'axe z du champ électrique à l'instant $n\Delta t$ et aux points de coordonnées $(i\Delta x, j\Delta y)$, l'équation 5.5 devient :

$$H_x|_{i,j+1/2}^{n+1/2} = H_x|_{i,j+1/2}^{n-1/2} + \frac{\Delta t}{\Delta y \mu_0} \times (E_z|_{i,j+1}^n - E_z|_{i,j}^n) \quad (5.9)$$

On procède de même pour discrétiser les équations 5.6 et 5.7. Ces équation permettent de calculer les deux composantes du champ magnétique à l'instant $\Delta t/2$, l'équation 5.7 donne ensuite la valeur du champ électrique à l'instant Δt , et ainsi de suite. Un terme de source est ajouté à ces équations afin d'introduire le champ incident.

On peut définir avec le logiciel MEEP différents types de sources toutes séparables en temps et en position $J(x, t) = A(x).f(t)$. La dépendance en temps peut-être :

- une source continue $e^{-i\omega t}$,
- une source Gaussienne $e^{-i\omega t} e^{-(t-t_0)^2/(2W^2)}$,
- ou même une dépendance temporelle définie par l'utilisateur.

On définit la composante de source E_y, E_z, \dots et sa taille : point source (dans ce cas la source est isotrope), ou une surface (dans ce cas, le champ se propage dans la direction orthogonale à la surface).

Zone d'absorption La zone de calcul du champ ne peut être étendue à l'infini. Il faut donc imposer une condition aux limites sur les bords de la zone de calcul et ce sans perturber le champ se propageant dans la structure. On introduit donc sur les bords de la zone de calcul une zone d'absorption (« Perfect Matched Layer ») n'engendrant aucun phénomène de réflexion parasite du champ diffracté. La figure 5.8-b présente une cellule de calcul entourée d'une zone d'absorption. La technique utilisée pour absorber le champ [Ber94] permet de limiter cette zone d'absorption à quelques points de la maille (≈ 5).

5.2.4 Détermination du facteur de qualité

En introduisant un défaut dans le cristal photonique, un ou des modes de cavité résonnants sont confinés dans la cavité : ce mode est localisé dans la cavité par la bande interdite et dans la direction transverse par le guidage. Comme on l'a déjà vu par l'étude du diagramme de bande, le mode peut présenter des pertes radiatives même s'il est situé

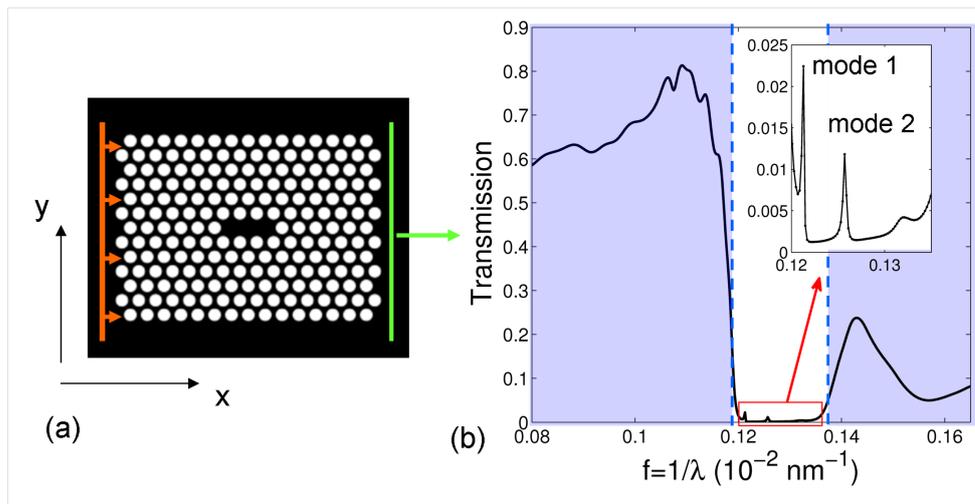


FIG. 5.9 – Simulation de la transmission d'un cristal photonique dans le nitrure d'indice 2,1 sur substrat de verre d'indice 1,46 par FDTD 3D. (a) Coupe suivant le plan (x,y). Surface orange : position de la source , surface verte : surface à travers laquelle on intègre le flux. $a = 300 \text{ nm}$, $r = 0,25a$. (b) Transmission à travers le cristal photonique (flux transmis en présence de trous normalisée au flux transmis en absence de trous) (encart : agrandissement). On distingue une transmission nulle dans la bande interdite photonique et les deux modes résonants dans la cavité aux fréquences du mode 1 en $f = 1/\lambda = 0.1213$ et du mode 2 en $f = 0.1257$ comprises dans la bande interdite repérée par les traits bleus.

sous le cône de lumière limitant ainsi son facteur de qualité.

Le calcul du facteur de qualité d'un mode résonnant par FDTD nécessite plusieurs étapes :

Dans un premier temps, une source gaussienne temporellement (donc en fréquence) de composante H_z (mode TE) est introduite en dehors du cristal photonique dans le guide de nitrure (voir figure 5.9-a et c) le long du guide planaire. La largeur spectrale de la gaussienne contient les fréquences de la bande interdite du cristal photonique. On intègre le flux à travers une surface située de l'autre côté du cristal photonique, ce qui permet de déterminer le spectre de la lumière transmise par le cristal photonique. Dans ce premier calcul, le cristal photonique apparaît alors comme un filtre. Le champ incident est guidé dans le guide à travers le cristal photonique. Les fréquences situées dans la bande interdite sont réfléchies et correspondent à une transmission nulle, le champ du mode de cavité est, quand à lui, transmis de l'autre côté du cristal photonique (de façon similaire à la transmission d'un Fabry-Perot) sous forme de Lorentzienne, située dans la bande interdite.

La figure 5.9-d représente le spectre transmis à travers le cristal photonique contenant une cavité L3. Pour déterminer la transmission on normalise le flux transmis à travers la surface par le flux transmis en absence de trous. On distingue tout d'abord la bande interdite photonique entre les fréquences $f=1/\lambda=0,1185 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ et $f=0,138 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ (pour une période de $a=300 \text{ nm}$ et des trous de rayon $r=0,25a$) correspondant aux fréquences réduites $f=a/\lambda=0,355$ et $f=a/\lambda=0,414$. La position de la bande interdite ainsi déterminée

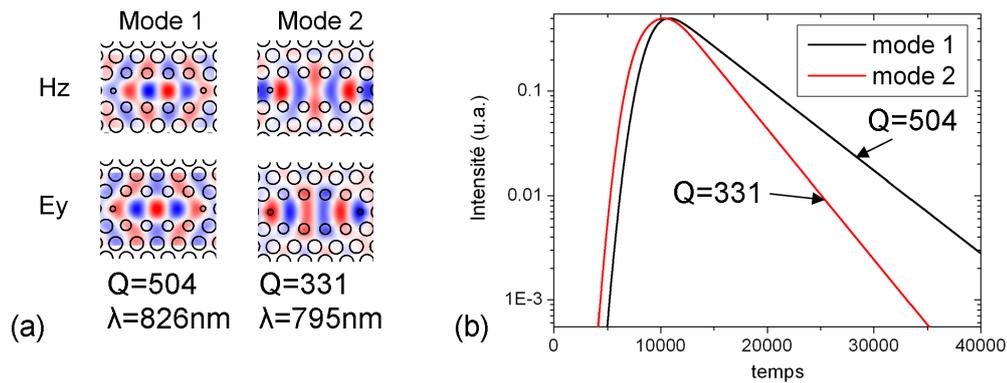


FIG. 5.10 – (a) Distribution des champs H_z et E_y des modes résonnants dans la cavité. (b) Évolution de l'intensité en fonction du temps dans la cavité. L'ajustement du déclin d'intensité mono-exponentiel pour chaque mode rend compte de son facteur de qualité.

est en accord avec le calcul de diagramme de bandes. On distingue deux modes résonnants situés dans la bande interdite aux fréquences $f=1/\lambda=0,1213$ et $f=1/\lambda=0,1257$. L'intensité des modes en transmission est très faible en raison des pertes importantes hors du plan, vers le substrat.

Dans un deuxième temps, pour déterminer les facteurs de qualité des modes résonnants, il est plus efficace de les exciter directement en plaçant une source dans la cavité. L'analyse de l'évolution de l'intensité du champ dans la cavité à la fréquence de résonance permet de déterminer les temps de déclin des modes. La nouvelle source est toujours gaussienne, mais est désormais un point source situé dans la cavité. Ce calcul est effectué pour chaque mode résonnant en introduisant une source centrée sur la fréquence du mode résonnant (pulse gaussien temporel). La figure 5.10 présente la distribution du champ dans la cavité des modes résonnants et l'évolution de l'intensité dans la cavité en fonction du temps : la première partie de la courbe correspond à l'établissement de la source dans la cavité, puis la partie qui décroît exponentiellement correspond au déclin du mode dans la cavité après l'extinction de la source. Un facteur de qualité de $Q=504$ et $Q=331$ pour les modes de fréquences $0,1214$ et $0,1257$ respectivement sont calculés. Ces deux modes sont polarisés suivant la direction y .

Nous avons déterminé les facteurs de qualités « à la main » à partir des évolutions des champs fournis par la FDTD. Un logiciel, « Harminv » développé par S.G.Johnson suivant une technique décrite dans l'article [MT98], fourni avec le programme de calcul FDTD, permet d'extraire les fréquences des modes résonnants et leurs temps de déclin (Q). Il consiste en une résolution du problème d'inversion d'harmoniques : supposons un signal contenant une somme de plusieurs sinusoides (présentant des déclin exponentiels différents) dans une bande fréquentielle donnée, le logiciel permet de déterminer les fréquences, les constantes de déclin (facteurs de qualité), les amplitudes et les phases de chaque sinusoides. Les facteurs de qualités seront par la suite calculés à l'aide de ce logiciel.

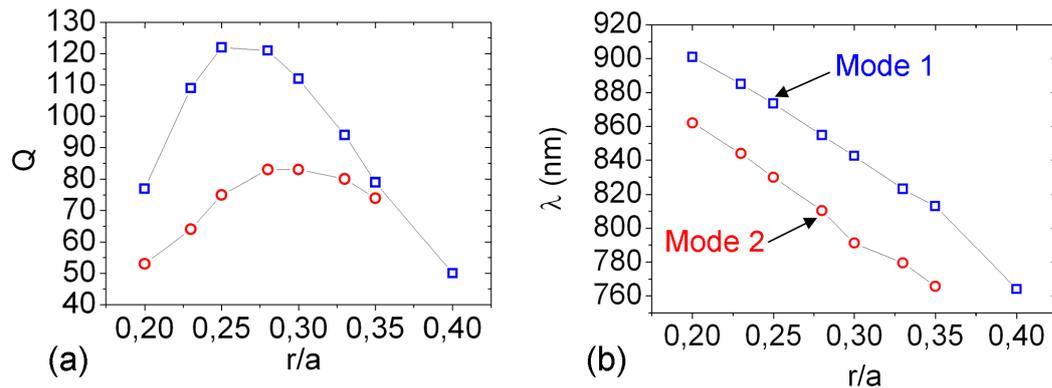


FIG. 5.11 – (a) Effet du facteur de remplissage F sur le facteur de qualité des deux modes résonants pour $N=4$ rangées de trous et une période $a=325$ nm. (b) Décalage des fréquences de résonance en fonction du facteur de remplissage en air.

5.2.5 Optimisation des paramètres géométriques de la cavité

Pour déterminer les limites du facteur de qualité, l'effet de différents paramètres ont été étudiés :

- le facteur de remplissage en air F . Sur la figure 5.11 est présenté l'évolution du facteur de qualité des deux modes résonants en fonction du facteur de remplissage. Le facteur de remplissage en air F a un effet important sur les fréquences de résonance en plus de son effet sur le facteur de qualité. Un facteur de remplissage de 28% ($r/a=0,28$) environ semble optimal.
- la profondeur des trous L ,
- l'épaisseur de la couche de nitrure e ,
- le nombre de rangées de trous N dans les quatre directions autour de la cavité.

La figure 5.12 présente l'évolution du facteur de qualité en fonction des différents paramètres géométriques de la cavité :

Plus l'épaisseur e de la couche de nitrure est faible, plus l'indice effectif vu par le mode guidé est faible et donc moins bon est le confinement.

Plus la profondeur L des trous est importante plus les pertes vers le substrat sont limitées améliorant ainsi le facteur de qualité. Pour la suite des simulations nous choisisons une profondeur de trous de 350 nm soit de l'ordre de ce qui est réalisable pratiquement.

Nous avons aussi déterminé l'effet du nombre N de rangées de trous. Il est à noter que le facteur de qualité Q calculé inclut deux sources de déclin indépendantes : la lumière qui est transmise de la cavité au mode guidé dans le cristal photonique avec une constante caractéristique Q_g et la partie de la lumière qui est diffractée en dehors du plan du guide vers le substrat ou l'air avec un facteur Q_d :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_g} \quad (5.10)$$

A partir de $N \approx 8$, les pertes hors du plan du guide planaire limitent le facteur de qualité Q .

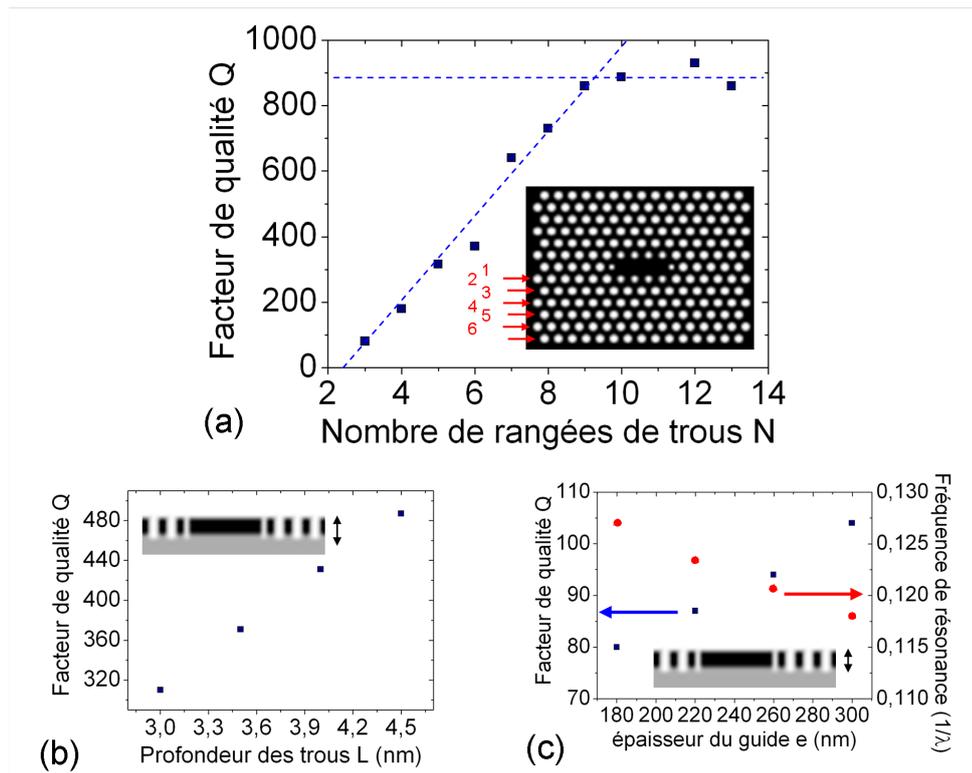


FIG. 5.12 – Effet (a) du nombre de rangées de trous N (pour $a=325$ nm, $L=350$ nm, $e=280$ nm, $r/a=0,25$, $s=0,15a$, $r_1 = 0,2a$ et $r_2 = 0,15a$), (b) de la profondeur des trous L (pour $e=280$ nm) et (c) de l'épaisseur e du guide planaire de nitrure (pour $L=350$ nm), sur le facteur de qualité du mode 1.

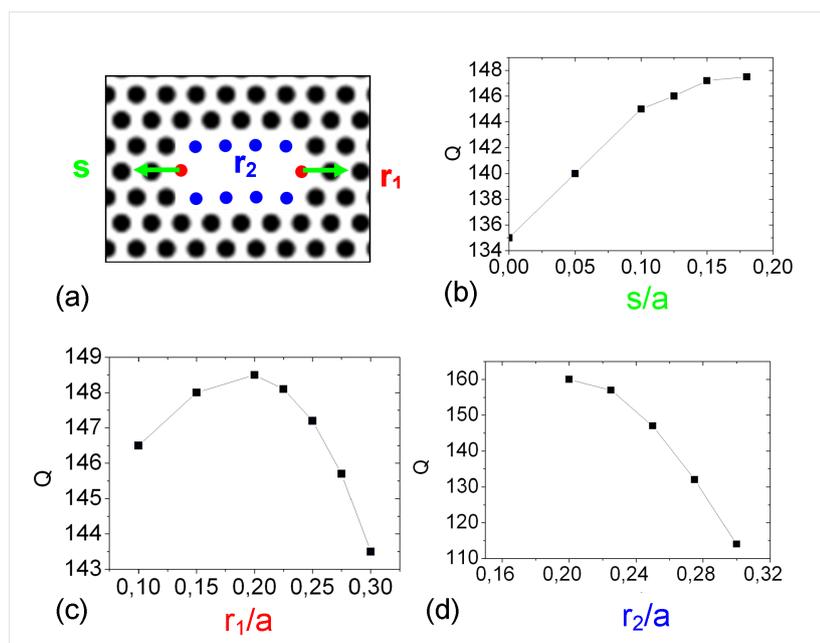


FIG. 5.13 – Effets (b) du décalage des trous de part et d’autre de la cavité s , (c) du diamètre des trous de part et d’autre de la cavité r_1 , et (d) du diamètre des trous de la première rangée au dessus et en dessous de la cavité r_2 , sur le facteur de qualité du mode résonnant 1 (pour $a=325$ nm, $N=4$).

Le facteur de qualité de la cavité peut ensuite être optimisé en adaptant au mieux la variation d’indice vu par le mode autour de la cavité. Ainsi, en jouant sur le décalage des trous extrêmes de la cavité et leur diamètre on peut réaliser une « adaptation d’impédance » du mode résonnant permettant un meilleur confinement du champ dans la cavité [AASN03, LMH04].

Nous avons ainsi étudié l’effet de différents paramètres (voir figure 5.13) :

- le décalage s des trous de part et d’autre de la cavité,
- le diamètre r_1 des trous de part et d’autre de la cavité,
- le diamètre r_2 des trous de la première rangée au dessus et en dessous de la cavité.

L’adaptation d’impédance permet d’améliorer de façon significative le facteur de qualité. L’adaptation optimale est obtenue pour $s/a = 0,15$, $r_1/a = 0,2$ et $r_2/a = 0,15$.

Pour des cavités à cristal photonique réalisées sur substrat de verre, pour un défaut de type L3 un facteur de qualité maximum de $Q=900$ environ peut être atteint autour de 800 nm pour $N=8$ rangées de trous, une épaisseur de couche de nitrure $e=280$ nm, une profondeur de trous $L=350$ nm, $r=0,25a$, $s=0,15a$, $r_1=0,2a$ et $r_2=0,15a$.

