



HAL
open science

Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs

Piernicola Spinicelli

► **To cite this version:**

Piernicola Spinicelli. Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs. Physique [physics]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2009. Français. NNT: . tel-00440992

HAL Id: tel-00440992

<https://theses.hal.science/tel-00440992>

Submitted on 14 Dec 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.

Thèse de doctorat de l'Université Paris Diderot - Paris 7
Doctorat de Physique des Solides

présentée par

Piernicola Spinicelli

*pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS DIDEROT*

**Contrôle des propriétés quantiques de
fluorescence des nanocristaux
semi-conducteurs**

Soutenue le 10 septembre 2009 devant le jury composé de :

M. Thomas COUDREAU *Président du jury*
M. Massimo DE VITTORIO *Examineur*
M. Jean-Pierre HERMIER *Directeur de thèse*
Mme Agnès MAÎTRE *Examineur*
M. Jean-Philippe POIZAT *Rapporteur*
M. Jean-François ROCH *Rapporteur*

Table des matières

Introduction	5
1 Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux	9
1.1 Introduction	9
1.2 Propriétés optiques élémentaires des nanocristaux	10
1.2.1 Synthèse des nanocristaux	10
1.2.2 Éléments de description théorique des états électroniques	11
1.2.3 Structure fine des niveaux d'émission	12
1.2.4 Spectre d'absorption d'un nanocristal	14
1.2.5 Mécanismes multiexcitoniques dans les nanocristaux	14
1.3 Éléments de théorie sur les sources de photons uniques	16
1.3.1 Quantification du champ électromagnétique	16
1.3.2 Processus de photodétection	16
1.3.3 Cohérence du second ordre	17
1.3.4 Le système à deux niveaux	19
1.3.5 Des photons uniques à la demande	20
1.3.6 Les nanocristaux en tant que sources de photons uniques	21
1.4 Le scintillement des nanocristaux	22
1.4.1 Principales caractéristiques du clignotement	23
1.4.2 Origine du scintillement des nanocristaux	26
1.4.3 Mécanisme d'ionisation des nanocristaux	27
1.4.4 Stratégies développées pour réduire le scintillement des nanocristaux	28
1.5 Conclusion	28
2 Les nanocristaux de CdSe/CdS	31
2.1 Introduction	31
2.2 Dispositif expérimental	32
2.2.1 Synthèse des nanocristaux de CdSe/CdS	32
2.2.2 L'échantillon	34
2.2.3 Le microscope confocal	35
2.2.4 Détection et acquisition	37

2.3	Scintillement aux échelles de temps longues (30 ms) : analyse à la caméra CCD	38
2.3.1	Effet de taille	40
2.3.2	Comparaison avec les nanocristaux de CdSe/ZnS	40
2.4	Scintillement rapide : analyse aux photodiodes à comptage de photons	41
2.4.1	Analyse statistique du scintillement	45
2.5	Analyse physique du scintillement	48
2.6	Comparaison avec les techniques visant à réduire le scintillement développées jusqu'à présent	49
2.7	Conclusion	49
3	États «gris», états brillants dans les nanocristaux de CdSe/CdS	57
3.1	Introduction	57
3.2	Dispositif expérimental	58
3.3	Rendement quantique de l'état brillant d'un nanocristal CdSe/CdS	61
3.4	État «gris »	63
3.4.1	Recombinaison radiative et effet Auger	68
3.4.2	Efficacité quantique radiative de l'état «gris ». Taux de désexcitation Auger. Taux de désexcitation radiatif	69
3.4.3	Conclusion	69
3.5	Cascade radiative dans les nanocristaux de CdSe/CdS	70
3.5.1	Scintillement des nanocristaux CdSe/CdS sous haute excitation	71
3.5.2	Fonction d'autocorrélation à haute excitation	72
3.5.3	Durées de vie	75
3.5.4	Conclusion	76
3.6	Conclusion	76
4	Émission de nanocristaux individuels en microcavité planaire	91
4.1	Introduction	91
4.2	Présentation du dispositif	93
4.2.1	Les nanocristaux	93
4.2.2	Les structures photoniques	93
4.3	Dispositif de caractérisation optique	95
4.4	Résultats	95
4.4.1	Structure à un miroir de Bragg	95
4.4.2	La microcavité planaire	96
4.4.3	Déterminisme de l'approche	100
4.5	Conclusion	101
	Conclusion	111
	Bibliographie	125

Introduction

La réalisation d'un circuit intégré en 1947 a été la première étape vers la réalisation de dispositifs électroniques de plus en plus miniaturisés. A l'heure actuelle, les technologies employées dans l'industrie pour fabriquer des microprocesseurs destinés aux ordinateurs courants permettent d'atteindre une finesse de gravure inférieure à 50 nm.

L'obtention des premiers films semi-conducteurs de dimension nanométrique remonte au début des années 70. Ils ont été obtenus par épitaxie par jet moléculaire. La longueur d'onde de De Broglie étant supérieure à l'épaisseur de la couche, le mouvement des porteurs de charge est confiné quantiquement dans la direction perpendiculaire au plan de la couche. Par la suite, dans les années 80, les progrès accomplis dans l'épitaxie par jet moléculaire pour réduire la dimension des structures semi-conductrices ont abouti à la réalisation de systèmes dans lesquels les porteurs sont confinés dans les trois directions de l'espace : on parle alors de boîtes quantiques. La théorie du confinement quantique prévoit que les porteurs de charge (électrons et trous) contenus dans ces structures présentent des niveaux d'énergie quantifiés. Ceci se manifeste de manière remarquable par des spectres d'émission et d'absorption discrets, dépendant directement de la taille de la structure. On qualifie souvent ces nano-objets d'« atomes artificiels » [Fröhlich37, Kubo62]. Actuellement, la croissance auto-organisée représente une technique très performante. Les boîtes quantiques sont alors synthétisées par croissance épitaxiale d'un puits quantique très mince : sous l'effet des tensions de surface, la couche s'auto-organise en îlots de quelques dizaines de nm de largeur. Les boîtes quantiques ainsi réalisées présentent peu de défauts de surface et sont photostables.

Cependant, les boîtes quantiques obtenues par épitaxie par jet moléculaire ne sont pas les seules structures semi-conductrices où un tel confinement quantique peut être observé. Dès le Moyen Age, des grains de dimension nanométrique sont utilisés pour colorer des vitraux. Aujourd'hui, de tels verres sont utilisés comme filtres optiques. Dans les années 80, des mesures d'absorption réalisées sur de tels verres colorés (obtenus par croissance de nanostructures dans la matrice vitreuse) ont permis d'observer des premiers effets de quantification des niveaux d'énergie [Ekimov80d, Ekimov84b, Ekimov86c]. En parallèle, des méthodes de synthèse par voie chimique en solution voient le jour dans les années 80. Elles sont progressi-

vement améliorées [Alivisatos88, Murray93, Rossetti83] et permettent l'élaboration de structures semi-conductrices de taille nanométrique composées de quelques milliers d'atomes, communément appelées nanocristaux. Leur préparation commence par l'introduction dans une solution organique des éléments du matériau (Cadmium et Sélénium par exemple). L'assemblage des atomes s'effectue suivant une première étape de nucléation à laquelle succède une étape de croissance. De très bonne qualité cristalline, les nanocristaux ainsi obtenus présentent une grande photostabilité et fonctionnent à température ambiante.

Synthétisés par voie chimique, les nanocristaux présentent une souplesse d'utilisation qui leur confère un grand intérêt dans un vaste domaine d'applications. Développés initialement en vue d'applications dans le domaine de l'optoélectronique, il peuvent être insérés dans des composés organiques pour constituer des structures hybrides. Ils constituent de très bonnes boîtes quantiques pour fabriquer des diodes électroluminescentes émettant dans le visible ou le proche infrarouge [Colvin94, Tessler02]. À température ambiante ou cryogéniques, l'effet laser a été observé par plusieurs équipes [Klimov00b, Malko02]. À terme, on peut espérer développer des lasers à faible seuil. Une dernière application potentielle des nanocristaux concerne les capteurs solaires [Robel06].

Certains dispositifs optoélectroniques s'appuient sur la possibilité de fonctionnaliser la surface des nanocristaux [Coe02]. Mais c'est surtout en biologie que l'on utilise les très nombreux procédés de fonctionnalisation développés ces dernières années. Attachés spécifiquement à des biomolécules [Bruchez Jr.98, Chan98, Dahan03], les nanocristaux sont des marqueurs fluorescents particulièrement brillants et photostables (pour une revue détaillée des applications possibles, on pourra se reporter à la référence [Michalet05]).

Un dernier domaine d'utilisation des nanocristaux concerne l'optique quantique. Depuis 2000 [Lounis00a, Michler00], plusieurs études ont montré qu'un nanocristal individuel émettait des photons un par un, tout comme les boîtes quantiques épitaxiées [Imamoglu94], les atomes [Kimble77], les ions chargés [Diedrich87], les centres N-V du diamant [Browri00] ou certaines molécules [Basché92]. Une première application de ce type d'émetteurs concerne la cryptographie quantique, une première expérience complète ayant été menée en 2002 [Beveratos02a]. On peut aussi imaginer d'utiliser les photons uniques pour réaliser des opérations propres à la logique quantique. Dans ce cas, en plus d'être uniques, les photons doivent être indiscernables pour pouvoir interférer suivant un schéma proposé par Knill *et al.* [Knill01].

Pour les expériences d'optique quantique et pour de nombreuses expériences en biologie, la fluorescence des nanocristaux est observée à l'échelle de l'objet individuel. La détection optique de nanoémetteurs individuels remonte aux années 90. D'abord limitée à des molécules et aux températures cryogéniques [Moerner89a, Orrit90], elle a été rapidement mise à profit pour étudier les propriétés optiques de nombreux émetteurs : boîtes quantiques [Brunner92b, Brunner94a], nanocristaux [Empedocles96] ou encore nanotubes de carbone [Htoon04]. L'intérêt de telles études réside tout d'abord dans la possibilité de mesurer des caractéristiques dont les me-

sures d'ensemble ne donnent que des valeurs moyennes. Ainsi la raie d'émission d'un nanocristal individuel est bien plus étroite que celle d'un ensemble. L'observation d'un nanocristal individuel permet aussi de mettre en évidence des effets qui sont masqués dans des mesures d'ensemble. On peut citer en particulier le dégroupement des photons [Michler00, Lounis00a] ou encore l'intermittence de leur fluorescence [Nirmal96].

Le scintillement de la fluorescence d'émetteurs individuels a été observé sur de très nombreux types de fluorophores : molécules organiques [Orrit90, Xie94], protéines fluorescentes [Moerner99b], nanocristaux de silice [Mason98] ou de CdSe [Nirmal96]. Fondamentalement, elle provient de l'interaction entre l'émetteur et son proche environnement. Dans le cas des nanocristaux, elle s'explique par l'éjection d'une charge contenue dans le coeur du nanocristal (le nanocristal est alors ionisé). La durée des périodes d'extinction suit une statistique en loi de puissance caractérisée en particulier par l'occurrence de longues périodes d'extinction qui représentent une limitation importante pour l'utilisation de ces nanocristaux [Kuno00b, Kuno01c]. Depuis la découverte de ce phénomène en 1996, de très nombreuses approches ont été tentées pour obtenir des nanocristaux qui ne scintillent pas [Cichos07c, Chen08, Hohng04, Mahler08].

Cette thèse a porté principalement sur la caractérisation de nanocristaux dont la structure permet de réduire de façon drastique leur scintillement. La synthèse de ce nouveau type de nanocristaux a été réalisée dans l'équipe de Benoît Dubertret à l'ESPCI. La caractéristique essentielle de ces nanocristaux de CdSe est qu'ils sont entourés d'une coquille épitaxiée très épaisse de CdS qui les préserve d'interactions trop importantes avec l'extérieur.

Dans le chapitre 1 de ce manuscrit, nous présentons les principales caractéristiques des nanocristaux synthétisés en solution colloïdale. Nous rappelons tout d'abord les éléments théoriques essentiels sur le confinement quantique dans ces nanostructures. Ils permettent de comprendre les propriétés très générales d'absorption et d'émission des nanocristaux. Nous expliquons ensuite pourquoi les nanocristaux sont des émetteurs de photons uniques. Enfin, nous présentons les caractéristiques du scintillement des nanocristaux. Nous rappelons en particulier l'origine du phénomène, les principaux modèles développés pour expliquer la statistique en loi de puissance de la durée des périodes d'extinction et nous passons en revue les différentes stratégies adoptées pour tenter de réduire ce scintillement.

Le chapitre 2 s'intéresse aux résultats que nous avons obtenus sur la réduction du scintillement des nanocristaux à la structure coeur/coquille CdSe/CdS. Après une présentation détaillée du dispositif de microscopie confocale que nous avons utilisé, nous montrons que ces nanocristaux ne présentent un scintillement qu'aux temps courts. La réalisation d'une coquille très épaisse permet donc de supprimer les longues périodes d'extinction. Nous montrons aussi que, si le trou reste localisé dans le coeur du nanocristal, l'électron est délocalisé dans l'ensemble de la structure. Plus la coquille est épaisse, plus l'émission du nanocristal est décalée vers le rouge.

Dans le chapitre 3, nous exposons des résultats concernant l'influence de cette

délocalisation sur les propriétés d'émission du nanocristal. Nous montrons en particulier que cette délocalisation provoque une réduction de l'efficacité des processus Auger. À bas taux de pompage, cet effet implique que les nanocristaux ne présentent plus d'états réellement éteints. Les périodes de faible émission ont une intensité égale à 20 % de celle des périodes brillantes. Ce résultat, associé aux mesures des durées de vie correspondant aux périodes d'extinction et d'émission, nous permet de calculer les taux de recombinaison des différents processus en jeu dans un nanocristal faiblement excité, qu'il soit neutre ou ionisé. À plus fort taux de pompage, nous montrons la possibilité d'observer des cascades radiatives consécutives à des recombinaisons d'états multiexcitoniques.

Le chapitre 4 est consacré à des premiers résultats concernant le contrôle de l'émission de nanocristaux par leur insertion dans des cavités photoniques. La structure étudiée a été réalisée suivant une technique de lithographie électronique originale développée par une équipe de l'Université de Lecce avec laquelle nous avons collaboré. Elle consiste en l'insertion de piliers contenant des nanocristaux entre deux miroirs de Bragg. Sur les plus petits piliers, nous observons l'émission de photons uniques et nous démontrons l'effet de la cavité sur la durée de vie radiative des nanocristaux.

En conclusion de ce manuscrit, nous résumons les résultats que nous avons obtenus et nous présentons les perspectives ouvertes par ces travaux.

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux

1.1 Introduction

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux sont une illustration des progrès spectaculaires réalisés ces dernières années dans la synthèse de nanostructures. Ce sont des objets cristallins comportant entre 1000 et 100000 atomes. Leurs propriétés, en particulier optiques, sont dominées par des effets de confinement quantique et dépendent de façon cruciale de leur taille. Les années 90 ont vu le développement de méthodes de synthèse qui ont permis d'obtenir des nanocristaux colloïdaux brillants et photostables. Trois groupes, celui de P. Alivisatos (Berkeley), de Bawendi (MIT) et P. Guyot-Sionnest (Chicago), ont mis au point ces protocoles qui permettent de plus d'ajuster le diamètre des nanocristaux entre 2 et 10 nm en jouant sur la température, la concentration des précurseurs chimiques et la durée de la réaction, et ce avec une dispersion inférieure à 5 %. En maîtrisant la dimension des nanocristaux, on parvient à ajuster leur longueur d'onde d'émission sur une large gamme du spectre visible. Leurs propriétés optiques remarquables en font des émetteurs de choix pour un nombre très large d'applications allant de la réalisation de dispositifs pour l'optoélectronique ou de marqueurs fluorescents pour la biologie (pour une revue complète, on pourra consulter [\[Michalet05\]](#)). Les nanocristaux au cœur de CdSe sont ceux qui ont les meilleures caractéristiques en terme de photostabilité et d'efficacité quantique. Mais d'autres nanocristaux à base de PbSe, PbS, InP ou CdTe offrent des perspectives importantes et permettent de couvrir des gammes de longueurs d'onde complémentaires dans le domaine du spectre visible ou du proche infrarouge.

À l'échelle de l'objet individuel, les nanocristaux présentent des propriétés remarquables. Aux échelles de temps longues, leur fluorescence est caractérisée par un scintillement aux propriétés statistiques étonnantes. À température ambiante, la

collection de la fluorescence d'un nanocristal individuel permet aussi d'obtenir des photons uniques.

Dans ce chapitre, nous présentons les propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs dans une perspective de réalisation d'expériences d'optique quantique. Après un bref rappel sur les effets de confinement quantique, nous rappelons pourquoi un nanocristal constitue une source de photons uniques. Nous détaillons ensuite en quoi un nanocristal est un objet en forte interaction avec son environnement, des interactions qui se traduisent par deux effets très importants : leur scintillement et la diffusion de leur longueur d'onde d'émission.

1.2 Propriétés optiques élémentaires des nanocristaux

1.2.1 Synthèse des nanocristaux

La synthèse des nanocristaux semi-conducteurs peut se faire en utilisant des procédés variés. Une revue détaillée est fournie dans le chapitre 3 du livre de S.V. Gaponenko [Gaponenko98]. Les conditions de croissance, la dimension des nanocristaux, leur stabilité varient de façon importante suivant la méthode.

Synthèse dans des matrices inorganiques

La méthode de synthèse la plus ancienne consistait en une diffusion des atomes dans une matrice vitreuse. Cette méthode est très ancienne puisqu'elle a permis l'obtention de verres colorés au Moyen Âge. Actuellement, elle est utilisée par des compagnies comme Corning pour réaliser des filtres colorés. La croissance des nanocristaux est obtenue à haute température (500 °C ou plus) et résulte de trois étapes successives : nucléation, croissance normale et croissance compétitive. La nucléation correspond à la formation de noyaux. Ensuite, ces noyaux augmentent en taille. La dernière étape correspond à la coalescence des nanocristaux, qui engendre une importante dispersion en taille des nanocristaux. C'est la principale limitation de cette méthode.

Synthèse dans des solutions organiques ou dans des polymères

Dans les années 1980, L.E. Brus aux Bell Labs a été le premier à synthétiser des nanocristaux en solution par un contrôle soigné des réactifs, d'agents de stabilisation, de la température et de la durée de la réaction. La méthode dite de décomposition de précurseurs organo-métalliques a été par la suite améliorée par P. Alivisatos, M.G. Bawendi et P. Guyot-Sionnest. Elle est particulièrement intéressante en terme de dispersion de taille (5 % environ). Des précurseurs, le diméthylcadmium et le séléniure de trioctylphosphine (TOP), sont dissouts dans un peu de TOP et injectés dans un mélange d'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et d'hexadécylamine (HDA) chauffé

à 300 °C. Des noyaux de CdSe de 2 nm de diamètre se forment très rapidement. On peut les laisser croître ensuite en ajustant la température.

Lorsque l'on utilise cette méthode, les pièges en surface des nanocristaux sont en partie passivés par les ligands de synthèse TOPO adsorbés. Cependant, le rendement quantique de fluorescence ne dépasse pas des valeurs de l'ordre de 10 % car la couverture n'est que de 40 à 60 % de la surface. Pour améliorer la passivation, on peut déposer sur le nanocristal une coquille de plus grande bande interdite que le coeur du nanocristal. Couramment, on utilise des coquilles de ZnS, ZnSe ou encore CdS. Les rendements de fluorescence mesurés sur des ensembles de nanocristaux peuvent alors atteindre 85 % [Reiss03].

1.2.2 Éléments de description théorique des états électroniques

Les états quantiques des électrons et des trous dans une structure de dimension nanométrique peuvent être décrits par plusieurs approches. On peut tout d'abord utiliser des méthodes de chimie quantique (pseudo potentiels, méthode des liaisons faibles...) qui permettent d'inclure la forme du nanocristal, de tenir compte des ligands ou des défauts de surface. Dans le domaine de la physique des solides, le formalisme de la fonction enveloppe fournit aussi un cadre théorique adéquat.

Ce formalisme suppose tout d'abord que le diamètre du nanocristal, bien que petit, est grand devant le paramètre de maille du cristal de telle sorte que l'on peut encore utiliser les notions de bandes de valence et de bande de conduction. La fonction d'onde d'un porteur de charge s'écrit alors :

$$\Psi(\vec{r}) = \Phi(\vec{r})u_{\mu}(\vec{r}) \quad (1.1)$$

La fonction $u_{\mu}(\vec{r})$ a la même période que le réseau cristallin et traduit le comportement local de la charge (le paramètre μ indique s'il s'agit de la bande de conduction ou de la bande de valence). Ψ est une fonction enveloppe qui correspond à la distribution de la charge sur l'ensemble du nanocristal. Si on suppose que les bandes d'énergie du semi-conducteur ont une forme parabolique, Ψ est la fonction d'onde d'une particule libre (électron ou trou) ayant la masse effective définie par la courbure de la parabole.

On suppose aussi que la charge est confinée dans le nanocristal par une barrière de potentiel infinie. La condition aux limites s'écrit alors $\Psi(r = R) = 0$ (R étant le rayon du nanocristal). Il en résulte que seuls certains niveaux d'énergie sont compatibles avec cette condition : c'est l'effet de confinement quantique.

L'effet du confinement quantique est proportionnel à $1/R^2$ tandis que l'interaction coulombienne varie en $1/R_B R$ où R_B est le rayon de Bohr de l'exciton dans le matériau massif. Pour des nanocristaux de rayon inférieur à R_B (5,6 nm pour CdSe), l'effet de confinement domine et on parle de régime de confinement fort. Dans ce cas, les interactions coulombiennes sont traitées en tant que perturbations.

En ce qui concerne l'électron, le problème se réduit alors à celui d'une particule libre dans un puits infini de symétrie sphérique. Dans le système de coordonnées sphériques, la solution s'écrit sous la forme $R_l(k_{nl}r)H_{ll_z}(\theta, \varphi)$ où la composante radiale peut s'exprimer sous la forme de fonction de Bessel. n, l, l_z sont les nombres quantiques définis habituellement pour un atome. Par analogie avec les états atomiques, on emploie les notations spectroscopiques standard et les états sont notés sous la forme nX_e (l'indice e correspondant à l'électron). Les valeurs possibles de k_{nl} sont données par la condition $R_l(k_{nl}R) = 0$ et sont donc proportionnelles à $1/R$. Quant à l'énergie de confinement $\hbar^2 k_{nl}^2 / 2m_e^*$, elle varie en $1/R^2$.

Pour le trou, il faut tenir compte de la dégénérescence de la bande de valence, ce qui rend la résolution plus complexe [Ekimov93a]. Nous mentionnerons juste le fait que les états de basse énergie correspondent à $J = 3/2$ où J est le moment cinétique somme des moments cinétiques de spin et orbitaux du trou et sont notés $1S_{3/2}$.

Au final, la fonction d'onde décrivant la paire électron-trou est le produit des fonctions d'onde obtenues pour le trou et pour l'électron.

1.2.3 Structure fine des niveaux d'émission

Dans le cadre décrit ci-dessus, le niveau fondamental $1S_{3/2}1S_e$ est huit fois dégénéré (un facteur 2 correspond au spin de l'électron et un facteur 4 à la valeur de $3/2$ de J). Cette dégénérescence est levée par trois effets : l'écart entre les niveaux des trous lourds et légers dû à la structure hexagonale cristalline de CdSe, la forme prolate du nanocristal, et le terme d'échange dans l'interaction coulombienne qui est exaltée par le confinement. En particulier, le dernier terme couple les états du trou et de l'électron de telle sorte que le bon nombre quantique devient F qui est la somme du moment cinétique J et du spin de l'électron.

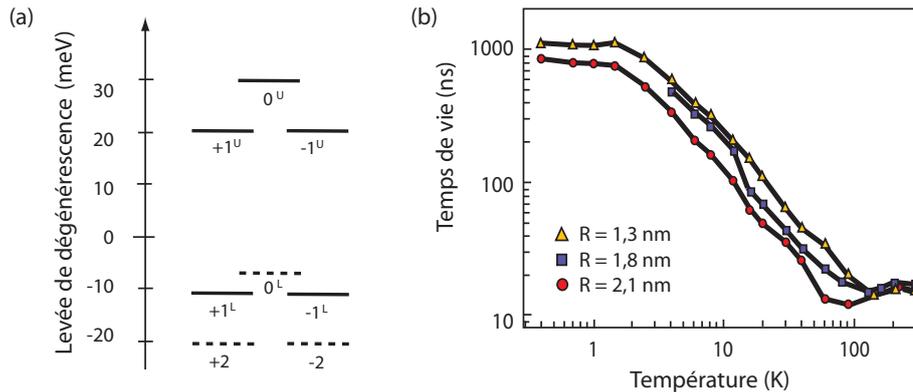


FIG. 1.1: (a) Structure fine du niveau $1S_e 1S_{3/2}$ calculée pour nos nanocristaux de CdSe de diamètre 3.5 nm, comme calculée dans [Efros96b] et [Dib99]; les états métastables sont indiqués en pointillés; (b) temps de vie des nanocristaux CdSe/ZnS pour différents rayons R , mesurés en fonction de la température (courbe reproduite depuis la référence [Crooker03])

La structure fine est décrite en détail dans la référence [Efros96b]. Pour un nano-

crystal de 3,5 nm de diamètre, nous avons représenté en figure 1.1 le résultat obtenu. Le niveau fondamental correspond à la valeur $F = \pm 2$. Etant donné la valeur du moment cinétique ($\pm 2\hbar$), une transition dipolaire est interdite depuis ce niveau. On parle d'état noir («dark exciton » en anglais). L'émission lumineuse des nanocristaux à température ambiante provient essentiellement de l'émission des niveaux $F = \pm 1$. En effet, après excitation, le nanocristal relaxe vers son état fondamental. Il est ensuite réexcité vers l'état brillant $F = \pm 1$ par activation thermique via le bain de phonons. Ce processus est plus efficace à haute qu'à basse température ce qui explique la dépendance de la durée de vie radiative d'un nanocristal en fonction de la température. De 20 ns à 300 K, elle croit jusqu'à 1 μs à 2 K (à cette température, l'état $F = \pm 1$ n'est pas peuplé et l'émission correspond probablement à un processus assisté par phonon) [Labeau03].

À température ambiante, la structure fine des niveaux électroniques implique que l'émission du nanocristal correspond à l'émission d'un dipôle dégénéré à deux dimensions. Cela se traduit en particulier par un diagramme d'émission en forme de cacahuète autour de l'axe cristallographique c (voir figure 1.2). Ce diagramme

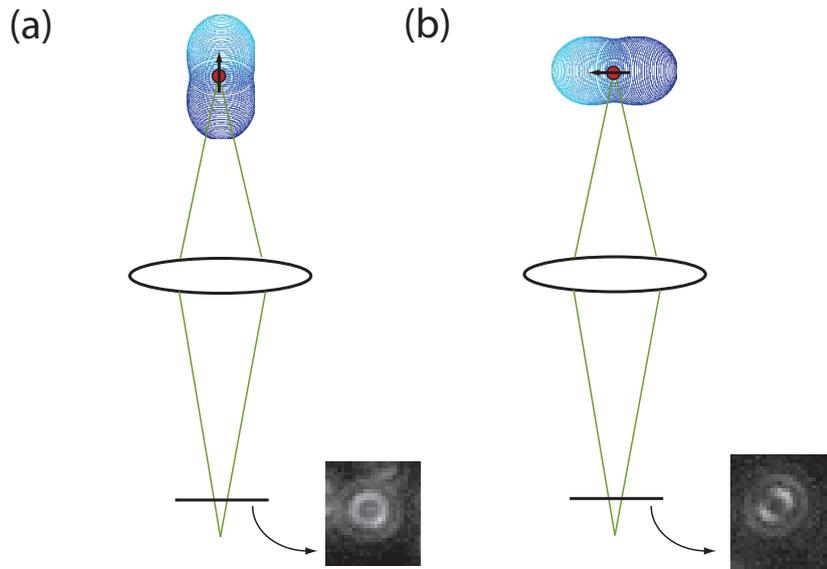


FIG. 1.2: Schéma de principe d'une expérience de microscopie confocale. En défocalisant légèrement le microscope (1 μm), on obtient une image qui permet de déduire l'orientation d'un nanocristal individuel. La figure (a) correspond au résultat obtenu pour un nanocristal dont l'axe cristallin c est parallèle à l'axe optique. La figure (b) représente le résultat obtenu dans le cas où les deux axes sont perpendiculaires [Brokmann04c] (figure reproduite depuis la référence [Coolen08b]).

peut être mis en évidence à travers une expérience de microscopie défocalisée. Dans cette expérience, on enregistre l'émission d'un nanocristal sur une caméra CCD placée dans un plan légèrement décalé par rapport au plan focal du microscope.

Le diagramme traduit à la fois l'orientation du nanocristal et la nature du dipôle émetteur (figure 1.2). Pour un nanocristal à l'axe c parallèle à l'axe optique du microscope, on observe un anneau. Au contraire, lorsque l'axe c est perpendiculaire à l'axe optique, on observe deux lobes et la symétrie de révolution est rompue. Une autre preuve du caractère bidimensionnel du dipôle émetteur a été apportée à travers des mesures de polarisation de l'émission d'un ensemble de nanocristaux [Brokmann05d].

1.2.4 Spectre d'absorption d'un nanocristal

La mesure directe du spectre d'absorption d'un nanocristal individuel n'a jamais été réalisée car il n'existe pas de méthode assez sensible. En effet, considérons un faisceau focalisé à la limite de diffraction. Sa dimension est de l'ordre de $1 \mu m^2$. Sachant que la section efficace d'absorption est de l'ordre de $0,1 \text{ nm}^2$, il faudrait une précision de l'ordre de 10^7 sur une mesure d'absorption, ce qui se révèle très délicat à réaliser.

Les premières mesures ont donc été réalisées à l'échelle collective. Elles ont permis de mettre en évidence le caractère quantifié des niveaux d'énergie et suscité le développement de modèles théoriques de plus en plus complexes [Ekimov93a, Gaponenko98, Norris96a].

Ces mesures ont aussi montré que pour des énergies supérieures de 1,2 eV à l'énergie de la transition fondamentale, on observe un spectre continu. En effet, la relation de dispersion des bandes n'est plus parabolique et devient concave ce qui tend à resserrer les niveaux d'énergie. De plus, des effets perturbatifs lèvent les dégénérescences très importantes de ces niveaux très excités. Dans ce cas, l'absorption d'un nanocristal peut être correctement décrite dans le cadre théorique développé par Mie [van de Hulst81].

Plus récemment, le spectre d'absorption d'un nanocristal individuel a pu finalement être mesuré par une méthode indirecte s'appuyant sur une méthode photothermique développée initialement pour des nanoobjets métalliques non fluorescents [Berciaud05]. Le principe consiste à mesurer par un faisceau sonde la variation de l'indice de réfraction de la matrice environnant le nanocristal. Celle-ci est provoquée par l'échauffement du nanocristal consécutif à l'absorption d'énergie d'un faisceau pompe. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par des mesures sur des ensembles.

1.2.5 Mécanismes multiexcitoniques dans les nanocristaux

Dans une structure de dimension nanométrique telle qu'un nanocristal, l'écart entre les niveaux d'énergie des porteurs de charges peut être supérieure à 100 meV. Cet écart est bien plus grand que l'énergie des phonons (25 meV pour CdSe). Cette caractéristique a conduit à prédire un ralentissement très prononcé des processus de décohérence et de relaxation intrabande dus aux phonons (on parle de «phonon

bottleneck »). En effet un seul phonon n'a pas l'énergie suffisante pour induire une transition.

Expérimentalement, des expériences ont montré qu'au contraire, les processus de relaxation intrabande peuvent se produire sur des échelles de temps très courtes de l'ordre de 500 fs, plus courtes que dans le matériau massif. Deux effets sont à l'origine de cette observation :

- les trous présentent une densité d'états très importante du fait de la dégénérescence de la bande de valence et de la courbure faible de la bande de valence pour les trous lourds.
- les électrons peuvent alors transférer leur énergie aux trous par interaction coulombienne. On parle d'effet Auger. Cet effet est représenté sur la figure 1.3-a. Or ces effets sont exaltés dans les nanocristaux du fait du très fort confinement des charges.

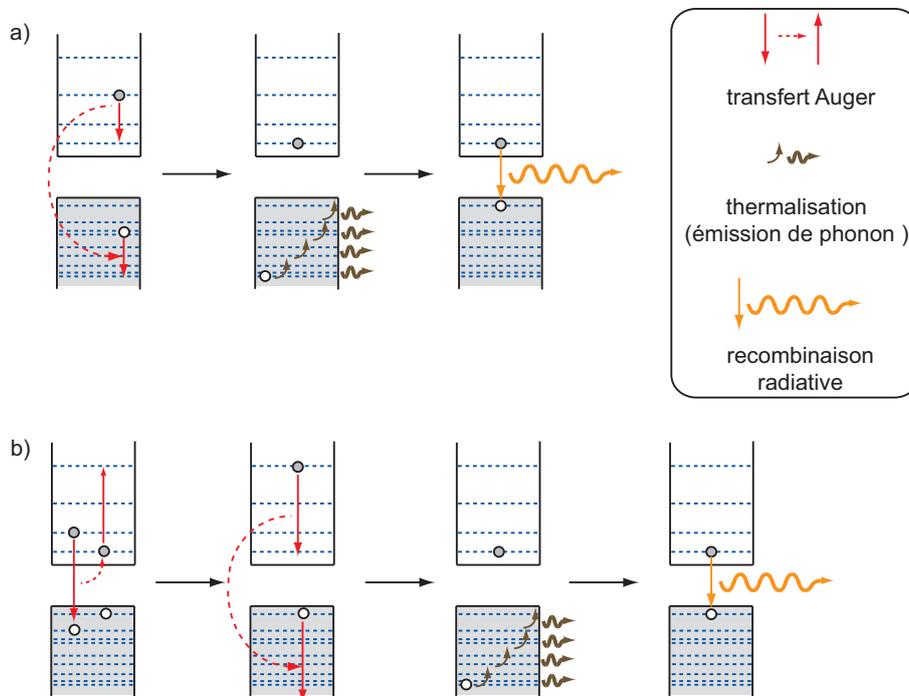


FIG. 1.3: Représentation schématique de différents processus Auger pouvant se produire dans un nanocristal. Dans la figure (a), pour une paire électron-trou, on observe la relaxation de l'électron vers son niveau fondamental à travers l'excitation d'un trou. Celui-ci relaxe par la suite par émission de phonons. Enfin un photon est émis alors que la paire électron-trou se trouve dans son niveau fondamental. La figure (b) représente la désexcitation non radiative d'un biexciton. L'énergie de recombinaison de la première paire est transférée à la paire restante. Après relaxation vers son état fondamental, celle-ci se recombine radiativement pour émettre un photon unique.

Les processus de relaxation intrabande sont beaucoup plus rapides que les processus d'émission radiative qui se produisent à l'échelle de quelques ns. Si on procède à une excitation optique d'un nanocristal dans un niveau électronique élevé, la paire

électron trou relaxe vers l'état fondamental avant l'émission d'un photon. La fluorescence d'un nanocristal peut donc être comparée à celle d'un système à deux niveaux. Expérimentalement, cela se traduit par la présence d'un seul pic dans le spectre de photoluminescence d'un nanocristal.

L'importance de l'effet Auger se traduit par une autre propriété très importante. Dans un nanocristal de rayon inférieur à 5 nm, si l'on crée plusieurs paires électron-trou par une excitation optique intense, l'exaltation des effets coulombiens se traduit par une désexcitation non radiative des états multiexcitonique selon le schéma de la figure 1.3-b. L'énergie de recombinaison est transférée à une autre charge. Seule la dernière paire se recombine en émettant un photon. Pour les nanocristaux de dimension plus importante, des cascades radiatives d'états multiexcitoniques peuvent être mises en évidence comme pour les boîtes quantiques épitaxiées.

La quantification des niveaux d'énergie et l'efficacité des processus d'interaction coulombienne conduisent donc à modéliser les nanocristaux comme des systèmes à deux niveaux. Dans la section suivante, nous rappelons brièvement pourquoi un tel système émet des photons uniques.

1.3 Éléments de théorie sur les sources de photons uniques

1.3.1 Quantification du champ électromagnétique

Un mode du champ électromagnétique est défini à partir de son vecteur d'onde \vec{k} , sa pulsation $\omega_{\vec{k}}$ et sa polarisation $\vec{\epsilon}$. Dans un formalisme analogue à celui de l'oscillateur harmonique, l'opérateur qui crée un photon est noté $\hat{a}_{\vec{k},\vec{\epsilon}}^\dagger$ et celui d'annihilation $\hat{a}_{\vec{k},\vec{\epsilon}}$.

Dans le point de vue d'Heisenberg, l'opérateur champ électrique dans une cavité de volume V s'écrit :

$$\hat{E}(\vec{r}, t) = \hat{E}^+(\vec{r}, t) + \hat{E}^-(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

où l'opérateur \hat{E}^+ peut être décomposé sous la forme :

$$\hat{E}^+(\vec{r}, t) = i \sum_{\vec{k},\vec{\epsilon}} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2\epsilon_0 V}} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)} \hat{a}_{\vec{k},\vec{\epsilon}}^\dagger \vec{\epsilon} \quad (1.3)$$

L'opérateur \hat{E}^- est l'opérateur hermitique de \hat{E}^+ . Dans la suite, nous considérons que le champ est polarisé ce qui revient à ne considérer que des champs scalaires.

1.3.2 Processus de photodétection

Glauber a développé dans les années 60 un formalisme qui permet de rendre compte du processus de photodétection. Fondamentalement, un processus d'absorption par un photodétecteur tel qu'une photodiode consiste à exciter un électron qui

donne lieu à un photocourant \hat{I} . On peut montrer [Glauber65] que :

$$\hat{I}(t) = \alpha \hat{E}^-(t) \hat{E}^+(t) \quad (1.4)$$

où α est un coefficient qui traduit l'efficacité du processus de détection.