5.2.6 Modification de l’émission spontanée d’émetteurs couplés

Nous avons déterminé au premier chapitre l’expression de la modification d’émission spontanée attendue pour un émetteur couplé à une cavité réalisée dans un matériau d’indice n dans le régime de couplage faible (voir équation 1.25). La modification attendue dépend de trois termes : le désaccord spatial entre le dipôle et le champ du mode ré-

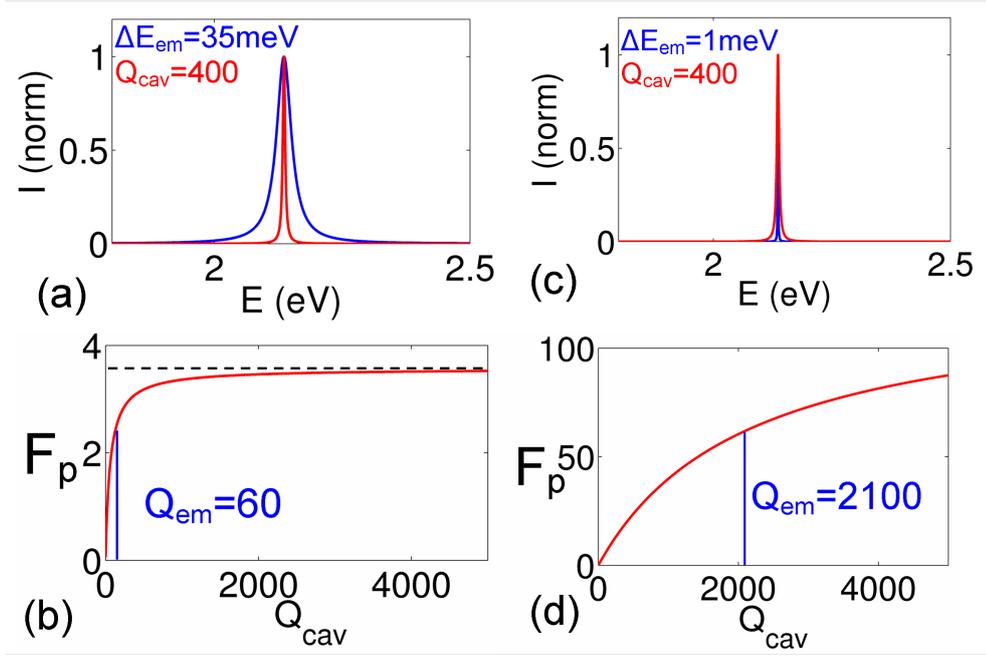


FIG. 5.14 – Mode de cavité (courbe rouge) et spectre d'émission d'un nanocrystal de CdSe/ZnS individuel (courbe bleu) (a) à température ambiante, (c) à 4K. Variation du facteur de Purcell en fonction du facteur de qualité de la cavité Q_{cav} (b) à température ambiante, (d) à 4K.

sonnant, le désaccord spectral, et le facteur de Purcell F_p , qui représente le facteur de mérite de la cavité. D'après l'expression du facteur de Purcell F_p , la modification du taux de recombinaison spontanée de l'émetteur dépend du facteur de qualité, mais aussi du volume V du mode :

$$V = \frac{\int d\vec{r} \epsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2}{\left(\epsilon(\vec{r}) |\vec{E}(\vec{r})|^2 \right)_{max}} \quad (5.11)$$

Le volume modal de la cavité L3 en nitrure de silicium est d'environ $V = 1,3(\lambda/n)^3$. Un facteur de Purcell de $F_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{\lambda^3 Q}{n^3 V} = 53$ peut être atteint au maximum avec une cavité en nitrure de facteur de qualité 900.

Experimentalement deux effets vont considérablement réduire ce facteur de Purcell :

- Le facteur de qualité vu par l'émetteur est une combinaison du facteur de qualité de la cavité Q et du facteur de qualité de l'émetteur Q_{em} correspondant au rapport de la longueur d'onde d'émission sur la largeur du spectre de fluorescence d'un nanocrystal individuel : $Q_{em} = \lambda/\Delta\lambda$. Le facteur de qualité effectif Q_{eff} est alors une combinaison de ces deux facteurs, avec une bonne approximation, il est donné par :

$$\frac{1}{Q_{eff}} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_{em}} \quad (5.12)$$

A température ambiante, la largeur du spectre d'émission d'un nanocrystal indivi-

duel de CdSe/ZnS est de 35 meV [Coo06] (limité essentiellement par l'élargissement par les phonons), correspondant à un facteur de qualité de l'émetteur $Q_{em} = 60$. La figure 5.14-b présente l'évolution du facteur de Purcell à température ambiante en fonction du facteur de qualité de la cavité. Le facteur de Purcell est ainsi limité à un facteur 3,5. A 4K, la largeur d'émission d'un nanocristal est de l'ordre de 1 meV [Coo06] (limité par la diffusion spectrale) : un facteur de Purcell beaucoup plus important peut alors être atteint, soit un facteur d'environ $F_p=50$ pour $Q=2000$ (voir figure 5.14-c et d). Ces facteurs de modification d'émission spontanée pourront être obtenus à condition que le dipôle soit placé au maximum du champ du mode et qu'il soit colinéaire à ce champ.

- Les nanocristaux seront déposés sur la surface du cristal photonique, où l'intensité du champ électrique atteint environ 25% de sa valeur au centre de la couche de nitrure. Ceci réduit le coefficient d'exaltation de l'émission spontanée d'un facteur 4. Une solution à ce problème serait de placer le nanocristal au centre de la cavité.

5.3 Fabrication des cavités à cristaux photoniques sur membrane

5.3.1 Étapes de synthèse

Les cavités ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) à Toulouse dans l'équipe de photonique par Olivier Gauthier Lafaye et Sophie Bonnefont. Deux techniques de fabrication de cavités dans le nitrure ont été utilisées pendant cette thèse :

La première utilise un masque de PMMA de 360 nm d'épaisseur sur lequel est déposé 50 nm d'aluminium. Les motifs sont ensuite dessinés par un faisceau d'électron dans la résine électrosensible par un masqueur électronique (Raith 150), le dépôt d'aluminium assurant l'évacuation des charges. Après attaque de l'aluminium et révélation du PMMA, le motif est gravé dans le nitrure et le substrat de verre par gravure sèche ICP en chimie CHF_3 [HBS⁺07].

La seconde technique utilise un masque plus solide de chrome permettant la réalisation de structures de meilleures qualités. Les étapes de synthèse sont présentées sur la figure 5.15. Un premier masque est réalisé dans une résine (ZEP520A) puis est transféré par une première gravure sèche dans une couche de silice, qui est à son tour transférée à une couche de chrome. Le chrome ainsi structuré est le masque final utilisé pour la réalisation des trous à travers le nitrure et le substrat de verre.

5.3.2 Premières caractérisations par MEB et AFM

La figure 5.16 présente une image au microscope électronique à balayage (MEB) d'une cavité à cristal photonique réalisée avec un masque de PMMA. Les trous apparaissent avec une légère diminution du diamètre des trous depuis la cavité vers le bord du cristal en raison d'effets de bord. Huit rangées de trous environ autour de la cavité sont réalisées.

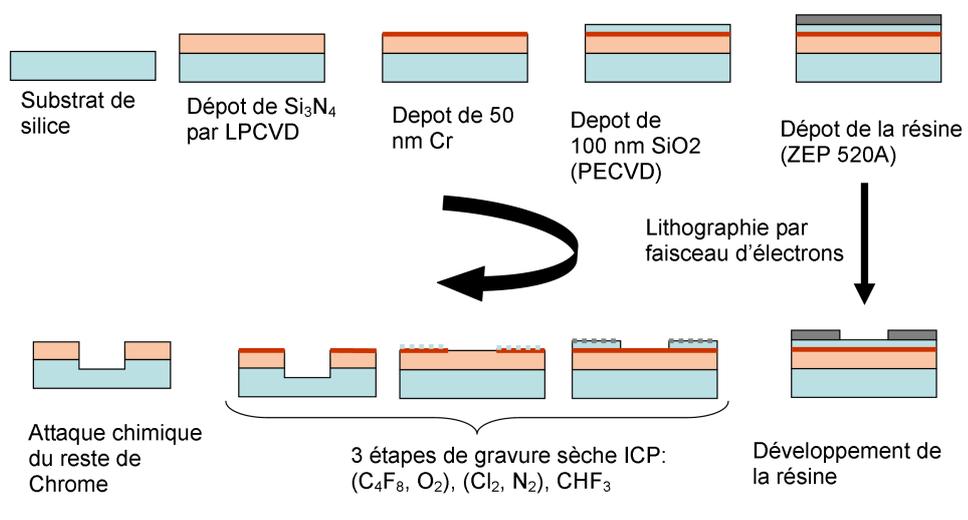


FIG. 5.15 – Etapes de fabrication des cristaux photoniques de nitrure de silicium sur substrat de verre utilisant un masque de chrome.

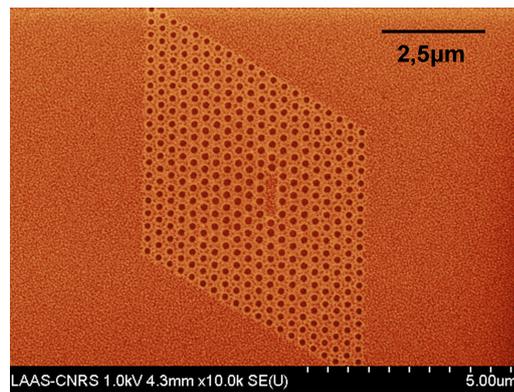


FIG. 5.16 – Image au microscope électronique à balayage d'une cavité à cristal photonique dans du nitrure de silicium de période $a=325$ nm réalisée au LAAS.

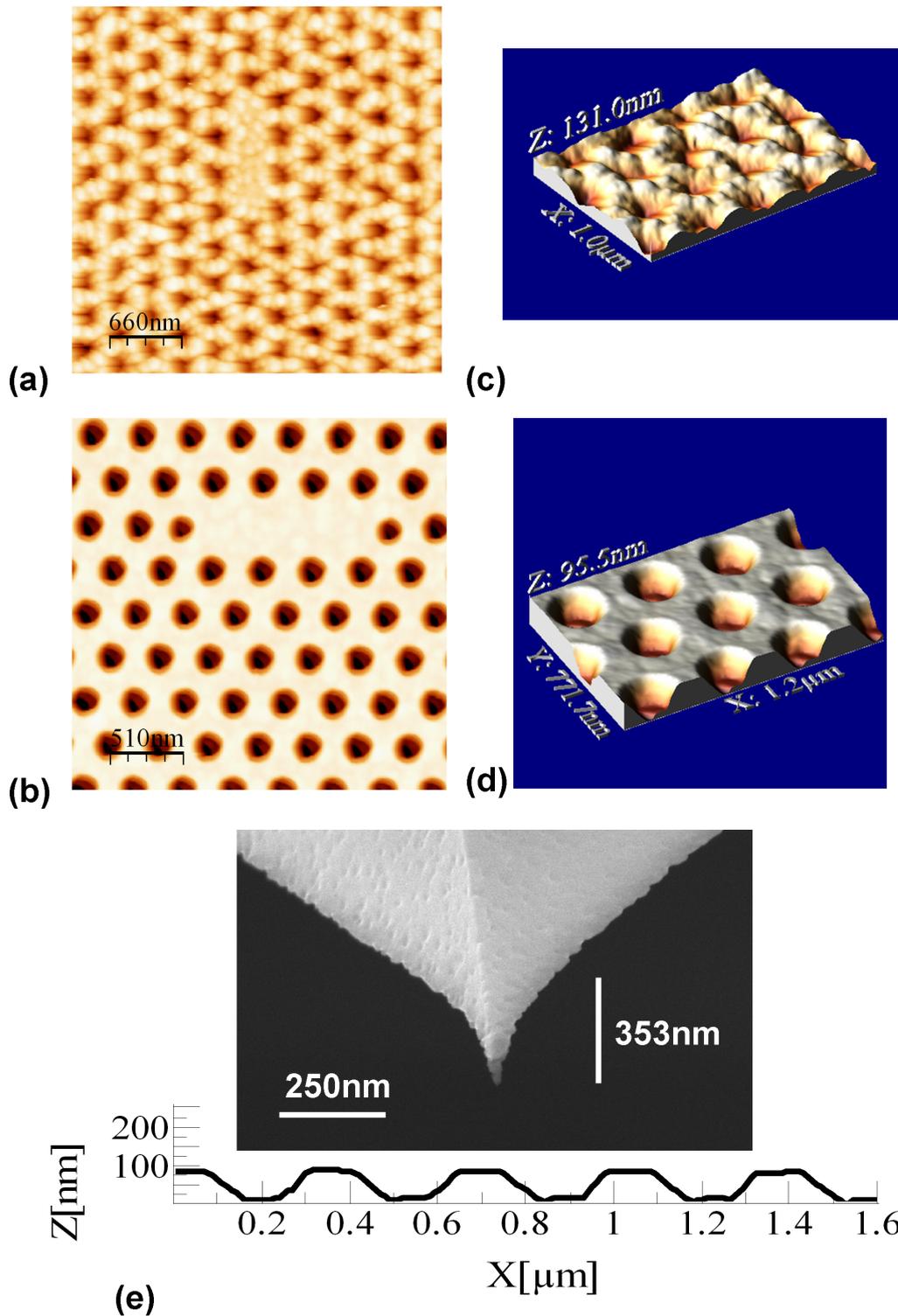


FIG. 5.17 – (a) Image AFM d'une cavité réalisée avec un masque de PMMA, (b) Vue en 3D conservant la même échelle en x,y et z, (c) Image AFM d'une cavité réalisée avec un masque de chrome, (d) Vue 3D conservant la même échelle en x,y et z, (les images AFM ont été réalisées à l'INSP avec Emmanuelle Lacaze). (e) Image MEB d'une pointe AFM et relief des trous à la même échelle : la profondeur des trous mesurée est due à la forme de la pointe.

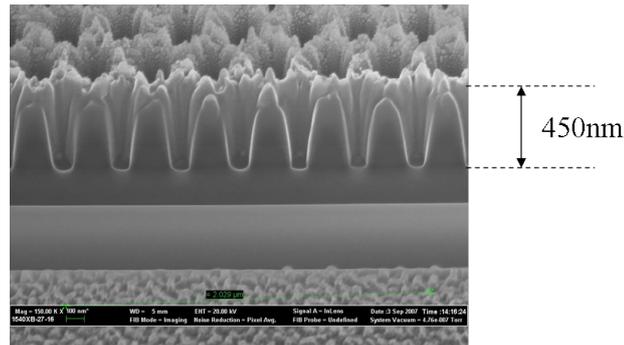


FIG. 5.18 – Coupe suivant une ligne de trous réalisée par un faisceau d’ion et observée en microscopie électronique à balayage. Coupe et image réalisée au CEMES-CNRS par Emmanuelle Daran du LAAS.

Les images AFM sont réalisées à l’Institut des NanoSciences de Paris en collaboration avec Emmanuelle Lacaze. Les figures 5.17-a et b présentent une image en microscopie à force atomique (AFM) d’une cavité réalisée selon la première méthode de fabrication avec uniquement un masque de PMMA et les figures 5.17-c et d présentent un cavité réalisée à partir du masque de chrome.

La première remarque concerne la profondeur des trous : d’après les figures 5.17-b et d ceux-ci paraissent très peu profonds (les images 3D présentent la même échelle suivant les trois directions). Les images réalisées en microscopie à force atomique sont une convolution de la forme du cristal photonique et de la pointe AFM. La profondeur des trous mesurée n’est pas la valeur réelle mais est due à la dimension finie de la pointe AFM : la figure 5.17-e présente une image MEB d’une pointe AFM (réalisée au LAAS à Toulouse) au dessus d’une coupe du relief des trous à la même échelle que l’image de la pointe. On se rend ainsi compte que la pointe ne peut pas balayer le fond des trous en raison de son diamètre qui augmente très vite. De plus la différence de profondeur des trous entre les images 5.17-b et d est due à l’utilisation de pointes différentes et non à des profondeurs de trous différentes.

Les images AFM permettent de déterminer la rugosité de surface des cavités et le diamètre des trous, mais en aucun cas leur profondeur. On remarque que la rugosité de surface est plus importante pour les cavités réalisées à partir d’un masque de PMMA (rugosité RMS dans la cavité > 3 nm) que les cavités réalisées avec un masque de chrome (rugosité RMS dans la cavité $\approx 1,5$ nm).

Pour déterminer la profondeur des trous, une coupe par un faisceau d’ions suivant une rangée de trous a été effectuée au CEMES de Toulouse par Emmanuelle Daran. Le profil des trous est observé à 45° par microscopie électronique à balayage. La figure 5.18 présente le profil des trous de la première série de cavités réalisées avec un masque de PMMA. Le temps d’attaque par plasma avait été trop long pour cet échantillon, d’où la rugosité de surface importante observée. La profondeur des trous gravés est importante : 450 nm environ. La couche de nitrure et le substrat de silice ont été attaqués nous assurant d’une profondeur de trou suffisante pour confiner un mode dans la cavité. Il est à noter d’autre part la forme conique des trous.

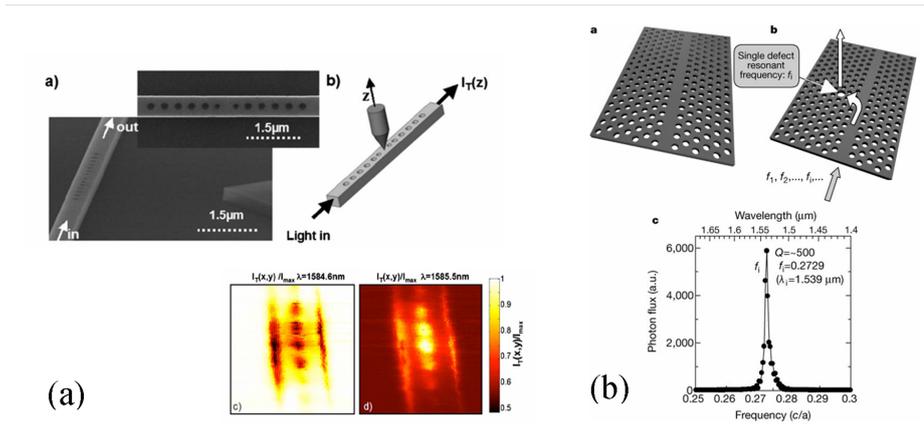


FIG. 5.19 – (a) Caractérisation optique de cavités passives par microscopie champ proche [LCV⁺07], (b) Caractérisation optique de cavités passives par couplage de la cavité à un guide d’onde. Le faisceau d’une diode laser (accordable) est couplée au guide d’onde et le spectre de la lumière diffusée par la cavité est mesuré [NCI00].

Nous avons choisi de réaliser des cavités de paramètre de maille $a=325$ nm pour confiner la lumière autour de 800 nm. Nous avons fait varier différents paramètres tels que : le facteur de remplissage en air, la position des trous aux extrémités de la cavité (décalages de $s=0, 0.05a, 0.1a$ et $0.15a$), et récemment le diamètre des trous de part et d’autre de la cavité.