1.3.3 Cohérence du second ordre

Le processus de photodétection, à travers des mesures sur le photocourant, permet de remonter aux propriétés quantiques du champ électromagnétique. En particulier, en régime de comptage de photons, pour caractériser l'émission d'une source de photons uniques, on s'intéresse à la fonction de corrélation du second ordre $g^{(2)}(\tau)$. Si on se limite au cas des états stationnaires, $g^{(2)}(\tau)$ est définie par :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^-(t+\tau) \hat{E}^+(t+\tau) \hat{E}^+(t) \rangle}{\langle \hat{E}^-(t) \hat{E}^+(t) \rangle^2} \quad (1.5)$$

Cette définition correspond à l'expression quantique de la fonction de corrélation de l'intensité $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2$. En régime de comptage de photons, pour accéder expérimentalement à la fonction d'autocorrélation, il suffit a priori de détecter les photons un par un et de calculer l'histogramme des délais entre les photons. Aux délais courts, cette méthode doit être raffinée. En effet les photodiodes à avalanche que l'on utilise souvent présentent un temps mort de quelques nanosecondes après chaque détection. Pour dépasser cette limitation, on utilise le schéma expérimental proposé initialement par Hanbury-Brown et Twiss [Brown56] (voir figure 1.4). Dans

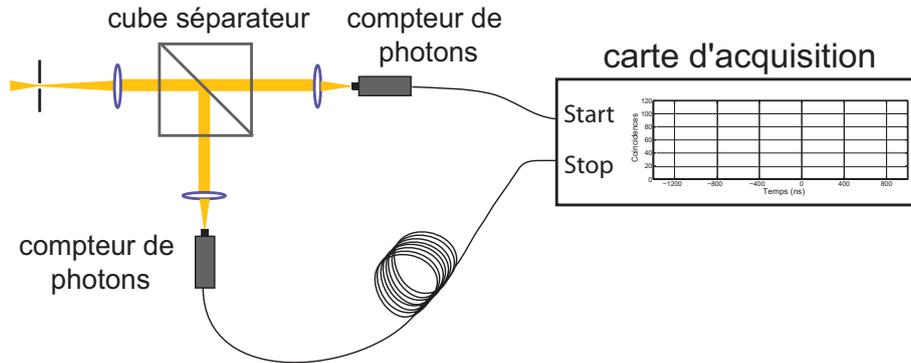


FIG. 1.4: Montage de Hanbury-Brown et Twiss.

ce schéma, on accède à la fonction $g^{(2)}(\tau)$ à travers les corrélations croisées entre les détections faites par les deux photodiodes à la sortie du cube séparateur :

$$g_{ab}(\tau) = \frac{\langle \hat{E}_a^-(t) \hat{E}_b^-(t+\tau) \hat{E}_b^+(t+\tau) \hat{E}_a^+(t) \rangle}{\langle \hat{E}_a^-(t) \hat{E}_a^+(t) \rangle \langle \hat{E}_b^-(t) \hat{E}_b^+(t) \rangle} \quad (1.6)$$

En effet, dans une description quantique, les champs à la sortie du cube sont donnés par :

$$\begin{aligned}\hat{E}_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{E} \\ \hat{E}_b &= -\frac{1}{\sqrt{2}}\hat{E}\end{aligned}\quad (1.7)$$

(le champ du vide entrant par l'autre port du cube séparateur est omis car il n'intervient pas dans les corrélations que l'on calcule ici). On en déduit que g_{ab} est égal à la fonction $g^{(2)}$ du faisceau incident.

Pour illustrer l'intérêt de cette fonction, considérons quelques états standards de la lumière. Pour un état cohérent, dont les fluctuations d'intensité sont poissoniennes, on trouve aisément que :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 \quad (1.8)$$

ce qui traduit le fait que la détection d'un photon ne renseigne en rien sur la probabilité de détection du photon suivant. Les instants d'arrivée des photons sont indépendants les uns des autres.

Si on utilise une description classique du champ électromagnétique, l'inégalité de Cauchy $2\langle I(t_1)\rangle\langle I(t_2)\rangle \leq \langle I(t_1)\rangle^2 + \langle I(t_2)\rangle^2$ implique que $g^{(2)}(0) \geq 1$. De plus $\langle (I(t_1) + I(t_2))^2 \rangle \geq 0$ ce qui implique que $g^{(2)}(0) \geq g^{(2)}(\tau)$. Ces équations traduisent le fait qu'une source lumineuse classique émet les photons de façon groupée.

Considérons maintenant un état nombre $|n\rangle$, ayant exactement un nombre n de photons dans un mode. On peut montrer [Beveratos02b] que :

$$g^{(2)}(0) = \frac{n-1}{n} < 1 \quad (1.9)$$

En particulier, dans le cas $n = 1$, $g^{(2)}(0) = 0$ ce qui exprime le fait que la détection d'un photon implique que l'on en détectera pas un autre. On parle alors de dégroupement de photons.

La fonction $g^{(2)}$ est donc très utile pour mettre en évidence le caractère quantique d'une source (voir figure 1.5). La valeur 1 qui correspond au cas d'une statistique poissonienne marque la frontière entre les états classiques et les états quantiques. La mesure de l'histogramme des délais entre les photons émis par une source constitue un bon moyen de prouver qu'il s'agit d'une source de photons uniques. La première observation d'un dégroupement partiel de photons remonte à 1977 et a été obtenue à partir d'un faisceau d'atomes de sodium [Kimble77]. Le dégroupement total a depuis été démontré à partir d'un ion unique piégé, et de sources solides telles que des molécules, des centres colorés du diamant ou encore des nanostructures semi-conductrices [Baier04, Basché92, Brouri00, Kurtsiefer00, Lounis00b].

1.3.4 Le système à deux niveaux

Nous rappelons brièvement en quoi un système à deux niveaux individuel (un niveau excité noté $|e\rangle$ et un niveau fondamental noté $|f\rangle$) constitue une source de photons uniques modèle [Coolen06d]. Intuitivement, la durée finie d'un cycle

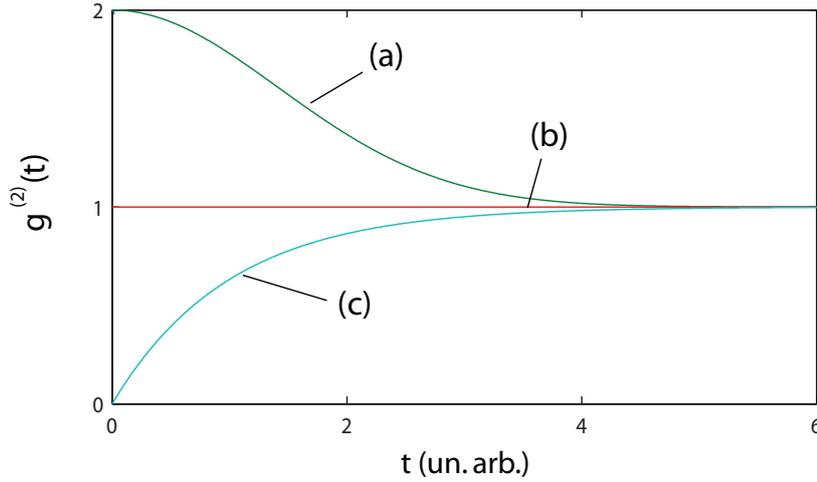


FIG. 1.5: Fonction d'autocorrélation $g^{(2)}$ dans les cas de (a) une lampe classique, (b) le faisceau cohérent d'un laser, soit une source de photons uniques, dont le temps de vie est $T_1 = 1$, (c) pompé hors résonance avec un taux de 0.1 (unités arbitraires).

d'absorption-émission induit l'émission des photons un par un. On peut le démontrer rapidement. Le champ émis par un dipôle peut être décrit :

$$\begin{aligned} \hat{E}^+ &= w\hat{S}^- = w|f\rangle\langle e| \\ \hat{E}^- &= w\hat{S}^+ = w|e\rangle\langle f| \end{aligned} \quad (1.10)$$

où w dépend de la source. La signification de ces équations est très simple : l'émission (l'absorption) d'un photon correspond à la désexcitation (excitation) de l'atome. Pour calculer la fonction $g^{(2)}(\tau)$, on décrit l'atome par une matrice densité :

$$\begin{aligned} \rho_{fe} &= \langle \hat{S}^+ \rangle \\ \rho_{ef} &= \langle \hat{S}^- \rangle \\ \rho_{ee} &= 1 - \rho_{ff} = \frac{\langle \hat{S}_z \rangle + 1}{2} \end{aligned} \quad (1.11)$$

où $\hat{S}_z = |e\rangle\langle e| - |f\rangle\langle f|$ est l'opérateur correspondant à l'inversion de population. Les éléments ρ_{ff} et ρ_{ee} sont les populations des deux niveaux. Les quantités ρ_{ef} et ρ_{fe} représentent les cohérences du dipôle.

On considère une excitation non résonante au taux égal à r . On adopte les notations standard suivantes : $\hbar\omega_0$ est l'énergie de transition. $1/\Gamma_1 = T_1$ et $1/\Gamma_2 = T_2$ sont respectivement la durée de vie du niveau excité et le temps de cohérence du dipôle. Les équations d'évolution des différents termes de la matrice sont données par :

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{ff} &= \Gamma_1\rho_{ee} - r\rho_{ff} \quad ; \quad \rho_{ef} = \rho_{fe}^* \\ \dot{\rho}_{fe} &= (i\omega_0 - \Gamma_2)\rho_{fe} \quad ; \quad \rho_{ff} + \rho_{ee} = 1 \end{aligned} \quad (1.12)$$

Le calcul rapide des corrélations quantiques peut s'effectuer en utilisant le théorème de régression quantique. Pour un opérateur $\mathcal{O}(t)$, si, pour $\tau > 0$, $\langle \hat{\mathcal{O}}(t + \tau) \rangle = \sum_k f_k(\tau) \langle \hat{\mathcal{O}}_k(t) \rangle$, alors $\langle \hat{\mathcal{O}}_i(t) \hat{\mathcal{O}}(t + \tau) \hat{\mathcal{O}}_j(t) \rangle = \sum_k f_k(\tau) \langle (\hat{\mathcal{O}}_i \hat{\mathcal{O}}_k \hat{\mathcal{O}}_j)(t) \rangle$.

La résolution du système d'équation 1.12 mène à :

$$\begin{aligned}\langle \hat{S}^+(t + \tau) \rangle &= e^{(i\omega_0 - \Gamma_2)\tau} \langle \hat{S}^+(t) \rangle \\ \langle (\frac{\hat{S}_z + 1}{2})(t + \tau) \rangle &= \frac{r}{r + \Gamma_1} (1 - e^{-(\Gamma_1 + r)\tau}) + e^{-(\Gamma_1 + r)\tau} \langle (\frac{\hat{S}_z + 1}{2})(t) \rangle\end{aligned}\quad (1.13)$$

ce qui donne par application directe du théorème de régression quantique :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-(\Gamma_1 + r)\tau} \quad (1.14)$$

On a alors un dégroupement de photons total de largeur $1/(\Gamma_1 + r)$.

Sur la figure 1.6, on a représenté l'histogramme des délais entre les photons émis par un nanocristal individuel sous faible excitation ($r \ll \Gamma_1$). Les résultats expéri-

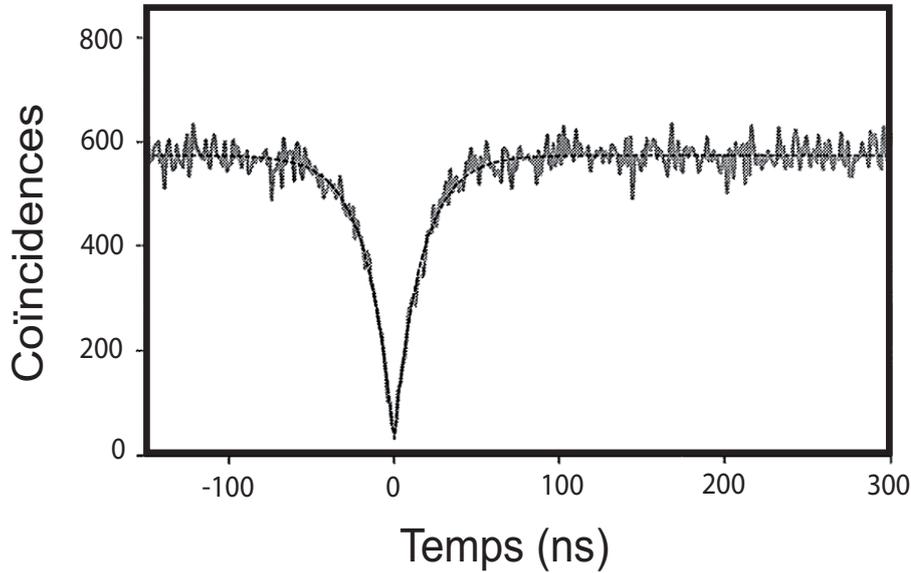


FIG. 1.6: Histogramme des délais entre les photons émis par un nanocristal individuel CdSe/ZnS (diamètre 3.5 nm) (courbe reproduite depuis la référence [Messin01]). Cet histogramme est mesuré à l'aide d'un dispositif dit d'Hanbury Brown et Twiss [Messin01]. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement des données expérimentales par la fonction $a(1 - b \cdot \exp(-\frac{\tau}{\tau_0}))$, avec $a = 577.5$, $b = 0.95$ et $\tau_0 = 20.1$ ns

mentaux sont en accord avec la description théorique développée dans ce chapitre. Le dégroupement observé est de 95 % et la durée de vie déduite de cette mesure (20 ns) correspond bien à celle obtenue indépendamment par des mesures directes.

1.3.5 Des photons uniques à la demande

Comme nous l'avons montré dans la section précédente, le dégroupement de photons peut être mis en évidence en régime d'excitation continue. Du point de vue des applications (on peut penser en particulier à la cryptographie quantique), ce régime présente un défaut important : l'instant d'émission des photons n'est

absolument pas contrôlé. Une solution intuitive consiste à exciter l'émetteur à l'aide d'une source impulsionnelle. On choisit une durée pour chaque impulsion très courte devant la durée de vie du niveau excité T_1 de sorte que chaque impulsion donnera naissance à un photon au plus. Par ailleurs, l'intervalle entre chaque impulsion doit être grand devant T_1 . Ainsi, deux photons consécutifs sont bien séparés dans le temps.

De façon à obtenir des photons à la demande, une source de photons unique doit émettre un et un seul photon par impulsion. Il faut donc saturer la transition de façon à exciter l'émetteur à chaque impulsion. L'efficacité quantique radiative doit aussi être unitaire. Enfin, chaque photon doit être collecté avec une efficacité le plus proche possible de 100 %.

1.3.6 Les nanocristaux en tant que sources de photons uniques

La mise en évidence du dégroupement des photons dans l'émission d'un nanocrystal individuel date de 2000 [Lounis00a]. L'équipe dans laquelle j'ai préparé ma thèse étudie depuis plusieurs années les propriétés d'émission des nanocristaux en tant que source de photons uniques. Dans ce cadre, elle a examiné en détail les caractéristiques d'un nanocrystal.

Sous régime d'excitation continue comme sous régime d'excitation impulsionnelle, les nanocristaux présentent un dégroupement de photons supérieur à 95 %. Ce taux est supérieur à 99 % lorsque l'on tient compte du bruit ajouté par les coups noirs des photodiodes. Comme nous l'avons vu, cet effet provient à la fois de la discrétisation des niveaux d'énergie des porteurs de charge et de l'efficacité des processus Auger dans ces boîtes quantiques de très faible dimension.

Sur le plan de l'efficacité quantique, Xavier Brokmann a montré pendant sa thèse [Brokmann03a] que l'efficacité quantique radiative d'un nanocrystal était proche de 100 %, tout au moins dans les périodes brillantes (voir ci-dessous la section sur le scintillement des nanocristaux).

L'efficacité de collection des photons est également très bonne. En effet, contrairement aux boîtes quantiques épitaxiées, les nanocristaux émettent des photons uniques à température ambiante. On peut donc utiliser un objectif à immersion d'ouverture numérique importante. L'utilisation d'un objectif à immersion se révèle très efficace sur le plan de la collection. En effet, comme l'illustre la figure 1.7, l'extraction de la lumière est beaucoup plus efficace qu'avec un objectif à air (on peut aussi utiliser des microcavités optiques pour rediriger l'émission mais cette solution est évidemment plus délicate à mettre en oeuvre). Ceci provient du fait que la lumière est émise préférentiellement dans le milieu de fort indice. Le calcul effectué à partir des diagrammes de rayonnement du nanocrystal montre que la fraction du rayonnement émis dans le verre varie entre 82 % et 88 % selon l'orientation du nanocrystal et vaut en moyenne 85 %. En tenant compte de l'ouverture numérique de l'objectif (de l'ordre de 1,4 pour un objectif à immersion), on déduit qu'en moyenne, 70 % des photons émis sont collectés par l'objectif. Au total, à saturation, et en

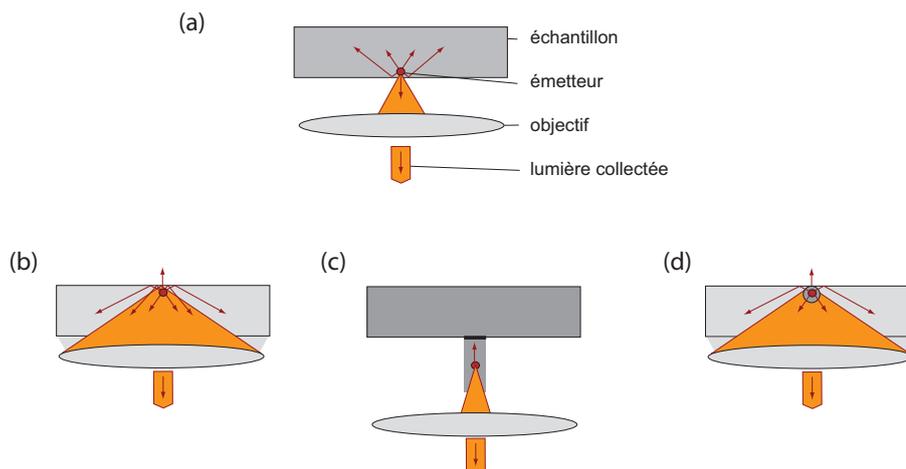


FIG. 1.7: Problématique de l'extraction de la lumière émise par un nanoobjet individuel inséré dans un matériau de haut indice (ou situé à sa surface). (a) À cause de l'écart d'indice entre l'air et le matériau, la plus grande fraction de l'émission a lieu dans ce matériau et non dans l'air ce qui détériore la collection. On peut envisager trois solutions. (b) L'émetteur est déposé sur une surface de silice et on utilise un objectif à immersion de même indice que le verre. (c) L'émetteur est placé dans une microcavité pour contrôler le diagramme de rayonnement. (d) L'émetteur est dans un nanocristal (l'effet d'indice ne joue plus [Beveratos02b]). Image reproduite depuis la référence [Coolen08b].

considérant les pertes dues aux différents éléments optique du montage, on obtient un taux de 7 % de photons uniques émis et collectés pour chaque impulsion. Par comparaison, ce taux vaut 10^{-4} pour les boîtes quantiques épitaxiées, 6 % pour les molécules de terrylène [Lounis00b] ou 3 % pour les centres colorés dans les nanocristaux de diamant [Alléaume04] (pour ces centres, les photons sont alors polarisés ce qui n'est pas le cas des photons uniques émis par les nanocristaux).

Toutefois, les nanocristaux présentent des défauts importants pour l'émission de photons à la demande. Tout d'abord leur émission n'est que partiellement polarisée du fait de la nature bidimensionnelle du dipôle émetteur. Le codage de l'information pour la cryptographie s'effectuant sur la polarisation, cette propriété constitue un défaut important. Un autre défaut est la valeur relativement importante de T_1 (de l'ordre de 20 ns) ce qui limite le taux de transmission de l'information accessible. Enfin, et c'est le défaut majeur des nanocristaux standards, la fluorescence d'un nanocristal présente des périodes d'extinction qui peuvent être très longues. Nous décrivons maintenant les propriétés de ce scintillement et les méthodes adoptées ces dernières années pour tenter de le supprimer ou tout du moins le réduire.

1.4 Le scintillement des nanocristaux

Les sections précédentes nous ont montré que les niveaux électroniques d'un nanocristal étaient quantifiés. De plus, la rapidité des mécanismes intrabandes im-

pliquent que la fluorescence de ces nanostructures correspond à une transition entre les niveaux fondamentaux de la bande de conduction et de la bande de valence. On est alors tenté de comparer ces nanocristaux à un système à deux niveaux. Cependant, cette image ne permet pas de comprendre des propriétés fondamentales des nanocristaux telles que la variation rapide de leur longueur d'onde d'émission (on parle de «diffusion spectrale ») et le scintillement de leur fluorescence. Ces effets dynamiques traduisent les interactions très importantes d'un nanocristal avec son environnement. Du fait de leur dimension nanométrique, les nanocristaux présentent un rapport surface/volume importants (pour un nanocristal de diamètre 2,8 nm, 37 % des atomes sont en surface). Les fluctuations dans les caractéristiques de l'environnement comme des mouvements de charge induisent des fluctuations dans les propriétés optique des nanocristaux.

Très rapidement, l'étude des nanocristaux à l'échelle de l'objet individuel ont mis en évidence l'importance de ces phénomènes. En 1996, le groupe de Bawendi a publié des premiers résultats concernant le scintillement des nanocristaux et la diffusion spectrale de leur émission [Empedocles96, Nirmal96].

Le scintillement de la fluorescence des nanocristaux représente actuellement le principal obstacle dans l'utilisation très large de ces nanostructures car les périodes d'extinction peuvent être extrêmement longues (voir ci-dessous). Si on les utilise en tant que marqueurs biologiques, il faut développer des algorithmes complexes pour remonter aux trajectoires des molécules biologiques individuelles [Bonneau05].

Dans la suite de cette section, nous présentons une synthèse des études réalisées sur le scintillement des nanocristaux au cours de la dizaine d'années écoulées. Nous présentons les propriétés très spécifiques de ce phénomène, les mécanismes possibles pour l'expliquer ainsi que les diverses stratégies utilisées pour le réduire.

1.4.1 Principales caractéristiques du clignotement

Le clignotement de la fluorescence d'un nanocristal individuel est directement perceptible lorsque l'on observe une assemblée de nanocristaux individuels déposés sur une lame de verre. Il s'agit d'une alternance aléatoire entre un état brillant et un état où le nanocristal n'émet pas. Pour l'étudier, on peut simplement utiliser une caméra CCD. Sur la figure 1.8, on a tracé la variation de l'intensité que l'on observe typiquement pour un nanocristal individuel.

À partir d'un tel enregistrement, on peut considérer que la fluorescence d'un nanocristal consiste en une succession d'états allumés et d'états éteints de durée τ . On définit alors une séquence $\{\tau_{\text{on}}^{(1)}, \tau_{\text{off}}^{(1)}, \tau_{\text{on}}^{(2)}, \tau_{\text{off}}^{(2)}, \dots, \tau_{\text{on}}^{(n)}, \tau_{\text{off}}^{(n)}\}$ correspondant à ces périodes. L'étude des propriétés statistiques de ces durées, en particulier à travers les distributions cumulatives $P_{\text{on}}(\tau)$ and $P_{\text{off}}(\tau)$, a permis de mettre en évidence des propriétés très singulières du scintillement et d'obtenir des informations importantes sur son mécanisme.

Dès 1996, Nirmal *et al.* ont montré que ces durées suivaient des statistiques non exponentielles [Nirmal96]. Plusieurs études ont ensuite confirmé ce résultat

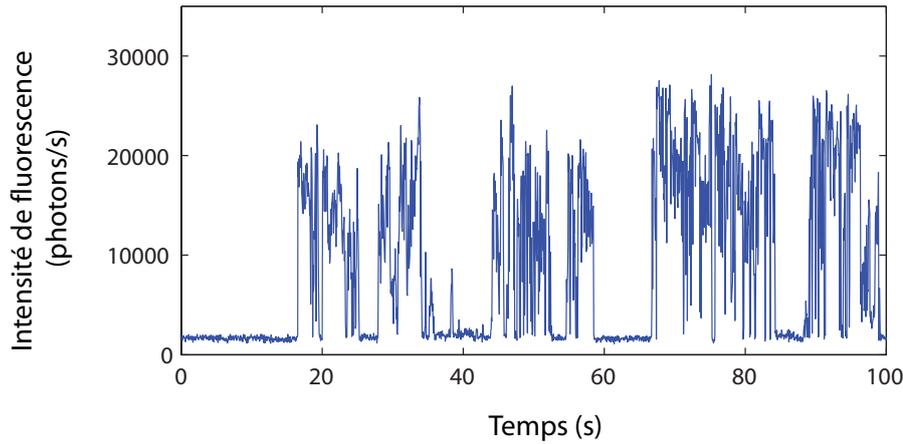


FIG. 1.8: Évolution avec le temps de l'intensité émise par un nanocristal individuel de CdSe/ZnS à température ambiante. Cette intensité fluctue entre un état brillant et un état sombre : c'est le phénomène de scintillement.

et montré que les durées des périodes d'extinction suivaient une loi de puissance [Brokmann03e] :

$$P_{\text{off}}(\tau) \propto 1/\tau^{\mu_{\text{off}}} \quad (1.15)$$

Sur la figure 1.9, on a tracé le résultat typique que l'on obtient. Pour les périodes d'extinction, l'exposant μ_{off} est toujours de l'ordre de 0,5. Il reste systématiquement inférieur à 1 quel que soit la puissance d'excitation du nanocristal, la température ou la matrice environnant le nanocristal [Kuno01c] ce qui a des conséquences très importantes.

Les propriétés des périodes d'émission dépendent, au contraire, des conditions expérimentales. Si leur durée suit aussi une loi de puissance, une troncature de la loi apparaît aux temps longs (voir figure 1.9 toujours) en particulier si on augmente la puissance d'excitation [Shimizu01b].

De telles lois de puissances présentent des caractéristiques extrêmement singulières. Il s'agit de lois larges sans valeur moyenne ni écart-type (les intégrales définissant les différents moments de la distribution divergent en l'infini). Ces lois dites lois de Lévy sont aussi caractérisées par des événements de longue durée, la décroissance lente de la fonction de distribution rendant leur occurrence relativement probable.

Sur le plan fondamental, ces longues périodes produisent des effets exotiques [Brokmann03e]. Tout d'abord, l'intensité de fluorescence d'un nanocristal est dominée par des périodes d'extinction de plus en plus longues au fur et à mesure que le temps passe. En pratique, des périodes d'extinction de l'ordre de la durée de l'expérience sont systématiquement observées. L'absence d'invariance par translation dans le temps se traduit par un effet de «vieillesse statistique» . La commutation dans un état brillant est de moins en moins probable. Expérimentalement, cet effet a des conséquences importantes. Si l'on observe un ensemble de nanocristaux, la fluorescence totale décroît aussi peu à peu. Il s'agit alors d'un effet purement statistique

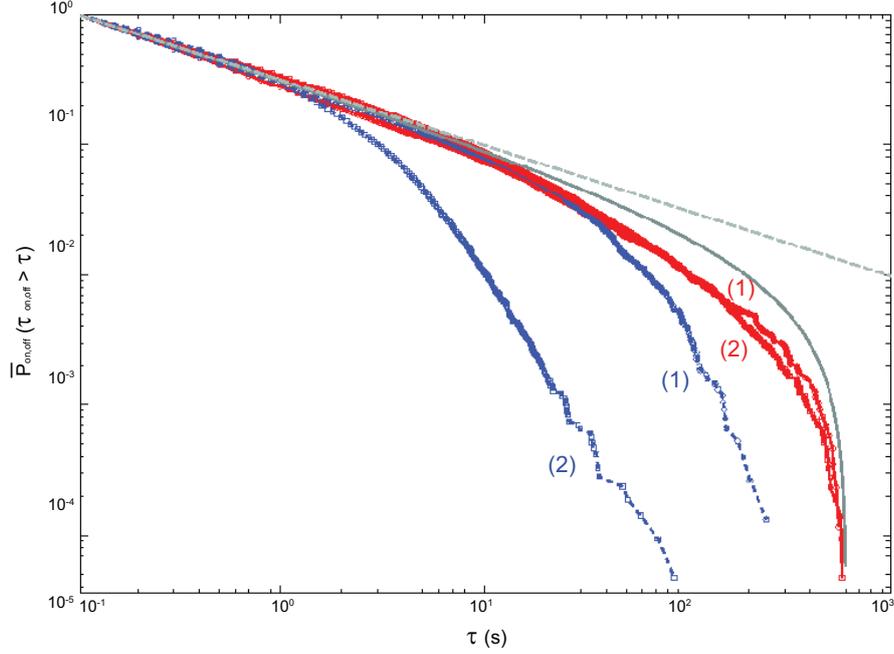


FIG. 1.9: Distributions cumulatives correspondant aux statistiques des durées des périodes d’extinction («Off ») en rouge et des périodes brillantes («On ») en bleu. Ces courbes sont tracées à partir des données obtenues sur deux nanocristaux. Pour le premier nanocristal (1), le taux de pompage est faible (50 W.cm^{-2}) alors qu’il est élevé pour le second ((2), 150 W.cm^{-2}). Aux échelles de temps courtes, on observe un comportement en loi de puissance avec un exposant proche de 0,5 (courbe en tireté). En ce qui concerne les périodes d’extinction, la troncature qui apparaît aux temps longs est due à la durée finie de l’expérience (la courbe en trait plein correspond à la distribution typique que l’on obtient pour un tirage suivant une loi de puissance et pour la même durée d’expérience). Pour les périodes d’émission, on constate que la troncature n’est pas seulement liée à la durée finie de l’expérience. En particulier dans le cas d’une excitation optique intense. Image reproduite depuis la référence [Coolen08b].

et non d’un photoblanchiment progressif de l’échantillon.

Une autre propriété surprenante est la non ergodicité de la fluorescence des nanocristaux. Pour un ensemble de nanocristaux, si l’on compare la fraction des nanocristaux allumés et la fraction de temps passé par un nanocristal dans l’état allumé, on constate que ces deux quantités sont différentes. L’occurrence d’événements longs implique que l’histoire d’un nanocristal individuel fluctue fortement suivant le nanocristal considéré. L’observation d’un nanocristal individuel ne renseigne en rien sur les propriétés d’ensemble.

Comme nous allons le voir, le scintillement s’explique par des échanges de charges entre le nanocristal et son environnement. Cette interaction dynamique influence l’ensemble des propriétés de fluorescence du nanocristal (figure 1.10). La durée de vie radiative ou la longueur d’onde d’émission diffère d’un état brillant à l’autre. C’est le phénomène de diffusion spectrale dont nous avons parlé précédemment. La corrélation entre les deux phénomènes avait été mise en évidence dès 1996 [Nirmal96].

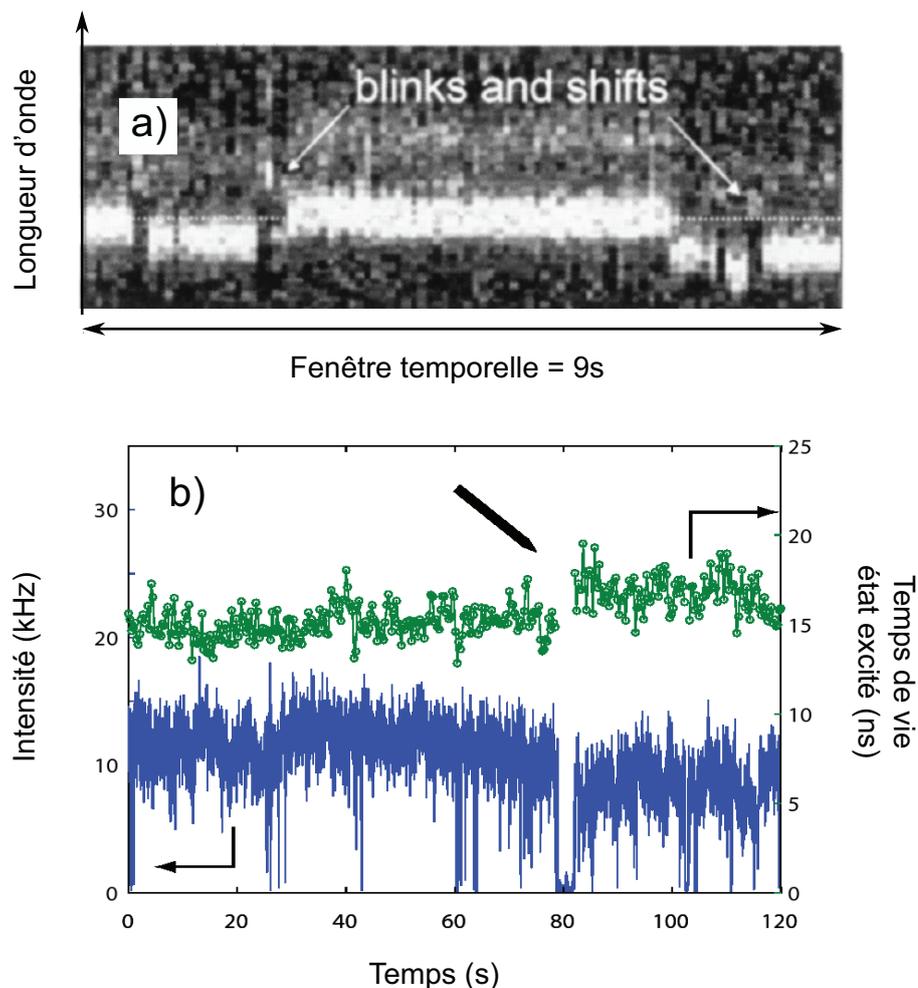


FIG. 1.10: Deux exemples de fluctuations de propriétés photophysiques des nanocristaux liées aux phénomènes de scintillement. (a) Variation de la longueur d'émission (courbe reproduite depuis la référence [Neuhauser00]). (b) Fluctuations de la durée de vie de l'état excité. Pour chaque figure, les flèches indiquent les événements significatifs [Brokmann03a]. Image reproduite depuis la référence [Coolen08b].

Plus récemment, en utilisant la mesure des corrélations d'intensité à la sortie d'un interféromètre de Michelson (on parle de spectroscopie de Fourier par corrélations de photons), notre équipe a montré que la diffusion spectrale pouvait aussi se produire à des échelles de temps très courtes [Brokmann06b, Coolen07a, Coolen07c]. Sur un plan général, la mesure des propriétés photophysiques d'un nanocristal individuel sont donc systématiquement rendues délicates par des phénomènes de diffusion et la résolution temporelle de l'expérience est un paramètre primordial.

1.4.2 Origine du scintillement des nanocristaux

Dès la mise en évidence du phénomène de scintillement, Nirmal *et al.* ont proposé un mécanisme expliquant l'extinction d'un nanocristal [Nirmal96]. Ils ont suggéré que l'état éteint d'un nanocristal résultait de l'ionisation du nanocristal par éjection

d'une charge contenue dans son coeur de la structure. Du fait de l'efficacité des processus Auger dans ces nanostructures, toute paire créée par la suite se recombine de façon non radiative en transférant son énergie au porteur restant. Le nanocristal redevient brillant lorsqu'une charge extérieure au nanocristal entre dans le coeur et rétablit sa neutralité.

Trois expériences majeures ont montré que ce scénario était très probable. Klimov *et al.* ont tout d'abord montré que les recombinaisons Auger ont un temps caractéristique très court dans un nanocristal ionisé [Klimov00a]. Une expérience de microscopie à force électrostatique menée dans le groupe de L. Brus a ensuite prouvé que l'état de charge d'un nanocristal variait dans le temps lorsque l'on illuminait [Cherniavskaya04]. Enfin, en accélérant les processus radiatifs par un couplage avec les plasmons d'une couche rugueuse, l'équipe de M. Bawendi est parvenue à rendre partiellement fluorescent l'état ionisé. Cette émission est spectralement décalée de 25 meV par rapport à celle de l'état brillant ce qui est compatible avec le décalage attendu pour un nanocristal ionisé possédant une charge $+e$ [Shimizu02c].

1.4.3 Mécanisme d'ionisation des nanocristaux

Depuis un peu plus de dix ans, l'étude des propriétés statistiques des périodes d'extinction a permis d'élucider en partie les mécanismes à l'origine de l'ionisation des nanocristaux et suggéré des pistes pour tenter de supprimer leur scintillement. Nous résumons ici les deux grandes catégories de modèles développées jusqu'à présent. Pour une revue très détaillée, on pourra se reporter à [Cichos07c].

Les modèles à distribution de pièges

Le premier modèle, proposé par Efros *et al.*, s'appuyait sur l'ionisation du nanocristal par éjection d'un porteur vers un piège (ou une distribution de pièges). Il s'inspire des modèles développés pour des états triplets de molécules fluorescentes ou des centres colorés du diamant. Cependant, si le piège est statique, on aboutit alors à une distribution exponentielle des durées des périodes d'émission ou d'extinction (si on utilise une distribution de pièges statiques, on obtient une somme d'exponentielles mais en aucun cas une loi de puissance).

Depuis, plusieurs modèles ont tenté de raffiner cette approche. Kuno établit en 2001 les conditions que doivent respecter ces modèles pour rendre compte des distributions en loi de puissance [Kuno01a, Kuno01c]. Il montre en particulier que le nanocristal doit être couplé (par effet tunnel par exemple) à un ensemble vaste de pièges dont les caractéristiques varient dans le temps. On peut penser par exemple à des fluctuations dans l'épaisseur de la coquille qui éloignent plus ou moins le piège du coeur du nanocristal. Si ce modèle aboutit à des distributions en lois de puissance, il ne permet pas de justifier la valeur proche de $1/2$ très souvent observée pour les différents types de nanocristaux.

Les modèles de premier passage

Fondamentalement, l'exposant $1/2$ dans les lois larges apparaît dans les théories de marche au hasard. En effet, le temps mis par un marcheur évoluant suivant une marche aléatoire à une dimension pour croiser une première fois (c'est la date du premier passage) le point de départ de sa marche au hasard est distribué suivant une loi de puissance de valeur $1/2$. Cette observation est à l'origine de la seconde grande catégorie de modèles. Shimizu *et al.* ont été les premiers à proposer ce type de modèle : le nanocristal est en interaction avec un piège dont l'énergie subit, du fait des fluctuations de l'environnement, une marche au hasard à une dimension. Ce modèle prévoit une loi de puissance d'exposant $1/2$ [Shimizu01b]. Ce modèle très élégant mais trop simple a inspiré plusieurs modèles plus élaborés. Tang et Marcus ont proposé un modèle s'appuyant sur une marche diffusive dans un double potentiel harmonique, un des puits correspondant à l'état brillant et l'autre à l'état éteint [Tang05a, Tang05b]. La transition entre les deux états correspond au passage d'une parabole à l'autre. Ce modèle permet aussi de décrire la diffusion spectrale des nanocristaux.