5.4 Caractérisation des modes par microscopie visible résolue spectralement

Il existe différentes techniques de caractérisation optique des modes résonnants de cavités à cristal photonique. La plus courante consiste à utiliser des boîtes quantiques épitaxiées dans le cristal photonique introduites pendant les étapes de synthèse [CCC⁺06]. Le spectre d’émission des émetteurs couplés permet de mettre en évidence les modes résonnants de la cavité. Cette technique nécessite cependant de réaliser une structure active.

Pour caractériser des structures passives, deux techniques ont été utilisées :

- la microscopie optique en champ proche permettant de cartographier le mode résonnant dans la cavité (voir figure 5.19-a) [LCV⁺07].
- un guide couplé à une cavité (voir figure 5.19-b). Le faisceau d’une diode laser accordable est couplé au guide d’onde, on mesure alors le spectre de la lumière diffusée par la cavité [NCI00].

La technique que nous avons développée s’inspire de cette dernière méthode. Un schéma de principe est présenté sur la figure 5.20. La structure étant résonnante dans le visible, une source de lumière blanche (source halogène Schott) fibrée est couplée au guide de nitrure. La lumière est guidée dans la couche de nitrure jusqu’aux motifs. A l’aide d’un microscope optique, la lumière diffusée par la cavité est collectée puis envoyée vers un spectromètre.

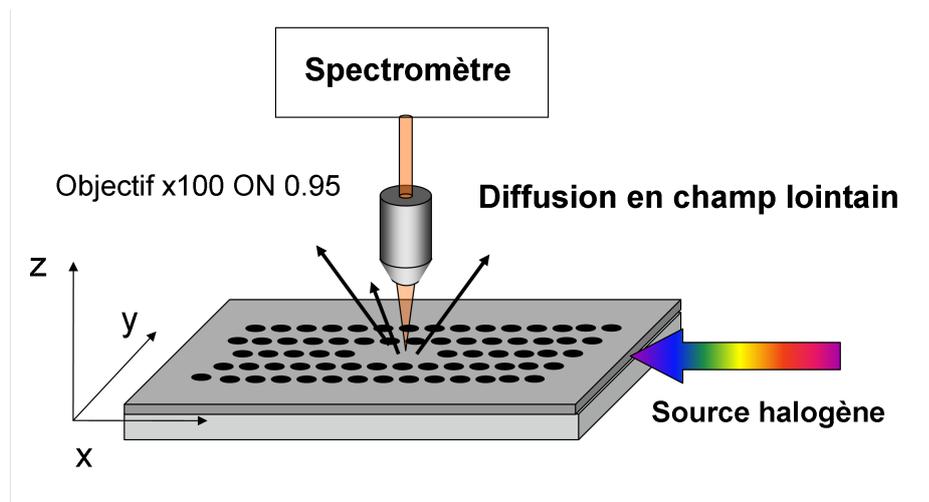


FIG. 5.20 – Schéma de principe de la technique de caractérisation optique des cavités.

5.4.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 5.21. Le spectrophotomètre (Spectral DV) commercialisé par Roper, est monté sur un microscope Olympus BX51. La lumière émise par l'échantillon est collectée par un objectif de grossissement 100 et d'ouverture numérique 0,95. Dans le plan focal image situé après la lentille de tube, on place une fente d'ouverture réglable permettant de sélectionner une ligne de l'image. L'appareil présente deux modes : un mode d'imagerie utilisé pour préparer l'acquisition, et le mode « spectral », pour réaliser l'acquisition résolue spectralement.

En mode imagerie la fente est complètement ouverte et le réseau est sorti de l'axe optique. L'objet est alors imagé directement sur la matrice CCD permettant d'ajuster la focalisation sur l'échantillon. Avec un objectif de grossissement 100, la taille de la zone imagée est de $82 \times 82 \mu\text{m}$ (voir figure 5.22-a).

En mode « spectral », la fente est rétrécie et chaque point d'une ligne de l'image dans la direction y est diffracté par un réseau blazé en transmission (300 traits/mm) et projeté sur une matrice CCD (voir figure 5.21). Pour chaque pixel de la ligne dans la direction y on obtient un spectre (y, λ) , la matrice CCD présentant 512×512 pixels, on obtient 512 spectres (voir figure 5.22-b). L'échantillon est placé sur un support piézoélectrique permettant de réaliser un balayage de l'échantillon dans la direction x orthogonale à la fente. On obtient finalement une image de l'échantillon avec un spectre par point (x, y, λ) (voir figure 5.22-d).

La taille de la matrice selon x permet de mesurer un spectre de 375 à 920 nm. Toutefois, en bord de spectre l'ordre 1 et l'ordre 2 du réseau peuvent se chevaucher et ainsi fausser le spectre. Le microscope est constitué d'optiques filtrant les longueurs d'onde supérieures à 750 nm si bien que les mesures peuvent être effectuées uniquement sur la plage 375-750 nm.

La résolution selon y peut-être limitée par la diffraction ou par la taille du pixel de

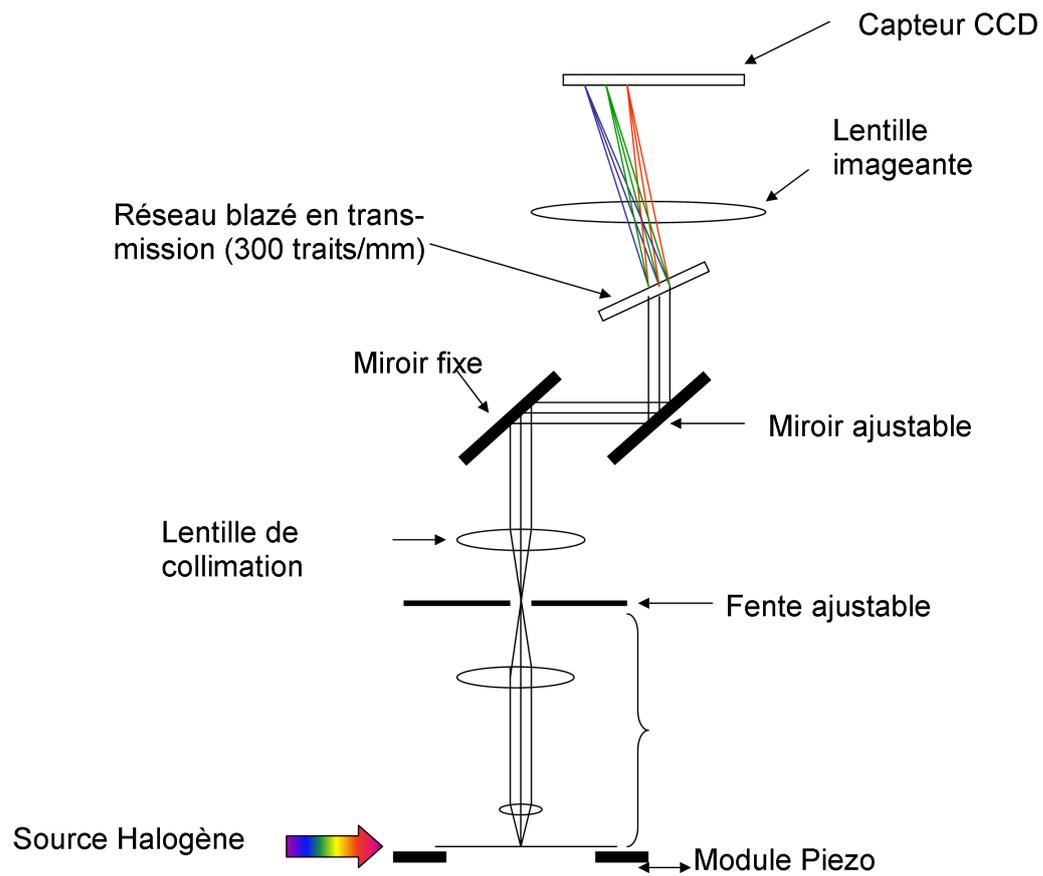


FIG. 5.21 – Dispositif expérimental pour la caractérisation optique des cavités. L'ouverture de la fente est réglable, et le réseau peut être retiré de l'axe optique afin de se placer en mode « imagerie » .

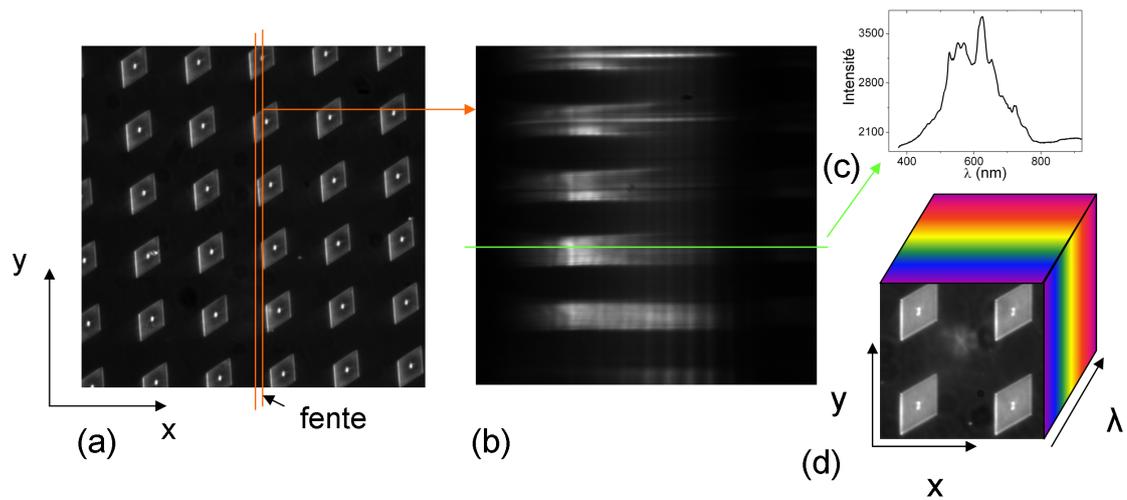


FIG. 5.22 – (a) Image des cavités sur la caméra CCD en mode *imagerie*, observation avec un objectif x100, ON 0,95. (b) Dispositif en mode *spectral* : un spectre (c) pour chaque point dans la direction de la fente est obtenu. (d) Données finales : Image résolue spectralement.

la matrice. Selon x la résolution est liée au pas du déplacement du piézoélectrique et à la largeur de la fente. Le pas de déplacement du piézo peut correspondre à la taille du pixel ou à la largeur de la fente. Ouvrir la fente permet de gagner en intensité lumineuse, la fermer permet de gagner en résolution, la fermer au-delà de la limite de diffraction est inutile.

Le grandissement de l'ensemble des optiques du spectrophotomètre est 1. Soient G le grandissement auquel travaille l'objectif et ON son ouverture. Dans le plan de l'échantillon, si la taille du pixel L_{pixel} est limitante, la résolution est $\frac{L_{\text{pixel}}}{G}$; si la diffraction limite, la résolution est $1,22 \frac{\lambda}{2ON}$.

Pour une largeur de fente $48 \mu\text{m}$ (3 pixels), la résolution est de 3 pixels en x (480 nm) et de 1 pixel en y (160 nm) si on considère que la résolution est limitée par la dimension des pixels. Concernant la diffraction, la résolution en x et y est limitée à $1,22 \frac{\lambda}{2ON} \approx 400 \text{ nm}$ à 600 nm. Finalement, c'est la diffraction qui limite la résolution, on peut attendre une résolution de 400 nm environ.

5.4.2 Résultats expérimentaux et confrontation aux calculs de FDTD

Des caractérisations optiques ont été réalisées sur la première série de cavités élaborées avec un masque de PMMA. L'épaisseur de la couche de nitrure était alors de $e=180 \text{ nm}$ (déterminée par ellipsométrie) : en effet, le masque de PMMA ainsi qu'une partie de la couche de nitrure a été attaquée lors de la gravure sèche. Une deuxième série de caractérisations a été effectuée sur les cavités réalisées avec un masque de chrome.

La figure 5.23 présente des images d'une même cavité à deux longueurs d'onde différentes. On observe une diffusion par le cristal photonique dans le bleu (hors du gap) et une résonance de la cavité à 724 m.

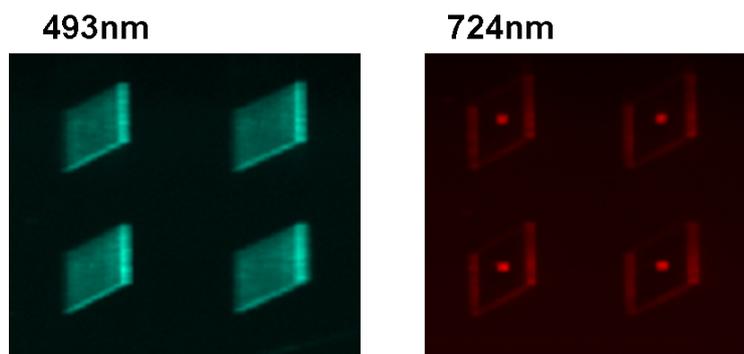


FIG. 5.23 – Image de quatre cavités à cristal photonique à deux longueurs d’ondes différentes.

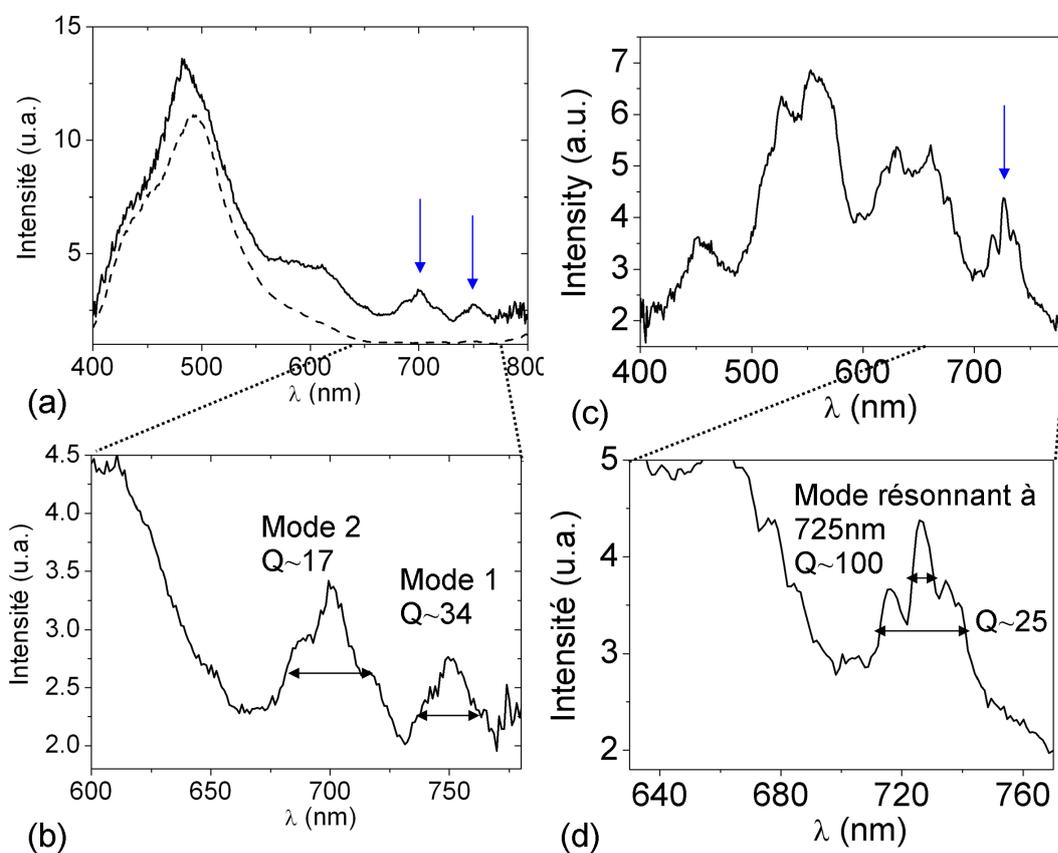


FIG. 5.24 – (a) Spectre de la lumière diffusée par la cavité (trait plein) et par le cristal photonique (trait pointillé) pour une cavité réalisée avec un masque de PMMA (correspond à l’image AFM 5.17-a). (b) On distingue deux modes résonnants : à 700 nm et à 750 nm. (c) Spectre de la lumière diffusée par une cavité pour un échantillon réalisé avec un masque de chrome. (d) On distingue un mode résonnant : à 725 nm de facteur de qualité environ égal à 100.

On veut à partir de ces mesures déterminer le spectre de la lumière diffusée par la cavité en s'affranchissant de la réponse fréquentielle des optiques et du détecteur CCD. Pour cela, on normalise le spectre de la lumière diffusée par le centre de la cavité $I_{\text{cavité}}$ par le spectre de la lumière diffusée au niveau de la couche de nitrure à côté du cristal photonique $I_{\text{référence}}$. La référence est donc mesurée exactement dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres d'intérêt (temps d'intégration, gain de la caméra,...). Pour enregistrer la bruit de fond du détecteur, on réalise un second enregistrement I_{noir} en plaçant un cache sur le chemin optique du microscope. La loi de normalisation utilisée est :

$$S_{\text{cavité}} = \frac{I_{\text{cavité}} - I_{\text{noir}}}{I_{\text{référence}} - I_{\text{noir}}} \quad (5.13)$$

La figure 5.24-a et b présente les spectres de la lumière diffusée par une cavité (trait plein) et par le cristal photonique (trait pointillé) fabriqué à partir du masque de PMMA et correspondant à l'image AFM 5.17-a. De la lumière est diffusée par le cristal photonique jusqu'à 600 nm ; au delà, l'intensité reste très faible : cet effet est caractéristique de la bande interdite photonique. Le cristal photonique autour de la cavité apparaît alors bleu-vert. Le spectre de la lumière diffusée par la cavité présente deux modes résonnants à 700 nm de facteur de qualité $Q=17$ et 750 nm de facteur de qualité $Q=34$ situés dans cette bande interdite.

Les spectres des figures 5.24-c et d correspondent à une cavité réalisée avec un masque de chrome. L'épaisseur de la couche mince de nitrure est de 280 nm. La présence du mode résonnant à 725 nm dans le spectre de la lumière diffusée est plus marquée. On remarque cependant que le mode présente une structuration non reproduite par la simulation. Cette structuration peut avoir pour origine la structure réelle du cristal photonique plus complexe que la structure simulée (forme des trous, distribution en taille des trous,..). Des simulations prenant en compte les imperfections de fabrication sont en cours. Si on considère la largeur à mi-hauteur du pic fin central, un facteur de qualité expérimental de $Q=100$ environ est obtenu.

Confrontation aux calculs de FDTD

Les spectres obtenus expérimentalement peuvent être comparés à des spectres calculés par FDTD. On réalise par FDTD une simulation reproduisant le principe de la technique de caractérisation expérimentale : une surface source présentant un spectre gaussien large est introduite en dehors du cristal photonique (voir figure 5.25-a). On intègre le flux à travers une surface située au dessus du cristal photonique (à une distance de 500 nm de la couche de nitrure).