1.4.4 Stratégies développées pour réduire le scintillement des nanocristaux

La suppression du scintillement des nanocristaux colloïdaux a constitué l'objectif de nombreux groupes ces dernières années. Les premières stratégies développées ont consisté à empêcher l'ionisation du nanocristal. Tout d'abord en essayant de supprimer les pièges de surface accessibles aux porteurs de charges. Les premiers travaux ont en particulier porté sur la modification de la chimie de surface des nanocristaux. Ha *et al.* ont passivé la surface des nanocristaux en utilisant des groupements thiols [Hohng04]. A l'échelle de 100 ms, ils ont observé une nette réduction du scintillement. Cependant une étude ultérieure réalisée par Jeong *et al.* a montré que la capacité des groupements thiols à passiver la surface du nanocristal dépendait fortement du pH de la solution [Jeong05]. Ce premier travail s'appuyant sur l'utilisation de groupements donneurs d'électrons a ouvert la voie à l'utilisation d'autres groupements comme des ligands organiques conjugués, comme des oligo(phenylenevinylene) [Early07]. Dans ce cas, des mesures de durée de vie ont montré que la réduction du scintillement provenait de la diminution de la durée de vie de la paire électron-trou. Une fois excités, les porteurs de charge ont moins de temps pour franchir la coquille avant de se recombiner. Plus généralement, Fomenko *et al.* ont prouvé que de telles approches basées sur la modification de l'environnement proche du nanocristal aboutissaient à l'accélération à la fois des processus radiatifs et des processus non radiatifs [Fomenko08]. La réduction du scintillement se fait au prix d'une réduction de l'efficacité quantique de fluorescence.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les propriétés élémentaires des nanocristaux. La dimension nanométrique de ces objets aboutit à un confinement fort des porteurs de charge c'est-à-dire à une quantification de leurs niveaux d'énergie. Cette propriété est à l'origine de l'appellation de «quasi-atomes » souvent donnée à ces nanocristaux. Elle peut être mis en évidence sur les propriétés optiques des nanocristaux, en particulier leur spectre d'absorption.

Cependant, nous avons aussi montré l'importance de l'effet Auger pour comprendre les propriétés optiques de ces nanostructures et renforcer l'image de « quasi-atomes » . L'efficacité des processus Auger explique en particulier pourquoi les nanocristaux émettent des photons uniques. Pour ce type d'application du domaine de l'optique quantique, nous avons rappelé les caractéristiques prometteuses des nanocristaux. Nous avons aussi examiné leurs défauts : la longue durée de vie radiative, l'absence de polarisation de l'émission et le scintillement de leur fluorescence. Ce dernier représente le principal défaut des nanocristaux non seulement en tant qu'émetteurs de photons uniques mais aussi comme marqueurs pour la biologie. Dans le chapitre qui suit, nous présentons des travaux concernant la possibilité de réduire très fortement le scintillement des nanocristaux par la réalisation de coquilles cristallines épaisses de CdS autour d'un coeur de CdSe.

Les nanocristaux de CdSe/CdS

Sommaire

1.1	Introduction	9
1.2	Propriétés optiques élémentaires des nanocristaux	10
1.2.1	Synthèse des nanocristaux	10
1.2.2	Éléments de description théorique des états électroniques	11
1.2.3	Structure fine des niveaux d'émission	12
1.2.4	Spectre d'absorption d'un nanocristal	14
1.2.5	Mécanismes multiexcitoniques dans les nanocristaux	14
1.3	Éléments de théorie sur les sources de photons uniques	16
1.3.1	Quantification du champ électromagnétique	16
1.3.2	Processus de photodétection	16
1.3.3	Cohérence du second ordre	17
1.3.4	Le système à deux niveaux	19
1.3.5	Des photons uniques à la demande	20
1.3.6	Les nanocristaux en tant que sources de photons uniques	21
1.4	Le scintillement des nanocristaux	22
1.4.1	Principales caractéristiques du clignotement	23
1.4.2	Origine du scintillement des nanocristaux	26
1.4.3	Mécanisme d'ionisation des nanocristaux	27
1.4.4	Stratégies développées pour réduire le scintillement des nanocristaux	28
1.5	Conclusion	28

2.1 Introduction

Lorsque l'on observe un nanocristal individuel, on peut constater que la fluorescence alterne entre des états brillants et des états sombres : c'est le phénomène de

scintillement. Cette intermittence dans l'émission de photons est une propriété commune à de nombreux fluorophores (molécules de colorant [Basché92, Kulzer97], polymères fluorescents [Bout97], complexes végétaux collecteurs de lumière [Bopp97], nanocristaux de CdTe [Shimizu01b], d'InAs [Pistol99], de Si [Cichos04a, Cichos04b, Mason98], protéines fluorescentes (GFP) [Dickson97], et nanotubes de carbone [Htoon04]). De plus, des études réalisées par de nombreux groupes montrent que ce scintillement se produit pour une grande variété de conditions expérimentales. La modification de l'environnement du nanocristal (verre, quartz, polymères.. [Brokmann03e, Dabbousi95, Mason98]) ou encore de la température (ambiante [Kuno01c, Nirmal96] ou cryogénique [Coolen06d, Shimizu01b]) ne provoque que peu de changement dans les caractéristiques du scintillement. Récemment, toutefois, plusieurs équipes ont montré la possibilité de modifier le scintillement en jouant sur les ligands chimiques ([Early07, Fomenko08, Hammer06]). Néanmoins aucun de ces travaux ne rapporte une étude statistique approfondie du clignotement.

Ce scintillement a été très largement étudié à travers l'analyse statistique des durées des périodes d'extinction et d'émission du nanocristal. Jusqu'aux études présentées dans ce chapitre, l'analyse statistique des périodes d'extinction et d'émission montre un comportement quasi-universel en lois de puissance caractérisées, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, par l'existence de longues périodes d'extinction qui constituent le principal défaut de ces nanocristaux.

Dans ce chapitre nous analysons le clignotement d'un nouveau type de nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS, caractérisés par une coquille «géante». Ces nanocristaux à la structure innovante ont été synthétisés par l'équipe de Benoît Dubertret à l'ESPCI et présentent un scintillement particulièrement réduit. Nous présentons tout d'abord les caractéristiques structurales de ces nouveaux nano-objets. Nous discutons ensuite du scintillement observé à travers une analyse exhaustive de l'intensité de fluorescence à différentes échelles de temps. Une étude des propriétés optiques pour différents épaisseurs de la coquille de CdS est aussi présentée. Dans la dernière partie du chapitre, nous analysons nos résultats dans le cadre des modèles utilisés habituellement pour expliquer le phénomène de scintillement.

2.2 Dispositif expérimental

2.2.1 Synthèse des nanocristaux de CdSe/CdS

En 2007, Benoît Mahler, étudiant en thèse au LPEM (ESPCI) sous la direction de Benoît Dubertret, est parvenu à développer une nouvelle méthode de synthèse de nanocristaux. Ces nanocristaux sont constitués d'un coeur de CdSe et d'une coquille de CdS. La particularité fondamentale de ces structures est qu'elles présentent une coquille cristalline de CdS particulièrement épaisse. Pouvant atteindre 20 monocouches atomiques, son épaisseur est alors de 5 nm.

La méthode de synthèse est détaillée dans la référence [Mahler08]. En résumé,

la procédure consiste à synthétiser tout d'abord des nanoparticules de CdSe de 2,5 nm de diamètre. Des couches successives de CdS sont alors déposées sur le cœur de CdSe par des injections séquentielles de précurseurs de cadmium et de soufre. La croissance cristalline de CdS sur le cœur de CdSe est confirmée par des mesures de photoluminescence d'excitation montrées en figure 2.1 et par les images de microscopie électronique à transmission (TEM, figure 2.2).

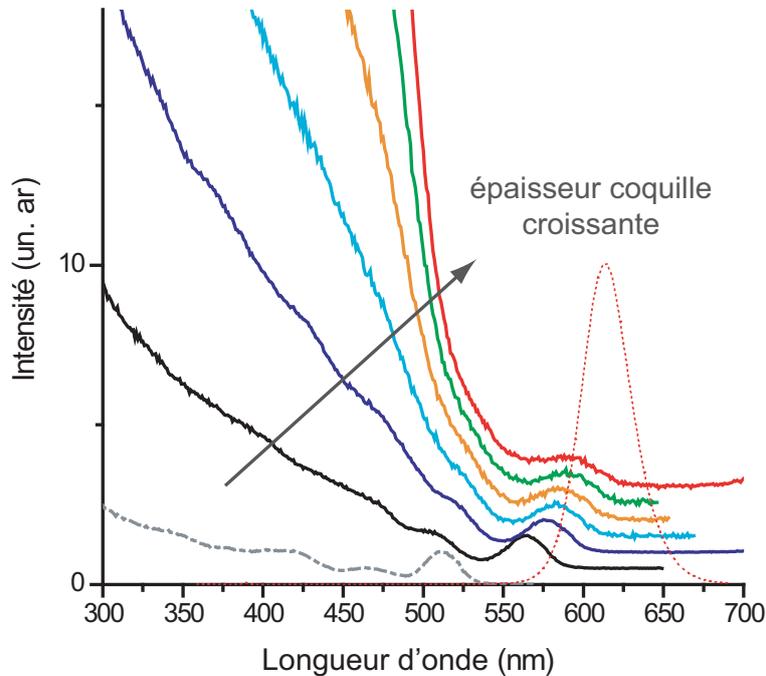


FIG. 2.1: Spectres de photoluminescence des nanocristaux pour différentes épaisseurs de coquille de CdS. Chaque spectre est acquis après l'injection des précurseurs servant à la synthèse de la coquille de CdS. La courbe en pointillés correspond à la photoluminescence des cœurs seuls. La courbe en noir correspond à la coquille la plus fine, la courbe en rouge à la coquille la plus épaisse (environ 5 nm). Les autres courbes donnent l'évolution progressive du spectre avec l'épaisseur de la coquille.

Après sept additions successives des précurseurs Cd et S, on obtient une population homogène de nanocristaux d'un diamètre de 13 nm, ce qui démontre bien la croissance d'une couche de CdS très épaisse (5 nm) sur le cœur de CdSe. Une solution concentrée de nanocristaux présente une fluorescence intense avec un maximum d'émission à 620 nm et une largeur à mi-hauteur de 33 nm. Avec la procédure utilisée, nous obtenons au final des nanocristaux CdSe/CdS de type wurtzite [Mahler08].

En raison de la position relative des bandes de valence de CdSe et de CdS, comme dans le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS, le trou reste parfaitement confiné dans le cœur CdSe. En revanche, les bandes de conduction sont pratiquement alignées. L'électron est donc délocalisé dans l'ensemble de la structure cœur/coquille. Cette délocalisation est confirmée par deux mesures réalisées à l'ESPCI en parallèle de la synthèse des nanocristaux. Avant l'addition de précurseurs, on peut prélever une partie de la solution et mesurer le spectre d'émission d'un ensemble de nanocristaux.

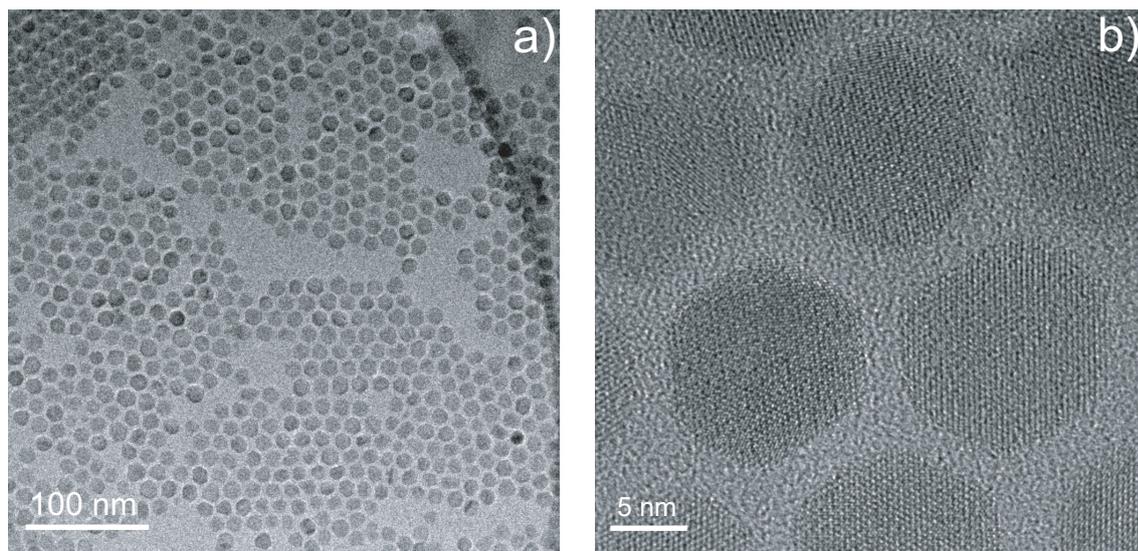


FIG. 2.2: Deux images obtenues à l'aide d'un microscope électronique. La première image (a) montre la faible dispersion en taille des nanocristaux obtenus. L'image (b) démontre plus particulièrement la cristallinité des nanocristaux.

On constate que la longueur d'onde d'émission se décale progressivement vers le rouge au fur et à mesure de la croissance de la coquille. En effet, une coquille très épaisse induit un effet de confinement quantique moindre pour l'électron. Ceci se traduit par un abaissement du niveau d'énergie fondamental de l'électron.

La possibilité de réaliser une coquille de CdS très épaisse sur un coeur de CdSe provient du faible désaccord entre les paramètres de maille de CdSe et CdS (4% pour les phases hexagonales [Talapin03]). Il est alors possible d'obtenir une croissance épitaxiale de CdS donnant une structure cristalline très homogène (voir les données du TEM en figure 2.2). Une telle cristallinité est impossible à atteindre lorsque le désaccord des paramètres de maille du système coeur-coquille est plus important, comme par exemple dans le cas de CdSe-ZnS. Dans ce cas, le désaccord est supérieur à 10%.

Les observations au TEM, montrent que les nanocristaux obtenus en suivant cette procédure présentent une structure fortement facétée. Elle provient des proportions spécifiques utilisées pour les précurseurs et les ligands, durant la croissance de la coquille. Très récemment, Benoît Mahler est parvenu à synthétiser des nanocristaux à la symétrie sphérique quasiment parfaite. Toutefois, nos études ont porté sur les nanocristaux facétés.

Lors de la synthèse, l'équipe de Benoît Dubertret effectue aussi des mesures de rendement quantique de ces nanocristaux. Effectuées sur des ensembles de nanocristaux, elles donnent des résultats typiques de l'ordre de 70%. Quant à leur section efficace d'absorption, elle est de $4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ à 350 nm d'excitation.

2.2.2 L'échantillon

Les nanocristaux sont conservés en solution dans l'hexane, à une concentration qui doit être suffisamment élevée, sinon les nanocristaux se dégradent. En effet les ligands qui passivent la surface des nanocristaux se dispersent dans le solvant. Des pièges non radiatifs apparaissent à la surface du nanocristal et détériorent les propriétés de luminescence des nanocristaux. Avant toute dilution, la solution de nanocristaux a une concentration nanomolaire dans un mélange de 90% hexane / 10% octane.

Pour observer les nanocristaux, nous les déposons sur une lame de verre propre (épaisseur : 100 μm). Il suffit pour cela de déposer à l'aide d'une micropipette à contrôle de volume une goutte de quelques dizaines de microlitres de la solution de nanocristaux. On attend ensuite que le solvant s'évapore. On peut aussi procéder à la tournette («*spin coating* » en anglais) qui permet d'étaler la goutte de façon plus homogène par rotation rapide de la lame, tout en contrôlant les paramètres de la rotation : accélération, vitesse, durée. Le choix de la concentration de la solution nous permet de contrôler la densité de nanocristaux, et donc de les observer à l'échelle individuelle. En pratique, nous avons constaté (voir ci-dessous) qu'en procédant ainsi plus de 98% des nanocristaux examinés pour chaque échantillon sont uniques. Afin de séparer d'éventuels agrégats, la solution mère peut être passée à la centrifugeuse et éventuellement au bain à ultrasons.

Au cours de ces expériences, nous avons pu utiliser la méthode de dépôts simple pour les nanocristaux de CdSe/CdS en jouant uniquement sur la dilution de la solution. Pour les nanocristaux de CdSe/ZnS que nous avons étudiés, la meilleure méthode s'est avérée être le dépôt à la tournette. Dans les deux cas, en ajustant les paramètres du dépôt ¹, la distance moyenne entre nanocristaux est de l'ordre de 2 μm .

2.2.3 Le microscope confocal

La caractérisation de la fluorescence des nanocristaux est réalisée à l'aide d'un microscope inversé (Olympus IX70), utilisé en configuration confocale (figure 2.3). L'intensité de fluorescence est collectée par le même objectif que celui utilisé pour l'excitation de l'échantillon (dans notre cas, des nanocristaux individuels). La lumière est successivement filtrée spatialement par un sténopé (*pin-hole* en anglais) pour détecter uniquement les photons émis depuis le plan focal de l'objectif. La lumière laser est quant à elle filtrée par un miroir dichroïque (passe-haut à 525 nm). Les sources d'excitation employés sont :

- un laser à argon ionisé (modèle 163C de Spectra Physics), dont on peut sélectionner la raie à 488 ou la raie à 514 nm à l'aide d'un filtre,
- une diode laser (LDH-400, PicoQuant), émettant des impulsions à la longueur

¹*spin coating* : valeurs typiques accélération 4000 trs/min/s, vitesse 4000 trs/min, durée 10 s ; dilution de la solution : dans les deux cas de l'ordre de 10^{-10} mol/l.

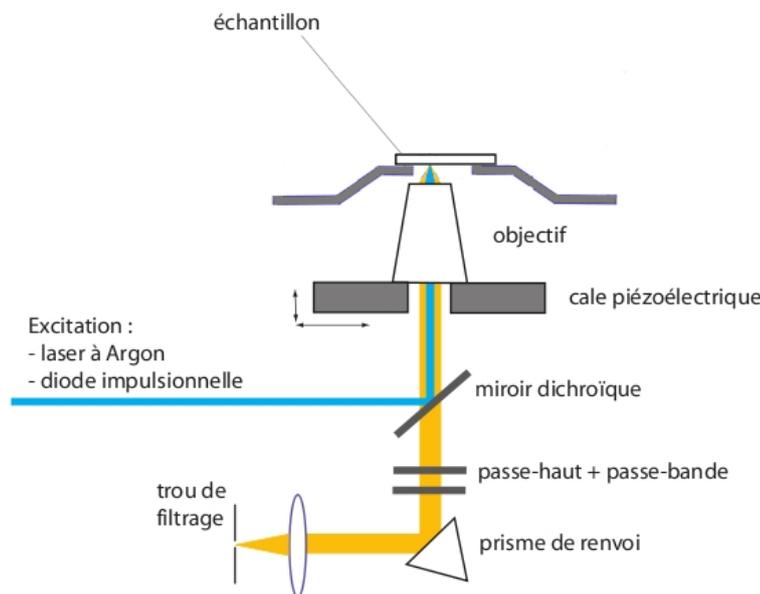


FIG. 2.3: Dispositif de microscopie confocale. Un objectif de forte ouverture numérique permet de focaliser la lumière d'excitation provenant d'un laser. Ce même objectif sert à collecter la fluorescence d'un émetteur. Le faisceau d'excitation et la fluorescence sont séparés à l'aide d'un miroir dichroïque, deux filtres supplémentaires supprimant la lumière d'excitation résiduelle. Enfin, un trou de filtrage permet de limiter le volume de l'échantillon dont on collecte la luminescence.

d'onde 404 nm et de durée comprise entre 80 ps et 300 ps (la durée des impulsions augmente avec l'intensité d'émission du laser),

– une lampe UV.

Dans le double but d'exciter à la fois la partie la plus petite possible de l'échantillon et de collecter la plus grande partie des photons émis par un nanocristal individuel, nous avons utilisé des objectifs à grande ouverture numérique et fort grossissement. Dans la plupart des expériences, nous avons utilisé un objectif à immersion (ApoChromat, Olympus) d'ouverture numérique (Numerical Aperture, *NA*, en anglais) 1,4 et de grossissement 100x. Parfois nous avons utilisé un objectif à air (ApoChromat, Olympus) d'ouverture 0,95 et grossissement 100x (voir le dernier chapitre du manuscrit).

L'objectif est monté sur un dispositif de trois cales piézo-électriques (Tritor3D-102, Piezosystem Jena), piloté par une carte de sorties analogiques (DAQ 6713, National Instruments) et un programme Labview développé au laboratoire. Le déplacement dans le plan parallèle à l'échantillon (course : 80 μm) permet de cartographier une zone et de se placer sur un nanocristal. Le déplacement suivant l'axe optique peut être utilisé pour affiner la focalisation.

Le faisceau est focalisé par l'objectif en un point dont la taille est celle de la tache de diffraction : $1,22 \times \frac{\lambda}{NA}$. Pour l'objectif à immersion, la résolution spatiale du dispositif est donc de 350 nm pour la diode laser ($\lambda = 404$ nm) ou de 514 nm pour laser à argon ($\lambda = 514$ nm). Pour l'objectif à air ($NA = 0,95$), on obtient respectivement une résolution de 510 nm et 440 nm.

La fluorescence est collectée par le même objectif, séparée de l'excitation par un miroir dichroïque transmettant au-dessus de 525 nm, et focalisée sur un trou de $200 \mu\text{m}$: seule la lumière issue d'une zone objet de $\frac{200\mu\text{m}}{\text{grossissement}} = 2 \mu\text{m}$ franchit le trou. Ce dispositif de microscopie confocale permet d'éliminer une partie de la lumière parasite par filtrage spatial, mais n'augmente pas la résolution spatiale qui reste d'environ de $0,4 \mu\text{m}$.

La faisceau laser, partiellement transmis par le dichroïque, est filtré par deux filtres passe-haut dont la longueur d'onde de coupure est de 530 nm. La fluorescence du nanocrystal est ensuite collimatée et envoyée vers le système de détection. Il s'agit d'un interféromètre de Michelson, constitué d'un cube séparateur et de deux coins de cube (figure 2.4). Ce dispositif a été utilisé par Laurent Coolen lors de ces mesures de la cohérence de l'émission des nanocristaux par spectroscopie de Fourier par corrélations de photons. Dans la suite, nous l'utiliserons simplement comme montage d'Hanbury Brown et Twiss pour mesurer la statistique temporelle des photons émis par un nanocrystal individuel. Ceci est possible dans les conditions décrites en détail dans la thèse de Laurent Coolen [Coolen06d] : le délai entre les deux bras doit être supérieur au temps de cohérence de l'émission et inférieur au délai sur lequel on souhaite mesurer les corrélations temporelles. Dans ce cas, nous avons besoin de récupérer les deux voies de sortie du Michelson : c'est pourquoi il faut utiliser des coins de cube (qui réfléchissent le faisceau en le décalant) et non de simples miroirs.

2.2.4 Détection et acquisition

Le schéma de principe du dispositif de détection est montré en figure 2.4.

En résumé, le faisceau d'entrée passe à travers un cube séparateur et les deux faisceaux sortants sont focalisés sur des photodiodes à avalanche (SPCM-AQR-13, Perkin-Elmer). Elles présentent une résolution temporelle de 300 ps, et peuvent sans saturer compter jusqu'à 20 millions de coups par seconde (ce qui correspond au temps mort de 50 ns durant lequel elles sont aveugles).

Le bruit propre des photodiodes est inférieur à 250 coups noirs par seconde. S'y ajoutent les coups dûs à la lumière parasite présente dans la boîte noire contenant l'interféromètre (~ 100 coups/s).

L'efficacité de détection des photodiodes est d'environ 68 % autour de 620 nm. En tenant compte des pertes dues aux différents éléments optique (prisme de renvoi, filtres, cube séparateur), on obtient une efficacité de 8,5 %.

Le signal délivré par les photodiodes est enregistré par une carte d'acquisition

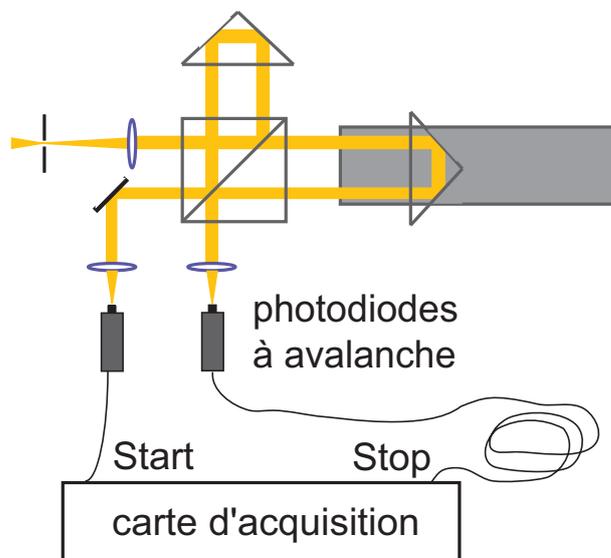


FIG. 2.4: Ensemble du dispositif de détection situé après le trou de filtrage du dispositif confocal. L'interféromètre de Michelson a été utilisé pendant la thèse de Laurent Coolen pour des mesure de spectroscopie par corrélations de photons. Pour les mesures présentées dans ce manuscrit, ce montage est utilisé uniquement en tant que montage d'Hanbury Brown et Twiss pour mesurer l'histogramme des délais entre les photons émis par un nanocristal individuel (voir référence [Coolen06d]).

(Timeharp 200, PicoQuant), équipée d'un routeur (PRT400, PicoQuant) permettant de traiter des signaux de plusieurs photodiodes à la fois. La carte dispose d'une entrée de synchronisation et d'une entrée start. Elle peut fonctionner de plusieurs façon. En mode dit «thd » (pour TimeHarp default), elle détecte l'écart entre les signaux détectés sur les deux voies. Elle dispose de 4096 canaux de durée ajustable entre 36 et 1150 ps pour échantillonner le signal. Pour une résolution de 1,15 ns, on peut donc mesurer un écart pouvant atteindre $4,7 \mu s$. Dans ce mode, on peut mesurer la statistique temporelle des écarts entre les photons et démontrer l'émission de photons uniques.

En mode «t3r » (pour time-tagged time resolved), en plus de l'écart enregistré en mode «thd » , la carte enregistre pour chaque photon :

- la date absolue de sa détection (avec une précision de 100 ns),
- son écart avec un signal de synchronisation.

Dans ce cas, on utilise comme signal de synchronisation un signal délivré par l'alimentation de notre diode laser impulsionnelle.

2.3 Scintillement aux échelles de temps longues (30 ms) : analyse à la caméra CCD

Lorsque l'on observe des nanocristaux de CdSe/ZnS au microscope et à l'oeil nu, leur clignotement est parfaitement perceptible. Au contraire, dans les mêmes

conditions, les nouveaux nanocristaux de CdSe/CdS apparaissent comme des points lumineux d'intensité constante. Cette première impression est confirmée par l'analyse de la fluorescence des nanocristaux réalisée à l'aide d'une caméra *CCD* (Cascade 512B, Ropper scientifique) à l'ESPCI et que nous présentons maintenant.

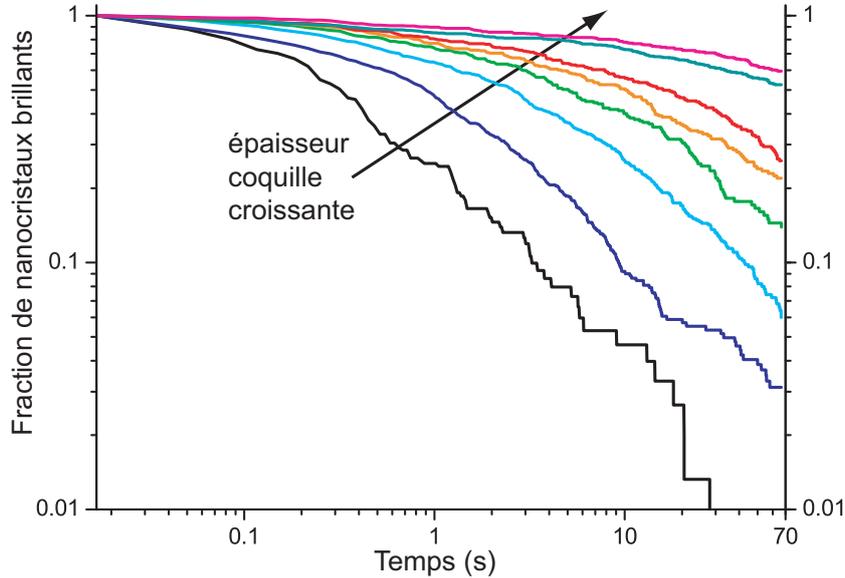


FIG. 2.5: Pourcentage de nanocristaux qui n'ont pas scintillé une seule fois en fonction du temps d'acquisition. La courbe en noir correspond aux nanocristaux à la coquille la plus fine, la courbe en rouge à la coquille la plus épaisse. La durée de l'acquisition est de 70 s pour chaque type de nanocristaux, chaque zone comportant au moins 120 nanocristaux. Les conditions d'excitation sont identiques pour tous les échantillons.

Sous éclairage UV, on enregistre la fluorescence d'un ensemble de nanocristaux. Pour définir le seuil d'extinction d'un nanocristal, on procède de la façon suivante. À partir du signal enregistré, on calcule la valeur moyenne de l'intensité de fluorescence de chaque nanocristal et son écart type σ . On considère qu'un nanocristal est dans un état éteint quand son intensité s'abaisse d'au moins $4 \times \sigma$ par rapport à la valeur moyenne.

La réduction du scintillement apparaît très nettement lorsqu'on l'observe la fluorescence des nanocristaux à la cadence temporelle de 33 Hz (équivalente à 30 ms de temps d'exposition). Sur la figure 2.5, nous avons porté pour un ensemble de nanocristaux la fraction des émetteurs qui n'ont pas scintillé pendant une durée donnée. Les différentes courbes correspondent à des échantillons d'épaisseur de coquille variable. Sur une durée de 70 s, pour la coquille la plus épaisse, on constate que 68% des émetteurs ne s'éteignent pas. Plus précisément, s'il existe des états de faible émission, ils ont une durée caractéristique beaucoup plus courte que 30 ms.

Si l'on fait varier le temps d'exposition de la caméra, on remarque que la fraction d'émetteurs qui n'ont pas clignoté pendant une durée donnée croît avec le temps d'exposition. Sur la figure Fig 2.6, nous voyons qu'à 30 ms de résolution, seulement 68% des nanocristaux ne s'éteignent jamais. Cette fraction atteint quasiment 100% à

1 s. Ces résultats suggèrent que des périodes d’extinction aux temps courts peuvent subsister. Elles peuvent être mises en évidence à l’aide de photodiodes à avalanche (voir section suivante 2.4).

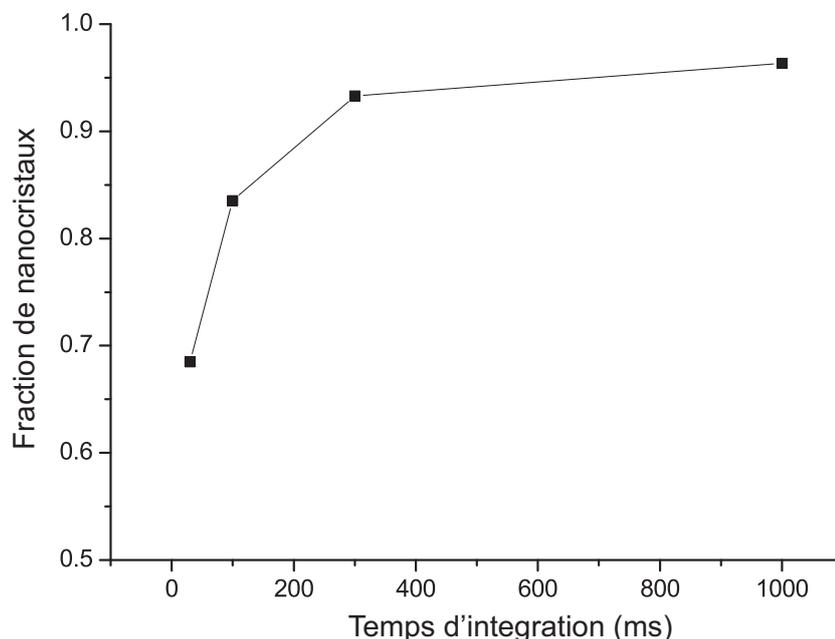


FIG. 2.6: Fraction des nanocristaux qui demeurent brillants pendant 5 minutes en fonction du temps d’intégration utilisé pour enregistrer les images à la caméra CCD. Les points correspondent aux données acquises sur un ensemble de 165 nanocristaux déposés sur une lame de verre.

2.3.1 Effet de taille

La fraction d’émetteurs qui ne clignotent pas une seule fois dépend d’une manière remarquable de l’épaisseur de la coquille protectrice (figure 2.5). En effet, nous avons étudié la fluorescence des nanocristaux pour différentes valeurs d’épaisseur de la coquille de CdS. Nos résultats montrent une évidente diminution du scintillement lorsqu’on augmente la taille de la coquille du nanocristal. Ce résultat est en fort contraste avec ceux obtenus avec les nanocristaux «classiques» CdSe/ZnS émettant à la même longueur d’onde et excités dans les mêmes conditions. Pour ces structures, une étude menée par Hines *et al.* [Hines96] montrent que l’influence de la taille de la coquille est négligeable. Nous reviendrons sur ce point dans la section où nous discutons l’origine physique de la suppression du scintillement dans les nanocristaux CdSe/CdS.

2.3.2 Comparaison avec les nanocristaux de CdSe/ZnS

Pour effectuer une comparaison directe avec les nanocristaux de CdSe/ZnS standard, nous avons utilisé une synthèse de nanocristaux CdSe/ZnS émettant à la même

longueur d'onde. La même expérience à la caméra CCD (fréquence de 33 Hz) a été réalisée. Pour illustrer la différence entre ces deux types de nanocristaux, nous avons calculé le temps passé par chaque nanocristal dans l'état de faible émission. Les résultats sont portés sous forme d'histogramme sur la figure 2.7. Nous constatons que 95% des nanocristaux de CdSe/CdS à la coquille la plus épaisse passent moins de 1% du temps total d'enregistrement dans l'état noir. Au contraire, les nanocristaux de CdSe/ZnS sont la plupart du temps éteints.

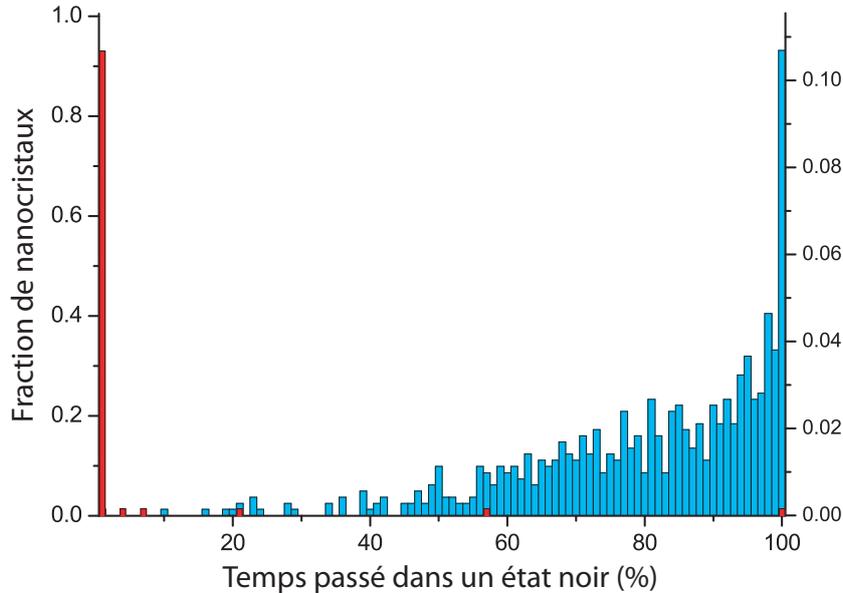


FIG. 2.7: Pourcentage du temps passé par un nanocristal individuel dans l'état noir. L'enregistrement est réalisé pendant 1 minute avec une durée d'acquisition de 30 ms. L'histogramme en rouge correspond au cas d'un nanocristal CdSe/CdS tandis que l'histogramme en bleu représente les résultats des nanocristaux CdSe/ZnS. Les données sont acquises sur des échantillons comportant au moins 150 nanocristaux.

L'étude présentée jusque là met en évidence la réduction drastique du scintillement des nanocristaux. Ces résultats sont obtenus pour des fréquences d'acquisition relativement faibles. Elles correspondent toutefois à un des domaines phares d'application des nanocristaux : celui des marqueurs pour la biologie. Dans la suite, nous allons analyser plus précisément le scintillement des nanocristaux en examinant les fluctuations d'intensité à des échelles de temps plus courtes, de l'ordre de la ms.

2.4 Scintillement rapide : analyse aux photodiodes à comptage de photons

Une analyse plus approfondie à des résolutions temporelles plus élevées est fondamentale pour expliquer les différences de comportement de ces nouveaux nanocristaux. Pour étudier en détail les effets que la coquille épaisse de CdS a sur le scintillement à des échelles de temps inférieures à 30 ms, nous avons étudié leur

fluorescence à des taux d'acquisition plus élevés (1 kHz), au moyen du dispositif de microscopie confocal couplé au montage de type *Hanbury-Brown and Twiss* (HBT) présenté ci-dessous.

Interféromètre HBT

Le dispositif a été conçu et mis en place pour enregistrer la fluorescence des nano-émetteurs à l'échelle individuelle. Il permet en particulier de démontrer le caractère individuel de la particule dont on observe la fluorescence.