Les paramètres de la cavités utilisés dans la simulation sont déterminés par ailleurs, par les mesures d'ellipsométrie pour l'épaisseur e de la couche de nitrure, par AFM pour le paramètre de maille a , le rayon des trous r , r_1 et r_2 et le décalage éventuel des trous des deux côtés de la cavité s . Dans le cas des cavités réalisées avec un masque de PMMA, le rayon des trous r est difficile à déterminer en raison de la rugosité de surface. Nous avons donc réalisé un ajustement sur le rayon des trous, la période du réseau a et l'épaisseur de la couche de nitrure e étant fixées, pour cette cavité aucun décalage s n'a été introduit et $r = r_1 = r_2$.

La figure 5.26-a confronte les résultats expérimentaux et les calculs de FDTD. La courbe

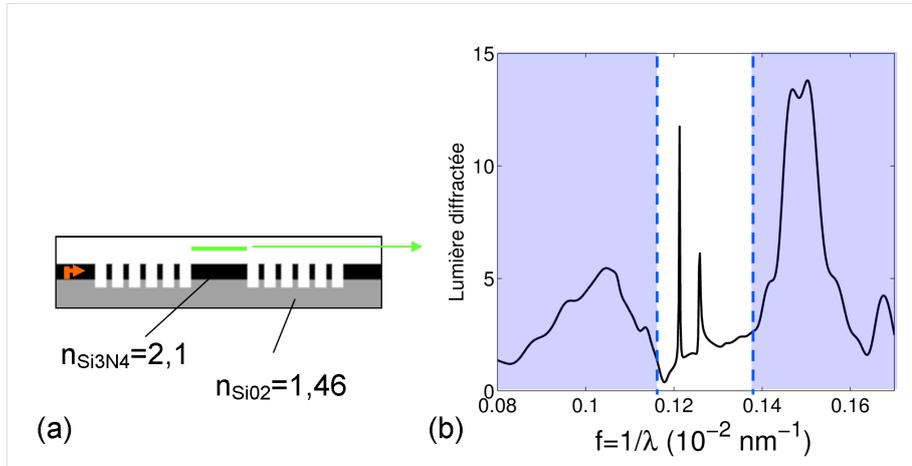


FIG. 5.25 – (a) Coupe suivant les axes y,z du cristal photonique. En orange : source, En vert : zone de calcul du flux diffusé par la cavité. (b) Spectre de la lumière diffusée simulé correspondant à des facteurs de qualité supérieurs à 300.

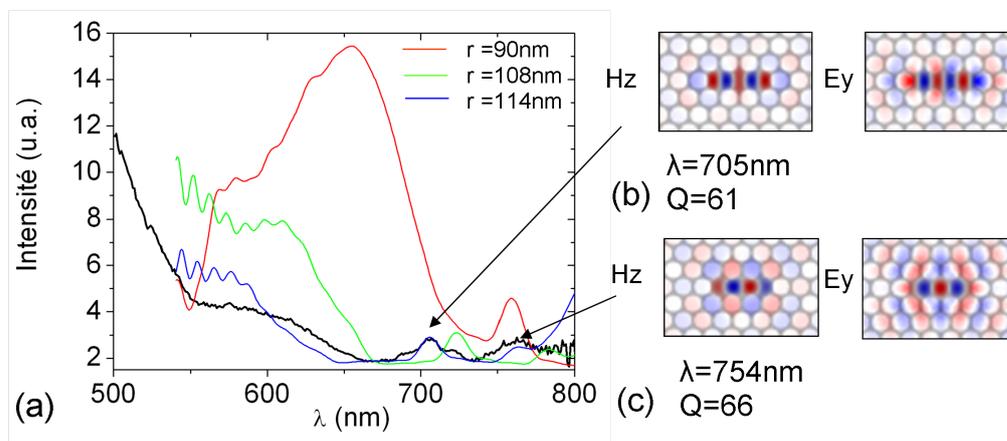


FIG. 5.26 – (a) Spectre expérimental en noir pour une cavité à cristal photonique de période $a = 325 \text{ nm}$, une épaisseur $e = 180 \text{ nm}$. Calcul de FDTD pour différents rayons de trous. (b) Distribution du champ des modes résonants calculés par FDTD, et facteurs de qualité théoriques.

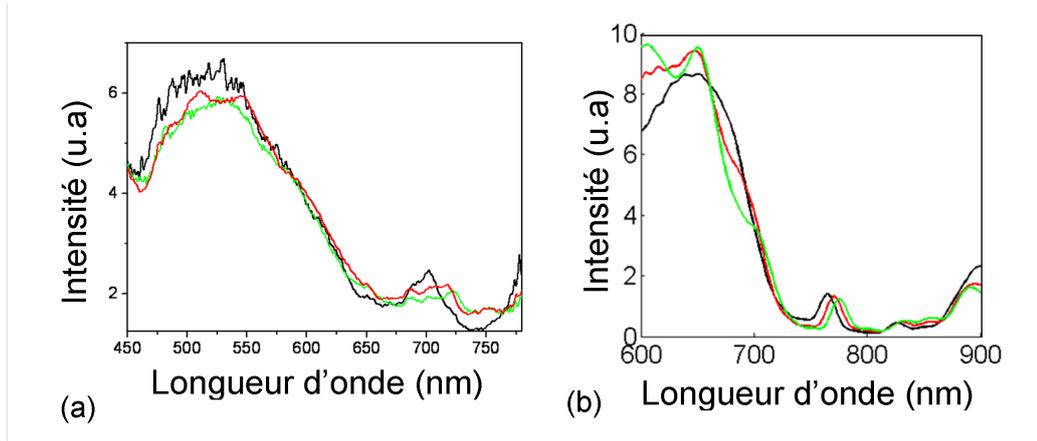


FIG. 5.27 – (a) Effet du décalage des trous s de part et d’autre de la cavité sur la réponse optique de la cavité. (b) Spectres de la lumière diffusée par la cavité en fonction du décalage des trous simulé par FDTD.

de FDTD pour des rayons de trous de $r=114$ nm et une profondeur de trous de $L=350$ nm est en bon accord avec le spectre expérimental. Par ailleurs, le calcul des facteurs de qualités théoriques pour ces paramètres donne respectivement $Q=61$ et de $Q=66$ pour les modes de fréquences $f = 1/\lambda = 0,142$ et $f = 1/\lambda = 0,132$ (calcul effectué pour $N=4$ rangées de trous).

La figure 5.27 présente les spectres de la lumière diffusée par des cavités pour lesquelles seul le décalage s des trous de part et d’autre de la cavité est modifié. La fréquence du mode résonnant se déplace vers le rouge au fur et à mesure que les trous sont décalés. Cet effet est confirmé par l’évolution de la fréquence du mode déterminé par FDTD et présenté sur la figure 5.27-b.

La technique de caractérisation optique par étude du spectre de la lumière diffusée par microspectroscopie permet de déterminer la position et le facteur de qualité des cavités passives fabriquées. Dans l’optique de coupler des émetteurs à ces cavités par effet Purcell, des nanocristaux émettant entre 700 et 800 nm doivent être utilisés. La synthèse de ce type de nanocristaux est moins maîtrisée que celles des nanocristaux de CdSe/ZnS. Des études préliminaires à l’échelle individuelle sur ce type de nanocristaux doivent être réalisées.

5.5 Étude de nanocristaux émettant entre 700 nm et 800 nm à l’échelle individuelle

Des nanocristaux à base de CdTe et de CdSe ont été synthétisés dans le groupe de Benoît Dubertret par Thomas Pons [PLM⁺09].

Des nanocristaux que l’on notera CdTeSe, présentant un coeur de CdTe et dont la concentration en Selenium varie au cours de la croissance jusqu’à obtenir une coquille de CdSe, ont été synthétisés pour une émission entre 700 nm et 800 nm. Leurs spectres d’émission et une image en microscopie électronique à transmission sont présentés figure 5.28. Les nanocristaux émettant à 800 nm sont analysés à l’échelle individuelle

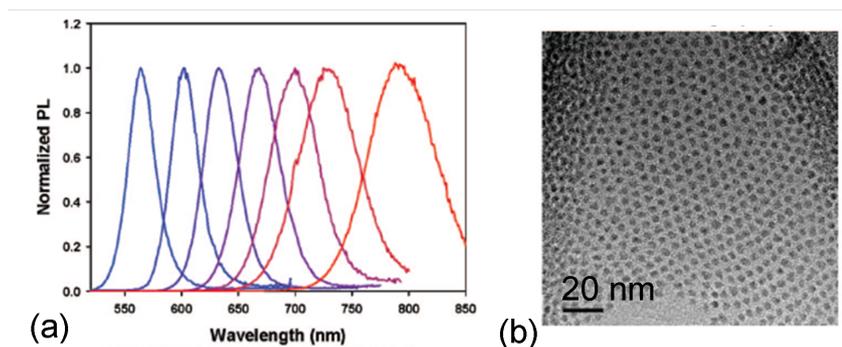


FIG. 5.28 – (a) Spectres d'émission de nanocristaux de CdTeSe de différents diamètres. (b) Image en microscopie électronique à transmission des nanocristaux [PLM⁺09].

suivant les procédures décrites au chapitre 2.

Une étude de l'évolution de l'intensité d'émission de 50 nanocristaux effectué à l'aide de la caméra CCD montre que ceux-ci sont allumés en moyenne 30% du temps (voir figure 5.29-a et c) : ces nanocristaux sont très sensibles à l'environnement en raison de l'absence de coquille protectrice. Des nanocristaux de CdTeSe recouverts d'une coquille de ZnS sont allumés en moyenne 80% du temps (voir figure 5.29-d).

La figure 5.30-a présente les courbes de déclin de trois nanocristaux. La recombinaison spontanée est monoexponentielle sur plus de deux décades, nous indiquant la bonne qualité cristalline des nanocristaux. Le temps de recombinaison spontané moyen est de $T_1 = 50$ ns. Une étude statistique sur une dizaine de nanocristaux montre que ce temps de déclin varie de plus ou moins 10 ns (voir figure 5.30-b). Nous avons étudié l'émission de ces nanocristaux pour deux longueurs d'onde d'excitation : à 400 nm et 630 nm. Les propriétés d'émission des nanocristaux ne sont pas modifiées par la longueur d'onde d'excitation.

La figure 5.30-c présente une courbe de dégroupement pour ces nanocristaux. Le pic fin au délai nul est dû à un effet de cross-talk (décrit au chapitre 2 section) que nous n'avons pour l'instant pas pu éliminer complètement pour une détection à 800 nm. L'absence de pic de largeur 50 ns au délai nul nous indique qu'il y a dégroupement des photons pour ces nanocristaux (voir chapitre 2 section).

Les nanocristaux de CdTeSe étudiés présentent une bonne intensité d'émission, en revanche, la dispersion importante des temps de déclin (d'environ 20%) pose problème, notre objectif étant d'étudier la modification du temps de recombinaison spontanée des nanocristaux couplés aux cavités. Pour mesurer un effet d'exaltation de façon certaine, l'effet devra être supérieur à la dispersion naturelle des temps de recombinaison des nanocristaux.

5.6 Conclusions et perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre les techniques de calcul du diagramme de bande et du facteur de qualité de cristaux photoniques mises en place pendant cette thèse. L'étude théorique préalable nous a permis de fixer le paramètre de maille à 325 nm per-

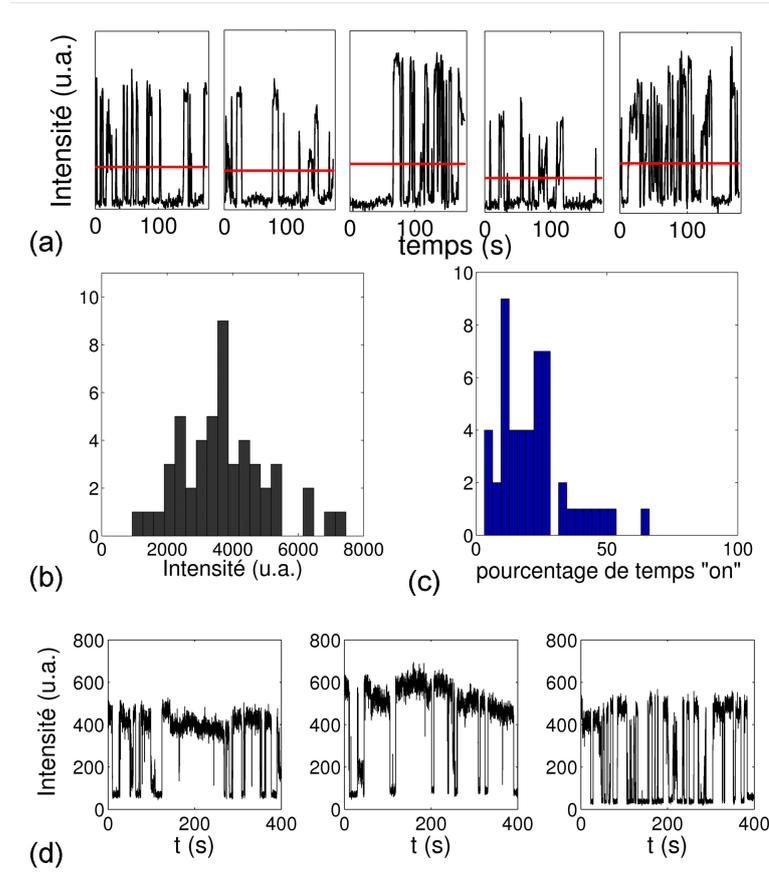


FIG. 5.29 – (a) Evolution de l'intensité en fonction du temps de 5 nanocristaux. La ligne rouge correspond à la limite choisie entre le nanocristal considéré comme éteint ou allumé. (b) Histogramme présentant l'intensité d'émission des nanocristaux, la statistique est effectuée sur 50 nanocristaux. (c) Histogramme présentant le pourcentage de temps passé dans l'état allumé. Les nanocristaux de CdTeSe sans coquille sont allumés en moyenne 30% du temps. (d) Evolution de l'intensité en fonction du temps de 3 nanocristaux de CdTeSe recouverts d'une coquille de ZnS.

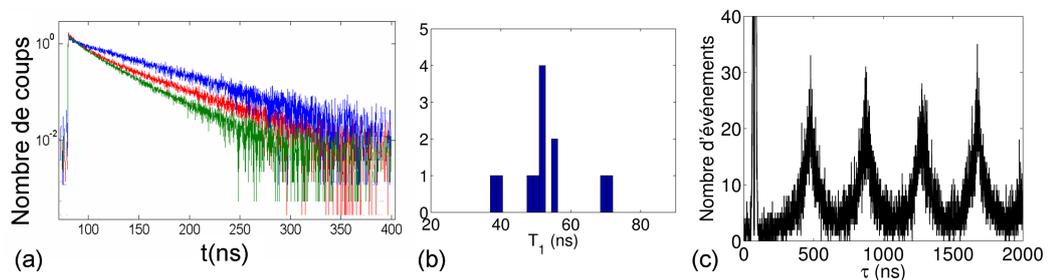


FIG. 5.30 – (a) Courbes de déclin de trois nanocristaux de CdTeSe. (b) Histogramme des temps de déclin de 10 nanocristaux. (c) Dégrouper des photons émis par un nanocristal de CdTeSe.

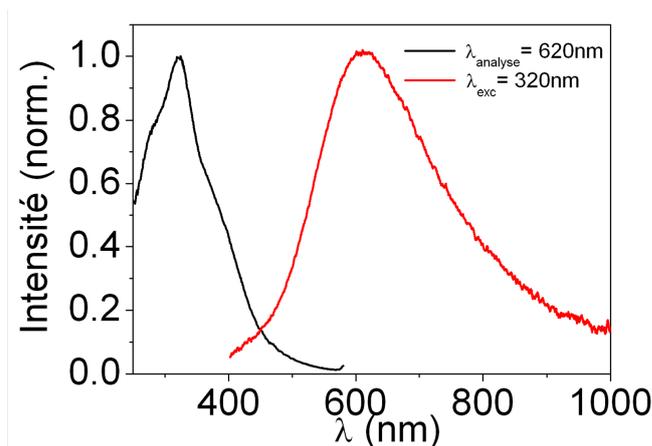


FIG. 5.31 – Spectres de luminescence du nitrure de silicium sur verre (courbe rouge) pour une longueur d’onde d’excitation $\lambda_{exc} = 320$ nm et spectre d’excitation (courbe noire) pour une longueur d’onde d’analyse $\lambda_{analyse} = 620$ nm.

mettant d’obtenir un confinement de la lumière à 800 nm.

Une première série de cavités sur substrat de verre a été synthétisée et caractérisée optiquement. La comparaison des mesures optiques aux calculs FDTD permet de mettre en évidence l’impact des imperfections de réalisation. Des simulations sont en cours pour prendre en compte d’autres paramètres tels que la forme des trous.

Des nanocristaux émettant entre 700 et 800 nm, présentant une bonne intensité d’émission, ont été caractérisés : l’émission de photons uniques par ces nanocristaux a été mise en évidence.

Les perspectives concernent bien sûr le couplage des nanocristaux de CdTeSe aux cristaux photoniques. Dans l’objectif de coupler ces nanocristaux aux cavités de nitrure il reste quelques difficultés à considérer :

Le nitrure de silicium présente une luminescence intrinsèque (voir figure 5.31) qui risque de masquer la luminescence des nanocristaux à l’échelle individuelle. Le spectre d’excitation montre cependant que la luminescence du nitrure pour une excitation supérieure à 500 nm devient négligeable. Nous avons, dans cette optique, équipé le dispositif expérimental d’un laser d’excitation à 630 nm permettant une excitation sélective des nanocristaux.

Le facteur de Purcell des cavités doit atteindre au minimum une valeur de 2 pour une modification mesurable du taux de recombinaison spontanée. En effet, l’effet doit être supérieur à la dispersion des temps de déclin des nanocristaux à l’échelle individuelle qui est de 20% environ pour les nanocristaux de CdTeSe. Un facteur de Purcell de $F_p = 2$ correspond à un facteur de qualité de $Q=50$ environ pour les cavités de type L3.

Pour des modifications importantes du temps de recombinaison spontanée, en plus d’un facteur de qualité important, il est nécessaire de placer les nanocristaux à un maximum du champ dans la cavité. Pour positionner les nanocristaux deux stratégies sont envisagées :

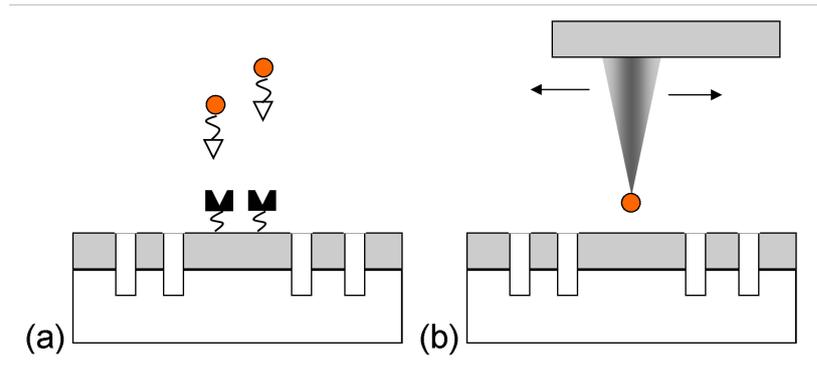


FIG. 5.32 – Stratégies de positionnement des nanocristaux dans la cavité.