Cette étude a été menée alors que nous disposions simultanément de deux cartes TimeHarp 200. Nous avons donc pu faire nos acquisitions en faisant fonctionner chaque carte suivant l'un des deux modes présentés précédemment. La première carte, utilisée en configuration *antibunching*, enregistre tous les délais entre les paires de photons détectées par les deux photodiodes. Cette acquisition nous donne accès à l'histogramme des délais entre les photons arrivés séparément sur les deux photodiodes.

Pour la deuxième carte, nous adoptons la configuration où l'entrée de synchronisation est connectée au signal de référence du laser et l'entrée start aux deux photodiodes via un routeur. Nous avons alors pu enregistré le temps d'arrivée des photons successifs ainsi que l'écart qui les séparait de l'impulsion laser qui les avait générés. En pratique, l'intensité de fluorescence détectée pour un nanocristal individuel de CdSe/CdS étant de l'ordre de 10^5 photons par seconde, la résolution sur l'intensité ne peut pas être inférieure à 1 ms. En dessous, le rapport signal-sur-bruit devient trop faible.

En utilisant la première carte, nous avons d'abord évalué la fraction d'émetteurs individuels pour une solution diluée de CdSe/CdS, évaporée sur une lamelle à échantillon. La figure 2.8 correspond à un enregistrement typique de la fonction d'autocorrélation de la lumière émise par un des nanocristaux examinés. L'histogramme des délais entre photons ne comporte que quelques coïncidences à délai nul. La valeur de l'aire du pic à zéro délai est inférieure à 0,05. Cette mesure montre que la fluorescence détectée correspond à un nanocristal individuel émettant des photons uniques. Pour un échantillon donné, plus de 98% des sources lumineuses étudiées présentent un dégroupement presque parfait, ce qui confirme que la très grande majorité des nanocristaux observés à la caméra CCD sont des émetteurs uniques.

Sur la figure 2.9-a, nous avons représenté les variations de l'intensité de fluorescence typiques pour un nanocristal de CdSe/CdS. La durée d'acquisition est de cinq minutes et la résolution utilisée est de 1 ms.

Dans les figure 2.9-b et 2.9-c, nous avons tracé deux agrandissements de 5 s et 0.5 s. De façon générale, pour toutes nos acquisitions, nous avons aussi enregistré les variations d'intensité du bruit de fond, dans une région où il n'y avait pas de nanocristaux. Le seuil utilisé pour définir un état éteint est la même que celui de la caméra CCD. À l'échelle d'1 ms, le clignotement apparaît aussi très réduit. Son temps caractéristique est de courte durée : aucun état de faible émission de plus de

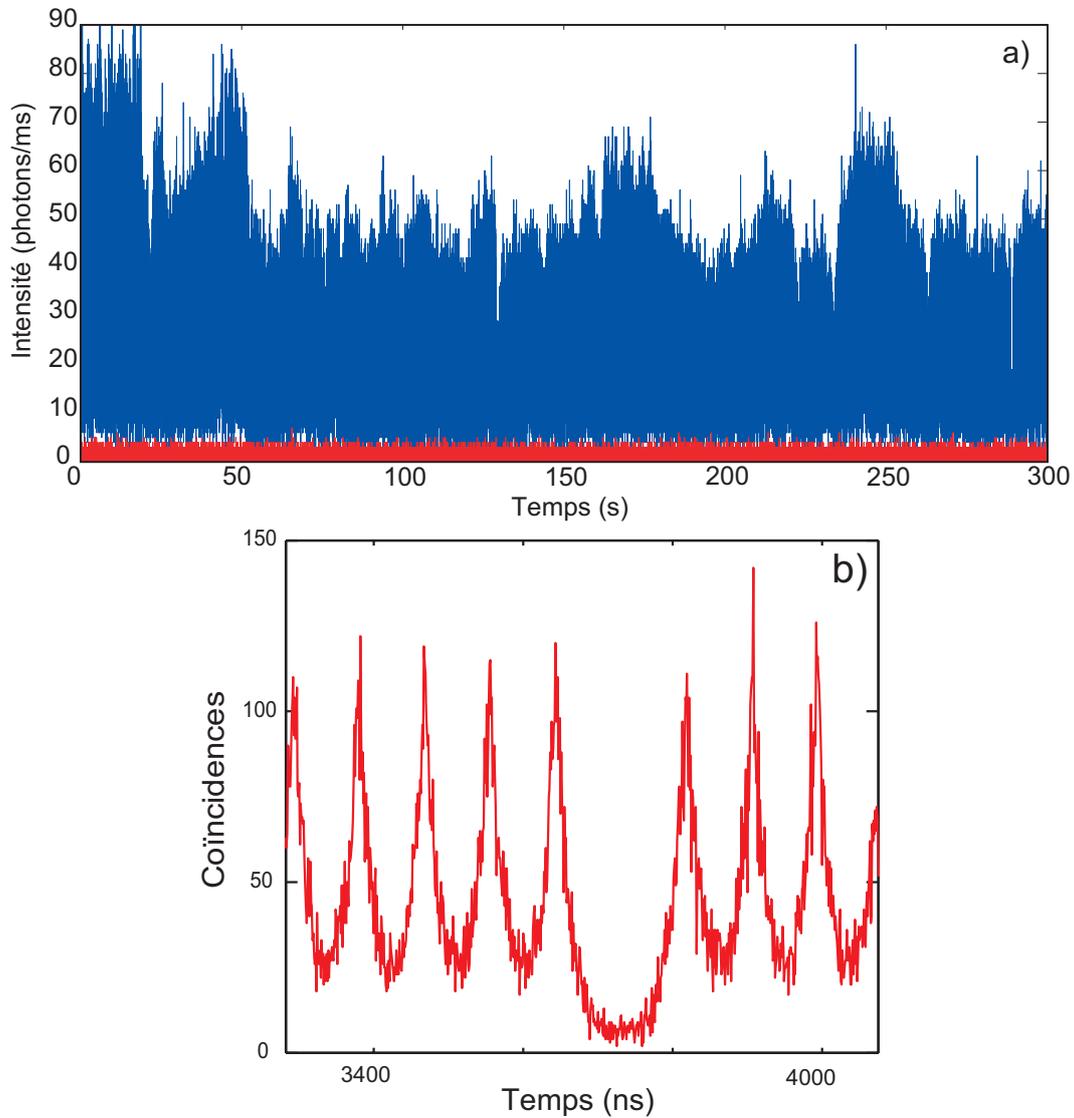


FIG. 2.8: La figure (a) représente les variations de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal CdSe/CdS en fonction du temps (courbe supérieure, en bleu), durée d'échantillonnage de 1 ms). La courbe inférieure (en rouge) correspond au bruit. C'est-à-dire à l'intensité enregistrée lorsque l'objectif de microscope est focalisé sur une zone sans nanocristaux. La figure (b) correspond à l'histogramme des délais entre les photons émis par un nanocristal de CdSe/CdS. Il prouve à la fois l'émission de photons uniques et le fait que l'on observe bien un nanocristal individuel.

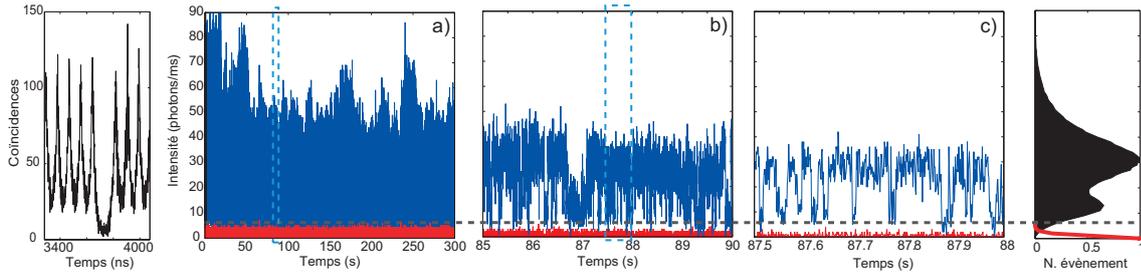


FIG. 2.9: Ces résultats correspondent au cas des nanocristaux CdSe/CdS. La figure de gauche représente l'histogramme des délais entre les photons détectés. Le dégroupement quasiment parfait démontre que l'on observe bien la fluorescence d'un nanocristal individuel. La courbe (a) donne les variations de l'intensité de fluorescence en fonction du temps (durée d'échantillonnage de 1 ms). La courbe (b) (respectivement (c)) représente le zoom de la figure (a) (respectivement (b)) repéré par un rectangle en tiretés. Enfin, la figure de droite représente l'histogramme des intensités observées sur la figure (a), le tireté montrant le niveau du bruit.

50 ms n'a été détecté, en bon accord avec les données obtenues à la caméra CCD.

Au contraire, la fluorescence typique d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS, enregistrée dans les mêmes conditions, révèle des périodes de non-émission largement plus fréquentes et pouvant durer plusieurs secondes (figure 2.10-[a-c]).

La distribution du nombre de photons émis par milliseconde traduit ce que l'on voit bien à l'œil ou à la caméra, que ce soit pour les nanocristaux à la coquille de CdS (figure 2.8) ou ceux à la coquille moins épaisse de ZnS (figure 2.10). Pour une résolution temporelle de 1 ms, l'émetteur tombe dans un état noir 67% du temps dans le cas des structures de CdSe/ZnS, et seulement 2,7% du temps dans le cas des structures CdSe/CdS.

La forme des distributions d'intensité de CdSe/CdS montre aussi que le signal émis par ces nano-émetteurs fluctue largement dans le temps, en bon accord avec les observations faites avec la caméra CCD. Ces fluctuations sont analysées au chapitre suivant. Nous verrons que l'émission des nanocristaux de CdSe/CdS peut être décrit simplement par des transitions entre deux états : un état brillant et un état « gris »

2.4.1 Analyse statistique du scintillement

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'intermittence de la fluorescence d'un nanocristal individuel peut être caractérisée finement à partir des propriétés statistiques de la durée τ des périodes de faible émission [Brokmann03a]. Cette approche a été largement utilisée pour les nanocristaux de CdSe/ZnS. Pour un nanocristal, de nombreux groupes ont constaté que la distribution cumulative de la durée des périodes d'extinction, c'est-à-dire la probabilité $P_{off}(\tau_{off} > \tau)$ de détection d'une période *off*

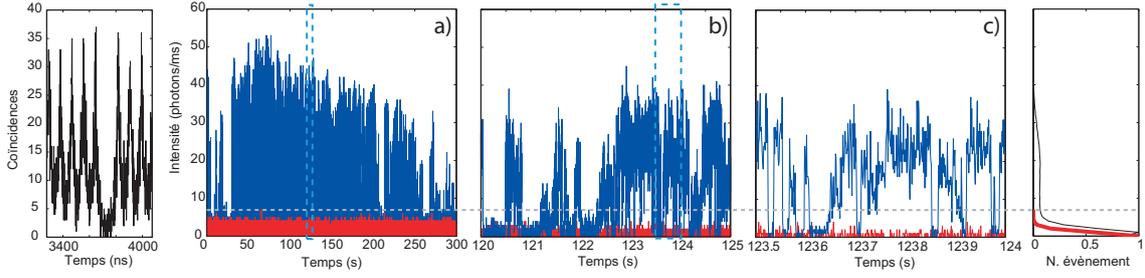


FIG. 2.10: Ces résultats correspondent au cas des nanocristaux CdSe/ZnS. La figure de gauche représente l'histogramme des délais entre les photons détectés. Le dégroupement quasiment parfait démontre que l'on observe bien la fluorescence d'un nanocristal individuel. La courbe (a) donne les variations de l'intensité de fluorescence en fonction du temps (durée d'échantillonnage de 1 ms). La courbe (b) (respectivement (c)) représente le zoom de la figure (a) (respectivement (b)) repéré par un rectangle en tiretés. Enfin, la figure de droite représente l'histogramme des intensités observées sur la figure (a), le tireté montrant le niveau du bruit.

de durée supérieure à τ suit une loi large :

$$P_{off}(\tau_{off} > \tau) \propto \frac{1}{\tau_{off}^{\mu}} \quad (2.1)$$

où l'exposant μ_{off} , caractéristique du type de nano-émetteur considéré, est pour la plupart des cas proche de 0.5. Cette valeur implique l'absence de convergence des intégrales définissant tous les moments de la distribution. En particulier, pour une telle loi, la valeur moyenne et l'écart type ne sont pas définis.

Pour comparer les propriétés du scintillement des nanocristaux CdSe/CdS à celui des nanocristaux de CdSe/ZnS, nous avons tracé sur la figure 2.11 les distributions cumulatives des durées d'extinction τ_{off} correspondant à deux nanocristaux, l'un de structure CdSe/ZnS, l'autre de structure CdSe/CdS. Les données utilisées pour calculer ces distributions correspondent aux nanocristaux dont les intensités d'émission sont données en figure 2.8. Il apparaît que pour les émetteurs constitués d'une coquille de ZnS, on retrouve le comportement habituel. Pour des durées allant du temps d'intégration (1 ms) à plusieurs secondes, nous avons constaté que la cumulative de la distribution est bien décrite par une loi de puissance avec un exposant μ égal à 0,73, compatible avec les expériences antérieures.

Sur la même figure, nous avons également représenté les données correspondant au nanocristal de CdSe/CdS. On s'aperçoit que les propriétés statistiques du scintillement du nanocristal CdSe/CdS diffère considérablement de celles du nanocristal CdSe/ZnS. Comme nous l'avons déjà mentionné, les périodes d'extinction ne dépassent pas 50 ms. De plus, 99% des événements ont une durée plus courte que 20 ms. Ce comportement est compréhensible une fois qu'on considère que ces nanocristaux ne suivent plus une statistique de loi large. Les durées des états éteints apparaissent distribués comme une loi de puissance, mais avec un exposant μ de l'ordre de 2,4, une valeur cette fois-ci supérieure à 1. Pour une telle valeur, la distribution corres-

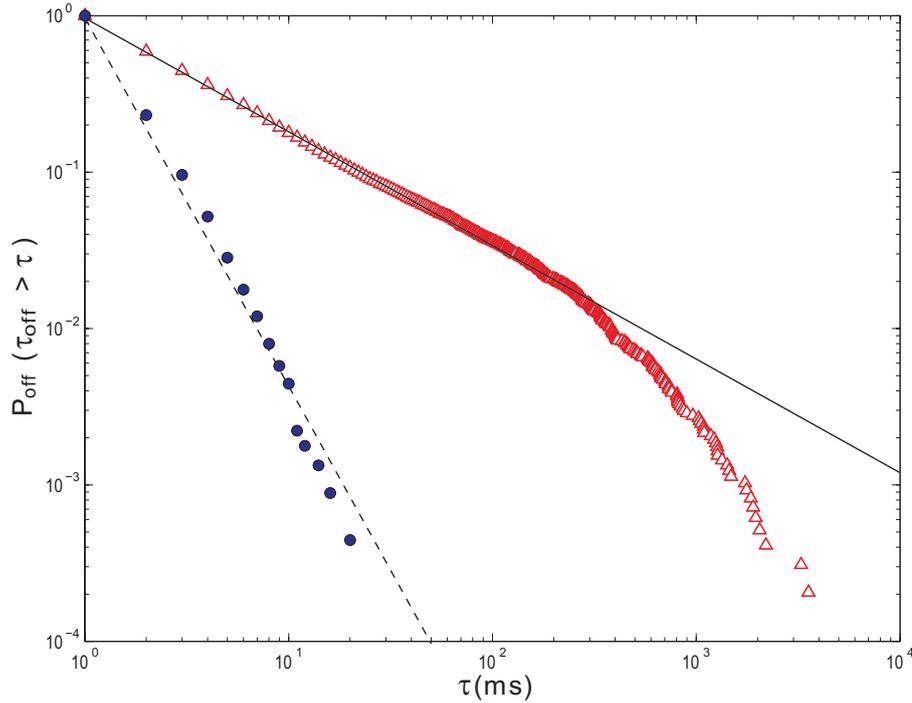


FIG. 2.11: Comparaison des distributions cumulatives des durées des périodes d’extinction obtenues pour les deux types de nanocristaux. Les disques bleus correspondent aux nanocristaux CdSe/CdS tandis que les triangles rouges correspondent aux résultats obtenus pour les nanocristaux CdSe/ZnS.

pond à une loi étroite. Contrairement aux statistiques de Lévy, il est maintenant possible de définir une valeur moyenne $\langle \tau_{off} \rangle$ ainsi qu’une variance $\langle \sigma_{off} \rangle$ pour la distribution P_{off} . De même, la probabilité de détecter des événements dont la durée est du même ordre que le temps de mesure devient totalement négligeable.

Les résultats présentés diffèrent donc de la quasi-totalité des nanocristaux étudiés jusqu’à aujourd’hui. Néanmoins, un travail présenté par Gómez *et al.* [Gómez06] en 2006 démontrait une diminution du clignotement pour le système CdSe/CdS. Les auteurs rapportent une étude approfondie sur la statistique de clignotement de ces nanocristaux ainsi qu’une comparaison directe avec d’autres types de passivation de la surface du coeur. Aucune indication sur la taille des structures n’est donnée. Toutefois, une estimation rapide est possible à partir de l’analyse de la longueur d’onde d’émission. À partir de ces données on peut déduire une épaisseur de coquille d’environ 1/5 par rapport aux nanocristaux présentés dans cette thèse. La valeur de l’exposant de la loi de puissance caractérisant la distribution des temps d’extinction qu’ils trouvent dans ces conditions est égale à $\mu_{off} = 0.54$, soit encore une loi large. Une relation entre la taille de la coquille et le clignotement est donc clairement démontrée.

Influence du paramètre de maille

Dans la littérature, très peu de travaux ont été dédiés à l'étude du scintillement en fonction de l'épaisseur de la coque entourant le coeur du nanocristal. Une étude sur les nanocristaux CdSe/ZnS à été réalisée par Heyes *et al.* [Heyes07]. Elle portait sur l'influence de l'épaisseur de la couche de ZnS sur le clignotement. Elle a montré qu'il n'existait aucune corrélation.

L'absence de corrélation peut s'expliquer à partir de l'écart entre les paramètres de maille des semi-conducteurs constituant le coeur et la coquille du nanocristal. Dans le cas d'une structure CdSe/ZnS, le décalage entre CdSe et ZnS est de l'ordre de 10% [Yu05]. Or, une étude très récente menée par Ithurria *et al.* [Ithurria07] a prouvé que la différence de paramètre de maille entre le coeur et une coquille, a priori sans défauts, induit sur le coeur une pression qui peut atteindre des valeurs extrêmement élevées : jusqu'à 4 GPa, dans le cas de nanocristaux dont la coquille est constituée en moyenne de 7,5 monocouches de ZnS. Pour une telle pression, les contraintes mécaniques sont très importantes et il est probable que celles-ci relaxent à travers la formation de défauts dans la structure cristalline de la coquille. Ces défauts peuvent agir comme des pièges pour les porteurs de charge et permettre l'ionisation de l'émetteur. Dans ce cas, le dépôt de couches successives de ZnS ne permet donc pas de réduire le scintillement du nanocristal.

Comme indiqué dans la ref. [Talopin03], le couple CdSe et CdS présente une différence de paramètre de maille limitée à 4 %, une valeur beaucoup plus faible. Elle permet d'obtenir une croissance epitaxiale très homogène avec une totale absence de défauts dans toute l'épaisseur de la coquille (voir figure 2.2). Du point de vue de la structure cristalline, le couple CdSe/CdS étudié se révèle être un bon choix pour développer des nanocristaux à la coquille très épaisse.

Délocalisation des charges

Les structures CdSe/CdS présentent une autre différence très importante si on les compare aux structures CdSe/ZnS : la localisation des charges. Dans le cas de CdSe/ZnS, l'alignement des bandes de conduction aboutit à un confinement de la paire électron-trou dans le coeur du nanocristal. On parle de nanocristal de type I. Dans le cas du couple CdSe/CdS, la structure de bande relative des éléments utilisés pour le coeur et la coquille induit aussi une localisation du trou dans le coeur. En revanche, l'électron présente une fonction d'onde qui s'étend dans l'ensemble de la structure coeur/coquille. Nous avons déjà observé les effets de cette délocalisation dans la figure 2.1 : plus la coquille est épaisse plus la longueur d'onde d'émission est décalée vers le rouge.

On constate simultanément une augmentation avec la taille de la coquille de l'absorption en dessous des 550 nm. Pour des longueurs d'onde courtes c'est-à-dire hors résonance, l'absorption du nanocristal est bien décrite par la théorie de Mie. La section efficace est alors directement liée à la taille du nanocristal. A cause de la délocalisation de l'électron dans la coquille, la section efficace d'absorption augmente

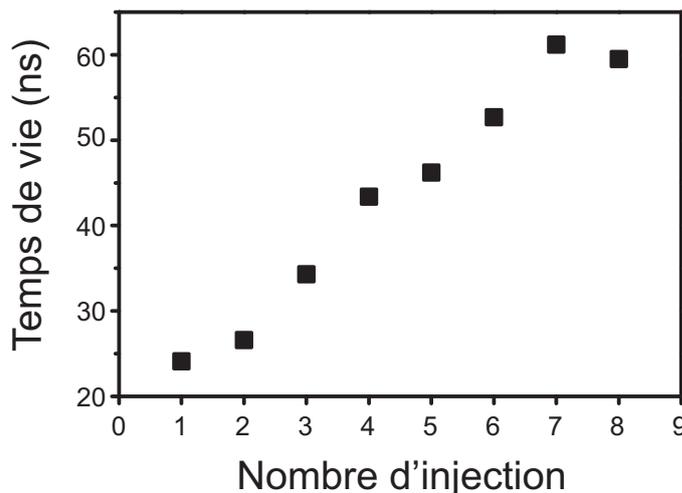


FIG. 2.12: Durée de vie radiative des nanocristaux de CdSe/CdS en fonction du nombre d'injections de précurseurs servant à la synthèse de la coquille de CdS.

avec l'épaisseur de la coquille.

Une autre conséquence de la délocalisation de l'électron est l'allongement important du temps de vie du niveau excité. Celui-ci croît de façon monotone après chaque injection, de 24 ns à 60 ns (figure 2.12). Cette observation s'explique par le moins bon recouvrement des fonctions d'onde de l'électron et du trou dans les structures à la coquille épaisse.

Une autre conséquence très importante de la délocalisation de l'électron dans la coquille est la réduction des processus d'interaction coulombienne. En particulier, l'efficacité de l'effet Auger diminue fortement. Les conséquences seront analysées dans le chapitre suivant.

2.5 Analyse physique du scintillement

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, la plupart des modèles développés pour modéliser la statistique du clignotement s'appuient sur l'ionisation de l'émetteur. Lorsque le nanocristal est ionisé, toute paire électron-trou créée se désexcite par effet Auger en transmettant son énergie à la charge présente dans le nanocristal. Ces processus Auger sont en effet beaucoup plus rapides (de l'ordre de quelques centaines de ps dans les nanocristaux standards) que les processus radiatifs (de l'ordre de 20 ns).

Nous examinons maintenant comment les modèles traitant du scintillement des nanocristaux peuvent expliquer le scintillement que nous observons. Comme nous l'avons déjà mentionné, on peut considérer qu'il existe deux grandes catégories de modèle qui décrivent correctement le phénomène de scintillement : les modèles à piège (ou *trap models*) et les modèles à marche aléatoire (ou *random walk models*).

La distribution cumulative des temps d'extinction obtenu pour les nanocristaux

à la coquille de CdS épaisse présente un comportement à loi de puissance avec un exposant étonnamment élevé (μ_{off} 2,4 pour les CdSe/CdS au lieu de μ_{off} 0,5 pour les CdSe/ZnS, comme montré en figure 2.11). La valeur obtenue dans le paragraphe 2.4.1 ne peut pas être expliquée à partir des modèles à marche aléatoire modèles [Shimizu01b, Tang05a, Tang05b], où l'exposant attendu est de l'ordre de 0.5.

Au contraire, un exposant aussi élevé peut être expliqué par le modèle à pièges dynamiques, proposé par Verberk *et al.* dans la référence [Verberk02]. Ce modèle suppose un système dont les taux de piégeage et de neutralisation sont contrôlés par la décroissance exponentielle des fonctions d'onde électroniques et la distance piège-charge. En considérant un milieu continu de piège enveloppant l'émetteur, ce modèle prévoit une distribution de probabilité pour les temps *off* qui s'adapte bien aux résultats présentés, dans le cas où l'énergie des pièges est supérieure à l'énergie de l'état d'ionisation du nanocristal. Dans ce cas l'exposant de la loi de puissance est supérieur à 1 (sa valeur exacte dépend des valeurs relatives des différentes énergies).

2.6 Comparaison avec les techniques visant à réduire le scintillement développées jusqu'à présent

Parmi les récentes tentatives visant à réduire le taux de clignotement de nanocristaux de CdSe/ZnS, on pourra en particulier citer l'utilisation de petites molécules organiques (comme β -mercaptoethanol) passivant la surface des nanocristaux. Par comparaison avec les nanocristaux étudiés ici, ces émetteurs présentent encore un scintillement très intense : la probabilité qu'un seul nanocristal émette en continu pendant 400 secondes est inférieure à $5 \cdot 10^{-3}$ pour une cadence d'observation de 10 Hz [Hohng04]. Dans les mêmes conditions cette probabilité est supérieure à 0,8 pour les nanocristaux de CdSe/CdS dont la coquille est la plus épaisse.

Les résultats très prometteurs que nous avons obtenus, publiés dans la référence [Mahler08] sont confortés par une étude parue quasiment simultanément et réalisée par l'équipe de Klimov [Chen08]. Menées sur des structures parfaitement analogues, elle démontre la quasi-suppression du scintillement pour des fréquences d'analyse de l'ordre de 10 Hz.

2.7 Conclusion

Le clignotement des nanocristaux colloïdaux est un des plus grands handicaps pour l'emploi de ces nano-émetteurs à la fois dans les domaines de la recherche appliqué et fondamentale. Dans ce chapitre, nous avons présenté un nouveau type de nanocristaux de CdSe/CdS caractérisés par une coque épaisse avec un haut niveau de cristallinité. Nous avons étudié la fluorescence de ces nano-émetteurs à différentes résolutions temporelles, de 30Hz jusqu'à 1 KHz, grâce à l'utilisation d'un dispositif de

microscopie confocale. Nous avons mis en évidence que la majorité des nanocristaux ne clignotent jamais si on les observe à basse cadence.

À la cadence d'un kHz, notre système de comptage de photons, permet de détecter des périodes de faible émission. L'étude de la statistique des périodes d'extinction nous a permis de mettre en évidence un comportement nettement différent de ces nanocristaux « géants » par rapport aux nanocristaux standard.

Nous avons aussi démontré une relation directe entre le scintillement et la taille de la coquille de CdS. La maîtrise de la synthèse est donc bien un point crucial pour la réalisation de nanocristaux semi-conducteurs qui ne clignotent jamais.

Towards non-blinking colloidal quantum dots

BENOIT MAHLER¹, PIERNICOLA SPINICELLI², STÉPHANIE BUIL³, XAVIER QUELIN³,
JEAN-PIERRE HERMIER^{2,3*} AND BENOIT DUBERTRET^{1*}

¹Laboratoire Photons Et Matière, CNRS UPR5, ESPCI 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France

²Laboratoire Kastler Brossel, CNRS UMR8552, Université Pierre et Marie Curie, Ecole normale supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

³Groupe d'Etude de la Matière Condensée, CNRS UMR8635, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

*e-mail: hermier@physique.uvsq.fr; benoit.dubertret@espci.fr

Published online: 22 June 2008; doi:10.1038/nmat2222

At a single-molecule level, fluorophore emission intensity fluctuates between bright and dark states. These fluctuations, known as blinking, limit the use of fluorophores in single-molecule experiments. The dark-state duration shows a universal heavy-tailed power-law distribution characterized by the occurrence of long non-emissive periods. Here we have synthesized novel CdSe–CdS core–shell quantum dots with thick crystalline shells, 68% of which do not blink when observed individually at 33 Hz for 5 min. We have established a direct correlation between shell thickness and blinking occurrences. Importantly, the statistics of dark periods that appear at high acquisition rates (1 kHz) are not heavy tailed, in striking contrast with previous observations. Blinking statistics are thus not as universal as thought so far. We anticipate that our results will help to better understand the physico-chemistry of single-fluorophore emission and rationalize the design of other fluorophores that do not blink.

Blinking in single-molecule emission has been reported in various kinds of fluorophore, including organic fluorescent dyes^{1,2}, GFP (ref. 3), silicon nanocrystals⁴ and II–VI (refs 5,6) and III–V (ref. 7) semiconductor nanoparticles. The off-period statistics were shown to obey Lévy statistics with non-finite variance and mean, for both organic^{8–10} and inorganic dyes¹¹. One consequence of such statistics is that off times are of the order of the observation time, that is, arbitrarily long^{12,13}, leading to unusual phenomena such as non-stationarity and non-ergodicity of the emitter fluorescence. The absence of a characteristic time associated with the blinking behaviour represents a severe limitation in the use of single fluorophores. The factors underlying such blinking and its seemingly quite general form are not clear, although several models that can explain the data have been suggested^{8,14–17}. In this report we have synthesized a novel type of CdSe–CdS core–shell quantum dot (QD) with a 5-nm-thick crystalline CdS shell, for which blinking at frequencies lower than 33 Hz is suppressed for most nanoparticles (68% of the 165 QDs observed). The blinking probability is shown to decrease monotonically with increasing shell thickness. At fast acquisition rate (1 kHz), dark states are observed, but are scarce and short, and, most important, their distribution is no longer Lévy statistics, demonstrating that the blinking statistics of dark states is not as general as observed so far.

We have synthesized CdSe–CdS core–shell quantum dots using modifications of well-documented synthesis procedures. In brief, we first synthesize 2.5-nm-diameter CdSe nanoparticles as described in ref. 18. CdS layers are then grown on the CdSe cores by sequential addition of cadmium and sulphur precursors (see the Methods section). The growth of the CdS on the CdSe core is first confirmed by photoluminescence excitation measurements (Fig. 1a) and by transmission electron microscopy (TEM) images (see Supplementary Information, Fig. S1). After

seven successive additions of cadmium and sulphur precursors, we obtained a homogeneous population of 13-nm-diameter core–shell nanocrystals (Fig. 1b), demonstrating the growth of a CdS layer as thick as 5 nm on the CdSe core. Their fluorescence shows a maximum at 620 nm and a full-width at half-maximum of 33 nm. Owing to the relative positions of the band diagrams of CdSe and CdS, the hole remains strongly confined in the CdSe core whereas the electron is delocalized in the CdS shell, inducing a large red-shift of the QD fluorescence during the shell growth. Because the lattice mismatch between CdSe and CdS is small (4% for hexagonal phases¹⁹), epitaxial growth of CdS on CdSe with very homogeneous crystal structures is obtained, as shown by TEM observation (Fig. 1b, inset). Such quality of crystal structure is hard to reach when the lattice mismatch between the core and the shell is larger, as in the case of CdSe–ZnS materials²⁰ (lattice mismatch > 10%). We also observe that nanocrystals show strongly faceted structures, which result from the specific proportions of precursors and ligands used in the procedure to grow the shells. The quantum yield of these QDs is typically of the order of 70%, and their absorption cross-section is 4×10^{-14} cm² at 350 nm. Although we used a procedure to grow zinc-blende CdSe cores, we end up with CdSe–CdS wurtzite core–shell QDs (see Supplementary Information, Fig. S2).

These QDs were diluted to nanomolar concentration in a mixture of 90% hexane–10% octane and one drop of the solution was evaporated on a clean glass cover slide, producing isolated bright spots, more than 98% of which are single QDs, as will be shown later. The mean distance between nanocrystals is of the order of 2 μ m. This sample is kept in air and first visualized using an inverted fluorescent microscope (Olympus IX71) with a 100 W mercury lamp for the light source, a 100 \times 1.4 NA objective, and adapted filters (550 nm short pass for the excitation, and

ARTICLES

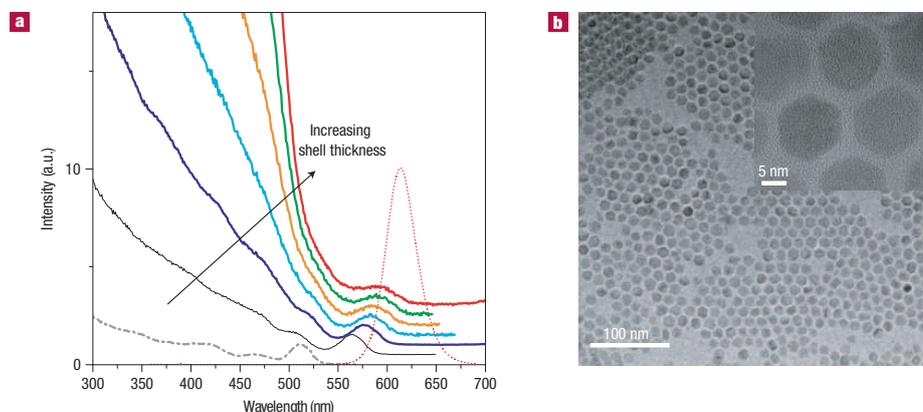


Figure 1 Characterization of core-shell CdSe–CdS nanocrystals with reduced blinking. **a**, Photoluminescence excitation spectra taken during shell growth achieved by six successive additions of cadmium and sulphur precursors. Spectra were acquired after each precursor injection. Dot-dashed line, initial CdSe cores; black to red full lines correspond to samples with increasing CdS shell thickness. The final QD diameter is measured to be 13 ± 1.5 nm. We observe a red-shift of the first exciton absorption and an absorption increase below 550 nm, demonstrating effective shell growth. The red dotted line corresponds to the emission spectrum of the sample with the thickest shell, excited at 350 nm. **b**, A TEM image of the nanocrystals with the thickest shell. A high-resolution TEM image (inset) reveals the excellent crystallinity of an individual nanocrystal.

590 nm long pass for the emission). When observed through the microscope eyepiece with the naked eye, single-QD blinking is hard to detect (see Supplementary Information, Movie S1). This observation is confirmed by recordings of single-QD fluorescence using an electron-multiplying CCD (charge-coupled device) camera (Cascade 512B, Roper Scientific) at 33 Hz (30 ms frame exposure time): 68% of the QDs emit continuously for 5 min (Fig. 2a and see Supplementary Information, Fig. S3). Dark states, if they exist, are thus much shorter than 30 ms. A QD is said to be in a dark state if its intensity drops below $\langle C \rangle + 4\sigma$, where $\langle C \rangle$ is the average signal detected from a region without QDs and σ its standard deviation. The fraction of non-blinking QDs increases further as the exposure time increases: at 100 ms (10 Hz), 83% of the QDs do not blink, and 96% at 1 s (1 Hz). The maximum emission intensity of the single QDs we used for the statistics is fairly homogeneous and is not correlated to their blinking behaviour (Fig. 2b). The bright fraction of QDs (number of QDs that do not blink once) depends in a remarkable manner on the shell thickness (Fig. 2c). The thicker the layer, the less frequent the blinking. This trend demonstrates that thick epitaxially grown shells are a key parameter to control QD blinking. These data are in strong contrast with those obtained with classical CdSe–ZnS QDs emitting at the same wavelength and excited in the same conditions (see Supplementary Information, Movie S2). At 33 Hz, 95% of the CdSe–ZnS nanocrystals we have synthesized have spent more than 20% of the recording time in a dark state, whereas 95% of CdSe–CdS QDs have spent less than 1% of their time in a dark state (Fig. 2d). Despite recent attempts to reduce the blinking rate of CdSe–ZnS QDs using small organic molecules (such as β -mercaptoethanol), these QDs still demonstrate strong blinking: the probability that a single QD emits continuously for 400 s was found to be less than 5×10^{-3} at 10 Hz (ref. 21), whereas in the same conditions of acquisition this probability is higher than 0.8 for our thick-shell CdSe–CdS QDs.

To investigate in more detail the presence of short (<30 ms) dark states in our thick-shell CdSe–CdS QDs, we have studied their fluorescence emission at higher acquisition rates, using a confocal

microscope and a standard high-sensitivity Hanbury Brown and Twiss set-up based on two avalanche photodiodes with a time resolution of 300 ps. This set-up was designed to simultaneously demonstrate single-photon emission to check that we are observing single QDs, and record emission time traces. The pulses from the photodiodes are simultaneously sent to two data acquisition cards (TimeHarp 200) for time-resolved measurements. The first card records all the stop events during a time interval of $4.7 \mu\text{s}$ triggered by a start pulse. It gives access to the histogram of the delays between photons with a time resolution of 1.1 ns. The second card is used in a different mode and records individual photon events with their arrival times, enabling the analysis of the intensity at arbitrary large timescale with a time resolution of 100 ns. As the detected fluorescence intensity of a single nanocrystal is lower than 10^5 counts per second, the binning time cannot be shorter than 1 ms, otherwise the signal-to-noise ratio in the measured intensity would be too low.

Using the first card, we first evaluated the proportion of single QDs when a drop of CdSe–CdS QDs is evaporated on a cover slip. Exciting the nanocrystals with a pulsed laser diode (LDH-P-C-405, Picoquant, pulses of duration ~ 100 ps), we recorded the autocorrelation function of the light emitted by 50 different nanocrystals. A typical result is shown in Fig. 3a,f. The histogram of the delays between photons at short timescale shows few coincidence counts at zero delay. The value of the zero-delay peak area is less than 0.05, systematically dropping close to zero after subtracting the background due to the avalanche photodiode dark counts. This measurement demonstrates that the detected fluorescence corresponds to an individual nanocrystal emitting single photons. For a given coverslip, more than 98% of the bright spots studied show such complete antibunching, confirming the fact that a very large majority of the QDs observed with the CCD camera are single QDs.

A typical time trace of individual CdSe–CdS QDs emission recorded for five minutes with the second card and binned at 1 ms is represented in Fig. 3b along with a 5 s (Fig. 3c) and a 0.5 s (Fig. 3d) zoom. The signal of a dark region where no QDs are present,

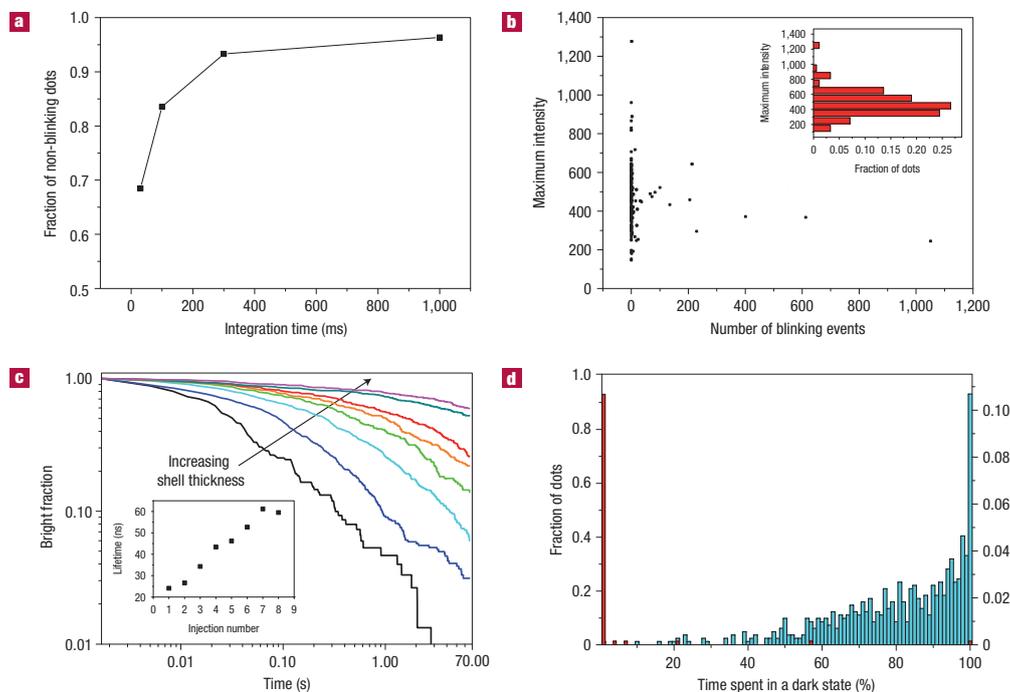


Figure 2 Intensity fluctuations and blinking behaviour of single CdSe–CdS QDs visualized with a CCD camera. **a**, Fraction of non-blinking quantum dots as a function of integration time. Images are acquired continuously for 5 min. Statistics on 165 QDs. Measurements were made on a dried QD film. **b**, The same sample and recording conditions as in **a**. Number of dark states versus maximum emission intensity for each QD. Inset: Proportion of QDs emitting at a given maximum intensity. **c**, Percentage of QDs that have not blinked versus time for different CdS layer thicknesses. Different layers are obtained by successive injections of shell precursors. All films were acquired in the same conditions and the statistics for each layer were on at least 120 QDs using automatic home-made software. Images were acquired continuously for 1 min at 33 Hz. Inset: fluorescence lifetime for the various shell thicknesses. **d**, Percentage of time a QD spends in a dark state during 1 min measurement at 33 Hz. Red, CdSe with eight CdS shells; blue, CdSe–ZnS QDs. Statistics on more than 150 QDs for each QD type.

recorded in the same conditions, is also represented in Fig. 3c,d. The QD dark-state threshold used is the same as the one in the CCD experiments. At 1 ms bin time, dark periods are scarce and short (Fig. 3c,d), with no occurrences longer than 30 ms, in agreement with the data obtained with the CCD camera. In contrast, a typical time trace of single-CdSe–ZnS-QD emission recorded in the same conditions (Fig. 3g–i) shows frequent and sometimes long (few seconds) dark periods. The intensity distribution of the number of photons per millisecond for the CdSe–CdS QD (Fig. 3e) and for the CdSe–ZnS QD (Fig. 3j) summarizes well what the eye catches in the time traces. At 1 ms bin time, the dark state is visited 67% of the time by a CdSe–ZnS QD, and only 2.7% of the time by a CdSe–CdS QD. The shape of intensity distribution of the CdSe–CdS QDs also demonstrates that these QDs emit with intensities that fluctuate greatly with time, in good agreement with the observations made with the CCD camera. These large fluctuations suggest that, as in the case of CdSe–ZnS QDs (ref. 22), these QDs' emission cannot be described simply by transitions between one excited state and a ground state.

More precisely, the intermittency of single-nanocrystal fluorescence can be characterized with the statistical properties of the duration τ_{off} of dark periods. Such an approach has been extensively used for standard CdSe–ZnS core–shell nanocrystals. For a given nanocrystal, many groups found that the cumulative

distribution of the duration of dark states, that is, the probability $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$ of detecting a dark period of duration greater than τ follows heavy-tailed power-law distributions $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau) \propto 1/\tau_{\text{off}}^{\mu}$, where μ_{off} is close to 0.5. This behaviour ranges from the binning time to seconds, as shown in Fig. 4, where we have plotted the cumulative distribution of the duration of dark periods corresponding to the CdSe–ZnS of which the fluorescence intensity is represented in Fig. 3g. For duration ranging from time binning (1 ms) to 1 s, we found that $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$ is well fitted by a power-law distribution where the exponent μ is equal to 0.73, a result consistent with previous experiments¹¹.

The derived $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$ distribution corresponding to the CdSe–CdS nanocrystal of Fig. 3b and plotted in Fig. 4 is completely different. No long off states are observed: 99% of off states are shorter than 10 ms and the longest off state has a duration smaller than 20 ms. This modification can be understood by observing that the dependence of $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$ is no longer Lévy statistics. Using logarithmic scales, $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$ can be linearly fitted with a slope equal to 2.4. This value implies that the heavy-tailed distributions corresponding to CdSe–ZnS structures are not observed in the case of our CdSe–CdS nanocrystals. Mean values and standard deviation can be defined.

The question is why these CdSe–CdS QDs have such short off times, and off-time statistics completely different from those

ARTICLES

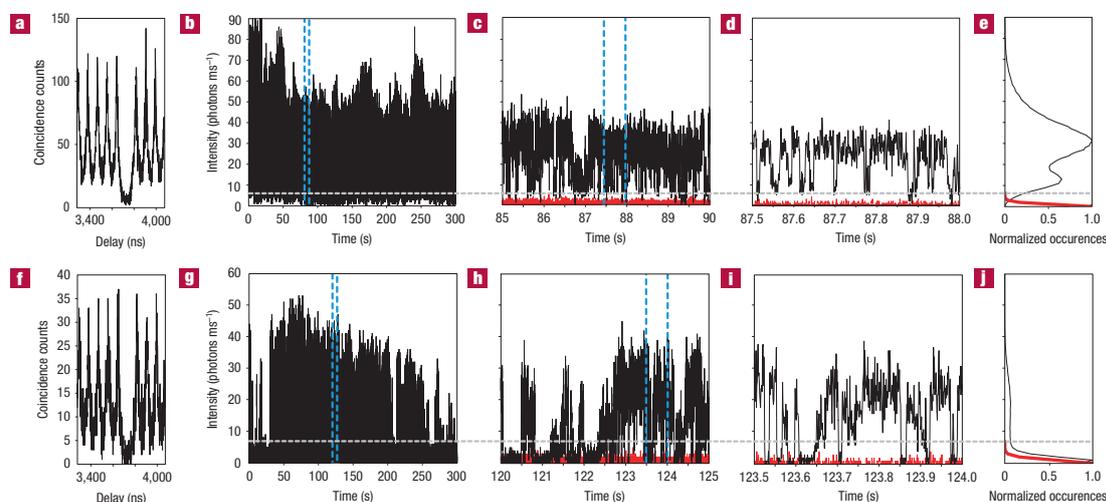


Figure 3 Intensity fluctuations of single CdSe–CdS and CdSe–ZnS QDs measured with avalanche photodiodes. **a**, The photon antibunching ensures that we are observing a single QD. **b**, A 5 min emission time trace of a typical CdSe–CdS QD binned at 1 ms. Mean power, 500 nW; repetition rate, 10 MHz. **c**, **d**, 5 s (**c**) and 0.5 s (**d**) zooms of the same time trace represented with the emission time trace (red), recorded in the same conditions, of a zone with no QDs. **e**, Normalized intensity distribution for the QD trace (black) and the noise (red). **f–j**, Similar to **a–e**, respectively, for a CdSe–ZnS nanocrystal. Mean power, 10 μ W; repetition rate, 10 MHz. The mean laser power was chosen to obtain similar count rates for the two kinds of nanocrystal.

observed so far. A recent study²³ reported the normal blinking reduction for CdSe–CdS QDs as well as power-law statistics similar to those of other QDs systems ($\mu_{\text{off}} = 0.54$). In that work, however, no information is provided on the thickness of the CdS shells. A crude estimation on the basis of comparison with our CdSe–CdS absorption/emission suggests that the QDs used previously²³ have thin CdS shells (corresponding to one or two precursor injections in our case). Our results for thin shells (Fig. 2c) are in good agreement with that work. Studies dedicated to the influence of the shell thickness on the blinking statistics are few. The CdSe–ZnS blinking statistics as a function of ZnS thickness have been studied²⁴, but no correlation between the shell thickness and the blinking statistics was found. The difficulty with the CdSe–ZnS system is the large lattice mismatch between the core and the shell (> 10%). The lattice mismatch between a QD core and a defect-free, epitaxially grown shell induces pressure in the shell and on the core that can be as high as 4 GPa for seven monolayers of ZnS on a CdS core (7% lattice mismatch)²⁵. Consequently, for large lattice mismatch between the core and the shell, large pressure is expected to relax through formation of defects in the QD shell²⁰, which can act as trapping sites, inducing blinking.

In the CdSe–CdS system, the lattice mismatch difference between the core and the shell is only 4%, enabling an epitaxial growth of the shell on the core with no detectable defect even for 5-nm-thick shells, as revealed by high-resolution TEM (Fig. 1b, inset). Another important characteristic of the CdSe–CdS system is that band alignment induces a localization of the hole in the CdSe core, whereas the electron is delocalized in the CdS shell. This ‘half-confinement’ causes a strong fluorescence red-shift (Fig. 1a) and an increase of fluorescence lifetime during shell growth from 24 to 60 ns (Fig. 2c, inset). The system can thus be pictured as a well confined hole in the CdSe core, a delocalized electron in the CdS shell and a very small number of trapping states, which are located only at the shell surface owing to the excellent crystallinity

and the thickness (5 nm) of the CdS shell. As the CdS shell grows, Coulomb interaction between the hole and the electron makes the surface states less accessible to the electron. We thus hypothesize that the strong change in the blinking statistics observed for the CdSe–CdS QDs is due to the combined effect of their large size, the hole confinement in the QD core and the excellent crystallinity of the CdS shell.

Most blinking-statistic models²⁶ associate dark states with the presence of a charge in the dot’s core, which quenches the fluorescence emission by fast Auger processes²⁷. Two types of model according to the dynamics of charged states have been proposed: trap-state models and random-walk models. The cumulative distribution for the off times obtained for thick CdS shells shows a power-law behaviour with a surprisingly high exponent (2.4 versus 0.73 for CdSe–ZnS nanocrystals; Fig. 4). This value is not in agreement with random-walk models^{15,28,29}, where exponents close to 0.5 are expected. On the other hand, the 2.4 exponent can be accounted for by the dynamic-trap model introduced in ref. 30. This model assumes that trapping and recovery rates are governed by exponential decay of electronic wavefunctions with the emitter–trap distance. For a continuous distribution of possible trapping sites, off-time probability distributions in accordance with our observations are obtained if the trapped state has higher energy than the ionizing state. Such configurations can be achieved, as proposed in ref. 30, if the first charging prevents further charging events because of energy costs. A charge trapped far away from the CdSe core would then take the nanocrystal into a long ‘on’ event, and the intensity fluctuations we have observed would be due to environmental electronic fluctuations.

In conclusion, we have synthesized novel highly crystalline CdSe–CdS core–shell QDs with thick crystalline shells, which show a complete absence of blinking when observed at acquisition rates as fast as 33 Hz. We found that the QD blinking behaviour depends

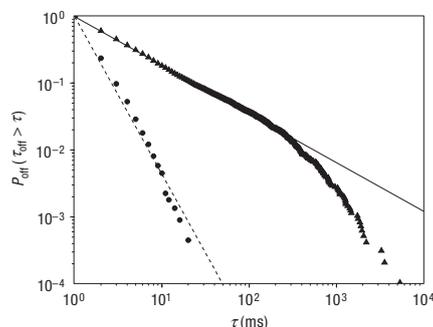


Figure 4 Cumulative distributions of off times in a logarithmic scale. Circles (respectively triangles) correspond to the fluorescence intermittency of the CdSe–CdS (respectively CdSe–ZnS) nanocrystal of which intensity variations are plotted in Fig. 3b–d (respectively Fig. 3g–i). The solid line is a power-law distribution of parameter 0.73 and the dashed line a power-law distribution of parameter 2.4.

strongly on the shell thickness, suggesting that well designed shells are the key parameter for obtaining non-blinking QDs. In contrast with previous studies³¹, we proved that we were observing single emitting QDs. When observed at high acquisition rates (1 kHz), single QDs show rare dark states, whose durations are of the order of the acquisition rate. The statistical distribution of these dark states is radically different from the seemingly general heavy-tailed power law observed so far in organic as well as inorganic fluorophores. Our observations were made in air, but similar results were obtained when QDs were coated with a PMMA film, suggesting that oxygen does not play any significant role in the emission of these QDs, unlike the case in other observations³². Further work on this system, including slight variations in the QD shape, composition (including shells with ternary compounds) and outer layer should help check our current hypothesis. Our observations on the CdSe–CdS system could in principle be extended to other QD systems with thick crystalline and epitaxially grown shells, and with a strong hole confinement in the QD core. Although the QDs presented here are larger than other types of core–shell QD, they should readily find interesting applications in biology for single-molecule tracking and in photonics as robust and continuous photon emitters.

Note added in proof. A paper by Y. Chen *et al.*, submitted on 23 December 2007 and published in the *Journal of the American Chemical Society* **130**, 5026 (2008), reports CdSe QDs with thick CdS shells with strongly reduced blinking.

METHODS

CHEMICALS

1-octadecene (ODE, 90%, Aldrich), oleylamine (70%, Fluka), oleic acid (90%, Aldrich), triethylphosphine (TOP, 90%, Cytec), cadmium oxide (99.99%, Aldrich), selenium pellets (99.99%, Aldrich), sulphur (99.998% Aldrich) and tetradecylphosphonic acid (TDPA, 97%, PCI synthesis) are used as received.

PRECURSOR PREPARATION

0.5 M Cd(oleate)₂ in oleic acid was prepared by heating at 170 °C for 1 h a mixture of 1.45 g CdO and 20 ml oleic acid under argon flux. When the mixture turned colourless, the solution was cooled down to 100 °C and degassed under vacuum for 30 min. 1 M TOPSe was prepared by dissolving selenium pellets in TOP under magnetic stirring.

CdSe CORE SYNTHESIS

CdSe nanocrystals were synthesized via modification of the previously reported procedure¹⁸. 2 ml 0.5 M Cd(oleate)₂ in oleic acid was mixed with 3 ml ODE and introduced into a 50 ml three-neck flask. The mixture was degassed at 70 °C under vacuum for 1 h. Under argon flux, the temperature was increased to 240 °C before injecting a mixture of 1.5 ml 1 M TOPSe, 1.5 ml oleylamine and 1 g TDPA (heated until the solution became clear). The temperature was maintained at 200 °C for 7 min. After cooling to 80 °C, 30 ml ethanol was added to the solution to prevent solidification of the product. The sample was cooled at room temperature and more ethanol (60 ml) was added before centrifugation at 3,000 g for 4 min. The supernatant was discarded and the pellet containing CdSe nanocrystals and TDPA was suspended in 10 ml hexane and sonicated for 5 min. This turbid solution was centrifuged for 5 min at room temperature. The clear supernatant containing the QDs was precipitated one more time with 90 ml ethanol and centrifuged. The pellet containing the QDs was suspended in 10 ml hexane.

CdS SHELL SYNTHESIS

Cadmium stock solution was prepared by mixing 0.5 M Cd(oleate)₂ in oleic acid with ODE to obtain a 0.1 M cadmium solution. Sulphur stock solution was prepared by dissolving sulphur in ODE at 180 °C under argon to obtain a 0.1 M sulphur solution.

2 ml oleylamine, 4 ml ODE and 1.5 ml CdSe core solution (2.5 nm diameter, 90 μM) in hexane were introduced into a 50 ml three-neck flask. After removing the hexane under reduced pressure and degassing at 70 °C for 30 min, the flask was backfilled with argon and 0.28 ml of the cadmium stock solution were injected before increasing the temperature to 230 °C. After 10 min at this temperature, the same amount of sulphur stock solution was added dropwise and the temperature was raised to 240 °C. Cadmium and sulphur stock solutions were then successively injected dropwise at 10 minute intervals. The volumes injected follow a square progression (respectively 0.46, 0.65, 0.87, 1.13 and 1.42 ml). The last injection was carried out with the cadmium stock solution and was reacted for 20 min before the temperature was lowered to 80 °C. The QDs were precipitated by centrifugation with 80 ml ethanol and suspended in hexane.

Received 22 November 2007; accepted 19 May 2008; published 22 June 2008.

References

- Orrit, M. & Bernard, J. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a para-terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2716–2719 (1990).
- Xie, X. S. & Dunn, R. C. Probing single-molecule dynamics. *Science* **265**, 361–364 (1994).
- Moerner, W. E. & Orrit, M. Illuminating single molecules in condensed matter. *Science* **283**, 1670–1673 (1999).
- Mason, M. D., Credo, G. M., Weston, K. D. & Buratto, S. K. Luminescence of individual porous Si chromophores. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5405–5408 (1998).
- Nirmal, M. *et al.* Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* **383**, 802–804 (1996).
- Kuno, M., Fromm, D. P., Hamann, H. F., Gallagher, A. & Nesbitt, D. J. 'On/off' fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *J. Chem. Phys.* **115**, 1028–1040 (2001).
- Kuno, M. *et al.* Fluorescence intermittency in single InP quantum dots. *Nano Lett.* **1**, 557–564 (2001).
- Hoogenboom, J. P., Hernandez, J., van Dijk, E., van Hulst, N. F. & Garcia-Parajo, M. F. Power-law blinking in the fluorescence of single organic molecules. *ChemPhysChem* **8**, 823–833 (2007).
- Hoogenboom, J. P., van Dijk, E., Hernandez, J., van Hulst, N. F. & Garcia-Parajo, M. F. Power-law-distributed dark states are the main pathway for photobleaching of single organic molecules. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097401 (2005).
- Schuster, J., Cichos, F. & von Borczyskowski, C. Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of single molecules. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 051915 (2005).
- Kuno, M., Fromm, D. P., Hamann, H. F., Gallagher, A. & Nesbitt, D. J. Nonexponential 'blinking' kinetics of single CdSe quantum dots: A universal power law behavior. *J. Chem. Phys.* **112**, 3117–3120 (2000).
- Brokmann, X. *et al.* Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120601 (2003).
- Margolin, G., Protasenko, V., Kuno, M. & Barkai, E. Photon counting statistics for blinking CdSe–ZnS quantum dots: A Levy walk process. *J. Phys. Chem. B* **110**, 19053–19060 (2006).
- Zondervan, R., K lzer, F., Orlinskii, S. B. & Orrit, M. Photoblinking of rhodamine 6G in poly(vinyl alcohol): Radical dark state formed through the triplet. *J. Phys. Chem. A* **107**, 6770–6776 (2003).
- Shimizu, K. T. *et al.* Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Phys. Rev. B* **63**, 205316 (2001).
- Kuno, M., Fromm, D. P., Johnson, S. T., Gallagher, A. & Nesbitt, D. J. Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B* **67**, 125304 (2003).
- Frantsuzov, P. A. & Marcus, R. A. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis. *Phys. Rev. B* **72**, 155321 (2005).
- Mohamed, M. B., Tonti, D., Al-Salman, A., Chemseddine, A. & Chergui, M. Synthesis of high quality zinc blende CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **109**, 10533–10537 (2005).
- Talapin, D. V. *et al.* Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. *Nano Lett.* **3**, 1677–1681 (2003).
- Yu, Z. H., Guo, L., Du, H., Krauss, T. & Silcox, J. Shell distribution on colloidal CdSe/ZnS quantum dots. *Nano Lett.* **5**, 565–570 (2005).
- Hohng, S. & Ha, T. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1324–1325 (2004).

ARTICLES

22. Zhang, K., Chang, H. Y., Fu, A. H., Alivisatos, A. P. & Yang, H. Continuous distribution of emission states from single CdSe/ZnS quantum dots. *Nano Lett.* **6**, 843–847 (2006).
23. Gomez, D. E., van Embden, J., Jasieniak, J., Smith, T. A. & Mulvaney, P. Blinking and surface chemistry of single CdSe nanocrystals. *Small* **2**, 204–208 (2006).
24. Heyes, C. D., Kobitski, A. Y., Breus, V. V. & Nienhaus, G. U. Effect of the shell on the blinking statistics of core-shell quantum dots: A single-particle fluorescence study. *Phys. Rev. B* **75**, 125431 (2007).
25. Ithurria, S., Guyot-Sionnest, P., Mahler, B. & Dubertret, B. Mn^{2+} as a radial pressure gauge in colloidal core/shell nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 265501 (2007).
26. Cichos, F., von Borczyskowski, C. & Orrit, M. Power-law intermittency of single emitters. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12**, 272–284 (2007).
27. Efros, A. L. & Rosen, M. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110–1113 (1997).
28. Tang, J. & Marcus, R. A. Diffusion-controlled electron transfer processes and power-law statistics of fluorescence intermittency of nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 107401 (2005).
29. Tang, J. & Marcus, R. A. Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *J. Chem. Phys.* **123**, 054704 (2005).
30. Verberk, R., van Oijen, A. M. & Orrit, M. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B* **66**, 235202 (2002).
31. He, H., Qian, H. F., Dong, C. Q., Wang, K. L. & Ren, J. C. Single nonblinking CdTe quantum dots synthesized in aqueous thiopropionic acid. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7588–7591 (2006).
32. Muller, J. *et al.* Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 381–383 (2004).

Supplementary Information accompanies this paper on www.nature.com/naturematerials.

Acknowledgements

We thank P. Guyot-Sionnest for critical and enlightening discussions concerning the work and the redaction of the manuscript. B.M. thanks T. Pons for providing the software code for the automated analysis of QD blinking. B.D. thanks the Human Frontier Science Program for funding. B.D. and J.-P.H. acknowledge funding from l'Agence Nationale de la Recherche and La Région Ile-de-France.

Author information

Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions>. Correspondence and requests for materials should be addressed to B.D. or J.-P.H.

États «gris» , états brillants dans les nanocristaux de CdSe/CdS

Sommaire

2.1 Introduction	31
2.2 Dispositif expérimental	32
2.2.1 Synthèse des nanocristaux de CdSe/CdS	32
2.2.2 L'échantillon	34
2.2.3 Le microscope confocal	35
2.2.4 Détection et acquisition	37
2.3 Scintillement aux échelles de temps longues (30 ms) : analyse à la caméra CCD	38
2.3.1 Effet de taille	40
2.3.2 Comparaison avec les nanocristaux de CdSe/ZnS	40
2.4 Scintillement rapide : analyse aux photodiodes à comp- tage de photons	41
2.4.1 Analyse statistique du scintillement	45
2.5 Analyse physique du scintillement	48
2.6 Comparaison avec les techniques visant à réduire le scintillement développées jusqu'à présent	49
2.7 Conclusion	49

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré des résultats très prometteurs concernant la réduction du scintillement des nanocristaux colloïdaux, et ce par la réalisation d'une coquille cristalline épaisse de CdS déposée sur un coeur de CdSe.

L'utilisation d'une coquille de CdS plutôt qu'une coquille standard de ZnS a des implications très importantes en terme de localisation des porteurs de charge. Dans le cas des nanocristaux CdSe/ZnS, les positions relatives des bandes de conduction et des bandes de valences de CdSe et ZnS impliquent que l'électron et le trou sont tous les deux localisés dans le coeur du nanocristal. Pour les nanocristaux de CdSe/CdS, si le trou est aussi localisé dans le coeur, l'électron est délocalisé dans l'ensemble de la structure coeur/coquille.

Nous avons déjà mis en évidence l'influence de cette délocalisation sur les propriétés optiques du nanocristal. En particulier, la longueur d'onde d'émission et la durée de vie radiative de la paire électron-trou augmente avec l'épaisseur de la coquille de CdS. L'efficacité des processus Coulombien tels que l'effet Auger est aussi réduite du fait du moins bon recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous.

Dans le chapitre 1, nous avons souligné l'importance des processus Auger dans les propriétés d'émission des nanocristaux. Cet effet est responsable de l'extinction d'un nanocristal de CdSe/ZnS lorsqu'il est ionisé. Il est aussi à l'origine de l'émission de photons uniques par ces nanocristaux. Si plusieurs paires électron-trou sont créées par une même impulsion laser, elles se recombinent de façon non radiative par effet Auger jusqu'à ce qu'une seule paire demeure. Seule la désexcitation de cette paire peut provoquer l'émission d'un photon.

Dans ce chapitre, nous examinons la modification des processus Auger dans les nanocristaux de CdSe/CdS. En utilisant une méthode originale d'étude des périodes de faible et de forte émission, nous constatons tout d'abord que les périodes les plus brillantes correspondent à l'émission de photons uniques. Nous montrons aussi que l'efficacité quantique de l'état monoexcitonique est quasiment égale à l'unité. Nous montrons ensuite que les périodes de faible émission ne correspondent plus à des périodes d'extinction totale comme dans le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS. Pour des puissances d'excitation faible, l'état de faible émission correspond à un trion (1 paire électron-trou dans un nanocristal ionisé). L'efficacité de recombinaison radiative de ce trion est de l'ordre de 20%. En comparant l'efficacité quantique de l'état allumé et de cet état «gris», nous déduisons la durée de vie Auger et la durée de vie radiative de ce trion.

À plus fort taux d'excitation, la réduction de l'efficacité des processus Auger a aussi des implications importantes. Si l'état brillant correspond toujours à l'émission de photons uniques, les états de basse intensité sont caractérisés par des recombinaisons radiatives d'états multiexcitoniques. Le scintillement est aussi beaucoup plus important dans ce régime.

3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif optique utilisé pour caractériser la fluorescence des nanocristaux est en tout point identique à celui présenté dans le chapitre précédent. Nous utilisons

aussi les deux configurations de la carte de comptage, mais suivant des modalités légèrement différentes et que nous détaillons maintenant.

Configuration *antibunching* (A)

Dans la première configuration (A) (figure 3.1) la carte d'acquisition mesure, avec une résolution temporelle de 1,1 ns, le délai d'arrivée entre les photons lorsque ce délai est inférieur à 4,7 μs . Nous utilisons le mode «t3r » , c'est-à-dire que pour chaque paire de photons, la carte nous permet de déterminer l'instant d'arrivée, au cours de l'enregistrement, du premier photon avec une résolution temporelle de 100 ns. Après le choix d'une durée d'échantillonnage («*time bin*») t_b , ces données nous permettent de connaître le nombre de paires de photons détectés pendant la durée t_b . Ce nombre est proportionnel au carré de l'intensité de fluorescence. Comme le nombre d'événements enregistrés ne dépasse jamais $5 \cdot 10^4$ paires de photons par seconde, t_b doit être supérieure à 1 ms, de façon à obtenir un nombre significatif d'événements pour la durée d'échantillonnage t_b . Dans cette configuration, le taux de répétition des impulsions est fixé à 2,5 MHz. L'intervalle de temps entre chaque impulsion (400 ns) est alors bien plus grand que la durée de vie ce qui permet d'éviter toute superposition entre les pics caractérisant l'histogramme des délais entre les photons.

Configuration *Durée de vie* (D)

Dans la deuxième configuration (figure 3.1), la carte enregistre le délai entre les photons détectés par les deux photodiodes et l'impulsion laser, utilisé comme signal de déclenchement de la carte. Le nombre d'événements détectés est donc beaucoup plus important que dans la première configuration. En utilisant toujours le mode « t3r » , nous enregistrons le temps d'arrivée de chaque photon, ce qui nous donne accès à l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence après le choix d'une durée d'échantillonnage t_b . Afin d'augmenter la fluorescence détectée par le système, on a réduit le taux de répétition à 5 MHz (200 ns). Nous vérifierons par la suite que cette réduction n'introduit pas d'erreur systématique dans l'analyse du déclin de la fluorescence (limitée dans l'expérience à des temps de l'ordre de 60 ns). Les valeurs d'intensité maximale obtenues étant de l'ordre de $3 \cdot 10^5$ photons par seconde, nous avons pu choisir dans cette configuration une durée d'échantillonnage égal à 0,1 ms.

Le point crucial de la méthode d'analyse que nous utilisons dans la suite est que nous pouvons sélectionner les photons détectés pour un certain niveau d'intensité d'émission. Grâce aux deux configurations complémentaires, nous pouvons caractériser la fonction d'autocorrélation de l'intensité et le déclin de la fluorescence correspondant à ce niveau.

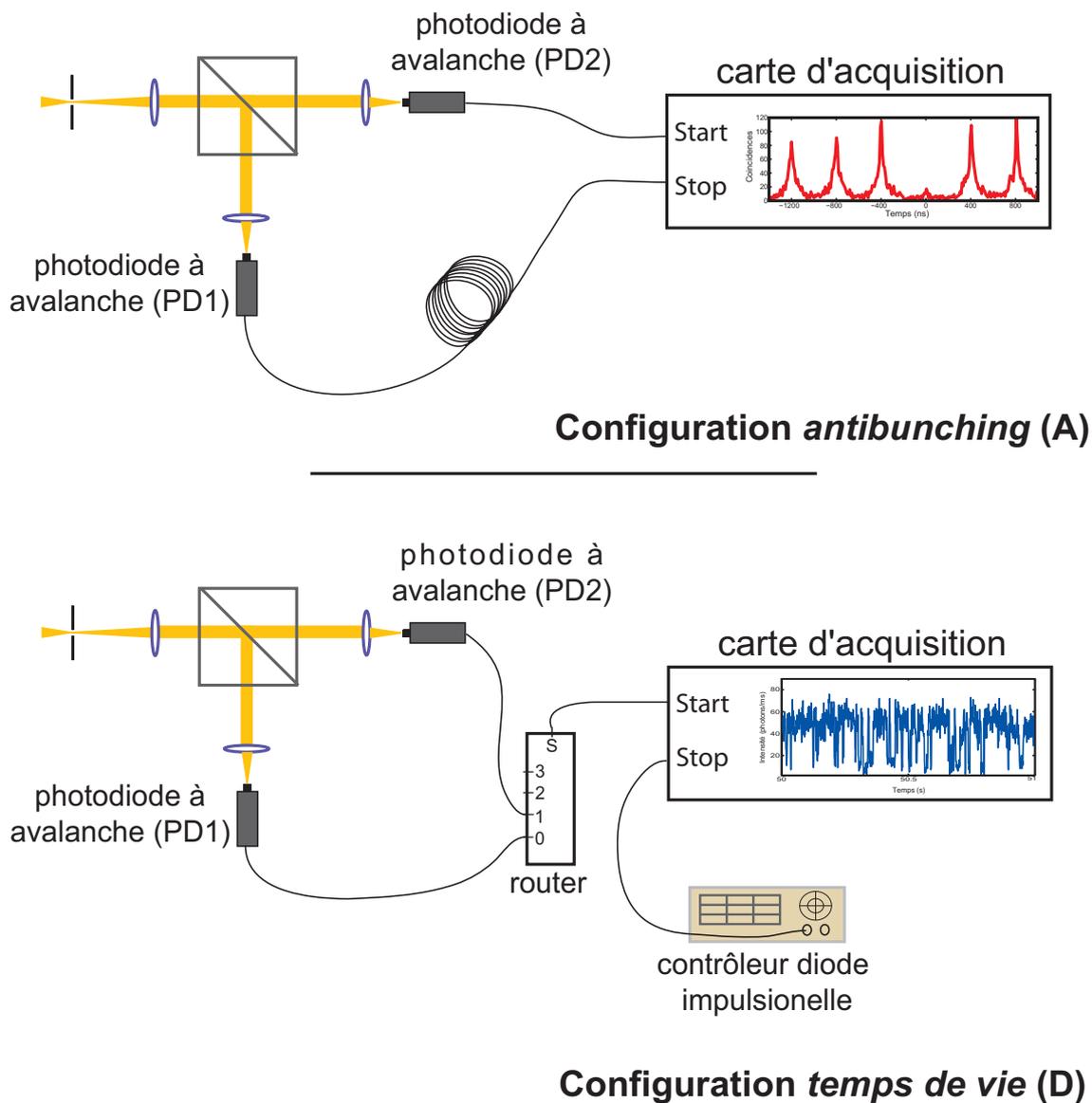


FIG. 3.1: Configurations utilisées pour la carte de comptage. La configuration (A) permet d'obtenir l'histogramme des délais entre les photons détectés par les deux photodiodes PD1 et PD2. Dans la seconde configuration (D), la carte enregistre le délai entre les impulsions lasers et les photons détectés par chaque photodiode. Dans les deux configurations, la carte enregistre aussi (avec une précision de 100 ns) l'instant absolu de détection de chaque photon.

3.3 Rendement quantique de l'état brillant d'un nanocristal CdSe/CdS

L'étude des différents états d'émission des nanocristaux débute par la mesure du rendement quantique de la fluorescence pour un nanocristal unique, défini comme la probabilité Q d'émettre un photon après la recombinaison d'une paire électron-trou créée par un photon de pompe.

Dans cette section, nous démontrons que l'efficacité quantique de l'état monoexcitonique est proche de l'unité, c'est-à-dire que lorsqu'une seule paire électron-trou est excitée dans le nanocristal neutre, sa probabilité de recombinaison radiative est proche de 100 %. Pour mesurer cette efficacité quantique radiative, l'équipe avait développé par le passé une méthode qui s'appuyait sur l'effet d'une interface diélectrique sur la fluorescence d'un nanocristal individuel à la structure coeur/coquille en CdSe/ZnS [Brokmann04c]. En examinant la variation de la durée de vie du niveau radiatif due à cette interface, il avait été possible de mesurer l'efficacité quantique de l'état brillant à l'échelle du nanocristal individuel. Cette modification dépendant de l'orientation du dipôle émetteur, il avait fallu utiliser une méthode d'imagerie défocalisée qui permettait de mesurer l'orientation du nanocristal dans l'espace.

Dans le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS, la structure du dipôle émetteur est bien connue [Bawendi92a, Bawendi90b, Norris96b]. Il s'agit d'un dipôle dégénéré à deux dimensions qui résulte de la structure hyperfine des niveaux électroniques de CdSe. Pour les structures CdSe/CdS, l'électron est délocalisé dans l'ensemble de la coquille. A l'heure actuelle, la structure du dipôle émetteur n'a pas encore été déterminée. Nous ne pouvons donc pas utiliser la même méthode que pour les nanocristaux de CdSe/ZnS.

Pour évaluer l'efficacité quantique de l'état monoexcitonique des nanocristaux de CdSe/CdS, nous allons tout d'abord montrer que l'état brillant de ces nanocristaux correspond à l'émission de photons uniques, et ce même si plusieurs paires électron-trou sont créées par une impulsion laser. Cette mesure constitue une première illustration de notre méthode consistant à sélectionner les photons correspondant à un certain niveau d'émission du nanocristal. En utilisant la configuration D de la carte d'acquisition, nous enregistrons la fluorescence d'un nanocristal individuel. En augmentant progressivement la puissance de pompe, nous avons constaté que l'intensité maximale détectée est de l'ordre de 350 ± 20 kHz (35 photons pour une durée d'échantillonnage t_b de 0,1 ms). Utilisons maintenant la configuration A pour montrer que l'état brillant correspond à l'émission de photons uniques. Pour la même puissance de pompe, nous réalisons un nouvel enregistrement dans cette configuration. Pour ce taux de pompage, nous définissons les états brillants comme les états dont le nombre de paires de photons détectés est supérieur à la moitié du nombre maximal enregistré. Pour cette mesure, la durée d'échantillonnage t_b est de 1 ms. À l'aide d'un programme Matlab, nous sélectionnons les photons émis pendant les états brillants et nous calculons l'histogramme des délais entre les photons émis

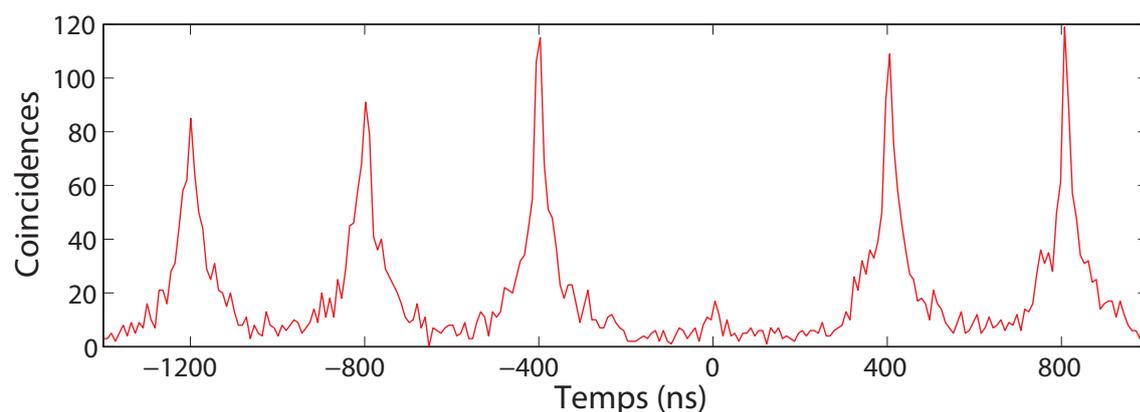


FIG. 3.2: Histogramme des délais obtenu pour les états brillants lorsque le nanocristal est soumis à une excitation qui sature son émission.

pendant ces états. Nous obtenons les résultats montrés dans la figure 3.2. L'absence de pic à délai nul démontre l'émission de photons uniques. Pour cette puissance d'excitation importante, plusieurs paires électron-trou sont excitées. Nos résultats montrent qu'elles se désexcitent par effet Auger jusqu'à ce qu'une seule paire subsiste. C'est cette dernière paire qui peut seule se recombiner en émettant un photon.