- fonctionnaliser la surface de la cavité et les nanocristaux afin qu'ils se fixent préférentiellement dans la cavité (voir figure 5.32-a).
- Positionner le nanocristal avec une pointe de microscope à force atomique (voir figure 5.32-b).

Par ailleurs des structures de type membranaire (par attaque chimique du substrat de silice) permettraient théoriquement d'atteindre un facteur de qualité supérieur à 5000. Des cavités de ce type en nitrure ont permis d'obtenir un facteur de qualité expérimental le plus important atteint à ce jour dans le visible : 3400 entre 600 et 700 nm [BNS⁺08]. Récemment, une publication théorique a montré la possibilité d'atteindre un facteur de qualité supérieur à 10^6 à 637 nm avec une structure en nitrure de silicium [ML08].

Annexe A

Modification du diagramme de rayonnement et du temps de déclin d'un dipôle placé dans une couche mince

On considère un dipôle dans un milieu d'indice n_0 à une distance h de l'interface entre la couche et un milieu d'indice n_1 et à une distance L de la surface d'indice n_2 . L'épaisseur totale du film est de $d = L + h$. L'axe des z est choisi dans le sens indiqué sur la figure A.1, et les champs sont exprimés sous la forme $\exp(-i\omega t + i \vec{k} \cdot \vec{r})$.

A.1 Modification du temps de déclin

$$\alpha_{\perp} = \frac{3}{2} Re \left\{ \int_0^1 (1 + r_+^p(u)) \frac{u^3}{\sqrt{1-u^2}} du \right\} \quad (\text{A.1})$$

$$\alpha_{\parallel} = \frac{3}{4} Re \left\{ \int_0^1 \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} [(r_+^s(u) + r_-^p(u)(u^2 - 1)) + 2 - u^2] du \right\} \quad (\text{A.2})$$

avec :

$$r_{\pm}^{(s,p)} = m^{s,p} \left\{ 2r_{0,1}^{s,p} r_{0,2}^{s,p} e^{2ik_0 \sqrt{1-u^2} d} \pm r_{0,1}^{s,p} e^{2ik_0 \sqrt{1-u^2} (d-L)} \pm r_{0,2}^{s,p} e^{2ik_0 \sqrt{1-u^2} L} \right\} \quad (\text{A.3})$$

$$m^{s,p} = [1 - r_{0,1}^{s,p} r_{0,2}^{s,p} e^{2ik_0 \sqrt{1-u^2} d}]^{-1} \quad (\text{A.4})$$

et en utilisant les coefficients de Fresnel aux interfaces entre les milieux 0 et j :

$$r_{0,j}^s(u) = \frac{q_0 - q_j}{q_0 + q_j} \quad r_{0,j}^p(u) = \frac{n_j^2 q_0 - n_0^2 q_j}{n_j^2 q_0 + n_0^2 q_j} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{avec } q_0 = \sqrt{n_0^2 - n_0^2 u^2} \quad (\text{A.6})$$

$$q_j = \sqrt{n_j^2 - n_0^2 u^2} \quad (\text{A.7})$$

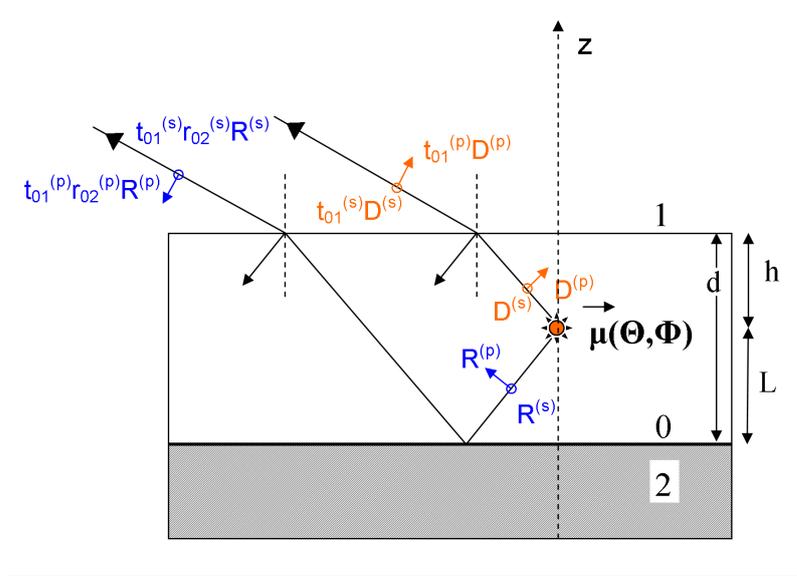


FIG. A.1 – Dipôle μ placé à une distance h de la surface du film d'épaisseur d . D et R correspondent aux rayons directs et indirects, les composantes (s) et (p) sont indiquées. Seul le premier rayon transmis est indiqué pour les rayons direct et réfléchi (les facteurs de phase ont été omis).

A.2 Modification du diagramme de rayonnement

Les expressions des puissances émises par unité d'angle solide pour un dipôle orienté suivant (Θ, Φ) sont extraites de l'article de Lukosz et Al [HMP+82].

$$P^s(\theta, \phi, \alpha_1) = \frac{3n_1^3 \cos^2 \alpha_1}{2\pi n_0 (n_1 \cos \alpha_1 + n_0 \cos \alpha_0)^2} \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \phi (1 + [\rho_{02}^s]^2 + 2\rho_{02}^s \cos \sigma^s)}{1 + [\rho_{01}^s \rho_{02}^s]^2 - 2\rho_{01}^s \rho_{02}^s \cos \Delta^s} \quad (\text{A.8})$$

$$P^p(\theta, \phi, \alpha_1) = \frac{3n_1^3 \cos^2 \alpha_1}{2\pi n_0 (n_1 \cos \alpha_1 + n_0 \cos \alpha_0)^2} \frac{1}{1 + [\rho_{01}^p \rho_{02}^p]^2 - 2\rho_{01}^p \rho_{02}^p \cos \Delta^p} \times \{ \cos^2 \theta \sin^2 \alpha_0 [1 - 2\rho_{02}^p \cos \sigma^p + [\rho_{02}^p]^2] + \sin^2 \theta \cos^2 \alpha_0 \cos^2 \phi [1 + 2\rho_{02}^p \cos \sigma^p + [\rho_{02}^p]^2] - \sin 2\theta \sin 2\alpha_0 \cos \phi [1 - [\rho_{02}^p]^2]/2 \} \quad (\text{A.9})$$

avec

$$\sigma^{s,p} = 2k_z(d - h) + \delta_{02}^{s,p} \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta^{s,p} = 2k_z d + \delta_{01}^{s,p} + \delta_{02}^{s,p} \quad (\text{A.11})$$

$$k_z = 2\pi(n_0/\lambda) \cos(\alpha_0) \quad (\text{A.12})$$

$$r_{0,j}^{s,p} = \rho_{0,j}^{s,p} e^{i\delta_{i,j}^{s,p}} \quad (\text{A.13})$$

[HMP+82] R.T. Holm, S.W. McKnight, E.D. Palik, and W. Lukosz, Interference effects in luminescence studies of thin films, APPLIED OPTICS, Vol. 21, No. 14, 1982.

Annexe B

Fonction d'autocorrélation en présence d'un bruit de fond de luminescence

B.1 Bruit poissonnien

Supposons ici que le signal mesuré sur les photodiodes $I(t)$ provienne d'un nanocristal unique $s(t)$, et d'un fond dont la statistique est poissonnienne $b(t)$. La fonction d'autocorrélation s'écrit :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle s(t)s(t+\tau) + s(t)b(t+\tau) + b(t)s(t+\tau) + b(t)b(t+\tau) \rangle}{\langle s(t) + b(t) \rangle^2}$$

Or $s(t)$ et $b(t)$ ne sont pas corrélés, ni $b(t)$ et $b(t+\tau)$ car la statistique du fond est poissonnienne. De suite :

$$\begin{aligned}\langle s(t)b(t+\tau) \rangle &= \langle b(t)s(t+\tau) \rangle = \langle s(t) \rangle \langle b(t) \rangle \\ \langle b(t)b(t+\tau) \rangle &= \langle b(t) \rangle^2\end{aligned}$$

On note $\rho = \frac{\langle s(t) \rangle}{\langle s(t) + b(t) \rangle}$ le rapport signal sur bruit. On obtient finalement :

$$\begin{aligned}g^{(2)}(\tau) = C(\tau) &= \frac{\langle s(t)s(t+\tau) \rangle}{\langle s(t) + b(t) \rangle^2} + \frac{2sb + b^2}{(s + b)^2} \\ &= \frac{\langle s(t)s(t+\tau) \rangle}{\langle s(t) + b(t) \rangle^2} + 1 - \rho^2\end{aligned}$$

Si l'on veut déduire la contribution dans le signal de corrélation total $C(\tau)$ du bruit de fond poissonnien, on peut tout d'abord exprimer le signal de corrélation venant du nanocristal unique :

$$C^{corr}(\tau) = \frac{\langle s(t)s(t+\tau) \rangle}{\langle s(t) \rangle^2} = \frac{\langle s(t)s(t+\tau) \rangle}{\langle s(t) + b(t) \rangle^2} \frac{1}{\rho^2}$$

On peut ainsi exprimer le signal de corrélation venant du nanocristal en fonction du signal de corrélation total et du rapport signal sur bruit :

$$C^{corr}(\tau) = \frac{C(\tau) - 1 + \rho^2}{\rho^2} \quad (\text{B.1})$$

Ainsi, au délai nul, $C(0) = 1 - \rho^2$. Pour un fond égal à 0,4 fois le signal, on obtient $C(0) = 1/2$.

B.2 Excitation impulsionnelle : bruit non poissonien

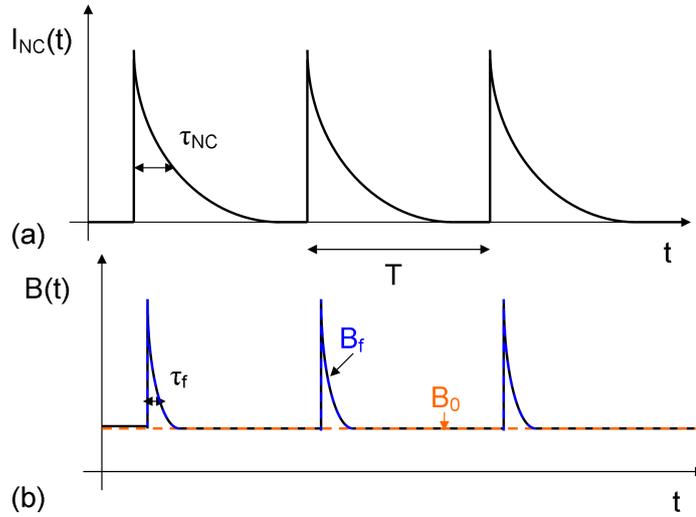


FIG. B.1 – (a) Evolution de la probabilité de détecter un photon en excitation impulsionnelle en absence de bruit de fond. (b) Évolution du bruit de fond en fonction du temps en excitation impulsionnelle.

En excitation impulsionnelle le bruit est non poissonien en raison de la fluorescence du PMMA qui dépend du temps. Le bruit de fond $B(t)$ total est la somme du bruit des coups noirs des photodiodes B_0 et du fond de luminescence du PMMA présentant une dépendance temporelle $B_f(t)$ (voir figure B.1-b) :

$$B(t) = B_0 + B_f(t) \sum_n \frac{T}{\tau_f} e^{-\frac{t-nT}{\tau_f}} \Theta[t - nT] \quad (\text{B.2})$$

où τ_f est le temps caractéristique de déclin du fond et T la période de répétition de l'excitation.

L'intensité en fonction du temps d'un nanocristal excité par des impulsions laser de période de répétition T est de la forme (voir figure B.1-a) :

$$I_{NC}(t) = \tilde{I}_{NC}(t) \sum_n \frac{T}{\tau_{NC}} e^{-(t-nT)/\tau_{NC}} \Theta[t - nT] \quad (\text{B.3})$$

où $\tilde{I}_{NC}(t)$ est l'intensité détectée sur une échelle de temps grande devant à la période T de répétition du laser, et τ_{NC} et le temps de recombinaison spontanée du nanocristal.

La fonction d'autocorrélation de l'intensité est de la forme :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle B(t)B(t+\tau) \rangle + \langle I_{NC}(t)I_{NC}(t+\tau) \rangle + \langle I_{NC}(t)B(t+\tau) \rangle + \langle I_{NC}(t+\tau)B(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (\text{B.4})$$

$$\begin{aligned} \langle B(t)B(t+\tau) \rangle_{[0,t_f]} &= B_0^2 + 2B_0B_f \\ &+ B_f^2 \frac{T^2}{t_f \tau_B^2} \sum_n \sum_m \int_0^{t_f} \underbrace{e^{-\frac{t-nT}{\tau_f}} e^{-\frac{t+\tau-mT}{\tau_f}} \Theta[t+\tau-mT] \Theta[t-nT]}_{f(t)} dt \end{aligned}$$

On pose :

$$\begin{aligned} f(t) &= 0 \text{ pour } t < nT \\ f(t) &= 0 \text{ pour } t < (mT - \tau) \end{aligned}$$

On calcul alors $f(t)$ en deux parties :

- pour $\tau \leq (m-n)T$, $f(t) \neq 0$ pour $t \geq (mT - \tau)$

$$\begin{aligned} \int f(t) dt &= \int_{mT-\tau}^{t_f} e^{-\frac{2t}{\tau_f}} e^{-\frac{\tau}{\tau_f}} e^{\frac{(n+m)T}{\tau_f}} dt \\ &= \frac{\tau_f}{2} e^{-\frac{\tau}{\tau_f}} e^{\frac{(n+m)T}{\tau_f}} \left(e^{-\frac{2(mT-\tau)}{\tau_f}} - \underbrace{e^{-\frac{2t_f}{\tau_f}}}_{\mapsto 0} \right) \\ &= \frac{\tau_f}{2} e^{-\frac{(m-n)T-\tau}{\tau_f}} \end{aligned}$$

- pour $\tau \geq (m-n)T$,

$$\begin{aligned} \int f(t) dt &= \int_{nT}^{t_f} e^{-\frac{2t}{\tau_f}} e^{-\frac{\tau}{\tau_f}} e^{\frac{(n+m)T}{\tau_f}} dt \\ &= \frac{\tau_f}{2} e^{-\frac{-(m-n)T+\tau}{\tau_f}} \end{aligned}$$

Pour $\tau \ll t_f$ il y a $\approx t_f/T$ paires (m,n) , on pose $l = m - n$ où l est un chiffre fixé par le nombre total de photons détectés durant l'expérience.

Finalement :

$$\langle B(t)B(t+\tau) \rangle_{[0,t_f]} = B_0^2 + 2B_0B_f + B_f^2 \frac{T}{2\tau_f t_f} \sum_l e^{-\frac{|\tau-lT|}{\tau_f}} \quad (\text{B.5})$$

On montre de même que, en supposant que l'émetteur est un émet des photons un à un :

$$\begin{aligned} \langle I_{NC}(t)I_{NC}(t+\tau) \rangle_{[0,t_f]} &= \left\langle \tilde{I}_{NC}^2 \right\rangle \frac{T}{2\tau_{NC} t_f} \sum_{l \neq 0} e^{-\frac{|\tau-lT|}{\tau_{NC}}} \\ \langle I_{NC}(t)I_{NC}(t+\tau) \rangle_{[0,t_f]} &= 0 \text{ pour } l = 0 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Il reste à déterminer les termes croisés entre l'intensité d'émission du nanocristal et le bruit de fond :

$$\begin{aligned} \langle I_{NC}(t)B(t+\tau) \rangle_{[0,t_f]} &= B_0 \langle \tilde{I}_{NC} \rangle \\ &+ B_f \langle \tilde{I}_{NC} \rangle \frac{T}{\tau_f \tau_{NC}} \sum_n \sum_m \int_0^{t_f} \underbrace{e^{-\frac{t-nT}{\tau_{NC}}} e^{-\frac{t+\tau-mT}{\tau_f}}}_{g(t)} \Theta[t+\tau-mT] \Theta[t-nT] dt \end{aligned}$$

On procède comme précédemment en deux étapes :

- pour $\tau \leq (m-n)T$,

$$\begin{aligned} \int g(t) dt &= e^{-\frac{\tau}{\tau_f} e^{\frac{nT}{\tau_{NC}} + \frac{mT}{\tau_f}}} \int_{mT-\tau}^{t_f} e^{-(\frac{1}{\tau_{NC}} + \frac{1}{\tau_f})t} dt \\ &= \frac{\tau_{NC} \tau_f}{\tau_{NC} + \tau_f} e^{-\frac{(m-n)T-\tau}{\tau_{NC}}} \end{aligned}$$

- pour $\tau \geq (m-n)T$,

$$\int g(t) dt = \frac{\tau_{NC} \tau_f}{\tau_{NC} + \tau_f} e^{-\frac{(n-m)T+\tau}{\tau_{NC}}}$$

En procédant de même pour le terme $\langle B(t)I_{NC}(t+\tau) \rangle_{[0,t_f]}$, on obtient :

$$\begin{aligned} \langle B(t)I_{NC}(t+\tau) + I_{NC}(t)B(t+\tau) \rangle_{[0,t_f]} &= 2B_0 \langle \tilde{I}_{NC} \rangle \\ &+ B_f \langle \tilde{I}_{NC} \rangle \frac{T}{t_f(\tau_{NC} + \tau_f)} \sum_l \left(e^{-\frac{|\tau-lT|}{\tau_f}} + e^{-\frac{|\tau-lT|}{\tau_{NC}}} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Finalement la fonction $g^{(2)}(\tau)$ s'exprime à l'aide des équations B.5, B.7 et B.7 avec comme paramètres : B_0 , B_f , $\langle \tilde{I}_{NC} \rangle$, $\langle \tilde{I}_{NC}^2 \rangle$, τ_{NC} , τ_f et t_f tous accessibles par les données de l'expérience.

Annexe C

Espace réciproque et analyse géométrique de la structure cubique face centrée

Pour calculer le diagramme de bande, la connaissance de la structure de la maille réciproque et ses points de hautes symétries est indispensable. Cette annexe regroupe les données nécessaires au calcul du diagramme de bandes.