Dans la configuration *D*, le taux de répétition est de 200 ns. Étant donné que nous collectons 350.000 photons/s, nous en déduisons que le taux de collection de notre dispositif optique est de l'ordre de 7 % : 7 % des impulsions lasers génèrent un photon effectivement détecté. Pour évaluer l'efficacité quantique de l'état monoexcitonique, nous avons comparé ce taux au taux obtenu dans le cas de nanocristaux de CdSe/ZnS dont l'efficacité quantique radiative est proche de 100 % [Brokmann04c]. Nous avons utilisé pour cela des nanocristaux de CdSe/ZnS synthétisés par l'équipe de l'ESPCI dont la longueur d'onde d'émission est 620 nm (le coeur du nanocristal a un rayon de 2,5 nm), soit la longueur d'onde des nanocristaux de CdSe/CdS étudiés. Nous évitons ainsi toute erreur systématique provenant d'une différence de transmission d'un élément optique du montage. En moyenne (nous avons examiné 10 nanocristaux de CdSe/ZnS), nous avons mesuré que le taux de photons émis et collectés par impulsion laser atteint 7,1 % ($\pm 0,4\%$). En comparant les deux taux de collections, nous déduisons que l'efficacité quantique de l'état brillant est proche de 100 %. Pour confirmer la validité de ce résultat, nous pouvons le comparer à l'efficacité totale de détection (8,5 %, voir section 2.2.4).

Comme les nanocristaux de CdSe/ZnS, les nanocristaux de CdSe/CdS ont des états brillants dont l'efficacité quantique est proche de 100 %, au sens où chaque impulsion donne naissance à un photon de fluorescence. La croissance d'une coquille de ZnS sur le coeur de CdSe a permis d'obtenir ce résultat depuis plusieurs années. En revanche, de longues périodes d'extinction caractérisent l'émission de ces structures. Dans le cas où on utilise une coquille épaisse de CdS, on obtient à la fois une efficacité quantique proche de l'unité et une quasi suppression du scintillement à basse puissance d'excitation.

La saturation de l'état monoexcitonique est obtenue pour un taux de pompage important. Dans la section 3.5, nous reviendrons plus en détail sur les propriétés d'émission du nanocristal dans ce régime. Dans la section suivante, nous nous intéressons au régime de basse excitation.

3.4 État «gris »

Afin d'éviter tout processus multiexcitonique, on choisit une puissance de pompe μ_0 pour laquelle la probabilité de générer plusieurs paires électron-trou par une seule impulsion est très faible. Dans la suite de cette section, nous avons utilisé une puissance de pompe telle que l'intensité moyenne de l'état brillant est de 54 kHz. La probabilité de créer au moins une paire électron-trou par impulsion est alors égale au rapport entre cette intensité d'émission et celle obtenue à saturation $\frac{I}{I_{max}} = 15,4\%$.

Sachant que l'excitation laser a une longueur d'onde ($\lambda_p \approx 405$ nm) beaucoup plus courte que la longueur d'onde d'émission ($\lambda_e \approx 620$ nm), les paires électron-trou sont toujours créées dans un état très excité, pour lequel les niveaux d'énergie sont décrits par un quasi continuum. La création de chaque exciton est alors indépendant de la présence d'autres paires, car il ne peut se produire de blocage de Coulomb [Imamoglu94]. Une impulsion unique peut donc produire plusieurs paires électron-trou. La génération de chaque paire correspondant à un processus indépendant, leur nombre suit une distribution statistique de Poisson :

$$P(n) = e^{-N_{e-h}} \cdot \frac{(N_{e-h})^n}{n!} \quad (3.1)$$

avec N_{e-h} la valeur moyenne du nombre de paires créées par impulsion.

La probabilité d'avoir au moins une paire étant donné par la somme de toutes les probabilités $P(n) : \sum_1^{\infty} P(n) = 15,4\%$, nous pouvons en déduire que la probabilité d'avoir exactement une paire vaut $P(1) = 14,2\%$. Et la probabilité de créer plusieurs paires a pour valeur $\sum_2^{\infty} P(n) = 1,2\%$. La probabilité d'exciter plusieurs paires électron-trou est donc beaucoup plus faible que la probabilité d'en créer une seule. En principe, on pourrait diminuer la puissance d'excitation de façon à obtenir une valeur plus élevée du rapport $\frac{P(1)}{\sum_2^{\infty} P(n)}$. Cependant, nous sommes limités par le rapport signal/bruit.

Définition des états brillants et des états «gris »

Pour caractériser les propriétés d'émission des états allumés et faiblement émetteurs, nous avons enregistré l'émission de ce nanocristal pendant 3 minutes dans la

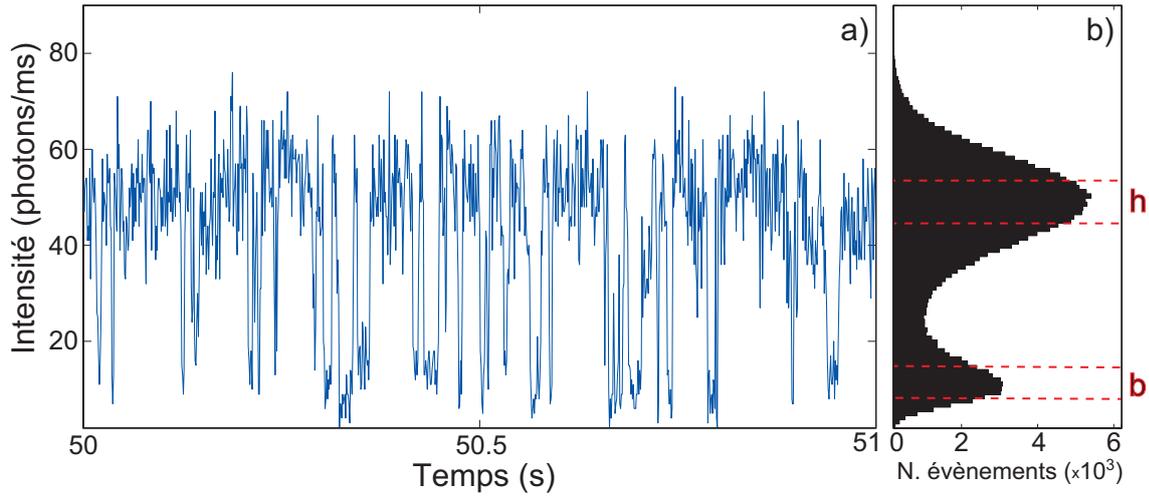


FIG. 3.3: (a) Variation de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal pendant 1 s (l'enregistrement total, réalisé dans la configuration D , dure 180 s). L'excitation optique est telle que la probabilité d'exciter le nanocristal est de 15,4 %. La figure (b) correspond à l'histogramme des intensités (temps de binning de 1 ms) pour la totalité de l'enregistrement.

configuration D avec une durée d'échantillonnage $t_b = 1$ ms. Sur la figure 3.3-a nous avons tracé l'évolution sur une seconde de l'intensité d'émission du nanocristal. De façon générale, pour chaque enregistrement, nous acquérons le signal correspondant à une zone sans nanocristal, en conservant la même puissance d'excitation μ_0 . L'intensité moyenne correspondante est égale à $I_{bruit} = 1,35$ photons/ms.

Considérons maintenant la figure 3.3-b sur laquelle nous avons tracé les distributions d'intensité relatives à la trace de la figure 3.3-a. Nous nous servons de cet histogramme pour définir les niveaux haut et bas de l'émission. On note respectivement I_h et I_b leur intensité. On prendra pour I_h et I_b les valeurs des intensités correspondant au maximum des deux pics de la figure 3.3-b.

Pour les états brillants, l'intensité de l'émission est de $I_h = 54$ photons/ms. Pour les états faiblement émetteurs, on trouve $I_b = 10,5$ photons/ms. On constate tout d'abord que $I_b \gg I_{bruit}$. Contrairement aux nanocristaux CdSe/ZnS, on n'observe pas d'état parfaitement éteint pour le nanocristal. Si pour chacun des deux pics, on considère une distribution poissonnienne de même valeur moyenne, on obtient (voir figure 3.4) des fluctuations qui correspondent approximativement à 65 % de la largeur des pics de la figure 3.3-b. Cela suggère que les états brillants et «gris» peuvent être globalement décrits par un système à deux niveaux. Comme dans le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS [Efros97a, Kuno00b, Schuster05], nous supposons que l'état de faible émission est observé lorsque le nanocristal est ionisé. Étant donné que le trou est bien confiné dans le coeur de CdSe tandis que l'électron est délocalisé dans toute la structure, nous supposons que le processus d'ionisation correspond à l'éjection de l'électron. Dans ce cas, l'état «gris» correspond à un trion : 2 trous et un électron (voir figure 3.5).

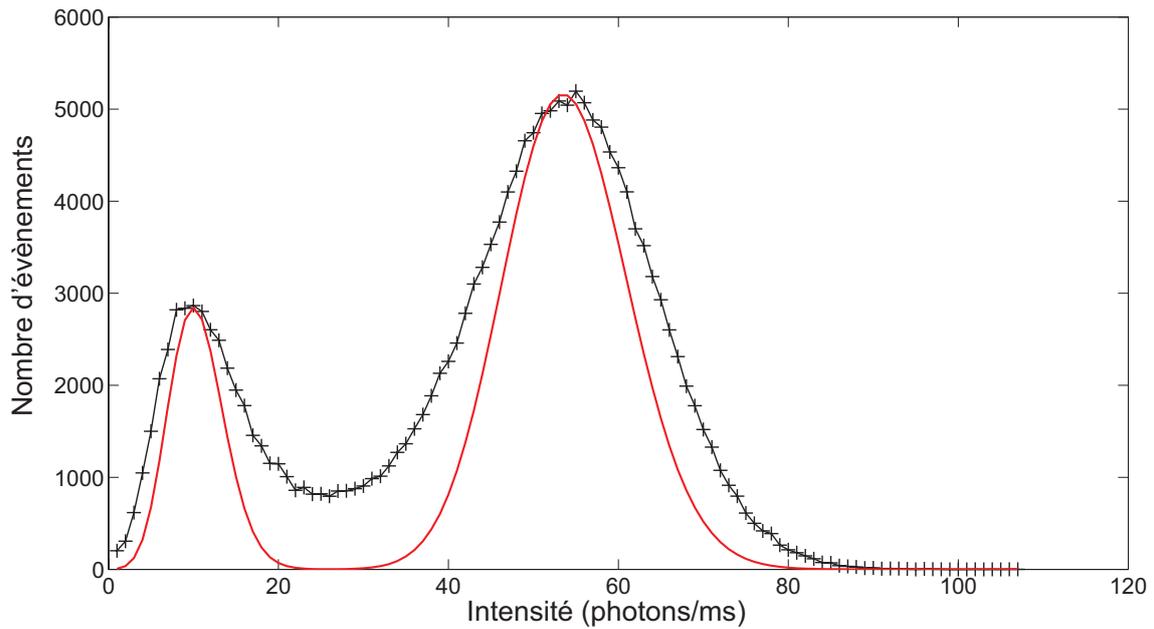


FIG. 3.4: La courbe (+) correspond à l'histogramme des intensité de la figure 3.3-b. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement des deux pics de l'histogramme par des distributions poissonniennes de valeurs moyennes I_h et I_b .

Durées de vie

À partir de l'enregistrement réalisé dans la section précédente, nous sommes en mesure de tracer les courbes de durée de vie correspondant à l'état brillant et à l'état «gris ». Sur la figure 3.6-a nous avons reporté la durée de vie de l'état brillant, c'est-à-dire pour un état dont l'intensité d'émission est comprise entre 50 et 58 photons par ms. Dans l'intervalle correspondant au délai entre chaque impulsion du laser, la décroissance est décrite par une courbe monoexponentielle correspondant à une durée de vie de $\tau_h = 62 \pm 1$ ns. Pour l'état de faible émission (figure 3.6-b), d'intensité comprise entre 8 et 13 photons par ms, on trouve également une monoexponentielle

état gris

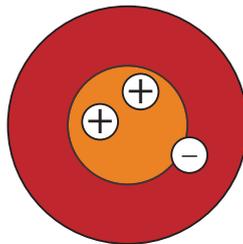


FIG. 3.5: Lorsque le nanocristal est ionisé, sous faible excitation optique, son état excité correspond à un trion : deux trous localisés dans le coeur du nanocristal et un électron délocalisé dans l'ensemble de la structure coeur/coquille.

pour la première décade, avec une durée de vie de $\tau_b = 8,5 \pm 0,5$ ns. Le fait de

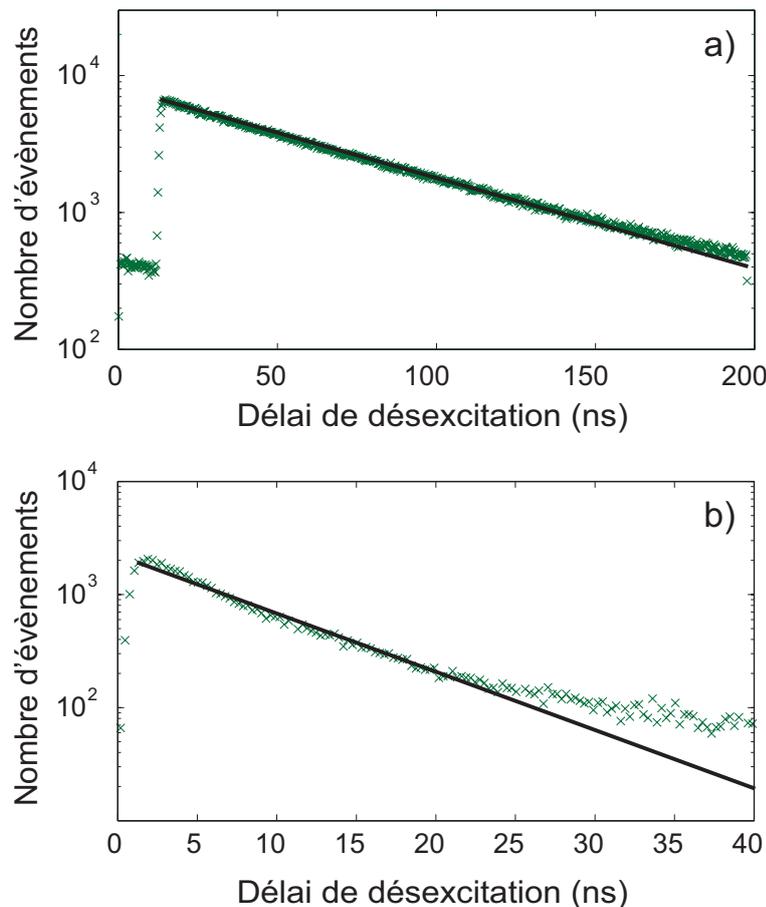


FIG. 3.6: (a) Décroissance de la fluorescence de l'état brillant. Elle est obtenue en considérant les photons détectés pendant les périodes dont l'intensité est comprise entre 50 et 58 photons par ms. Le trait plein correspond à un ajustement exponentiel de temps caractéristique 62 ns. (b) Décroissance de la fluorescence de l'état «gris». Elle est obtenue en considérant les photons détectés pendant les périodes dont l'intensité est comprise entre 8 et 13 photons par ms. Le trait plein correspond à un ajustement exponentiel de temps caractéristique 8,5 ns.

pouvoir ajuster par des monoexponentielles les deux durées de vie correspondant aux deux états valide un peu plus l'approche consistant à décrire les deux niveaux d'intensité comme correspondant à deux états émetteurs bien définis.

Fonction d'autocorrélation de l'intensité

Pour la même puissance d'excitation μ_0 , nous avons réalisé un enregistrement dans la configuration *A* (durée d'enregistrement égale à 180 s). En utilisant la technique de sélection des photons décrite dans la sous-section précédente, on ne considère que les paires de photons correspondant aux états «gris» ou brillant. Le nombre de paires de photons par seconde est au maximum de 5000 paires par seconde ce qui implique de choisir une durée d'échantillonnage égale à 10 ms.

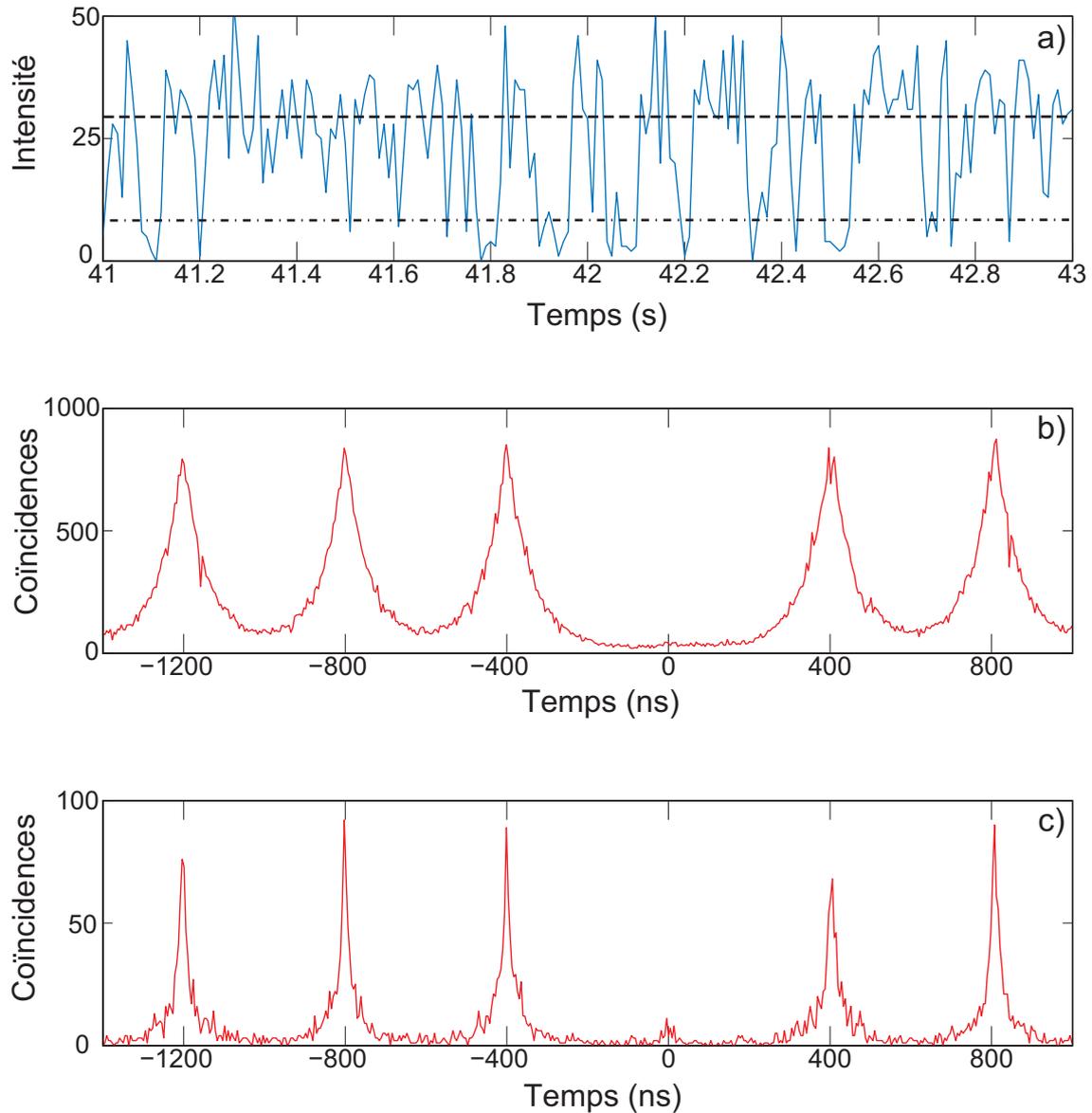


FIG. 3.7: (a) Variation sur 2 s du nombre de paires de photons détectées pendant 10 ms (l'enregistrement total, réalisée avec la configuration *A* dure 180 s). Le taux d'excitation est identique à celui de la figure 3.6 (la probabilité d'exciter le nanocristal est de 15,4 %). La ligne en tirets correspond au seuil retenu pour la définition de l'état brillant tandis que la ligne alternant points et tirets représente le seuil pour l'état «gris » . (b) Histogramme des délais obtenu pour les photons émis pendant les périodes brillantes. (c) Histogramme des délais obtenu pour les photons émis pendant les périodes de faible émission.

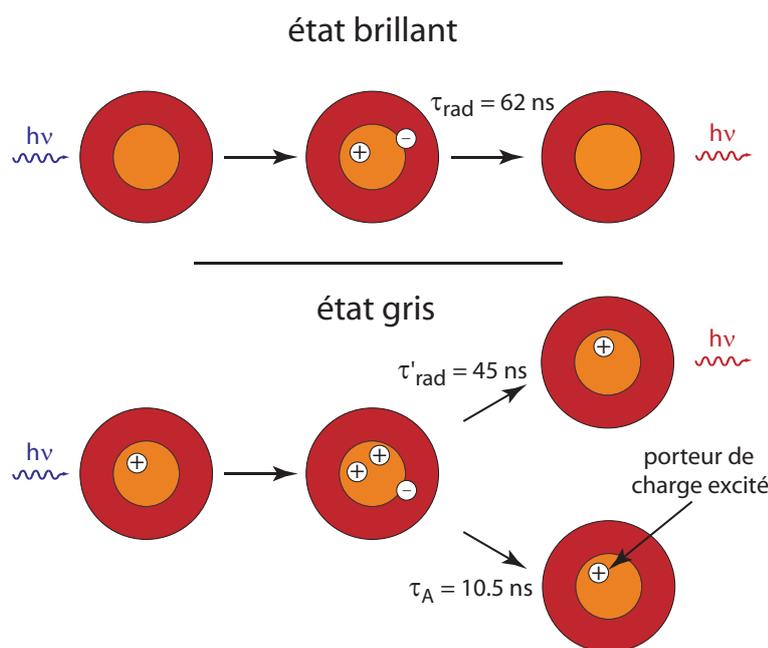


FIG. 3.8: Représentation schématique des états possibles pour un nanocristal faiblement excité. Dans l'état neutre, le nanocristal est brillant. Lorsqu'il est excité la paire électron-trou se désexcite systématiquement en émettant un photon. La durée de vie correspondante est de 62 ns. Dans l'état «gris», le nanocristal est ionisé. L'état excité correspond à un trion qui peut se recombiner suivant deux processus distincts. Soit en émettant un photon, la durée de vie radiative étant égale à 45 ns. Soit par effet Auger (l'énergie est transférée au trou restant). Le temps de vie Auger est de 10,5 ns.

Nous considérons un seuil de 30 pour les états brillants et de 8 pour les états «gris». On ne considère pas les périodes dont l'intensité est comprise entre les deux seuils car ils correspondent à la succession de plusieurs états brillants et «gris» qui ne sont pas résolus à l'échelle de 10 ms.

Sur la figure 3.7 nous montrons les résultats obtenus. Dans la première partie de la figure (3.7-a) on trace le nombre de paires de photons par intervalle de 10 ms, et ce pendant 2 s d'acquisition, afin de mettre en évidence les seuils utilisés pour définir les deux états «gris» et brillant. Sur les figures 3.7-b et 3.7-c nous avons tracé respectivement l'histogramme des délais d'arrivée entre les photons pour l'état brillant et pour l'état «gris». Dans les deux cas, nous constatons la complète absence d'événements à délais proches de zéro. Ceci confirme que pour l'état brillant, comme pour l'état «gris», la fluorescence du nanocristal correspond à l'émission de photons uniques.

3.4.1 Recombinaison radiative et effet Auger

Les résultats obtenus grâce aux deux configurations nous montrent clairement que les nanocristaux de CdSe/CdS peuvent être décrits comme un émetteur qui peut basculer de façon aléatoire entre les deux états représentés sur la figure 3.8.

Dans l'état brillant la recombinaison d'un exciton se passe de façon purement radiative. La durée de vie radiative est donc égale à $\frac{1}{k_{rad}} = \tau_h = 62$ ns.

Dans l'état gris deux types différents de recombinaison sont en compétition :

- la recombinaison radiative,
- la recombinaison par effet Auger.

Dans le premier cas, la paire électron-trou se recombine radiativement en donnant lieu à l'émission d'un photon unique. Le taux de recombinaison est noté k'_{rad} . Dans le deuxième cas, à travers un processus Auger (taux de recombinaison k_A), l'exciton transfère son énergie au trou restant dans le coeur du nanocristal. Le taux de désexcitation total du nanocristal, dans l'état gris, est la somme des taux correspondant aux processus radiatif et non-radiatif $k_{gris} = k'_{rad} + k_A = \frac{1}{8,5ns}$.

3.4.2 Efficacité quantique radiative de l'état «gris » . Taux de désexcitation Auger. Taux de désexcitation radiatif

À partir de l'histogramme de l'intensité d'émission du nanocristal, nous déduisons maintenant l'efficacité quantique radiative de l'état «gris » définie par :

$$Q' = k'_{rad}/(k'_{rad} + k_A) \quad (3.2)$$

c'est-à-dire la probabilité que l'électron se recombine radiativement avec un des deux trous. Étant donné que la longueur d'onde du laser correspond à une énergie de 3,11 eV, l'absorption du nanocristal ne varie pas en fonction de son état d'ionisation. En effet, des différences dans les spectres d'absorption du nanocristal ionisé et neutre ont été démontrées (cf. référence [Shimizu02a]) mais uniquement pour les transitions impliquant les états les plus confinés des porteurs. Pour des transitions optiques ne correspondant pas à des résonances marquées, l'absorption d'un nanocristal peut être décrite à travers le formalisme de la diffusion lumineuse par des particules de faible dimension.

Nous pouvons donc considérer que la probabilité d'exciter un nanocristal ne dépend pas de son état d'ionisation. Sachant que l'efficacité quantique du nanocristal dans son état brillant est voisine de l'unité, le rapport entre l'intensité correspondant à l'état brillant I_h et l'intensité correspondant à l'état «gris » I_l est égal à l'efficacité quantique de l'état «gris » . On obtient une efficacité quantique de 19 % \pm 1%. Connaissant le rapport donné par 3.2 et la valeur de la somme $k_{gris} = k'_{rad} + k_A$, nous en déduisons que $1/k'_{rad}$ vaut 45 (\pm) 5 ns et que $1/k_A$ est égale à 10,5 (\pm) 0,7 ns.

3.4.3 Conclusion

En conclusion, nous avons utilisé une méthode originale pour étudier les différents états d'émission des nanocristaux de CdSe/CdS sous faible excitation optique. Nous avons montré que l'état brillant correspondait à l'émission de photons uniques avec

une efficacité quantique quasiment parfaite de la recombinaison radiative de l'état monoexcitonique. Nous avons démontré que le niveau de basse émission était un état «gris» et non pas un état totalement éteint, comme dans le cas des nanocristaux standards CdSe/ZnS. L'efficacité quantique de la recombinaison radiative du trion correspondant à cet état «gris» est de 19 %.

3.5 Cascade radiative dans les nanocristaux de CdSe/CdS

L'effet Auger intervient de façon primordiale pour expliquer l'émission de photons uniques par les nanocristaux de CdSe/ZnS. Sur la figure 3.9, nous avons représenté l'histogramme typique des délais entre les photons émis par un nanocristal CdSe/ZnS excité à saturation.

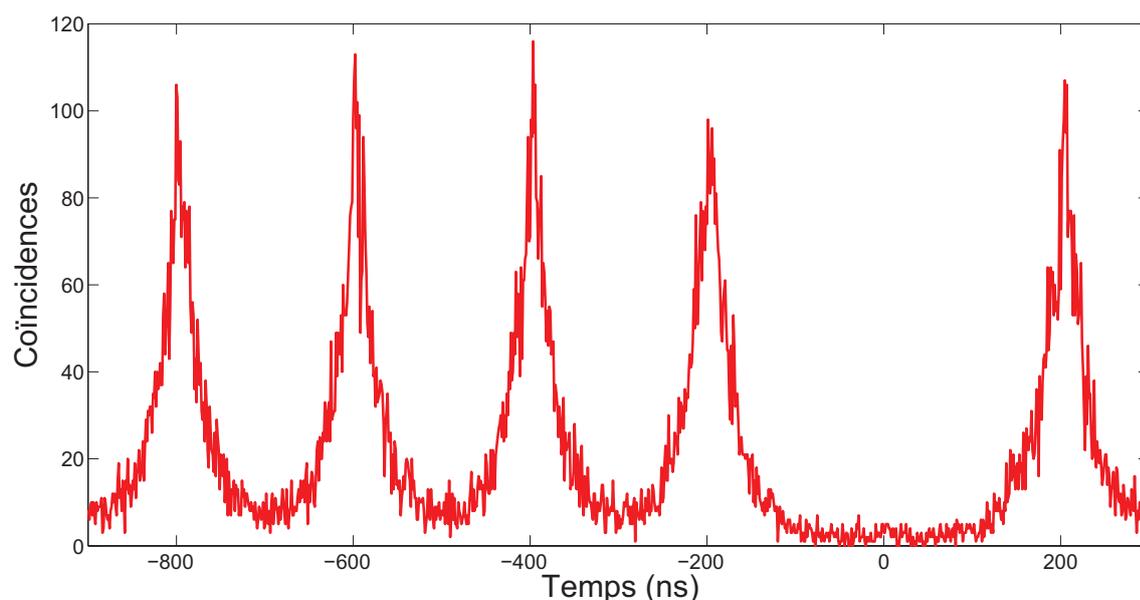


FIG. 3.9: Histogramme des coïncidences obtenu pour un nanocristal CdSe/ZnS excité à saturation. On observe un dégroupement des photons quasi parfait.

Les coïncidences à délai nul sont quasiment inexistantes. Comme nous l'avons mentionné, ce dégroupement provient du confinement quantique à trois dimensions et de l'efficacité des processus Auger dans les nanocristaux de dimension réduite qui empêchent les recombinaisons radiatives dans des états multiexcitoniques.

En reprenant la même approche que celle que nous avons utilisée dans la section précédente, nous examinons maintenant l'émission des nanocristaux de CdSe/CdS à haut taux de pompage.

3.5.1 Scintillement des nanocristaux CdSe/CdS sous haute excitation

La puissance d'excitation est maintenant μ_1 , 50 fois plus importante que μ_0 , et le nanocristal étudié est le même que celui ayant donné les résultats présentés en figure 3.6. Le nombre de paires électron-trou créées par chaque impulsion est donc très important. Pour les mêmes raisons que précédemment (voir section 3.4), on peut considérer que le nombre moyen de paires créées par chaque impulsion suit une distribution poissonnienne. Sa valeur moyenne est proportionnelle à l'intensité d'excitation. Pour la puissance μ_0 , le nombre moyen de paires créées est de 0,167 photon. On en déduit que pour μ_1 , il vaut 8,35. Nous avons enregistré l'émission du

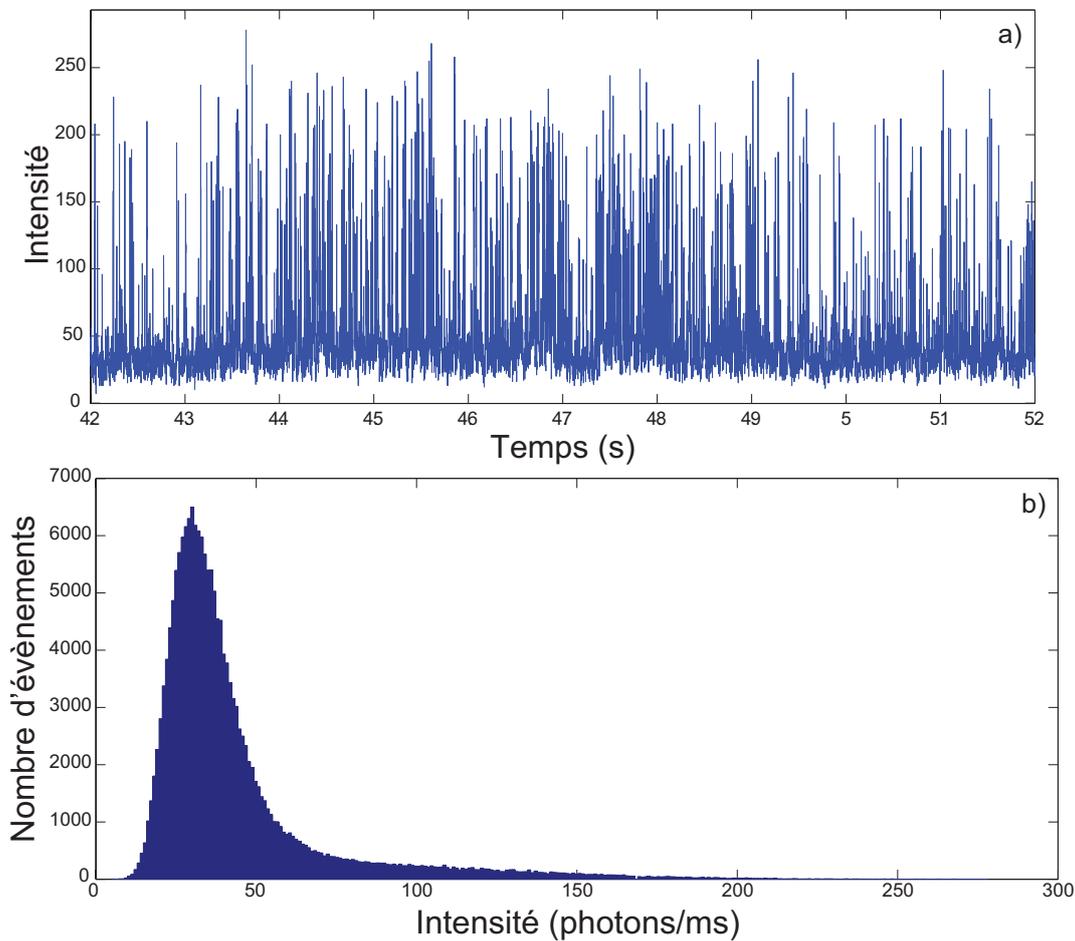


FIG. 3.10: (a) Variation sur 1 s de l'intensité de fluorescence du nanocristal utilisé pour obtenir les résultats de la figure 3.3 (l'enregistrement total, réalisé dans la configuration D , dure 180 s). La puissance d'excitation vaut μ_1 . La figure (b) correspond à l'historgramme des intensités (temps de binning de 1 ms) pour la totalité de l'enregistrement.

nanocristal pendant 3 minutes dans la configuration D avec une durée d'échantillonnage $t_b = 1$ ms. La figure 3.10-a représente l'évolution sur une seconde de l'intensité d'émission du nanocristal. Comme à basse excitation, les niveaux de faible émis-

sion sont nettement au-dessus du bruit qui vaut 1,8 photons/ms. En revanche, on constate que, contrairement à ce qui se produit à faible taux de pompage, le nanocrystal est la plupart du temps dans un état de faible émission. Cette première impression est confirmée par l'histogramme des intensités reproduit figure 3.10-b.

Cet histogramme est dominé par un pic correspondant à une faible intensité d'émission. Lorsque l'on génère de multiples paires électron-trou, certaines paires peuvent se recombiner par effet Auger et fournir ainsi l'énergie nécessaire à l'éjection d'un électron (les trous sont confinés dans le coeur du nanocrystal et sont moins susceptibles d'être éjectés). On assiste alors à un processus d'ionisation assisté par effet Auger, qui a déjà été observé pour les nanocristaux CdSe/ZnS [Fisher05].

3.5.2 Fonction d'autocorrélation à haute excitation

La puissance d'excitation utilisée est toujours égale à μ_1 . Pour le même nanocrystal que pour la figure 3.7, la fonction d'autocorrélation de l'intensité obtenue est représentée sur la figure 3.11. À délai nul, on observe un pic important qui démontre la recombinaison radiative d'états multiexcitoniques. La finesse des pics de la fonction d'autocorrélation montre que les recombinaisons (radiatives ou non) des paires électron-trou interviennent à l'échelle de quelques nanosecondes.

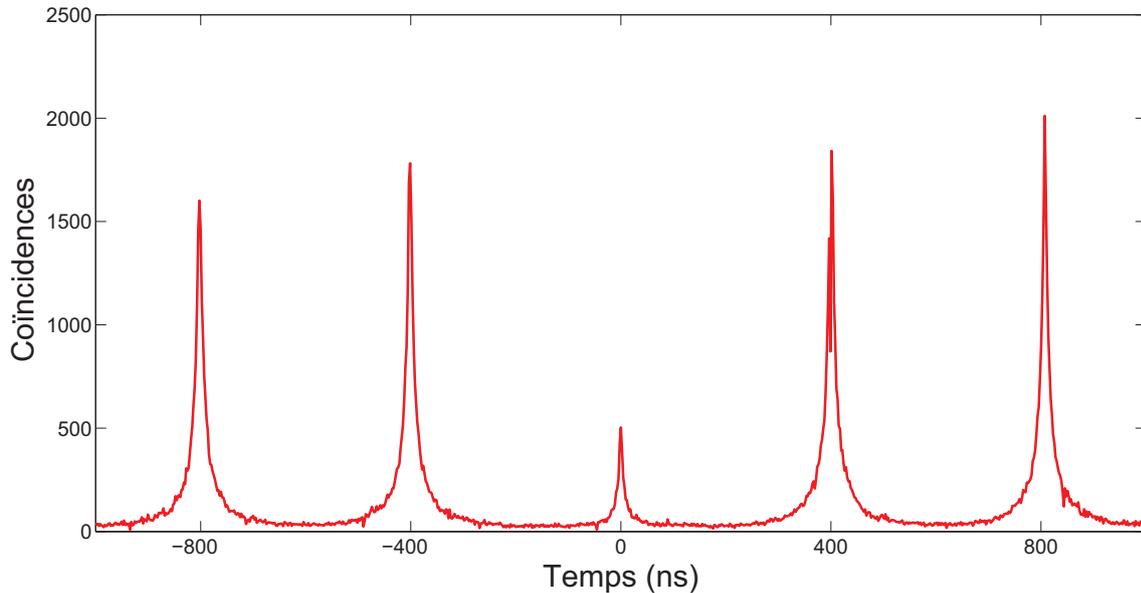


FIG. 3.11: Histogramme des délais entre les photons obtenu pour le même nanocrystal que celui ayant été utilisé pour les résultats de la figure 3.7. La puissance de l'excitation vaut μ_1 .