C.1 Espace réciproque et points de haute symétrie

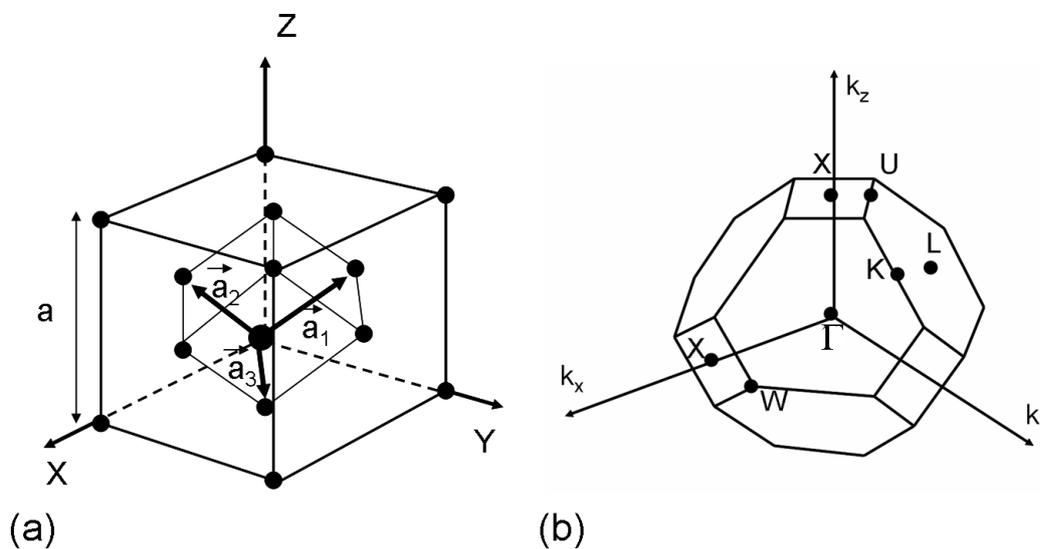


FIG. C.1 – (a) Structure cubique face centrée dans l'espace direct. Les vecteurs \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 sont les vecteurs de base de la maille primitive. (b) Zone de Brillouin de la structure cubique face centrée. Γ est le centre de la zone de Brillouin, les points L, X, U, W et K sont les points de haute symétrie de la zone de Brillouin.

Les vecteurs de la maille primitive sont représentés sur la figure C.1.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(011); \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(101); \quad \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(110); \quad (\text{C.1})$$

Les vecteurs de base de la maille réciproque génèrent une maille cubique centrée définie par :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1 \ 1 \ 1); \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(1 \ -1 \ 1); \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(1 \ 1 \ -1); \quad (\text{C.2})$$

La zone de Brillouin de la structure cubique face centrée est un octaèdre tronqué comme représenté sur la figure C.1. Les points de haute symétrie y sont aussi représentés.

Les coordonnées des points de haute symétrie exprimées dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ et dans la base $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ sont regroupées dans le tableau C.1.

	coordonnées dans la base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$	coordonnées dans la base $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$
X	$(0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$	$\frac{2\pi}{a}(1 \ 0 \ 0)$
U	$(0 \ \frac{5}{8} \ \frac{3}{8})$	$\frac{2\pi}{a}(1 \ -\frac{1}{4} \ \frac{1}{4})$
L	$(0 \ \frac{1}{2} \ 0)$	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2} \ -\frac{1}{2} \ \frac{1}{2})$
W	$(\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{2})$	$\frac{2\pi}{a}(1 \ 0 \ \frac{1}{2})$
K	$(\frac{3}{8} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{8})$	$\frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4} \ 0 \ \frac{3}{4})$

TAB. C.1 – Coordonnées des points de haute symétrie exprimées dans l'espace cartésien et dans le repère de la maille réciproque.

La matrice de passage G du système de coordonnées dans l'espace défini par les directions x, y et z à celui dans l'espace réciproque de base $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ est :

$$G = \frac{a}{2\pi} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

C.2 Description de quelques plans de la structure cubique face centrée

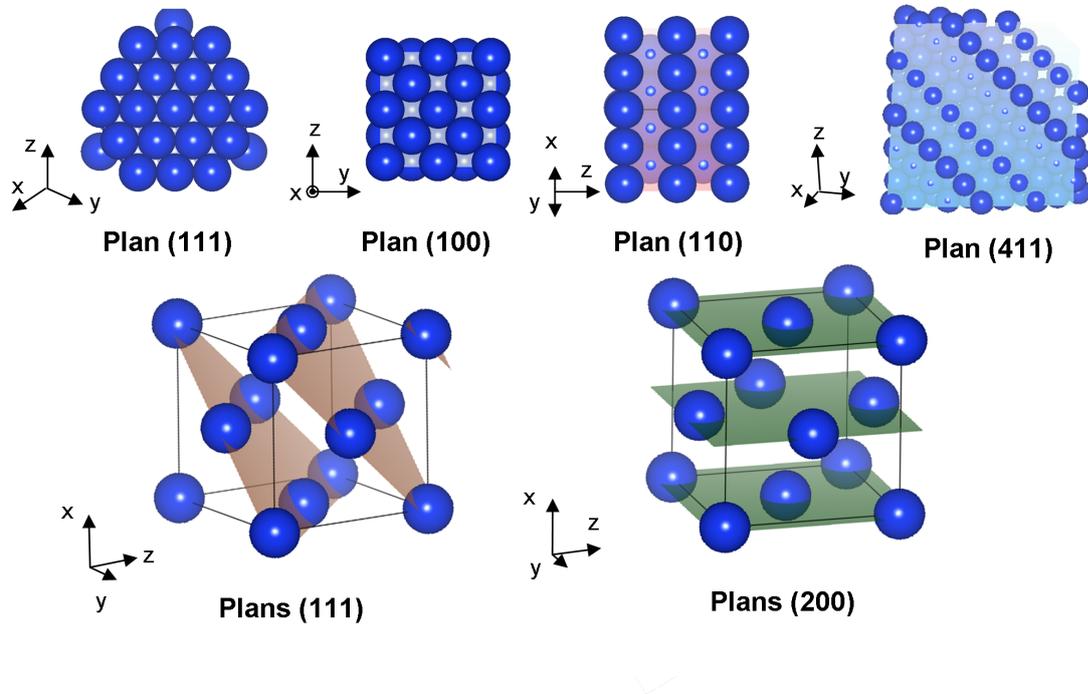


FIG. C.2 – Arrangement des billes de silice dans quelques plans. Position des plans (100) et (111) dans la structure cubique face centrée.

Pour chaque plan est donné la direction normale à ce plan dans l'espace réciproque et la distance entre les plans. Ces données sont regroupées dans le tableau C.2.

plan	direction normale au plan	distance entre les plans
{001}	$\Gamma - X$	$a/2$
{411}	$\Gamma - U$	$a/\sqrt{8}$
{111}	$\Gamma - L$	$a/\sqrt{3}$
{201}	$\Gamma - W$	$a/\sqrt{20}$
{011}	$\Gamma - K$	$a/\sqrt{8}$

TAB. C.2 – Plans normaux aux directions de haute symétrie. La distance entre les plans considérés est donnée dans la troisième colonne.

Annexe D

Détermination numérique de la densité locale d'états photoniques

Il s'agit de résoudre numériquement la règle d'or de Fermi dans le cas d'un cristal photonique 3D présentant une structure cubique face centrée. La résolution doit être locale, c'est à dire effectuée pour chaque position \vec{r} dans la maille primitive.

$$\Gamma(\omega, \vec{r}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \int_{ZB} d^3 \vec{k} \left| \left\langle \phi_f \left| \widehat{E}_{k,i}(\vec{r}) \cdot \widehat{D} \right| \phi_i \right\rangle \right|^2 \delta(\omega - \omega_i(\vec{k})) \quad (\text{D.1})$$

où $\vec{E}_k(\vec{r})$ est la valeur du champ du mode \vec{k} à la position \vec{r} de l'émetteur.

La détermination numérique de la densité locale d'état se déroule en trois étapes :

- Il faut convenablement discrétiser la zone de Brillouin irréductible. Le nombre de points k sélectionnés va définir la résolution modale du calcul. Plus le nombre de modes k sélectionnés est grand, meilleure est la résolution de la densité d'état. Nous utilisons alors le programme ABINITIO permettant le calcul de diagrammes de bande en physique du solide (en collaboration avec Karel Kunc, chercheur à l'INSP). Ce programme permet de sélectionner 7106 points k équivalents à 80000 points k dans la zone de Brillouin irréductible.
- La deuxième étape consiste à calculer les modes de Bloch solutions pour chacun des 7106 points à l'aide du programme MPB. Le programme donne aussi accès à la distribution du champ (pour les 3 composantes x, y et z) pour chaque mode et pour chaque point dans la maille irréductible de la cubique face centrée $\vec{E}(\vec{r}, \omega_i, k)$. Pour chaque point k nous calculons les 12 premières bandes $i \in 1, \dots, 12$. La résolution spatiale est fixée à $16 \times 16 \times 16$ (Nous avons réalisé le calcul pour une résolution de $32 \times 32 \times 32$ qui donne le même résultat nous assurant ainsi de la convergence du calcul pour une résolution de $16 \times 16 \times 16$). Il faut noter que toutes ces données représentent un nombre important d'information qui prennent une place non négligeable sur un disque dur : 197Ko par distribution de champ pour une bande et un point k donné, soit au total environ 17 Gigaoctets de données pour une structure.
- La dernière étape utilise un programme Matlab qui à partir de toutes ces données

résout l'équation D.1. Pour chaque fréquence ω on sélectionne parmi les 7106×12 modes calculés ceux résonnants à la fréquence ω . On somme sur tous les modes et pour chaque position dans la maille cfc primitive le champ $\left| \vec{E}(r, \omega_i, k) \right|^2$.

Bilan et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la modification de l'émission spontanée de nanocristaux colloïdaux semi-conducteurs de CdSe et de CdTeSe à température ambiante par couplage à un environnement optique local contrôlé. Un montage de microscopie confocale couplée à un dispositif de comptage de photons a été mis en place permettant l'étude des nanocristaux à l'échelle individuelle. Des outils théoriques permettant de déterminer la modification théorique de la densité photonique locale d'état ont été mis en place. Nous avons étudié expérimentalement le couplage de nanocristaux à différents types d'environnements et confronté nos résultats à la théorie. Nous avons ainsi mis en évidence les possibilités et les limites de chaque type d'environnements étudiés et les perspectives que ces systèmes hybrides {nanocristal/environnement structurés} peuvent offrir.

Ainsi, nous avons tout d'abord montré expérimentalement que le couplage à une surface d'or permet d'améliorer les temps de recombinaison d'un facteur 5 et l'efficacité de détection d'un facteur 3 malgré des pertes vers les modes plasmons. Des dispositifs permettant de rendre radiatif le mode plasmon permettraient une nette amélioration de la détection des nanocristaux. L'amélioration de l'efficacité de détection des nanocristaux à l'échelle individuelle est un axe de recherche important pour les applications des nanocristaux en temps que marqueurs pour la biologie : on peut ainsi imaginer la fabrication de lames de microscope présentant un dépôt d'or structuré permettant l'exaltation de la luminescence des marqueurs fluorescents utilisés.

Nous avons montré la possibilité de coupler des nanocristaux à l'échelle collective à des opales de silice et d'obtenir des effets à l'échelle macroscopique. Nous avons pu mesurer une inhibition de 10% du temps de recombinaison spontanée des nanocristaux infiltrés due à la pseudo-bande interdite photonique du cristal à trois dimensions. Dans ce domaine de recherche, un objectif ambitieux serait de réaliser une cavité contrôlée dans un cristal photonique à trois dimensions présentant une bande interdite photonique complète. On peut avec des opales espérer se rapprocher de ce type de structure au vu des énormes progrès réalisés dans la compréhension et la maîtrise des techniques de synthèse ces cinq dernières années : on peut alors penser à réaliser une opale inverse de silice présentant un gap complet et placer une bille de silice contenant un nanocristal individuel dans un site de l'opale inverse réalisant ainsi un défaut dans le cristal photonique trois dimensions.

Nous avons durant cette thèse fabriqué en collaboration avec le LAAS de Toulouse et caractérisé optiquement des cavités à cristal photonique deux dimensions dans le nitruure de silicium. La technique de caractérisation optique originale que nous avons utilisé s'est révélé très utile pour la caractérisation des cavités passives fabriquées. Nous nous

sommes rendu compte que pour obtenir un système nanocristal/cristal photonique couplé par effet Purcell il fallait à la fois travailler sur l'optimisation des cavités photoniques pour un confinement à des longueurs d'ondes de plus en plus faible (correspondant à des résolutions de synthèse de plus en plus drastiques) et sur l'emploi de nanocristaux émettant à des longueurs d'onde de plus en plus élevées permettant de résoudre une partie du problème précédent. Une collaboration avec l'équipe de Benoît Dubertret nous alors permis d'obtenir des nanocristaux de bonne qualité émettant dans le proche infra-rouge.

Quelques perspectives à long terme...

Depuis la mise en évidence en 1996 du caractère discret de leur spectre de fluorescence, la similitude entre les nanocristaux de CdSe et les systèmes atomiques a considérablement été renforcée par l'observation du dégroupement de leurs photons de fluorescence et la recombinaison totalement radiative de leur état excité. On peut alors penser sérieusement à leur utilisation pour réaliser des dispositifs expérimentaux de traitement quantique de l'information.

L'obtention de photons uniques à la demande par des nanocristaux peut devenir réalisable grâce à la redirection de l'émission spontanée dans l'ouverture numérique de l'objectif par des structures telles que des opales, des micropiliers ou des cristaux photoniques et aux progrès récents de synthèse de nanocristaux présentant un scintillement réduit.

Le couplage de nanocristaux à des modes plasmons ouvre de nouvelles perspectives telles que le couplage d'un photon unique à un plasmon (« plasmonique quantique »).

Enfin, pour réaliser des expériences d'optique quantique cohérente, il est nécessaire que les photons émis par le nanocristal soient indiscernables. De nombreuses avancées ont déjà été réalisées dans ce sens :

- On connaît un ordre de grandeur de la durée de cohérence de l'émission d'un nanocristal à 4K : $T_2=200$ ps, fixant à $Q=20000$ environ le facteur de qualité de la cavité à réaliser.
- la synthèse de nanocristaux présentant un scintillement réduit, réduisant potentiellement les problèmes liés à la diffusion spectrale. En effet, comme abordé dans le chapitre 2, la longueur d'onde d'émission du nanocristal fluctue dans le temps sur une échelle de quelques meV. Pour que l'émetteur reste en accord avec la cavité, il faudrait limiter cette valeur à 0,1 meV.
- possibilité de réaliser des cristaux photonique en nitrure pour un confinement dans le visible.

Le couplage de nanocristaux à des cristaux photoniques à deux dimensions diélectriques ou métalliques semble le moyen le plus prometteur d'obtenir des effets de couplage suffisants.

Bibliographie

- [AASN03] Yoshihiro AKAHANE, Takashi ASANO, Bong-Shik SONG et Susumu NODA : High-q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal. *Nature*, 425(6961):944–947, 2003. 10.1038/nature02063.
- [ABN06] Pascal ANGER, Palash BHARADWAJ et Lukas NOVOTNY : Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 96(11):113002, 2006.
- [AGR82] Alain ASPECT, Philippe GRANGIER et Gérard ROGER : Experimental realization of einstein-podolsky-rosen-bohm gedankenexperiment : A new violation of bell’s inequalities. *Phys. Rev. Lett.*, 49(2):91–, juillet 1982.
- [AM76] Neil W. ASHCROFT et N. David MERMIN : *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [BAB⁺94] 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. *Physical Review Letters*, 73(8):1138–, août 1994.
- [BBA⁺92] K. BRUNNER, U. BOCKELMANN, G. ABSTREITER, M. WALTHER, G. BÖHM, G. TRÄNKLE et G. WEIMANN : Photoluminescence from a single gaas/algaas quantum dot. *Physical Review Letters*, 69(22):3216–, novembre 1992.
- [BBG⁺01] Alexios BEVERATOS, Rosa BROURI, Thierry GACOIN, Jean-Philippe POIZAT et Philippe GRANGIER : Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Physical Review A : Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 64(6):061802–, novembre 2001.
- [BBG⁺02] Alexios BEVERATOS, Rosa BROURI, Thierry GACOIN, André VILLING, Jean-Philippe POIZAT et Philippe GRANGIER : Single photon quantum cryptography. *Physical Review Letters*, 89(18):187901–, octobre 2002.
- [BCDH04] 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. *Physical Review Letters*, 93(10):107403–4, 2004.
- [BCG⁺00] Alvaro BLANCO, Emmanuel CHOMSKI, Serguei GRABTCHAK, Marta IBISATE, Sajeev JOHN, Stephen W. LEONARD, Cefe LOPEZ, Francisco MESEGUER, Hernan MIGUEZ, Jessica P. MONDIA, Geoffrey A. OZIN, Ovidiu TOADER et Henry M. van DRIEL : Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres. *Nature*, 405(6785):437–440, mai 2000.

- [BDE03] William L. BARNES, Alain DEREUX et Thomas W. EBBESEN : Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950):824–830, août 2003.
- [BEH⁺05] Xavier BROKMANN, Marie-Virgine EHRENSPERGER, Jean-Pierre HERMIER, Antoine TRILLER et Maxime DAHAN : Orientational imaging and tracking of single cdse nanocrystals by defocused microscopy. *Chemical Physics Letters*, 406(1-3):210–214, avril 2005.
- [Ber94] Jean-Pierre BERENGER : A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *Journal of Computational Physics*, 114(2):185–200, octobre 1994.
- [Bev02] Alexios BEVERATOS : *Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : Application à la cryptographie quantique*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, 2002.
- [BGC05] M. BARTH, A. GRUBER et F. CICHOS : Spectral and angular redistribution of photoluminescence near a photonic stop band. *Phys. Rev. B*, 72(8):085129, 2005.
- [BGDH04] 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(5):712–714, août 2004.
- [BGLC97] V. BERGER, O. GAUTHIER-LAFAYE et E. COSTARD : Photonic band gaps and holography. *Journal of Applied Physics*, 82(1):60–64, juillet 1997.
- [BHA⁺05] Antonio BADOLATO, Kevin HENNESSY, Mete ATATURE, Jan DREISER, Evelyn HU, Pierre M. PETROFF et Atac IMAMOGLU : Deterministic coupling of single quantum dots to single nanocavity modes. *Science*, 308(5725):1158–1161, 2005.
- [BHGS96] Sean A. BLANTON, Margaret A. HINES et Philippe GUYOT-SIONNEST : Photoluminescence wandering in single cdse nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 69(25):3905–3907, décembre 1996.
- [BHM⁺03] 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(12):120601, Mar 2003.
- [BJH⁺99] Jane F. BERTONE, Peng JIANG, Kevin S. HWANG, Daniel M. MITTLEMAN et Vicki L. COLVIN : Thickness dependence of the optical properties of ordered silica-air and air-polymer photonic crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 83(2):300–, juillet 1999.
- [BKB95] Th. BASCHE, S. KUMMER et C. BRAUCHLE : Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. *Nature*, 373(6510):132–134, janvier 1995.
- [BKHS05] B. C. BUCHLER, T. KALKBRENNER, C. HETTICH et V. SANDOGHDAR : Measuring the quantum efficiency of the optical emission of single radiating dipoles using a scanning mirror. *Physical Review Letters*, 95(6):063003–4, 2005.
- [BKS⁺07] Michael BARTH, Josef KOUBA, Johannes STINGL, Bernd LÖCHEL et Oliver BENSON : Modification of visible spontaneous emission with silicon nitride photonic crystal nanocavities. *Opt. Express*, 15(25):17231–17240, décembre 2007.

- [BLM⁺98] A. BLANCO, C. LOPEZ, R. MAYORAL, H. MIGUEZ, F. MESEGUER, A. MIF-SUD et J. HERRERO : Cds photoluminescence inhibition by a photonic structure. *Applied Physics Letters*, 73(13):1781–1783, 1998.
- [BNS⁺08] Michael BARTH, Nils NUSSE, Johannes STINGL, Bernd LOCHEL et Oliver BENSON : Emission properties of high-q silicon nitride photonic crystal heterostructure cavities. *Appl. Phys. Lett.*, 93(2):021112–3, juillet 2008.
- [Bro04] Xavier BROKMANN : *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. Thèse de doctorat, LKB Université Paris VI, 2004.
- [BRW⁺01] M. BAYER, T. L. REINECKE, F. WEIDNER, A. LARIONOV, A. McDONALD et A. FORCHEL : Inhibition and enhancement of the spontaneous emission of quantum dots in structured microresonators. *Physical Review Letters*, 86(14):3168, 2001. Copyright (C) 2007 The American Physical Society Please report any problems to prola@aps.org PRL.
- [BSGC06] Michael BARTH, Roman SCHUSTER, Achim GRUBER et Frank CICHOS : Imaging single quantum dots in three-dimensional photonic crystals. *Physical Review Letters*, 96(24):243902, 2006.
- [BYC⁺07] Ranojoy BOSE, Xiaodong YANG, Rohit CHATTERJEE, Jie GAO et Chee Wei WONG : Weak coupling interactions of colloidal lead sulphide nanocrystals with silicon photonic crystal nanocavities near 1.55 μm at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 90(11):111117–3, mars 2007.
- [CB04] Inhee CHUNG et Mounqi G. BAWENDI : Relationship between single quantum-dot intermittency and fluorescence intensity decays from collections of dots. *Phys. Rev. B*, 70(16):165304–, octobre 2004.
- [CBH08] Laurent COOLEN, X. BROKMANN et J. P. HERMIER : *Self Assembled semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics-Chapter 24*-. Elsevier, 2008.
- [CBHK03] 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(17):2793–2795, avril 2003.
- [CBSH08] L. COOLEN, X. BROKMANN, P. SPINICELLI et J.-P. HERMIER : Emission characterization of a single cdse-zns nanocrystal with high temporal and spectral resolution by photon-correlation fourier spectroscopy. *Physical Review Letters*, 100(2):027403–4, janvier 2008.
- [CCB04] Oksana CHERNIAVSKAYA, Liwei CHEN et Louis BRUS : Imaging the photoionization of individual cdse/cds core/shell nanocrystals on n- and p-type silicon substrates with thin oxides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(16):4946–4961, 2004.
- [CCC⁺06] Wen-Hao CHANG, Wen-Yen CHEN, Hsiang-Szu CHANG, Tung-Po HSIEH, Jen-Inn CHYI et Tzu-Min HSU : Efficient single-photon sources based on low-density quantum dots in photonic-crystal nanocavities. *Physical Review Letters*, 96(11):117401, 2006.
- [CDW93] Gerard CNOSSEN, Karel E. DRABE et Douwe A. WIERSMA : Fluorescence properties of submonolayers of rhodamine 6g in front of a mirror. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5276–5280, 1993.

- [Cha07] Frédéric CHASLES : *Techniques de modulation pour la microscopie tridimensionnelle plein champ. Applications à l'imagerie d'échantillons biologiques*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2007.
- [CLS⁺05] C. M. CHUANG, W. B. LU, W. F. SU, C. M. LIN et Y. F. CHEN : Manipulation of luminescence from cdse nanoparticles by three-dimensional photonic crystal. *Journal of Applied Physics*, 97(9):096104, 2005.
- [CMvB04] Frank CICHOS, Jörg MARTIN et Christian von BORCZYKOWSKI : Emission intermittency in silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B*, 70(11):115314, Sep 2004.
- [Coo06] Laurent COOLEN : *Coherence temporelle des photons uniques emis par un nanocrystal individuel de CdSe*. Thèse de doctorat, LKB Université Paris 7, 2006.
- [CPS74] R. R. CHANCE, A. PROCK et R. SILBEY : Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface. *Journal Of Chemical Physics*, 60(7):2744–2748, 1974.
- [CSH⁺00] M. CAMPBELL, D. N. SHARP, M. T. HARRISON, R. G. DENNING et A. J. TURBERFIELD : Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, 404(6773):53–56, mars 2000.
- [CTDL94] Claude COHEN-TANNOUDJI, Bernard DIU et Franck LALOË : *Mécanique quantique II*. 1994.
- [CvB007] F. CICHOS, C. von BORCZYKOWSKI et M. ORRIT : Power-law intermittency of single emitters. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(6):272–284, décembre 2007.
- [CVH⁺08] Yongfen CHEN, Javier VELA, Han HTOON, Joanna L. CASSON, Donald J. WERDER, David A. BUSSIAN, Victor I. KLIMOV et Jennifer A. HOLLINGSWORTH : Giant multishell cdse nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15):5026–5027, 2008.
- [CWCB06] Inhee CHUNG, James B. WITKOSKIE, Jianshu CAO et Mounqi G. BAWENDI : Description of the fluorescence intensity time trace of collections of cdse nanocrystal quantum dots based on single quantum dot fluorescence blinking statistics. *Phys. Rev. E*, 73(1):011106–7, janvier 2006.
- [Dib99] M. DIB : *Structure électronique au voisinage d'ela bande interdite des nanocristaux de CdSe et CdS*. Thèse de doctorat, Université Paris VII, 1999.
- [DKS68] K.H. DREXHAGE, H. KUHN et F.P SCHÄFER : Variation of the fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror. *BundenChose*, 72:329, 1968.
- [DLP⁺01] M. DAHAN, T. LAURENCE, F. PINAUD, D. S. CHEMLA, A. P. ALIVISATOS, M. SAUER et S. WEISS : Time-gated biological imaging by use of colloidal quantum dots. *Opt. Lett.*, 26(11):825–827, 2001.
- [DPB⁺03] C. DEFRANOUX, J. P. PIEL, F. BERNOUX, P. BOHER, J.L. STEHLÉ, J.H. LECAT et B. CASTELLON : Ellipsométrie- théorie. *Technique de l'ingénieur*, page R6490, 2003.
- [Dre70] K.H. DREXHAGE : Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *Journal of Luminescence*, 1,2:693–701, 1970.

- [DW87] Frank DIEDRICH et Herbert WALTHER : Nonclassical radiation of a single stored ion. *Physical Review Letters*, 58(3):203–, janvier 1987.
- [EB97] S. A. EMPEDOCLES et M. G. BAWENDI : Quantum-confined stark effect in single cdse nanocrystallite quantum dots. *Science*, 278(5346):2114–2117, 1997.
- [EFW⁺05] Dirk ENGLUND, David FATTAL, Edo WAKS, Glenn SOLOMON, Bingyang ZHANG, Toshihiro NAKAOKA, Yasuhiko ARAKAWA, Yoshihisa YAMAMOTO et Jelena VUCKOVIC : Controlling the spontaneous emission rate of single quantum dots in a two-dimensional photonic crystal. *Physical Review Letters*, 95(1):013904, 2005.
- [EHSK⁺93] 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(1):100–107, janvier 1993.
- [ENB96] S. A. EMPEDOCLES, D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI : Photoluminescence spectroscopy of single cdse nanocrystallite quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3873–3876, Oct 1996.
- [ENB99] S. A. EMPEDOCLES, R. NEUHAUSER et M. G. BAWENDI : Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy. *Nature*, 399(6732):126–130, mai 1999.
- [ER97] Al. L. EFROS et M. ROSEN : Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 78(6):1110–1113, Feb 1997.
- [ERK⁺96] Al. L. EFROS, M. ROSEN, M. KUNO, M. NIRMAL, D. J. NORRIS et M. BAWENDI : Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B*, 54(7):4843–4856, Aug 1996.
- [Fab07] Claude FABRE : Quantum optics, from one mode to many modes. In *Ecole prédoctorale des houches, session XXIV, Quantum optics*, September 10–21, 2007.
- [FESB04] Brent R. FISHER, Hans-Jurgen EISLER, Nathan E. STOTT et Mounqi G. BAWENDI : Emission intensity dependence and single-exponential behavior in single colloidal quantum dot fluorescence lifetimes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1):143–148, 2004.
- [FEV05] Ilya FUSHMAN, Dirk ENGLUND et Jelena VUCKOVIC : Coupling of pbs quantum dots to photonic crystal cavities at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 87(24):241102–3, décembre 2005.
- [FG08] Emmanuel FORT et Samuel GRESILLON : Surface enhanced fluorescence. *Journal of Physics D : Applied Physics*, (1):013001, 2008.
- [FGG00] Chris E. FINLAYSON, David S. GINGER et Neil C. GREENHAM : Optical microcavities using highly luminescent films of semiconductor nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 77(16):2500–2502, 2000.
- [FLZW01] Xudong FAN, Mark C. LONERGAN, Yuzhong ZHANG et Hailin WANG : Enhanced spontaneous emission from semiconductor nanocrystals embedded

- in whispering gallery optical microcavities. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 64(11):115310, 2001.
- [FM05] Pavel A. FRANTSUZOV et R. A. MARCUS : Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis. *Phys. Rev. B*, 72(15):155321–10, octobre 2005.
- [FPEH05] J. N. FARAHANI, D. W. POHL, H.-J. EISLER et B. HECHT : Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna : A tunable superemitter. *Phys. Rev. Lett.*, 95(1):017402, Jun 2005.
- [FRR⁺06] Ardavan FARJADPOUR, David ROUNDY, Alejandro RODRIGUEZ, Mihai IBANESCU, Peter BERMELE, J. D. JOANNOPOULOS, Steven G. JOHNSON et Geoffrey BURR : Improving accuracy by subpixel smoothing in FDTD. *Optics Letters*, 31:2972–2974, October 2006.
- [FSZ⁺00] L. FLEURY, J.-M. SEGURA, G. ZUMOFEN, B. HECHT et U. P. WILD : Nonclassical photon statistics in single-molecule fluorescence at room temperature. *Physical Review Letters*, 84(6):1148–, février 2000.
- [FW84] G. W. FORD et W. H. WEBER : Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Physics Reports*, 113(4):195–287, 1984.
- [GAF97] Gilbert GRYNBERG, Alain ASPECT et Claude FABRE : *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*. 1997.
- [Gap98] S. V. GAPONENKO : *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. Cambridge University Press, 1998.
- [Gap00] S.V. GAPONENKO : Spontaneous emission of organic molecules and semiconductor nanocrystals in a photonic crystal. *Journal of Luminescence*, 87-89:152–156, 2000.
- [GGL⁺99] B. GAYRAL, J. M. GERARD, A. LEMAITRE, C. DUPUIS, L. MANIN et J. L. PELOUARD : High-q wet-etched GaAs microdisks containing InAs quantum boxes. *Applied Physics Letters*, 75(13):1908–1910, 1999.
- [GMND08] David GASPERINO, Linli MENG, David J. NORRIS et Jeffrey J. DERBY : The role of fluid flow and convective steering during the assembly of colloidal crystals. *Journal of Crystal Growth*, 310(1):131–139, janvier 2008.
- [GSG⁺98] J. M. GÉRARD, B. SERMAGE, B. GAYRAL, B. LEGRAND, E. COSTARD et V. THIERRY-MIEG : Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity. *Physical Review Letters*, 81(5):1110, 1998. Copyright (C) 2007 The American Physical Society Please report any problems to prola@aps.org PRL.
- [GZM⁺07] Nikhil GANESH, Wei ZHANG, Patrick C. MATHIAS, Edmond CHOW, Soares J. A. N. T., Viktor MALYARCHUK, Adam D. SMITH et Brian T. CUNNINGHAM : Enhanced fluorescence emission from quantum dots on a photonic crystal surface. *Nat Nano*, 2(8):515–520, août 2007.
- [HBN⁺96] B. HECHT, H. BIELEFELDT, L. NOVOTNY, Y. INOUE et D. W. POHL : Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons. *Phys. Rev. Lett.*, 77(9):1889–, août 1996.
- [HBS⁺07] A HERNANDEZ, O. BOUCHARD, E. SCEID, L. JALABERT, P. ARGUEL, S. BONNEFONT, O. GAUTHIER-LAFAYE et F. LOZES-DUPUY : 850nm

- wavelength range nanoscale resonant optical filter fabrication using standard microelectronics techniques. *Microelectronic Engineering*, 84:673–677, 2007.
- [HBT56] R. HANBURY BROWN et R. Q. TWISS : Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature*, 177:27, 1956.
- [HBW⁺07] K. HENNESSY, A. BADOLATO, M. WINGER, D. GERACE, M. ATATURE, S. GULDE, S. FALT, E. L. HU et A. IMAMOGLU : Quantum nature of a strongly coupled single quantum dot-cavity system. *Nature*, 445(7130): 896–899, février 2007.
- [JBHC99] P. JIANG, J. F. BERTONE, K. S. HWANG et V. L. COLVIN : Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chemistry of Materials*, 11(8): 2132–2140, 1999.
- [JJ01] Steven G. JOHNSON et J. D. JOANNOPOULOS : Block-iterative frequency-domain methods for maxwell's equations in a planewave basis. *Optics Express*, 8(3):173–190, 2001.
- [JMW95] John D. JOANNOPOULOS, Robert D. MEADE et Joshua N. WINN : *Photonic Crystals- Molding the Flow of Light*. Princeton, 1995.
- [Joa01] John D. JOANNOPOULOS : Photonics : Self-assembly lights up. *Nature*, 414(6861):257–258, novembre 2001.
- [KB99] Todd D. KRAUSS et Louis E. BRUS : Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 83(23):4840–, décembre 1999.
- [KDM77] H. J. KIMBLE, M. DAGENAIS et L. MANDEL : Photon antibunching in resonance fluorescence. *Physical Review Letters*, 39(11):691–, septembre 1977.
- [KFJ⁺03] 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(12):125304–, mars 2003.
- [KGKP06] J. KALKMAN, H. GERSEN, L. KUIPERS et A. POLMAN : Excitation of surface plasmons at a SiO_2/Ag interface by silicon quantum dots : Experiment and theory. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73(7):075317–8, 2006.
- [KHRS06] Sergei KUHN, Ulf HAKANSON, Lavinia ROGOBETE et Vahid SANDOGHDAR : Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Physical Review Letters*, 97(1):017402, 2006.
- [Kit96] Charles KITTEL : *Introduction to Solid State Physics (7th Edition)*. John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [KJGLV02] A. Femius KOENDRINK, Patrick M. JOHNSON, Juan F. GALISTEO LOPEZ et Willem L. VOS : Three-dimensional photonic crystals as a cage for light. *Compte Rendu de Physique*, 3:67–77, 2002.
- [KMZW00] Christian KURTSIEFER, Sonja MAYER, Patrick ZARDA et Harald WEINFURTER : Stable solid-state source of single photons. *Physical Review Letters*, 85(2):290–, juillet 2000.

- [KR68] E. KRETSCHMANN et H. REATHER : Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Naturforsch. A*, 23:2135–2136, 1968.
- [KTK⁺07] Matthias KAHL, Tim THOMAY, Verena KOHNLE, Katja BEHA, Jorg MERLEIN, Matthias HAGNER, Andreas HALM, Jan ZIEGLER, Thomas NANN, Yuri FEDUTIK, Ulrike WOGGON, Mikhail ARTEMYEV, Fabian PEREZ-WILLARD, Alfred LEITENSTORFER et Rudolf BRATSCHITSCH : Colloidal quantum dots in all-dielectric high-q pillar microcavities. *Nano Letters*, 7(9):2897–2900, 2007.
- [Lak05] Joseph R. LAKOWICZ : Radiative decay engineering 5 : metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Analytical Biochemistry*, 337(2):171–194, 2005.
- [Lau06] Stéphane LAURENT : *Cavités à bande interdite photonique bidimensionnelle et application à une source de photons uniques indiscernables*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2006.
- [LBG⁺00] B. LOUNIS, H. A. BECHTEL, D. GERION, P. ALIVISATOS et W. E. MOERNER : Photon antibunching in single cdse/zns quantum dot fluorescence. *Chemical Physics Letters*, 329(5-6):399–404, octobre 2000.
- [LCV⁺07] L. LALOUAT, B. CLUZEL, P. VELHA, E. PICARD, D. PEYRADE, J. P. HUGONIN, P. LALANNE, E. HADJI et F. de FORNEL : Near-field interactions between a subwavelength tip and a small-volume photonic-crystal nanocavity. *Phys. Rev. B*, 76(4):041102–4, juillet 2007.
- [LFH⁺98] S. Y. LIN, J. G. FLEMING, D. L. HETHERINGTON, B. K. SMITH, R. BISWAS, K. M. HO, M. M. SIGALAS, W. ZUBRZYCKI, S. R. KURTZ et Jim BUR : A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths. *Nature*, 394(6690):251–253, juillet 1998.
- [LK77a] W. LUKOSZ et R. E. KUNZ : Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. ii. radiation patterns of perpendicular oriented dipoles. *JOSA*, 67(12), 1977.
- [LK77b] W. LUKOSZ et R. E. KUNZ : Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. i. total radiated power. *J. Opt. Soc. Am.*, 67(12):1607, 1977.
- [LM00] B. LOUNIS et W. E. MOERNER : Single photons on demand from a single molecule at room temperature. *Nature*, 407(6803):491–493, septembre 2000.
- [LMH04] Ph. LALANNE, S. MIAS et J. HUGONIN : Two physical mechanisms for boosting the quality factor to cavity volume ratio of photonic crystal microcavities. *Opt. Express*, 12(3):458–467, février 2004.
- [LSDT07] K. LIU, T.A. SCHMEDAKE, K. DANESHVAR et R. TSU : Interaction of cdse/zns quantum dots : Among themselves and with matrices. *Microelectronics Journal*, 38(6-7):700–705, 2007.
- [LTL03] Olivier LABEAU, Philippe TAMARAT et Brahim LOUNIS : Temperature dependence of the luminescence lifetime of single cdse/zns quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 90(25):257404, Jun 2003.
- [Luk79] W. LUKOSZ : Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. iii. radiation patterns of dipoles with arbitrary orientation. *JOSA*, 69(11), 1979.