En reprenant les données correspondant à la figure 3.11, comme dans la section 3.4, on peut aussi calculer l'évolution avec le temps du nombre de paires de photons détectés par seconde. Pour une durée d'échantillonnage de 10 ms, on obtient la figure 3.12. Pour les états allumés, le seuil est défini comme la moitié de l'intensité maximale. Pour les états de faible émission, nous choisissons un seuil à 5 % de l'intensité

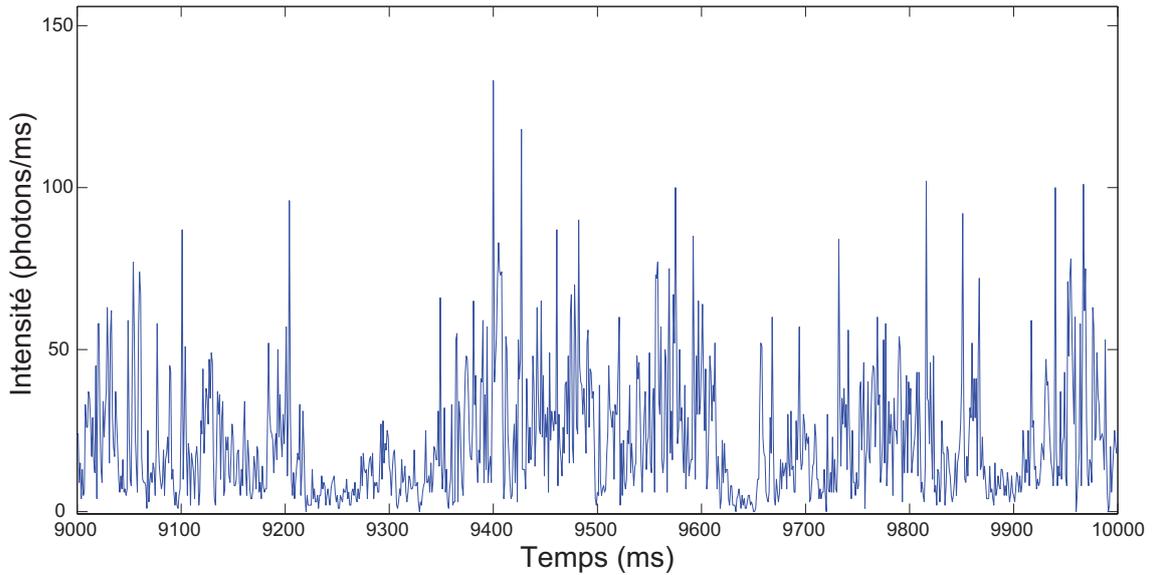


FIG. 3.12: Variation sur 7 s du nombre de paires de photons détectées pendant 10 ms (l'enregistrement total, réalisée avec la configuration *A* dure 180 s). L'enregistrement est identique à celui de la figure 3.11.

maximale. Les histogrammes des délais correspondant à ces deux états sont tracés respectivement sur les figures 3.13 et 3.14. Nous retrouvons le résultat donné dans la section 3.3. À fort taux de pompage comme à bas taux de pompage, les états brillants sont caractérisés par l'émission de photons uniques. Lorsque le nanocristal est neutre, seul l'état monoexcitonique peut se recombiner de façon radiative. Les autres paires électron-trou générées par une impulsion se désexcitent par effet Auger. À partir de la fonction d'autocorrélation, on déduit une durée de vie de l'ordre de 40 ns (cette valeur est très approximative car la décroissance des pics n'est pas réellement monoexponentielle). Cette durée de vie est inférieure à celle que l'on avait trouvé pour les états brillants lorsqu'une seule paire électron-trou était excitée (voir section 3.4). L'explication réside dans le seuil que nous avons retenu pour les états brillants. Ce seuil est choisi relativement bas car, pour des seuils plus élevés, on ne conserve que trop peu d'événements et l'histogramme devient trop imprécis. La conséquence est que l'on considère comme brillantes des périodes qui comportent à la fois des états brillants et des états sombres. Ces états sombres étant caractérisés par des recombinaisons très rapides (voir paragraphe suivant), les photons émis pendant des états sombres tendent à diminuer la durée de vie apparente.

Lorsque le nanocristal est ionisé, l'histogramme des délais présente en effet un pic très important à délai nul. Si on le compare aux autres pics, il est même plus important que le pic que l'on observe lorsque l'on considère toutes les paires de photons (figure 3.11).

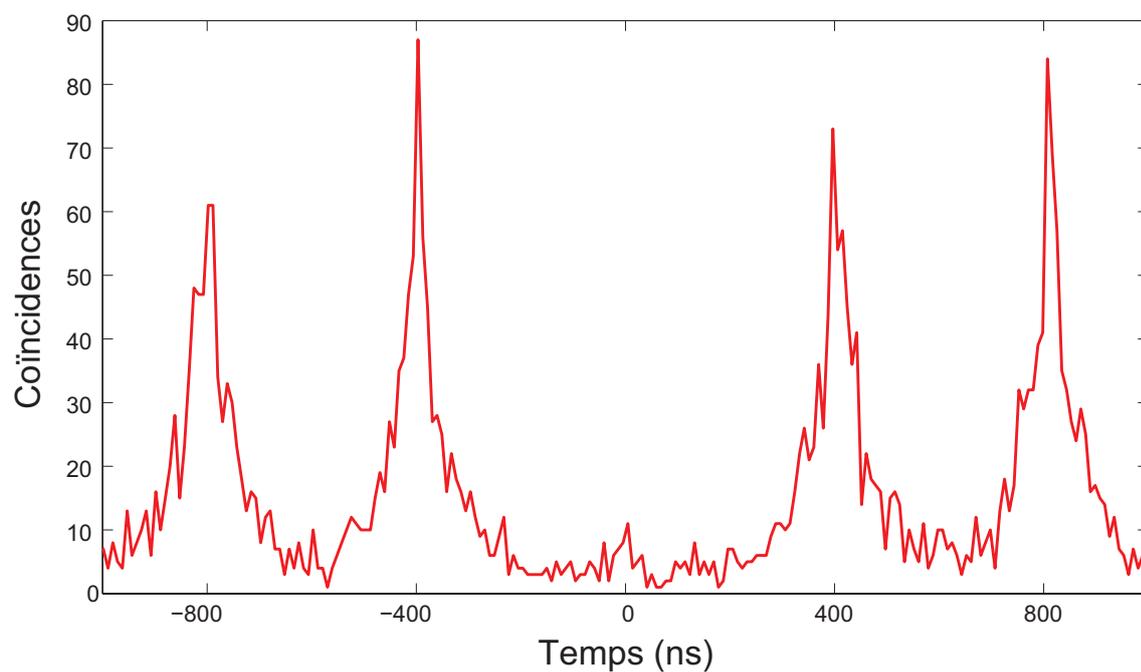


FIG. 3.13: Histogramme des délais obtenu pour les photons détectés pendant les états brillants. L'enregistrement utilisé est identique à celui de la figure 3.11. L'absence de pic à délai nul montre l'émission de photons uniques.

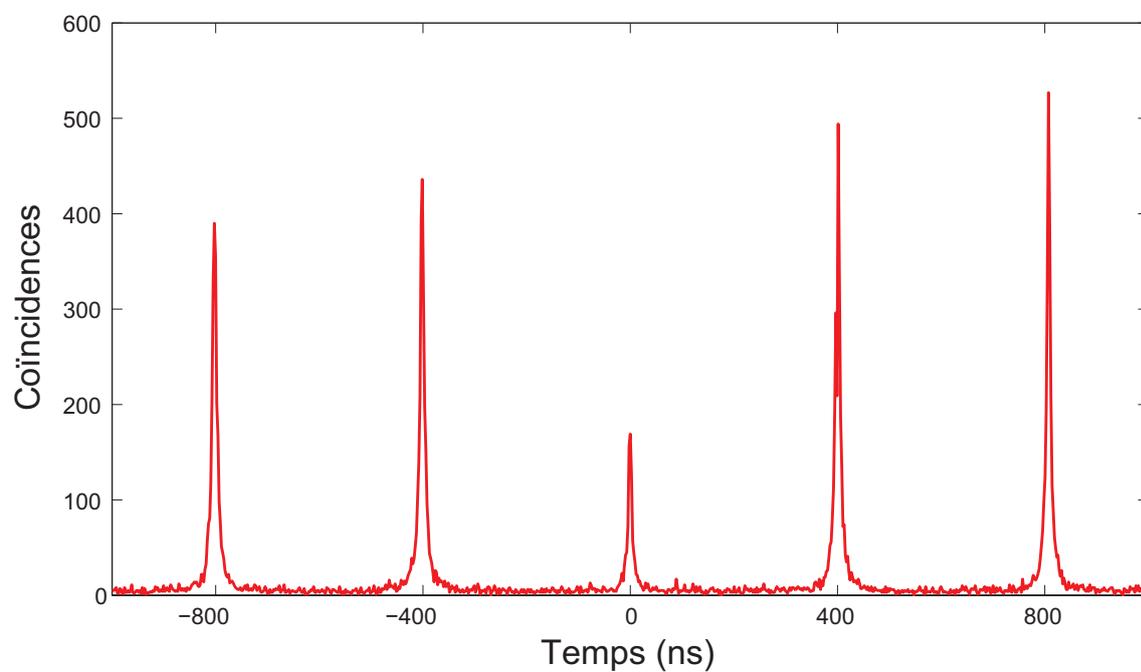


FIG. 3.14: Histogramme des délais obtenu pour les photons détectés pendant les états de faible émission. L'enregistrement utilisé est identique à celui de la figure 3.11. La présence d'un pic à délai nul montre l'existence de cascades radiatives.

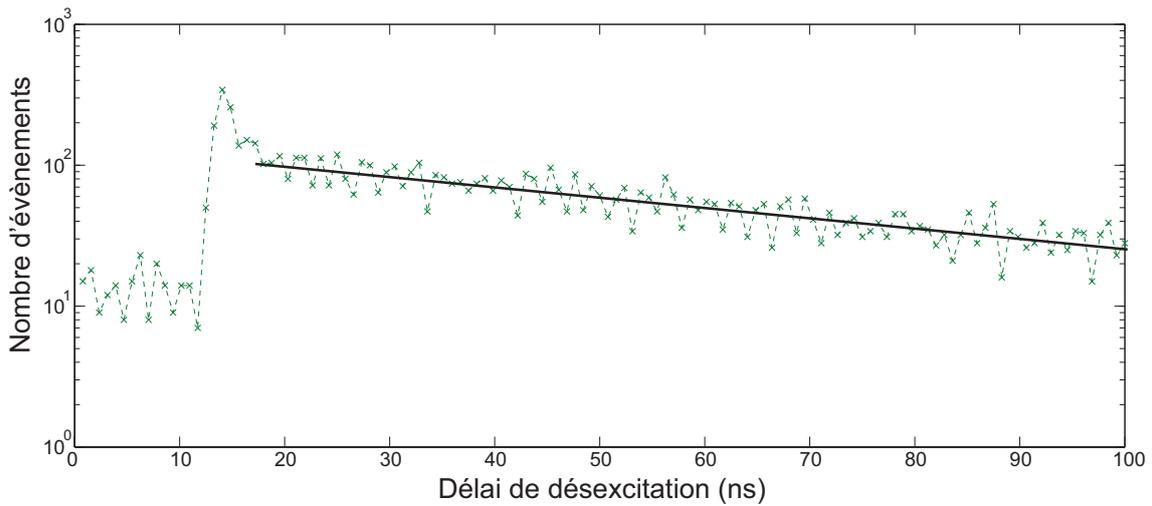


FIG. 3.15: Décroissance de la fluorescence de l'état brillant. Elle est obtenue en considérant les photons détectés pendant les périodes dont l'intensité est supérieure au $2/3$ de l'intensité maximale enregistrée. Le trait plein correspond à un ajustement exponentiel de temps caractéristique 65 ns.

3.5.3 Durées de vie

Comme dans la section 3.4, à partir des données enregistrées pour tracer la courbe de la figure 3.10, on peut examiner la décroissance de la photoluminescence correspondant aux états brillants et aux états gris. Pour une durée d'échantillonnage de 0,1 ms, on obtient les résultats correspondant à la figure 3.15 pour les états brillants (le seuil est égal à 66 % de l'intensité maximale mesurée). La décroissance de la luminescence présente deux parties. Aux temps longs, on a une décroissance monoexponentielle avec une durée de vie de l'ordre de 65 ns qui correspond à la durée de vie de la recombinaison monoexcitonique observée en régime de faible excitation. Aux délais courts, on observe un petit pic qui correspond à des recombinaisons beaucoup plus rapides. Comme pour la fonction d'autocorrélation, il est probable que notre méthode de seuillage ne permet pas d'éliminer complètement les états éteints. On conserve alors des photons correspondant à une désexcitation très rapide (de l'ordre de quelques ns) d'une paire électron-trou d'un état en comportant plusieurs.

En ce qui concerne les états ionisés et faiblement émetteurs, on obtient la courbe représentée 3.16. Elle correspond à la sélection des périodes d'intensité 23 photons par secondes (le temps d'échantillonnage choisi pour sélectionner les périodes est de 1s car, pour un seuil de 0,1 ms, le nombre de périodes de faible émission est trop important). Comme attendu la décroissance est très rapide du fait de recombinaisons d'états multiexcitoniques chargés.

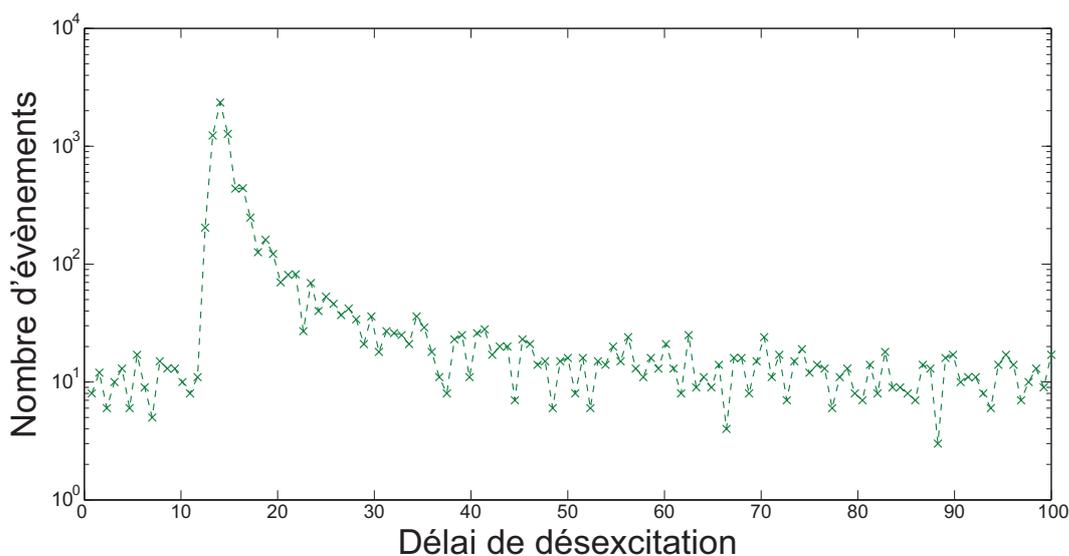


FIG. 3.16: Décroissance de la fluorescence des états «gris». Elle obtenue en considérant les photons détectés pendant les périodes dont l'intensité est de 23 photons par ms.

3.5.4 Conclusion

Ces résultats démontrent la possibilité d'observer une émission multiexcitonique dans les nanocristaux CdSe/CdS. Ces résultats ont été obtenus à température ambiante. Des mesures spectrales montrent que la largeur de raie de chaque pic d'émission est bien trop large pour distinguer les différents processus radiatifs. Des mesures complémentaires devront être menées à des températures cryogéniques. On pourra alors sélectionner spectralement les différentes raies et réaliser des corrélations croisées [Sallen09]. Des effets de groupement ou de dégroupement de photons permettront d'identifier les différents processus impliqués dans les cascades de photons que nous avons mises en évidence.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les conséquences de la délocalisation des charges, en particulier de l'électron, dans la coquille épaisse de CdS. Nous avons examiné les conséquences que cet effet produit sur les processus non radiatifs de type Auger.

À basse puissance d'excitation, lorsqu'une seule paire électron-trou au plus est créée, nous avons démontré que le nanocristal pouvait être décrit comme un système à deux états : un état neutre et un état ionisé. Dans l'état neutre, chaque paire électron-trou se recombine de façon radiative. Au contraire, dans l'état ionisé, la paire électron-trou peut aussi se recombinaison de façon non radiative par effet Auger. Grâce à une méthode originale d'étude de ces deux états, nous avons caractérisé les temps caractéristiques correspondant aux différents processus. Nous avons aussi montré que

l'état ionisé n'était plus totalement éteint comme dans le cas d'un nanocristal de CdSe/ZnS, l'efficacité quantique radiative atteignant 19 %. Ce résultat pourrait être une première étape vers l'obtention de nanocristaux toujours brillants. En réduisant encore l'efficacité des processus Auger, on pourrait obtenir des nanocristaux qui resteraient allumés même lorsqu'ils sont ionisés [Efros08c].

À forte puissance d'excitation, nous avons tout d'abord montré que l'ionisation du nanocristal était beaucoup plus fréquente. Contrairement au cas où l'excitation est faible, le nanocristal passe la plupart du temps dans des états d'émission réduite. Ces états, du fait de la réduction de l'efficacité des processus Auger, sont aussi caractérisés par des recombinaisons radiatives multiexcitoniques. Ce résultat pourrait être une première étape vers l'obtention de cascades radiatives dans les nanocristaux. De telles cascades ouvriraient la possibilité de réalisation d'états intriqués à deux photons [Akopian06, Benson00].

Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced BlinkingP. Spinicelli,¹ S. Buil,² X. Quélin,² B. Mahler,³ B. Dubertret,^{3,*} and J.-P. Hermier^{2,†}¹Laboratoire Kastler Brossel, École normale supérieure, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR8552,
24 rue Lhomond 75231 Paris Cedex 05, France²Groupe d'Étude de la Matière Condensée, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, CNRS UMR8635,
45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles, France³Laboratoire Photons Et Matière, CNRS UPR5, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France
(Received 18 August 2008; published 30 March 2009)

When compared to standard colloidal nanocrystals, individual CdSe-CdS core-shell nanocrystals with thick shells exhibit strongly reduced blinking. Analyzing the photon statistics and lifetime of the on state, we first demonstrate that bright periods correspond to single photon emission with a fluorescence quantum efficiency of the monoexcitonic state greater than 95%. We also show that low intensity emitting periods are not dark but correspond to a grey state, with a fluorescence quantum efficiency of 19%. From these measurements, we deduce the radiative lifetime (45 ns) and the Auger lifetime (10.5 ns) of the grey state.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.136801

PACS numbers: 73.63.Bd, 42.50.Ar, 73.22.-f

During the last decade, colloidal CdSe semiconductor nanocrystals (NCs) have attracted great attention. Their high quantum efficiency (QE) and high photostability at room temperature make them very promising emitters for a wide range of applications such as optoelectronic [1], biological labelling [2] or quantum cryptography [3]. However, at the single molecule level, CdSe colloidal NCs exhibit fluorescence intermittency: their fluorescence intensity switches between bright and dark states [4]. The dark periods follow slowly decaying power law distributions known as Lévy statistics [5] with nondefined variance and mean. The main consequence of Lévy statistics is that “off” events of the order of the observation time are observed and tend to dominate the fluorescence signal [6]. In the field of quantum cryptography and of biological labeling, these arbitrary long events represent the main restriction for the use of colloidal NCs.

The very origin of blinking is not completely established. However, it is commonly admitted that fluorescence intermittency is due to ionization of the NC [7]. One carrier of an electron-hole ($e-h$) pair is ejected from the NC core into the surrounding matrix or trapped at the NC surface. The ionized NC is nonfluorescent due to Auger process between the remaining carrier and any subsequent $e-h$ pair. The NC becomes fluorescent again when charge neutrality is recovered.

First results to reduce fluorescence intermittency were obtained using organic molecules acting as charge compensators or charge mediators at the NC surface [8]. However, the obtained NCs still exhibit strong blinking. More recently, two groups have synthesized novel CdSe-CdS core-shell with very thick shells [9,10]. At the typical CCD observation rate of 30 Hz most of individual NCs do not blink. At faster acquisition rates (1 kHz), low emitting states are observed but their statistics duration is no longer a Lévy statistics. Mean values and standard deviation are

defined and the longest low emitting period do not exceed 50 ms.

Compared to CdSe-ZnS NCs, CdSe-CdS NCs exhibit another important difference. In CdSe-ZnS NCs, electrons and holes are confined in the core of the NC. In the case of CdSe-CdS NCs, if the hole is also confined in the core, due to relative positions of CdSe and CdS conduction bands, the electron is delocalized in the whole structure. For this kind of NCs, the thicker the layer, the more the fluorescence is red shifted and the radiative lifetime is increased [9]. The delocalization of charge carriers also reduces Coulomb interactions, inducing an increase of Auger lifetime. Through a spectroscopic study of multiexcitonic processes in CdTe-CdSe NCs ensembles, for which localization of electrons and holes are different, Oron *et al.* also demonstrated that Auger lifetime does not scale with the volume as for CdSe-ZnS NCs [11].

In this Letter, we investigate the modification of low emitting periods due to the Auger lifetime increase. Using an original method to study the high and low emitting periods, we first demonstrate that bright periods correspond to single photon emission. The fluorescence QE of the monoexcitonic state, determined at the single NC level is also found to be nearly perfect. Next, we show that low intensity periods in CdSe-CdS NCs emission are not “dark” states as for CdSe-ZnS NCs. Under low power excitation, the grey state corresponds to a trion (one $e-h$ pair in a ionized NC). We measure a fluorescence QE of the trion state equal to 19%. Comparing the QEs of “on” and “grey” periods, we deduce the Auger lifetime and radiative lifetime of the grey state.

In our experiments, a nanomolar solution of CdSe-CdS core-shell NCs ($\lambda = 620$ nm peak emission, FWHM of 30 nm) was spin coated on a glass cover slip. These NCs were synthesized as described in [9]. A CdSe core is surrounded by a CdS layer as thick as 5 nm. The fluores-

cence of individual NCs is collected by a confocal microscope with an oil immersion objective ($NA = 1.4$). Pulsed excitation comes from a 400 nm pulsed laser diode (Picoquant). The pulse duration (50 ps) is much shorter than the radiative lifetime (about 60 ns) in order to observe single photon emission. Photons are detected by a high sensitivity Hanbury Brown and Twiss setup consisting on two avalanche photodiodes (PerkinElmer, time resolution of 300 ps). The signal of the two photodiodes is sent to a data acquisition card (TimeHarp 200). In the following, two configurations were used. In the configuration 1 ($C1$), the card measures the delay between photons when this delay is lower than $4.7 \mu s$. The time resolution is equal to 1.1 ns. For each pair of photons, the card also provides the arrival time of the first photon with a time resolution of 100 ns. After choosing a time bin t_b , these data enable us to know the evolution versus time of the number of photon pairs detected per time bin t_b . This number is proportional to the square of the fluorescence intensity. As the number of pairs recorded never exceeds 5×10^4 pairs per second, t_b must be greater than 1 ms to obtain a significant number of event per time bin. The repetition period was set to 400 ns, a period much longer than the fluorescence lifetime in order to avoid any overlap between the peaks observed in the histogram of the delays between photons (see Fig. 1). In the second configuration 2 ($C2$), the card records the delay between the photons detected by the avalanche photodiodes and the laser pulses. The arrival times of each photon is also recorded, which gives the evolution of the fluorescence intensity. In order to increase the fluorescence intensity, we could lower the repetition period to 200 ns without generating any systematic error in the photoluminescence (PL) decay fitting. Since the maximal measured intensity is of the order of 3×10^5 photons per second, t_b cannot be shorter than 0.1 ms for $C2$. The crucial point is that, using $C1$ and $C2$, we can select the photons detected for a specific fluorescence intensity level and characterize the corresponding photon delay statistics ($C1$) or PL decay rate ($C2$).

We first demonstrate that the bright state corresponds to single photon emission whatever the number of $e-h$ pairs generated by each laser pulse may be. Only the monexcitonic state can recombine radiatively and we show that its QE, i.e., the probability that the $e-h$ pair recombination

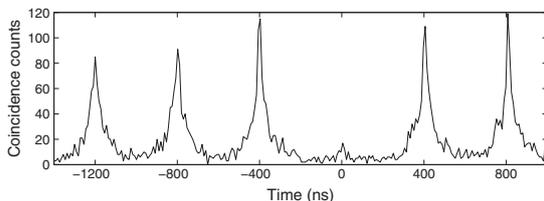


FIG. 1. Histogram of coincidence counts of the on state under high pulsed excitation.

generates a photon, is greater than 95%. Using $C2$, we recorded the fluorescence of an individual NC. Increasing progressively the pump power, we measured that the maximal intensity I_{\max} is equal to 350 ± 20 kHz (35 photons per $t_b = 0.1$ ms). Let us now illustrate how $C1$ permits to characterize the delays between photons for the bright state emission. Performing another fluorescence recording, we define the on state threshold as half of the maximal number of photon pairs per time bin ($t_b = 1$ ms). Selecting the photons detected during the consecutive bright states, we can calculate the histogram of the delays between photons (Fig. 1). The absence of photon coincidences at zero delay proves that only single photon are emitted during on states. Considering the laser repetition rate for $C2$ (200 ns), we deduce that 7% of the laser pulses produce a single photon which is detected by our experimental setup. To evaluate the QE of the monoexcitonic state of our CdSe-CdS NCs, we measured the maximal collected intensity obtained with standard CdSe-ZnS NCs (2.5 nm core radius, $\lambda = 620$ nm peak emission) of which QE has been measured independently [12] and found to be higher than 95%. In average, we found that the number of emitted and collected photons per pulse is equal to $7.1\% (\pm 0.4\%)$, showing that the fluorescence QE of the monoexcitonic state of CdSe-CdS NCs is greater than 95%. To confirm that the QE is very close to 1, we considered the optical losses of each element of our setup (lenses, filters, microscope objective, photodiodes) and calculated that the collection efficiency of our setup cannot exceed 8.5%.

As standard CdSe-ZnS NCs, CdSe-CdS exhibit on periods with a fluorescence QE of the monoexcitonic state close to 1 [12]. The growth of a ZnS thin shell on a CdSe core permits to obtain nearly perfect QE, but blinking characterized by long off events is observed. In the case of a thick CdS shell, a QE close to 1 and quasisuppression of blinking are simultaneously obtained.

Saturation of monoexcitonic emission is reached for very high pump power for which many $e-h$ pairs are created by the same laser pulse. As for standard CdSe-ZnS NCs, we observe the absence of signal at zero delay in the coincidence histogram. This demonstrates that, if more than one $e-h$ pair are generated by a single pulse excitation, Auger recombination is the preferential energy relaxation channel until only one electron hole pair remains.

We now analyze the fundamental properties of low emitting and bright states. In order to avoid any multiexcitonic process, we choose a pump power for which the probability to generate several $e-h$ pairs by one pulse is low. In the following, we adjust the pump power to a value μ to get the mean intensity of the on state equal to 54 kHz. The probability to create at least 1 $e-h$ pair by pulse is then equal to $I/I_{\max} = 15.4\%$. Since the laser wavelength is much shorter than the emission wavelength, an $e-h$ pair is always created in a highly excited state belonging to a quasi continuum. No blockade effect [13] can occur and

we can assume that the probability to generate an $e-h$ pair does not depend on the presence of $e-h$ pairs in the NC. The generation of each $e-h$ pairs is an independent process and the number of $e-h$ pairs excited by an individual laser pulse follows a Poissonian statistics. Let us call $P(n)$ the probability to have n $e-h$ pairs after one pulse. If $\sum_1^\infty P(n) = 15.4\%$, we deduce $P(1) = 14.2\%$ and $\sum_2^\infty P(n) = 1.2\%$. The probability to excite multi $e-h$ pairs is much lower than the probability to create a single $e-h$ pair [14].

In Fig. 2(a), we plotted a zoom of the intensity trace ($t_b = 1$ ms, total time recording = 180 s) we obtained and the corresponding intensity histogram [Fig. 2(b)]. The emission of a dark region without any NC has been recorded for the same pump power. The corresponding signal has a mean value equal to 1.35 photons per ms. The crucial point is that the low emitting states are not dark states as in the case of standard CdSe-ZnS NCs. Their intensity are well above the background signal (1.35 photons per ms). For the high and low emitting states, we call I_h and I_l the intensity values corresponding to the maximum of the two peaks. Using the data of Fig. 2, we find $I_h = 54$ photons per ms and $I_l = 10$ photons per ms. For each peak, if we consider a Poissonian distribution having the same mean value, we find a standard deviation of the order of 65% of the fluctuations experimentally observed. This suggests that the low and high emitting states can be mostly described by two states.

Selecting the photons detected for intensity ranging from 50 to 58 photons per ms [range B of Fig. 2(b)], we plotted the PL decay time of the bright periods [Fig. 2(c)]. For the range [0–200 ns], which corresponds to the delay between each laser pulse, the decay is described by a monoexponential curve corresponding to a lifetime of $62(\pm 1)$ ns. For the low emitting state (intensity ranging

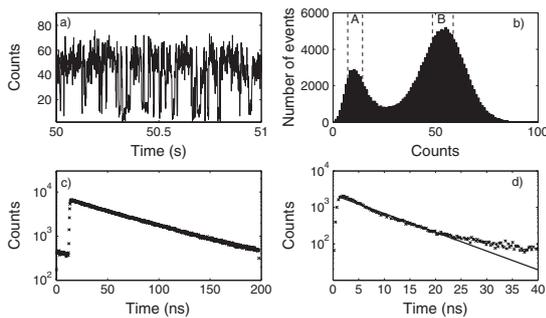


FIG. 2. (a) Fluorescence intensity of a single CdSe-CdS NC (configuration C2, zoom of 1 s). The pump power is adjusted to have a probability to excite the NC by one laser pulse equal to 15.4%. (b) Intensity histogram corresponding to (a). (c) PL decay of the “bright” state [range B of (b)]. (d) PL decay of the grey state [range A of (b)]. The line is an exponential decay with a lifetime of 8.5 ns.

from 8 to 13 photons per ms, range A of Fig. 2(b)], we find also a monoexponential decay for the first decade with a lifetime of $8.5(\pm 0.5)$ ns. Finding monoexponential decays for each intensity level confirms the possibility to describe the NC fluorescence by two emitting states. The bright state corresponds to the monoexcitonic neutral state of the NC. As for standard CdSe-ZnS NCs, we suppose that low emission is observed when the NC is ionized. The hole being well confined in the CdSe core while the electron is delocalized in the whole structure, the ionization process most probably occurs when the electron escapes from the NC. We can consider that the excited NC is then described as a trion.

For the same pump power μ , we also recorded the delays between photons using C1 ($t_b = 10$ ms, total time recording = 180 s). In Fig. 3(a), we plotted the number of photon pairs per 10 ms time bin detected during 2 s and the thresholds we used to define the grey and on states. Figure 3(b) [respectively, Fig. 3(c)] represents the histogram of delays between photons for the on state (respectively the low emitting state). The complete absence of peak at zero delay demonstrates that the fluorescence of the bright and grey states correspond to single photon emission. The decays of the histogram peaks is in agreement with the values of the lifetime decays measured with the configuration C2 [15].

The results obtained with the two configurations show that the CdSe-CdS can be pictured as a system randomly switching between the two states represented in Fig. 4. In the bright state, the recombination of an $e-h$ pair is purely radiative. The radiative lifetime is equal to $1/k_{\text{rad}} = 62$ ns. In the grey state, two ways of recombination are in competition. The $e-h$ pair can recombine radiatively giving rise to a single photon (rate k'_{rad}). Through an Auger process (rate k_A), it can also transfer its energy to the hole remain-

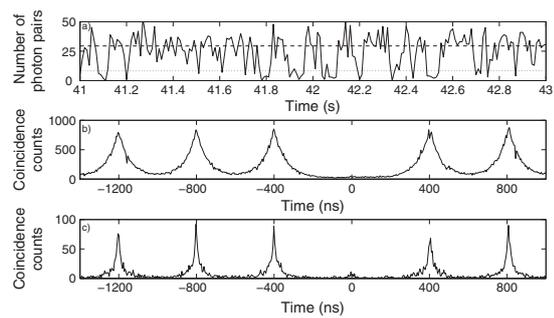


FIG. 3. (a) Number of photon pairs per time bin ($t_b = 10$ ms) (configuration C1, zoom of 2 s). The intensity excitation μ is the same as the one of Fig. 2. The dotted line represents the threshold for the grey state, and the dashed line corresponds to the threshold for the on state. (b) Histogram of coincidence counts for the on state. (c) Histogram of coincidence counts for the grey state.

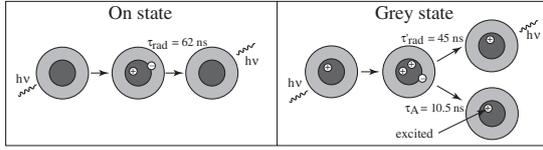


FIG. 4. Scheme presenting the on and grey states. (a) For the on state, the absorption of one photon results in the emission of one fluorescence photon. (b) For the grey state, two recombination processes of an $e-h$ pair are possible. The first one corresponds to a radiative process. In the second one, the $e-h$ pair energy is transferred to the remaining carrier.

ing in the core of the NC. The desexcitation rate k of the PL is the sum $k'_{\text{rad}} + k_A$ of the two processes rates.

From the histogram [Fig. 2(b)], we now deduce the QE $Q' = k'_{\text{rad}}/(k'_{\text{rad}} + k_A)$ of the grey state, i.e., the probability of the electron to recombine radiatively with one of the two holes. Since the laser excitation wavelength corresponds to an energy of 3.11 eV far above the band edge of CdSe and CdS, the absorption of the neutral and charged NCs are equal. Indeed, differences between the two absorptions spectra have been measured but only for energies corresponding to transitions implying the most confined levels of the hole and electron [16]. For optical transitions which do not correspond to any strong resonance, the NC absorption cross section can be theoretically described using the formalism of light scattering by small particles [17–19]. In this case, we can consider that the probability to excite the NC does not depend on its ionization state. Considering the perfect QE of the monoexcitonic bright state, the ratio between the grey state intensity I_l and the bright state intensity I_h is equal to the QE of the trion grey state. From data plotted in Fig. 2(b), we obtain $Q' = 0.19(\pm 0.01)$. Using the expressions of k'_{rad} and Q' , we calculate $1/k'_{\text{rad}} = 45(\pm 5)$ ns and $1/k_A = 10.5(\pm 0.7)$ ns.

In contrast with CdSe-ZnS NCs, Auger processes are less efficient in CdSe-CdS NCs due to delocalization of the electron in the shell. If photon emission of charged CdSe-ZnS NC is completely quenched by Auger interaction, we observe photoluminescence from a charged CdSe-CdS NC with a QE of about 19%. Our results also demonstrate the decrease of the radiative lifetime in case of ionization (from 62 to 45 ns). Such observation has already been made on charge and neutral biexcitonic emission of an ensemble of semiconductor NCs [20].

In conclusion, we used an original method to investigate the emitting states of CdSe-CdS NCs which are very promising due to their very reduced blinking. Measuring

the delays between photons and the lifetime selectively for low and high emitting states, we first demonstrated that bright states correspond to single photons emission due to radiative monoexcitonic recombination. The QE of this process is close to unity. Under low excitation power, the low emitting state was found to be a grey state and not a dark state as for standard core-shell NCs. It corresponds to a radiative recombination of a trion exhibiting a QE of 19%. Finally, at the single molecule level, we investigated the consequences of the delocalization of the electron in the NC shell and the induced reduction of Auger processes efficiency. If Auger processes still prevent multiexcitonic emission of the on state, the trion can recombine radiatively. The reduction of the Auger effect results in non dark, low intensity emitting periods. Our results may be the first step towards nanocrystals characterized by an Auger recombination of the ionized nanocrystal less efficient than radiative recombination.

We thank P. Guyot-Sionnest for fruitful discussions. This work has been supported by CNANO Ile de France and the Agence Nationale pour la Recherche.

*benoit.dubertret@espci.fr

†hermier@physique.uvsq.fr

- [1] V. I. Klimov *et al.*, *Science* **287**, 1011 (2000).
- [2] X. Michalet *et al.*, *Science* **307**, 538 (2005).
- [3] P. Michler *et al.*, *Nature (London)* **406**, 968 (2000).
- [4] M. Nirmal *et al.*, *Nature (London)* **383**, 802 (1996).
- [5] M. Kuno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **112**, 3117 (2000).
- [6] X. Brokmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120601 (2003).
- [7] M. Kuno *et al.*, *J. Chem. Phys.* **115**, 1028 (2001).
- [8] S. Hohng and T. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1324 (2004).
- [9] B. Mahler *et al.*, *Nature Mater.* **7**, 659 (2008).
- [10] Y. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5026 (2008).
- [11] D. Oron *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 035330 (2007).
- [12] X. Brokmann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107403 (2004).
- [13] A. Imamoglu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 210 (1994).
- [14] In principle, we could decrease the pump power to a value lower than μ in order to increase the ratio $P(1)/\sum_{n=2}^{\infty} P(n)$. Yet, the pump power must be high enough to get the grey state intensity greater than the background signal.
- [15] X. Brokmann *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 712 (2004).
- [16] K. Shimizu, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Boston, 2002.
- [17] C. A. Leatherdale *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7619 (2002).
- [18] van de Hulst and H. C. Light, *Scattering by Small Particles* (Dover Publications, New York, 1981), 2nd ed.
- [19] S. Berciaud, Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1, 2006.
- [20] C. Bonati *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 205317 (2005).

DOI: 10.1002/cphc.200800827

Non-Blinking Semiconductor Colloidal Quantum Dots for Biology, Optoelectronics and Quantum Optics

Piernicola Spinicelli,^[b] Benoit Mahler,^[a] Stéphanie Buil,^[c] Xavier Quélin,^[c] Benoit Dubertret,^{*,[a]} and Jean-Pierre Hermier^{*,[b, c]}

The blinking of semiconductor colloidal nanocrystals is the main inconvenience of these bright nanoemitters. For some years, research on this phenomenon has demonstrated the possibility to progress beyond this problem by suppressing this fluorescence intermittency in various ways. After a brief

overview on the microscopic mechanism of blinking, we review the various approaches used to obtain non-blinking nanocrystals and discuss the commitment of this crucial improvement to applications in the fields of optoelectronic devices, biologic labelling and quantum information processing.