- [Luk80] W. LUKOSZ : Theory of optical-environment-dependent spontaneous-emission rates for emitters in thin layers. *Physical Review B*, 22(6):3030, 1980. Copyright (C) 2007 The American Physical Society Please report any problems to prola@aps.org PRB.
- [LvDN⁺04] Peter LODAHL, A. Floris van DRIEL, Ivan S. NIKOLAEV, Arie IRMAN, Overgaag KARIN, Daniel VANMAEKELBERGH et Willem L. VOS : Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Letters to Nature*, 430:654–657, 2004.
- [LVG⁺05] S. LAURENT, S. VAROUTSIS, L. Le GRATIET, A. LEMAITRE, 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. *Applied Physics Letters*, 87(16):163107, 2005.
- [LWMB02] C. A. LEATHERDALE, W.-K. WOO, F. V. MIKULEC et M. G. BAWENDI : On the absorption cross section of cdse nanocrystal quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31):7619–7622, 2002.
- [LZ01] Zhi-Yuan LI et Zhao-Qing ZHANG : Weak photonic band gap effect on the fluorescence lifetime in three-dimensional colloidal photonic crystals. *Phys. Rev. B*, 63(12):125106, 2001.
- [LZSK02] Y. LIN, J. ZHANG, E. H. SARGENT et E. KUMACHEVA : Photonic pseudo-gap-based modification of photoluminescence from cds nanocrystal satellites around polymer microspheres in a photonic crystal. *Applied Physics Letters*, 81(17):3134–3136, 2002.
- [MBJ⁺99] Daniel M. MITTLEMAN, Jane F. BERTONE, Peng JIANG, Kevin S. HWANG et Vicki L. COLVIN : Optical properties of planar colloidal crystals : Dynamical diffraction and the scalar wave approximation. *J. Chem. Phys.*, 111(1):345–354, juillet 1999.
- [MCDG⁺06] Luigi MARTIRADONNA, Luigi CARBONE, Milena DE GIORGI, Liberato MANNA, Giuseppe GIGLI, Roberto CINGOLANI et Massimo DE VITTORIO : High q-factor colloidal nanocrystal-based vertical microcavity by hot embossing technology. *Applied Physics Letters*, 88(18):181108–3, 2006.
- [MF60] A. MARÉCHAL et M. FRANÇON : *Diffraction, Structure des images tome 2. Traite d'optique instrumentale. La formation des images : 2*, 1960.
- [MGI⁺94] 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. *Physical Review Letters*, 73(5):716–, août 1994.
- [MHG⁺01] G. MESSIN, J. P. HERMIER, E. GIACOBINO, P. DESBIOLLES et M. DAHAN : Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals. *Optics Letters*, 26(23):1891–1893, décembre 2001.
- [MK89] W. E. MOERNER et L. KADOR : Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Physical Review Letters*, 62(21):2535–, mai 1989.
- [MKF83] J.P. MATHIEU, A. KASTLER et P. FLEURY : *Dictionnaire de Physique*. Eyrolles, 1983.
- [ML90] Jordi MARTORELL et N. M. LAWANDY : Observation of inhibited spontaneous emission in a periodic dielectric structure. *Phys. Rev. Lett.*, 65(15):1877–, octobre 1990.

- [ML08] Murray W. McCUTCHEON et Marko LONCAR : Design of a silicon nitride photonic crystal nanocavity with a quality factor of one million for coupling to a diamond nanocrystal. *Opt. Express*, 16(23):19136–19145, novembre 2008.
- [MMB⁺03] Yu. V. MIKLYAEV, D. C. MEISEL, A. BLANCO, G. von FREYMAN, K. BUSCH, W. KOCH, C. ENKRICH, M. DEUBEL et M. WEGENER : Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography : fabrication, optical characterization, and band-structure calculations. *Applied Physics Letters*, 82(8):1284–1286, février 2003.
- [MNB93] C. B. MURRAY, D. J. NORRIS et M. G. BAWENDI : Synthesis and characterization of nearly monodisperse cde (e = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(19):8706–8715, 1993.
- [MPR08] P. MASSÉ, G. POUCKET et S. RAVAINÉ : Periodic distribution of planar defects in colloidal photonic crystals. *Advanced Materials*, 20(3):584–587, 2008.
- [MRR06] Pascal MASSÉ, Stéphane RECLUS et Serge RAVAINÉ : Elaboration of photonic crystal heterostructures by the langmuir-blodgett method. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 284-285:229–233, août 2006.
- [MSB⁺08] Benoit MAHLER, Piernicola SPINICELLI, Stephanie BUIL, Xavier QUELIN, Jean-Pierre HERMIER et Benoit DUBERTRET : Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature Materials*, 7(8):659–664, août 2008.
- [MSLV99] Mischa MEGENS, H. P. SCHRIEMER, Ad LAGENDIJK et Willem L. VOS : Comment on "spontaneous emission of organic molecules embedded in a photonic crystal". *Phys. Rev. Lett.*, 83(25):5401–, décembre 1999.
- [MT98] V. A. MANDELSHTAM et H. S. TAYLOR : Harmonic inversion of time signals. *J. Chem. Phys.*, 107 (17):6756–6769, 1997, Erratum, *ibid.* 109 (10), 4128 (1998).
- [MVSN06] Maria MAKAROVA, Jelena VUCKOVIC, Hiroyuki SANDA et Yoshio NISHI : Silicon-based photonic crystal nanocavity light emitters. *Appl. Phys. Lett.*, 89(22):221101–3, novembre 2006.
- [MW95] Leonard MANDEL et Emil WOLF : *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge University Press, 1995.
- [MWLV99] Mischa MEGENS, Judith E. G. J. WIJNHOFEN, Ad LAGENDIJK et Willem L. VOS : Fluorescence lifetimes and linewidths of dye in photonic crystals. *Phys. Rev. A*, 59(6):4727–4731, 1999.
- [NAM⁺04] D. J. NORRIS, E. G. ARLINGHAUS, L. MENG, R. HEINY et L. E. SCRIVEN : Opaline photonic crystals : How does self-assembly work? *Advanced Materials*, 16(16):1393–1399, 2004.
- [NCI00] Susumu NODA, Alongkarn CHUTINAN et Masahiro IMADA : Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure. *Nature*, 407(6804):608–610, octobre 2000.
- [NDB⁺96] M NIRMAL, B. O. DABBOUSI, M. G. BAWENDI, J. J. MACKLIN, J. K. TRAUTMAN, T. D. HARRIS et L. E. BRUS : *Nature*, 383:802 – 804, 1996.

- [NH06] Lukas NOVOTNY et Bert HECHT : *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [NHP97] L. NOVOTNY, B. HECHT et D. W. POHL : Interference of locally excited surface plasmons. *J. Appl. Phys.*, 81(4):1798–1806, février 1997.
- [NHTD80] W. NEUHAUSER, M. HOHENSTATT, P. E. TOSCHEK et H. DEHMELT : Localized visible ba⁺ mono-ion oscillator. *Physical Review A : Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 22(3):1137–, septembre 1980.
- [NLE02] Arup NEOGI, Chang-Won LEE et Henry O. EVERITT : Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling. *PRB*, 66:153305, 2002.
- [NLV05] Ivan S. NIKOLAEV, Peter LODAHL et Willem L. VOS : Quantitative analysis of directional spontaneous emission spectra from light sources in photonic crystals. *Phys. Rev. A*, 71(5):053813, 2005.
- [NLvD⁺07] Ivan S. NIKOLAEV, Peter LODAHL, A. Floris van DRIEL, A. Femius KOENDERINK et Willem L. VOS : Strongly nonexponential time-resolved fluorescence of quantum-dot ensembles in three-dimensional photonic crystals. *Phys. Rev. B*, 75(11):115302, 2007.
- [Nod00] Susumu NODA : Three-dimensional photonic crystals operating at optical wavelength region. *Physica B : Condensed Matter*, 279(1-3):142–149, avril 2000.
- [NSW⁺00] 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(15):3301–3304, Oct 2000.
- [OB90] M. ORRIT et J. BERNARD : Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. *Physical Review Letters*, 65(21):2716–, novembre 1990.
- [Ott68] A. OTTO : Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Phys.*, 216:398, 1968.
- [Pal85] Edward D. PALIK : *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press (An Imprint of Elsevier), 1985.
- [Pet07] Emanuelle PETER : *Couplage fort exciton-photon pour un boite quantique GaAs en micropilier*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2007.
- [Phi89] Albert P. PHILIPSE : Solid opaline packings of colloidal silica spheres. *Journal of Materials Science Letters*, 8(12):1371–1373, décembre 1989.
- [PLD⁺03] Carl B. POITRAS, Michal LIPSON, Hui DU, Megan A. HAHN et Todd D. KRAUSS : Photoluminescence enhancement of colloidal quantum dots embedded in a monolithic microcavity. *Applied Physics Letters*, 82(23):4032–4034, 2003.
- [PLM⁺09] Thomas PONS, Nicolas LEQUEUX, Benoit MAHLER, Siarhei SASNOUSKI, Alexandra FRAGOLA et Benoit DUBERTRET : Synthesis og near-infrared-emitting, water-soluble cdtese/cdzns core/shell quantum dots. *Chem. Mater.*, 21:1418–1424, 2009.
- [Pur46] E. M. PURCELL : Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69(11-1):681–681, 1946.

- [RA06] A. Balocchi S. Carayon S. Moehl J. M. Gérard R. ANDRÉ, I. C. Robin : Purcell effect on cdse/zns quantum dots in pillar microcavities. *physica status solidi (b)*, 243:827–830, 2006.
- [RBL06] Krishanu RAY, Ramachandram BADUGU et Joseph R. LAKOWICZ : Metal-enhanced fluorescence from cdte nanocrystals : A single-molecule fluorescence study. *J.Am.Chem.Soc.*, 128(28), 2006.
- [RBW⁺07] S. G. ROMANOV, M. BARDOSOVA, D. E. WHITEHEAD, I. M. POVEY, M. PEMBLE et C. M. S. TORRES : Erasing diffraction orders : Opal versus langmuir-blodgett colloidal crystals. *Applied Physics Letters*, 90(13): 133101, 2007.
- [RCY⁺09] Victor ROULLIER, Samuel CLARKE, Changjiang YOU, Fabien PINAUD, Géraldine GOUZER, Dirk SCHAIKLE, Valérie MARCHI-ARTZNER, Jacob PIEHLER et Maxime DAHAN : High-affinity labeling and tracking of individual histidine-tagged proteins in live cells using ni²⁺ tris-nitrilotriacetic acid quantum dot conjugates. *Nano Letters*, 9(3):1228–1234, 2009.
- [RHT⁺04] J. ROITHER, W. HEISS, D. V. TALAPIN, N. GAPONIK et A. EYCHMULLER : Highly directional emission from colloidally synthesized nanocrystals in vertical cavities with small mode spacing. *Applied Physics Letters*, 84(13): 2223–2225, 2004.
- [RKZ⁺07] V. REBOUD, N. KEHAGIAS, M. ZELSMANN, M. STRICCOLI, M. TAMBORRA, M.L. CURRI, A. AGOSTIANO, D. MECERREYES, J.A. ALDUNCÍN et C.M. SOTOMAYOR TORRES : Nanoimprinted photonic crystals for the modification of the (cdse)zns nanocrystals light emission. *Microelectronic Engineering*, 84(5-8):1574–1577, 2007.
- [RMST⁺01] S. G. ROMANOV, T. MAKI, C. M. SOTOMAYOR TORRES, M. MÜLLER, R. ZENTEL, D. CASSAGNE, J. MANZANARES-MARTINEZ et C. JOUANIN : Diffraction of light from thin-film polymethylmethacrylate opaline photonic crystals. *Phys. Rev. E*, 63(5):056603, 2001.
- [RMT⁺02] S. G. ROMANOV, T. MAKI, C. M. Sotomayor TORRES, M. MÜLLER et R. ZENTEL : Suppression of spontaneous emission in incomplete opaline photonic crystal. *Journal of Applied Physics*, 91(11):9426–9428, 2002.
- [RP99] I. ROBERT-PHILIP : *Les micordisques en semiconducteurs et à miroirs métalliques pour le contrôle de l'émission spontanée*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1999.
- [RSEL07] Krishanu RAY, Henryk SZMACINSKI, Joerg ENDERLEIN et Joseph R. LAKOWICZ : Distance dependence of surface plasmon-coupled emission observed using langmuir-blodgett films. *Applied Physics Letters*, 90(25):251116–3, 2007.
- [RSL⁺04] J. P. REITHMAIER, G. SEK, A. LOFFLER, C. HOFMANN, S. KUHN, S. REITZENSTEIN, L. V. KELDYSH, V. D. KULAKOVSKII, T. L. REINECKE et A. FORCHEL : Strong coupling in a single quantum dot-semiconductor microcavity system. *Nature*, 432(7014):197–200, novembre 2004.
- [RVB⁺08] M. ROMANELLI, C. VION, C. BARTHOU, P. BENALLOUL, JM. FRIGERIO et A. MAITRE : Angle-resolved reflectivity and self-activated luminescence of 3d photonic crystals. *Journal of the Korean Physical Society*, 52(5):1589, May 2008.

- [SBPM02] G. SCHLEGEL, J. BOHNENBERGER, I. POTAPOVA et A. MEWS : Fluorescence decay time of single semiconductor nanocrystals. *Physical Review Letters*, 88(13):137401/1–4, janvier 2002.
- [Sch18] P. SCHERRER : *Göttinger Nachrichten*, 2:98, 1918.
- [SHI92] H. S. SÖZÜER, J. W. HAUS et R. INGUVA : Photonic bands : Convergence problems with the plane-wave method. *Physical Review B : Condensed Matter and Materials Physics*, 45(24):13962–, juin 1992.
- [Sie86] Anthony E. SIEGMAN : *Lasers*. 1986.
- [SJF03] Michael SPEIDEL, Alexandr JONÁŠ et Ernst-Ludwig FLORIN : Three-dimensional tracking of fluorescent nanoparticles with subnanometer precision by use of off-focus imaging. *Opt. Lett.*, 28(2):69–71, 2003.
- [SNL⁺01] 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(20):205316, May 2001.
- [Sol03] V.G. SOLOVYEV : Modification of spontaneous emission of cdte nanocrystals in tio2 inverted opals. *Journal of Applied Physics*, 94:1205, 2003.
- [SPY01] G. S. SOLOMON, M. PELTON et Y. YAMAMOTO : Single-mode spontaneous emission from a single quantum dot in a three-dimensional microcavity. *Physical Review Letters*, 86(17):3903, 2001. Copyright (C) 2007 The American Physical Society Please report any problems to prola@aps.org PRL.
- [ST93] Kenneth W. K. SHUNG et Y. C. TSAI : Surface effects and band measurements in photonic crystals. *Phys. Rev. B*, 48(15):11265–, octobre 1993.
- [SV04] Emilie SCHWOOB-VIASNOFF : *Propagation et Emission dans des guides multimodes à cristaux photoniques bidimensionnels*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2004.
- [SVB⁺05] F. D. STEFANI, K. VASILEV, N. BOCCHIO, N. STOYANOVA et M. KREITER : Surface-plasmon-mediated single-molecule fluorescence through a thin metallic film. *Phys. Rev. Lett.*, 94(2):023005–, janvier 2005.
- [SWF⁺02] K. T. SHIMIZU, W. K. WOO, B. R. FISHER, H. J. EISLER et M. G. BAWENDI : Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 89(11):117401–, août 2002.
- [Taf95] A. TAFLOVE : *Computational Electrodynamics : the Finite-Difference Time-Domain method*. Artech House, Boston, 1995.
- [TGCAG04] M. THOMAS, J.-J. GREFFET, R. CARMINATI et J. R. ARIAS-GONZALEZ : Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. *Applied Physics Letters*, 85(17):3863–3865, 2004.
- [TIK70] K.H. TEWS, O. INACKER et H. KUHN : Variation of the luminescence lifetime of a molecule near an interface between differently polarizable dielectrics. *Nature*, 228(5268):276–278, octobre 1970.
- [TJZ⁺93] B. Y. TONG, P. K. JOHN, Yung-tang ZHU, Y. S. LIU, S. K. WONG et W. R. WARE : Fluorescence-lifetime measurements in monodispersed suspensions of polystyrene particles. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10(2):356–359, février 1993.

- [TM05] Jau TANG et R. A. MARCUS : Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *J. Chem. Phys.*, 123(5):054704–12, août 2005.
- [TMLO00] Ph. TAMARAT, A. MAALI, B. LOUNIS et M. ORRIT : Ten years of single-molecule spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(1):1–16, 2000.
- [Var67] Y. P. VARSHNI : Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1):149–154, 1967.
- [VBK⁺07] R. A. L. VALLÉE, K. BAERT, B. KOLARIC, M. Van der AUWERAER et K. CLAYS : Nonexponential decay of spontaneous emission from an ensemble of molecules in photonic crystals. *Phys. Rev. B*, 76(4):045113, 2007.
- [VBSN01] Yurii A. VLASOV, Xiang-Zheng BO, James C. STURM et David J. NORRIS : On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 414(6861):289–293, novembre 2001.
- [VCL⁺05] D. VALERINI, A. CRETÌ, M. LOMASCOLO, L. MANNA, R. CINGOLANI et M. ANNI : Temperature dependence of the photoluminescence properties of colloidal cdse/zns core/shell quantum dots embedded in a polystyrene matrix. *Physical Review B*, 71(23):235409, juin 2005.
- [vDNV⁺07] A. F. van DRIEL, I. S. NIKOLAEV, P. VERGEER, P. LODAHL, D. VANMAEKELBERGH et W. L. VOS : Statistical analysis of time-resolved emission from ensembles of semiconductor quantum dots : Interpretation of exponential decay models. *Phys. Rev. B*, 75(3):035329–8, janvier 2007.
- [VJLL97] O. D. VELEV, T. A. JEDE, R. F. LOBO et A. M. LENHOFF : Porous silica via colloidal crystallization. *Nature*, 389(6650):447–448, octobre 1997.
- [Vla97] Yu. A. and VLASOV : Enhancement of optical gain of semiconductors embedded in three-dimensional photonic crystals. *Applied Physics Letters*, 71:1616–1618, 1997.
- [WBWR⁺04] C. F. WANG, A. BADOLATO, I. WILSON-RAE, P. M. PETROFF, E. HU, J. URAYAMA et A. IMAMOGLU : Optical properties of single inas quantum dots in close proximity to surfaces. *Applied Physics Letters*, 85(16):3423–3425, 2004.
- [WDM04] Sander F. WUISTER, Celso de Mello DONEGA et Andries MEIJERINK : Local-field effects on the spontaneous emission rate of cdte and cdse quantum dots in dielectric media. *J. Chem. Phys.*, 121(9):4310–4315, septembre 2004.
- [W.H79] C.F.Eagen W.H.WEBER : Energy transfer from an excited dye molecule to the surface plasmons of an adjacent metal. *OPTICS LETTERS*, 4(8), 1979.
- [WMB⁺07] Z. WU, Z. MI, P. BHATTACHARYA, T. ZHU et J. XU : Enhanced spontaneous emission at 1.55 μm from colloidal pbse quantum dots in a si photonic crystal microcavity. *Appl. Phys. Lett.*, 90(17):171105–3, avril 2007.
- [WNIA92] C. WEISBUCH, M. NISHIOKA, A. ISHIKAWA et Y. ARAKAWA : Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letters*, 69(23):3314–, décembre 1992.

- [Yab87] Eli YABLONOVITCH : Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters*, 58(20):2059–, 1987.
- [Yee66] K. S. YEE : Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwells equations in isotropic media. *Ieee Transactions On Antennas And Propagation*, AP14(3):302–&, 1966.
- [YKY07] Ito YUICHI, Matsuda KAZUNARI et Kanemitsu YOSHIHIKO : Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 75(3):033309, 2007.
- [YSH+04] T. YOSHIE, A. SCHERER, J. HENDRICKSON, G. KHITROVA, H. M. GIBBS, G. RUPPER, C. ELL, O. B. SHCHEKIN et D. G. DEPPE : Vacuum rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity. *Nature*, 432(7014):200–203, 2004. 10.1038/nature03119.