For ten years, semiconductor quantum dots or nanocrystals have generated great interest because of their optical properties. Their high photostability together with their high quantum efficiency at room temperature illustrate the advances made in synthesis of nanoemitters. Moreover, due to quantum confinement, the wavelength emission of these small crystalline objects can be tuned over a large range by adjusting their size during the synthesis.

These attractive solid light sources are used in a wide range of applications. Their chemical versatility enables the incorporation of nanocrystals into organic materials in order to develop hybrid inorganic/organic devices. Organic light-emitting devices (OLEDs),^[1] quantum-dot solar cells^[2] and lasers^[3,4] have been realized. In biology, the large number of groups which can be attached to their surfaces and the possibility to solubilize quantum dots in aqueous solutions make nanocrystals excellent emitters for biological labelling.^[5,6] In this domain, the observation of individual nanocrystals emission have permitted the investigation of complex biological issues in detail,^[7] for example the diffusion of individual glycine receptors in neuronal membranes^[8] or the development of *Xenopus* (the clawed toad of platanna) embryos.^[9] At the single-molecule level, semiconductor nanocrystals also have a great potential as emitters for quantum information processing.^[10] Single-photon emission has been demonstrated under pulsed or continuous excitation at room temperature.^[11,12] Recent experiments have also shown that time coherence of the single photons might allow time-resolved two-photon interference experiments, the first step for the realization of a logical quantum gate.^[13]

Despite all their promising properties, semiconductor nanocrystals suffer one major drawback: the fluorescence intensity of an individual emitter switches randomly between a bright "on" state and a dark "off" state. Since 1996, when Nirmal et al.^[14] discovered the phenomenon, blinking has been studied in detail.^[15–23] It was shown that the nanocrystal switches off when a charge carrier (electron or hole) escapes from the nanocrystal and leaves the latter ionized. Due to Auger-effect efficiency in nanoscale semiconductor structures, any subsequent electron pair recombines non-radiatively. Fluorescence recovers when a charge restores nanocrystal neutrality.

Investigation of blinking kinetics is the tool used to elucidate the microscopic mechanisms at the origin of blinking. It was shown that "on" and "off" state durations follow broad power law distributions also known as Lévy flights. From a fundamental point of view, the consequence of this unusual statistics is that the fluorescence of a nanocrystal is non-ergodic and a non-stationary dynamics process dominated by rare long events.^[24,25] From a practical point of view, "off" events of the order of the data acquisition time are always recorded. For applications based on single nanocrystal fluorescence such as biological labelling or single photon generation, they represent a very severe restriction for the use of nanocrystals.

Herein, after briefly explaining the blinking mechanism, we present the different approaches to reduce blinking. Then we explain the important applications opened by the availability of non-blinking quantum dots in the field of optoelectronics, biology and quantum optics. We finally discuss the consequences of blinking reduction in terms of fluctuations of the nanocrystal optical properties.

As already mentioned, it is commonly admitted that nanocrystal blinking comes from ionization of the nanocrystal. As the Auger recombination lifetime is much shorter than the radiative lifetime, any electron–hole pair created in the ionized nanocrystal recombines non-radiatively. The hypothesis of Auger-efficient processes in nanocrystals was first suggested

[a] B. Mahler, B. Dubertret
Laboratoire Photons Et Matière, CNRS UPR5, ESPCI
10 rue Vauquelin, 75231 Paris (France)
Fax: (+33) 1-4079-4537
E-mail: benoit.dubertret@espci.fr

[b] P. Spinicelli, J.-P. Hermier
Laboratoire Kastler Brossel,
Ecole normale supérieure, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR852
24 rue Lhomond 75231 Paris Cedex 05 (France)
Fax: (+33) 1-4432-3434

[c] S. Buil, X. Quélin, J.-P. Hermier
Groupe d'Etude de la Matière Condensée
Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, CNRS UMR8635
45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles (France)
Fax: (+33) 1-3925-4652
E-mail: hermier@physique.uvsq.fr

CHEMPHYSICHEM

B. Dubertret, J.-P. Hermier et al.

by Roussignol et al.^[26] Then, Chepic et al. demonstrated that fluorescence is completely quenched in charged nanocrystals.^[27] Three other key papers confirmed the blinking mechanism. Klimov et al.^[28] showed that Auger recombination occurs very fast in the picosecond range. An electrostatic force microscopy experiment demonstrated that the charge emission of an isolated optically excited nanocrystal changes in time.^[29] The last experiment consisted in increasing the "off" state fluorescence through the plasmon resonance of a gold surface and comparing the emission wavelength of the "on" and "off" states. The measured difference was in agreement with the hypothesis of a dark nanocrystal carrying a charge $+e$.^[30]

Through the exploration of the blinking dynamics, many studies tried to explain the origin of nanocrystal ionization and neutralization,^[15,16] for example Kuno et al. first demonstrated that "off" state duration statistics obeys a power law distribution with non-finite variance and mean. This property was found to be independent of experimental conditions such as temperature, or optical power excitation. "On" state duration follows the same kind of statistics, but a truncation at large time scale may appear at high optical excitation or temperature. The complex microscopic models developed until recently used various approaches such as the coupling of the nanocrystal with a distribution of traps^[18] or random walk theories.^[17,21,22] Probably, there is not a single answer to explain blinking mechanisms, as various experimental conditions may impact them. However, it was shown that a distribution of static traps outside the nanocrystal fails to explain power-law distributions for "on" and "off" durations. All recent models have in common that they take into account trap(s) which have at least one slowly varying parameter. This means that the interaction between the nanocrystal and its close environment is a dynamic process.

During the past few years, suppressing the blinking fluorescence of semiconductor quantum dots was the aim of many groups. Various strategies were used to suppress the possibility for carriers to reach non-radiative traps. The first ones were based on the modification of the close chemical environment of the nanocrystal. Ha et al.^[31] quenched surface traps by passivating the nanocrystal shell with thiol groups. At an acquisition rate of 10 Hz, authors observed a strong reduction in blinking. Moreover, this promising result was obtained in ambient conditions. However, a later study by Jeong et al. demonstrated that the ability of thiol groups to passivate surface traps depends strongly on parameters such as the pH of the solution.^[32] This pioneering work concerning the passivation of electron surface traps by electron-donating groups was extended to conjugated organic ligands oligo(phenylenevinylene).^[33] In this work, lifetime time-resolved measurements showed that the blinking reduction comes from a reduction of the lifetime of the electron-hole pair. Since the carriers of the excited electron hole pair have less time to cross the shell of the nanocrystal, blinking is reduced. Fomenko et al. demonstrated more generally that the chemical change of the close electronic environment of the nanocrystal enabling the reduction of blinking impacts both radiative recombination and non-radiative processes.^[34]

Recently, another very promising approach was developed. It is based on the growth of a thick shell on the CdSe core.^[35] Two groups simultaneously showed that blinking could be suppressed by the growth of a very thick shell on the CdSe core.^[36,37] Since the pioneer work of Hines et al.,^[38] the growth of a semiconductor shell onto bare CdSe is widely used to passivate the unbounded electrons on the surface and improve the quantum yield significantly. ZnS is commonly used. Its bandgap is much larger than that of CdSe and the carriers remain confined in the core of the nanocrystal. However, since the lattice mismatch between CdSe and ZnS is greater than 10%, epitaxial growth of thick shells with no defects is not possible. For thick shells of ZnS on CdSe, large constraints resulting from large pressure^[39] can induce the formation of trapping sites, leading to blinking. In contrast, the lattice mismatch between CdSe and CdS is only 4%. As demonstrated by transmission electron microscopy epitaxial CdS shells as thick as 5 nm corresponding to about 20 layers can be grown on a CdSe core.^[36,37] At a typical CCD observation rate, most of nanocrystals do not blink for few minutes. Moreover they spend most of time in the bright state while off states dominate the fluorescence of CdSe-ZnS nanocrystals.

In addition to the blinking behaviour difference, CdSe-CdS core-shell nanocrystals show other important differences when compared to CdSe-ZnS nanocrystals. Due to the alignment of CdSe and CdS conduction valence bands, the electron wave function is delocalized in the whole core-shell structure. In the case of CdSe-ZnS nanocrystals, the electron is confined in the core. This characteristic plays a major role in many optical properties of the nanocrystals. First, as the shell size increases, the emission wavelength shifts towards red wavelength and the radiative lifetime increases. The decrease of the overlap between electron and holes also modifies multicarrier effects: Auger recombinations are less efficient. Since the quenching of ionized nanocrystals is due to this efficiency, its reduction has a strong effect on the low-emitting state of the nanocrystal. As shown recently for CdSe-CdS nanocrystals having a thick shell, this state is not a dark state but a "grey" state whose fluorescence quantum efficiency is about 20%.^[40] This result opens a new approach for the blinking suppression, namely the synthesis of giant nanocrystals for which the ionized nanocrystals exhibits the radiative rate of an electron hole pair greater than the Auger recombination rate.^[41] As self-organized quantum dots obtained by molecular beam epitaxy, semiconductor colloidal quantum dots could have a ionized state as bright as the neutral state.

For the other kinds of nanocrystals exhibiting reduced blinking, further experimental investigations will have to be carried on at short time scale to fully elucidate the mechanism of fluorescence intermittency. As shown in ref. [24], measuring the intensity autocorrelation function may be the right approach since its value at a delay τ gives access to the intensity fluctuations at this delay. The time resolution of this method then corresponds to the shortest delay at which photon pairs can be detected during the experiment.

We now review the different domains and applications for which blinking suppression represents a crucial progress. Opto-

electronic devices, the first field of application imagined for nanocrystals and quantum dots grown by molecular beam epitaxy bring into play the ensemble of nanocrystals. For such components, fluorescence intermittency of single nanocrystals is not taken into account directly. However, blinking corresponds to a decrease in the overall quantum efficiency of the device through the fraction of nanocrystals which are not bright. For components containing nanocrystals as light emitters, the suppression of blinking then results in an increase in the quantum efficiency. At the single-molecule level, future and more prospective quantum-dot optoelectronics devices containing a few or even a single emitter such as very efficient single-photon detector will also benefit from blinking suppression.^[43]

In the field of biology, colloidal quantum dots are widely used for labelling. Compared to standard fluorophores, their crucial advantage lies in their photostability, which can reach hours. In addition, their high-intensity emission enables their detection at the single-molecule level with standard techniques such as confocal microscopy, or wide-field epifluorescence microscopy. Finally, the recent progress in terms of solubilization and functionalization techniques makes colloidal nanocrystals bright probes which can be attached to a very large number of biological items. For more than ten years, they have been used for the study of biological systems ranging from live cells, in vivo imaging and medical diagnostics (for a very complete review, see ref. [6]). Many recent experiments involve the detection of single nanocrystals in biological conditions. Blinking then results in the interruption of tracking or requires the development of specific and complex data-analyzing procedures to reconstruct individual trajectories.^[44] Among recent advances in quantum dots synthesis for biological applications, blinking suppression thus represents an important improvement.

For quantum information processing, another domain where colloidal nanocrystals are used, blinking represents the main limitation for the practical use of nanocrystals as an efficient single-photon source. As demonstrated some years ago, the fluorescence of a single nanocrystal exhibits perfect antibunching under pulsed and continuous excitation.^[45] Moreover room-temperature operation enables the use of a large numerical aperture objective to collect the nanocrystal emission, resulting in a high rate of emitted and collected photons which is crucial to obtain a source that overtakes the efficiency of a faint pulsed laser.^[46] Fluorescence intermittency reduction and long "off" period suppression thus represents a progress for this promising single-photon source.

However, from the point of view of single-photon generation, further studies on these nanocrystals are still required, especially in the case of thick-shell CdSe–CdS nanocrystals. Indeed, single-photon generation results from the efficiency of Auger effects, which prevents multiexcitonic radiative recombinations. If single-photon emission has been demonstrated with thick-shell CdSe–CdS nanocrystals, blinking at short time scales is still observed. As already discussed, the realization of thicker shells may result in complete suppression of blinking, but mul-

tiexcitonic recombinations may also be observed. A compromise will have to be found.

The reduction of blinking may also be accompanied by an increase in the time coherence of the single photons emitted by an individual nanocrystal. Indeed, blinking and spectral diffusion, which is responsible of the large linewidth of nanocrystal emission, are correlated.^[47] If recent results based on the short time-scale study of spectral diffusion showed that the time coherence of single photons emitted by CdSe–ZnS may reach values as high as 200 ps, the emission of nanocrystals exhibiting low blinking should exhibit a better time coherence, opening the possibility of performing two-photon interference experiments.

In conclusion, the reduction of blinking already constitutes a crucial progress for the wide range of applications involving colloidal nanocrystals. From a more fundamental point of view, the reduction of blinking is the expression of a decrease of the interaction between the nanocrystal and its close environment. Time fluctuations of every optical property of nanocrystals (linewidth, fluorescence intensity, radiative lifetime) should also be reduced. More precise measurements will be allowed and new unforeseen applications will be possible.

Acknowledgements

J-P Hermier and B. Dubertret acknowledge funding from l'Agence Nationale de la Recherche and la Région Ile de France.

Keywords: colloids · luminescence · nanoparticles · optical properties · quantum dots

- [1] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature* **2002**, 420, 800 .
- [2] I. Robel; V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2385; V. Subramanian, M. Kuno, P. V. Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2385.
- [3] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, M. G. Bawendi, V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1303 .
- [4] H.-J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, H. I. Smith, V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 4614.
- [5] A. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, 47.
- [6] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, 307, 538 .
- [7] Special issue on Biological Imaging, *Science* **2003**, 300, 75.
- [8] M. Dahan, S. Lévi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau, A. Triller, *Science* **2003**, 302, 442.
- [9] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Lichaber, *Science* **2002**, 298, 1759.
- [10] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, J.-P. Hermier, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 712.
- [11] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, S. K. Buratto, *Nature* **2000**, 406, 968.
- [12] B. Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, W. E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 399.
- [13] L. Coolen, X. Brokmann, P. Spinicelli, J.-P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 027403.
- [14] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Nature* **1996**, 383, 802.
- [15] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 3117.
- [16] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 1028.

- [17] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B*, **2001**, *63*, 205316.
- [18] M. Kuno, D. P. Fromm, S. T. Johnson, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, *Phys. Rev. B*, **2003**, *67*, 125304.
- [19] P. A. Frantsuzov, R. A. Marcus, *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 155321.
- [20] A. L. Efros, M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1110.
- [21] J. Tang, R. A. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 107401.
- [22] J. Tang, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 054704.
- [23] R. Verberk, A. M. van Oijen, M. Orrit, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 233302.
- [24] G. Messin, J.-P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, M. Dahan, *Optics Letters* **2001**, *26*, 1891.
- [25] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, M. Dahan, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 120601.
- [26] P. Roussignol, D. Ricard, J. Kukasik, C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* **1987**, *4*, 5.
- [27] D. I. Chepic, A. L. Efros, A. I. Ekimov, M. G. Ivanov, V. A. Kharchenko, I. A. Kudriavtsev, T. V. Yazeva, *J. Lumin.* **1990**, *47*, 113.
- [28] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, *287*, 1011.
- [29] O. Cherniavskaya, L. Chen, L. Brus, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4946.
- [30] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 117401.
- [31] S. Hohng T. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1324.
- [32] S. Jeong, M. Achermann, J. Nanda, S. Ivanov, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10126.
- [33] K. T. Early, K. D. McCarthy, N. I. Hammer, M. Y. Odoi, R. Tangirala, T. Emrick, M. D. Barnes, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 424027.
- [34] V. Fomenko D. J. Nesbitt, *Nanoletters* **2008**, *8*, 287.
- [35] F. Cichos, C. von Borczyskowski, M. Orrit, *Colloid and Interface Science* **2007**, *12*, 272.
- [36] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, J.-P. Hermier, B. Dubertret, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 659.
- [37] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5026.
- [38] M. A. Hines P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
- [39] S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, B. Mahler, B. Dubertret, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 4.
- [40] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, J.-P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, accepted.
- [41] A. L. Efros, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 612.
- [42] D. Oron, M. Kazes, U. Banin, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 035330.
- [43] J. C. Blakesley, P. See P, A. J. Shields, B. E. Kardynal, P. Atkinson, I. Farrer, D. A. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 067401.
- [44] S. Bonneau, M. Dahan, L. D. Cohen, *IEEE Transactions on Image Processing*, **2005**, *14*, 1384.
- [45] X. Brokmann, G. Messin, P. Desbiolles, E. Giacobino, M. Dahan, J.-P. Hermier, *New J. Phys.* **2004**, *6*, 99.
- [46] N. Gisin, G. Ribordy, W. Tittel, H. Zbinden, *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 145.
- [47] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 3301.

Received: December 9, 2008
Published online on March 17, 2009

Quantum cascades of photons in colloidal core-shell quantum dots

S Buil¹, P Spinicelli², I Mallek-Zouari¹, G Camps¹, X Quélin¹, B Mahler³,
B Dubertret³ and J-P Hermier¹

¹ Groupe d'Étude de la Matière Condensée, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, CNRS UMR8635, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles, France

² Laboratoire Kastler Brossel, École normale supérieure, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR8552, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

³ Laboratoire Photons Et Matière, CNRS UPR5, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France

E-mail: hermier@physique.uvsq.fr and benoit.dubertret@espci.fr

Received 19 January 2009, in final form 16 April 2009

Published 15 May 2009

Online at stacks.iop.org/JPhysB/42/114003

Abstract

Individual colloidal core-shell nanocrystals represent very promising single photon emitters. Recently, progress concerning the synthesis of their shell enabled strong reduction of their fluorescence intermittency, which was their main drawback. We show that the synthesis of thick shells also enables us to modify the Auger effect efficiency which is a crucial parameter to control the quantum optical properties of an individual nanocrystal fluorescence. We demonstrate that these improvements open the possibility of generating quantum cascades of photons.

1. Introduction

Colloidal semiconductor nanocrystals (NCs) are promising emitters for a wide range of applications. They are photostable, bright and operate at room temperature. They were first used for the realization of new optoelectronic devices like organic light-emitting devices or lasers [1–3]. These nanoemitters can also be dissolved in aqueous solutions and their surface can be functionalized with a very large number of chemical groups. These properties make them very attractive for biological labelling [4]. In this field, collecting the fluorescence of single NCs has permitted us to explore complex biological systems (a very complete review is given in [5]). In the domain of quantum information processing, single NCs are considered as very efficient single photon sources. They could be used for quantum cryptography at room temperature [6, 7]. At cryogenic temperature, recent results concerning the time coherence of their emission show that photons coalescence could be obtained [8].

When investigated at the single molecule level, the fluorescence of individual NCs exhibit many other features which are hidden when NCs ensembles are observed. The most impressive ones are the diffusion of their wavelength emission [9] and the blinking of their fluorescence [10]. This alternation between bright 'on' states and dark 'off' states has been the

object of many studies since it was discovered by the Bawendy group in 1996 [10]. From a fundamental point of view, the duration of 'off' periods was found to follow Lévy statistics [11, 12] inducing remarkable phenomena such as statistical aging and non-ergodicity [13]. This singular statistics is also characterized by non-finite variance and mean. The main practical consequence is that dark periods of about the observation duration are always observed. When individual NC fluorescence is collected, these arbitrary long off periods represent the main defect of colloidal NCs.

The investigation of the duration of the off states and bright states enabled us to clarify the origin of blinking. A NC switch-off corresponds to the ionization of the NC. An electron or a hole escapes from the NC. When another electron-hole pair is optically generated, it recombines non-radiatively through an Auger process with the remaining carrier [11, 12]. Various approaches were implemented to suppress, or at least reduce, the fluorescence intermittency [14, 15]. A very promising result was recently reached independently by two groups [16, 17]. In order to isolate the NC from its close environment and prevent its ionization, a very thick shell was grown on the core of the NC.

The strong reduction of blinking was obtained with a CdS shell. Compared to a ZnS shell, using a CdS shell has a strong implication in terms of the carrier's localization. For

CdSe–ZnS NCs, electron and hole wavefunctions are both localized in the core of the nanostructure. Because of the relative position of the conduction band between CdS and CdSe, in the case of CdSe–CdS NCs, the electron wavefunction spread in the whole NC structure. The electron delocalization impacts many optical properties of the CdSe–CdS NCs. While the shell thickness increases, a redshift of the wavelength emission occurs and the radiative decay rate decreases because of the reduction of carrier wavefunction overlap [16]. The efficiency of Coulomb processes such as Auger recombinations is also reduced.

In this paper, we investigate the consequences of the modification of the Auger effect efficiency in terms of single photon generation. After briefly explaining the crucial influence of the Auger effect, we discuss the opportunities opened by the possibility of controlling the localization of carriers. If blinking reduction has been obtained through the reduction of the interaction between the NC and its close environment, we show that blinking reduction could also arise from the reduction of the Auger process efficiency. Finally, we present results demonstrating that thick CdS shells offer the opportunity to get multiexcitonic radiative recombinations.

2. Experimental setup

In our experiments, a nanomolar solution of NCs is spin-coated on a glass coverslip. We investigated two kinds of NCs: CdSe–ZnS and CdSe–CdS core-shell structures. The CdSe–ZnS NCs we synthesized are standard NCs emitting at 620 nm. CdSe–CdS NCs synthesis is described in [16]. A CdSe core is covered by a CdS layer of which thickness reaches a value as high as 5 nm. They also emit at 620 nm with a FWHM of 30 nm. To study the fluorescence of single NCs, we collect their emission with a confocal microscope (oil immersion objective, NA = 1.4). A 400 nm pulsed laser diode (Picoquant) provides the pulsed excitation. The pulse duration (lower than 300 ps) is much shorter than the radiative lifetime (about 60 ns for CdSe–CdS NCs and 20 ns for CdSe–ZnS NCs) which enables the observation of single photon emission. Delays between photons are measured through a high sensitivity Hanbury–Brown and Twiss setup based on two avalanche photodiodes (PerkinElmer, time resolution of 300 ps) which are connected to a data acquisition card (Picoquant, TimeHarp 200). With a time resolution of 1.1 ns, we can obtain the histogram of the delays between photons when this delay is lower than 4.7 μ s. For the whole duration of the experiment, this card also records the absolute arrival time of the first photon of a pair with a time resolution of 100 ns. Then, we can get the number of photon pairs versus time with an arbitrary time bin t_{bin} . In the following results, since the number of photon pairs detected is of the order of 2×10^4 per second, the time bin cannot be lower than 10 ms. Otherwise, the number of event per time bin is too low.

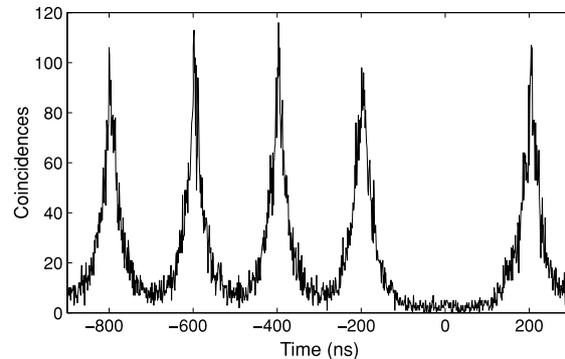


Figure 1. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–ZnS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value close to saturation.

3. Few photon emission with colloidal NCs

3.1. Colloidal CdSe–ZnS NCs

We first discuss the main optical properties of CdSe–ZnS NCs in terms of single photons emission. In figure 1, we have represented the typical histogram of the delay between photons emitted by a single emitter excited close to saturation. After background subtraction of the photodiode darkcounts, the coincidences at zero delay are found to be very close to zero demonstrating nearly perfect single photon emission. This perfect antibunching first comes from three-dimensional confinement which results in a discrete energy spectrum. However, compared to atoms, semiconductor NCs exhibit a difference: at a high excitation pump rate, various electron–hole pairs can be optically generated by a single laser pulse. In principle, these multiexcitonic states could recombine radiatively preventing single photon observation. The crucial point is that Auger processes are very efficient in nanometer sized NCs. Experimental as well as theoretical results proved that Auger recombinations occur at rates as fast as 100 ps [18, 19], a timescale much shorter than the radiative lifetime (about 20 ns). This property is specific to NCs with a core radius lower than 4 nm. For molecular beam epitaxially grown quantum dots which are larger nanostructures or for larger NCs, multiexcitonic emission has been observed since the Auger effect efficiency is lower [20, 21].

As already mentioned, Auger processes play a very important role in another fundamental optical property of NCs when observed at the single molecule level: the fluorescence blinking. In addition, Auger processes can assist the NC ionization resulting in its extinction. For low optical power excitation, when only one electron–hole pair is optically generated, the charge carrier escape by the tunnel effect through the shell. For higher power excitation, multi-electron–hole pairs are created. In this case, Auger recombination can assist the ionization process. A first electron–hole pair recombination can provide the energy making the tunnel effect easier.

The synthesis of a ZnS shell represented a crucial progress in the synthesis of colloidal NCs. It is very commonly used

to passivate the unbounded electrons on the surface which constitute very efficient surface traps. This significantly improves the quantum yield of the NCs. For bare NCs, the quantum yield measured on ensembles is lower than 10%. For core-shell structures, ensemble quantum yield can reach 60%. Measuring the quantum efficiency at the single molecule level, it has been found that the quantum efficiency when the NC is bright is greater than 95% [22]. The discrepancy between the results obtained for ensembles or single emitters is due to the fact that blinking cannot be taken into account in ensemble measurements: all the NCs are considered as bright since it is not possible to distinguish between non-unity quantum yield and fluorescence intermittency.

In addition with trap carrier passivation, the ZnS shell was chosen to confine carriers in the core of the NC. Band alignments between ZnS (bandgap, 3.66 eV) and CdSe (bandgap, 1.74 eV) induces a confinement of both electrons and holes in the core of the NC. In order to prevent the escape of a charge carrier, many groups tried to synthesize thicker shells. However, the lattice mismatch between CdSe and ZnS (13%) prevents epitaxial growth of shells showing no defects and having a thickness greater than 0.6 nm (two atomic monolayers). The pressure between the core and the shell reaches very high values [23]. For thick shells, it relaxes through the formation of defects and blinking then cannot be suppressed. This explains why blinking statistics does not depend on the ZnS thickness [24].

3.2. Colloidal CdSe–CdS NCs

Suppression of blinking has first been attempted through the modification of the close environment of the NC. In a pioneer work, Hohng *et al* [14] passivated the NC surface with thiol groups. Other electron donating groups were also used [25]. More recently another very promising strategy was developed. At the same time, two groups demonstrated the possibility of growing a very thick CdS shell on a CdSe core [16, 17]. Lattice mismatch between CdSe and CdS is equal to 4% enabling the epitaxial deposition of 20 layers of CdS (thickness of 5 nm) on a 1.4 radius CdSe core.

At the single molecule level, blinking reduction has been investigated in detail [16]. At an observation rate of 30 Hz, most NCs do not blink for many minutes. At the ms timescale, low emitting periods are detected but the essential point is that their statistics correspond to short-tailed ones. Their duration does not exceed 50 ms. In contrast with CdSe–ZnS NCs, it has also been found that CdSe–CdS spend most of time in a high emitting state. The blinking reduction depends crucially on the CdS shell thickness in strong contrast with the results obtained with ZnS shells. As CdSe–ZnS NCs, ‘on’ states exhibit a quantum efficiency very close to unity [26]. This result, already obtained for thin shells, was expected for thick shells.

CdSe–ZnS NCs where electron and hole occupy the same volume are called type-I. In type-II NCs like CdTe–CdSe NCs, holes and electrons are located in different parts of the NC leading to a decrease of Coulomb interactions, which induces the reduction of the Auger process efficiency. Through

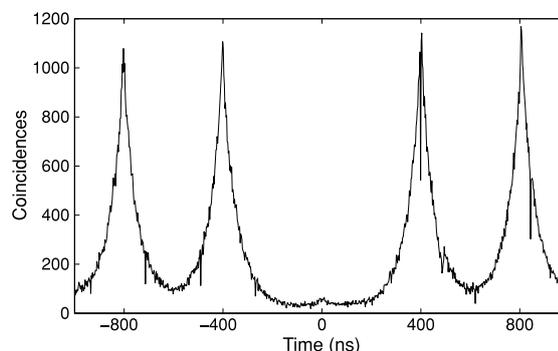


Figure 2. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–CdS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value such that the probability of generating more than one electron–hole pair per pulse is very low.

a spectroscopic study of multiexcitonic processes in type-II ensembles of CdTe–CdSe NCs, Oron *et al* demonstrated that Auger lifetime does not scale with the volume as for type-I NCs [27] and can reach the nanosecond timescale. Concerning CdSe–CdS NCs, a recent study also demonstrated the modification of Auger processes [26]. The modification of the off state optical property is a first illustration of the modification of Auger processes lifetime in this new kind of NCs. As already explained, an ionized CdSe–ZnS does not emit any photon due to Auger recombination of the trion. The intensity collected during a dark state corresponds to the background signal. In the case of CdSe–CdS NC, the Auger lifetime of the trion is as high as 10 ns. The radiative lifetime of the trion is of the same order (45 ns). The fluorescence quantum yield efficiency of the off state is then about 20%. The reduction of the Auger effect efficiency then results in a non-dark, low intensity emitting state. This may be a first step towards NCs exhibiting an Auger recombination rate of the ionized nanocrystal lower than the radiative recombination rate, leading to a complete suppression of the blinking [28].

These measurements were carried out when the probability of generating one electron–hole pair is more than 10 times greater than the probability of generating a multiexcitonic state. In this case, we observe single photon emission as demonstrated by figure 2 where we plotted the histogram of delays between photons for a low pumping rate. At higher pump rates, several electron–hole pairs can be generated by the same pulse. For the same NC, the corresponding histogram of the delays between photons is displayed in figure 3. At zero delay, in strong contrast with the result of figure 1 corresponding to a CdSe–ZnS excited close to saturation, we observe a peak demonstrating radiative recombination of multiexcitonic states generated by a single laser pulse. When compared to figure 2, the shape of the peak is also different. The peaks are much thinner showing that recombinations occur at the timescale of few nanoseconds. In the case of colloidal NCs, multiexcitonic emission was first observed by Fisher *et al* [21] who used nanocrystals

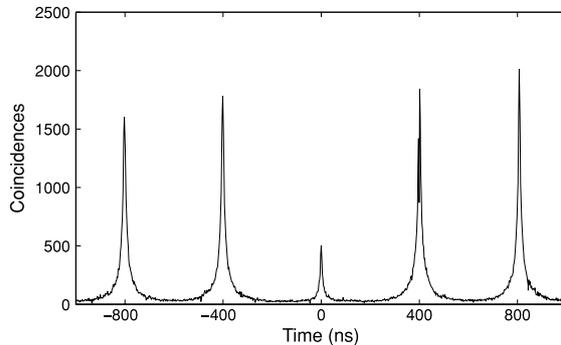


Figure 3. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–CdS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value such that the probability of generating more than one electron–hole pair per pulse is very high.

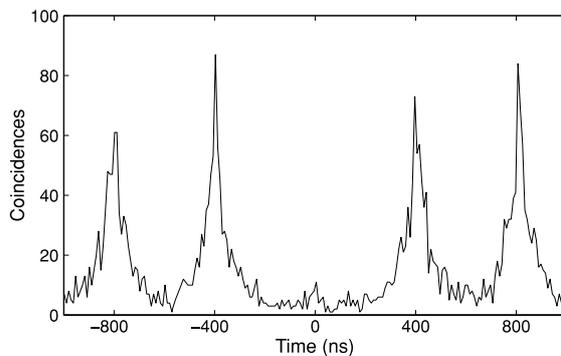


Figure 4. Histogram of coincidence counts for photons detected during 'on' states. The record is the same as that used for figure 3.

with a very large radius (greater than 5 nm) to reduce Auger processes.

In order to better understand the fluorescence properties of a CdSe–CdS nanocrystal excited close to saturation, we applied the same method we used to investigate the emission under low excitation. Using the data corresponding to figure 3, we also calculate the variation versus time of the number of photon pairs detected. We define the 'on' threshold as a half of the maximal number of photon pairs recorded per 10 ms time bin. The 'off' threshold is defined as a tenth of the 'on' threshold. We do not consider states having an intensity ranging between the 'on' threshold and the 'off' threshold since they correspond to several short 'on' and 'off' states which are not resolved at the 10 ms time bin. Selecting the photon pairs detected during the various bright (respectively off) states, we obtained the histogram of the delays displayed in figure 4 (respectively figure 5). The absence of a peak at zero delay in figure 4 shows that bright states are characterized by single photon emission. As commonly admitted, we consider that bright states are neutral. In this case, only the monoexcitonic state can recombine radiatively. The other electron–hole pairs decay non-radiatively through Auger processes. In contrast

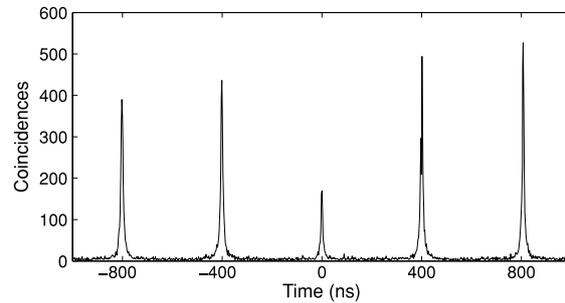


Figure 5. Histogram of coincidence counts for photons detected during 'off' states. The record is the same as that used for figure 3.

with the bright state emission, the histogram of the delays between photons detected during low state emission exhibits a high peak at zero delay. When compared to the peaks at other delays, it is even higher than the one obtained for all the photon pairs (figure 3). As demonstrated for low excitation power [26], the ionized state corresponding to low emission is not completely dark. Moreover, radiative recombinations of various electron–hole pairs generated by a single laser pulse can be observed in this state.

Our results demonstrate multiexcitonic emission of CdSe–CdS NCs. They were obtained at room temperature. Spectral measurements (data not shown) show that the linewidth of each peak emission is too large to distinguish the various radiative processes. Further investigations will have to be carried out at cryogenic temperature. With a scheme analogous to that described in [20], it will be possible to investigate cross correlations between the emissions corresponding to the various peaks. Asymmetric bunching and antibunching will enable to identify the various processes involved in the cascade of photons we have observed.

4. Conclusion and perspectives

Recent progress in the synthesis of colloidal NC shells has opened new opportunities in the field of quantum optics. The suppression of long 'off' periods is crucial to realize an efficient single photon source operating at room temperature. The reduction of blinking should also induce an increase of the time coherence of the single photons. Blinking and spectral diffusion which impacts the spectral linewidth of NCs emission are correlated since both come from the interaction between the NC and its close environment. Hence, CdSe–CdS should exhibit a long time coherence enabling time resolved quantum interferences between consecutive single photons.

The control of charge carrier wavefunctions is also fundamental to control the quantum optics properties of single NCs fluorescence. Through the modification of Auger process dynamics, not only can single photon emission be obtained but also multiexcitonic emission. In the field of quantum information processing, biexcitonic emission could be used to generate polarization entangled photon pairs. However, further studies, especially at cryogenic temperatures, are still

required to investigate the properties of radiative electron–hole pairs cascades.

From a more general point of view, the quantum engineering of the carrier wavefunctions in colloidal NCs can be used in a wide range of domains. Bussian *et al* [29] recently demonstrated the control of the magnetic exchange interactions in manganese-doped inverted core-shell ZnSe–CdS. These very promising nanostructures could be used in spin-based electronics.

Acknowledgments

J-PH acknowledges funding from Région Ile de France and Agence Nationale pour la Recherche, and BD thanks the Agence Nationale pour la Recherche for funding.

References

- [1] Coe S, Woo W K, Bawendi M and Bulovic B 2002 *Nature* **420** 800
- [2] Robel I, Subramanian V, Kuno M and Kamat P V 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2385
- [3] Malko A V, Mikhailovsky A A, Petruska M A, Hollingsworth J A, Htoon H, Bawendi M and Klimov V I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1303
- [4] Alivisatos A P 2004 *Nat. Biotechnol.* **22** 47
- [5] Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, Tsay J M, Doose S, Li J J, Sundaresan G, Wu A M, Gambhir S S and Weiss S 2005 *Science* **307** 538
- [6] Lounis B, Bechtel H A, Gerion D, Alivisatos P and Moerner W E 2000 *Chem. Phys. Lett.* **329** 399
- [7] Brokmann X, Giacobino E, Dahan M and Hermier J P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 712
- [8] Coolen L, Brokmann X, Spinicelli P and Hermier J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 027403
- [9] Neuhauser R G, Shimizu K T, Woo W K, Empedocles S A and Bawendi M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3301
- [10] Nirmal M, Dabbousi B O, Bawendi M G, Macklin J J, Trautman J K, Harris T D and Brus L E 1996 *Nature* **383** 802
- [11] Kuno M, Fromm D P, Hamann H F, Gallagher A and Nesbitt D J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 3117
- [12] Kuno M, Fromm D P, Hamann H F, Gallagher A and Nesbitt D J 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 1028
- [13] Brokmann X, Hermier J P, Messin G, Desbiolles P, Bouchaud J P and Dahan M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 120601
- [14] Hohng S and Ha T 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1324
- [15] Fomenko V and Nesbitt D J 2008 *Nanoletters* **8** 287
- [16] Mahler B, Spinicelli P, Buil S, Quélin X, Hermier J P and Dubertret B 2008 *Nat. Mater.* **7** 659
- [17] Chen Y, Vela J, Htoon H, Casson J L, Werder D J, Bussian D A, Klimov V I and Hollingsworth J A 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5026
- [18] Acherman M, Hollingsworth J A and Klimov V I 2003 *Phys. Rev. B* **68** 245302
- [19] Wang L W, Califano M, Zunger A and Franceschetti A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 056404
- [20] Moreau E, Robert I, Manin L, Thierry-Mieg V, Grard J M and Abram I 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 183601
- [21] Fisher B, Caruge J M, Zehner D and Bawendi M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 087403
- [22] Brokmann X, Coolen L, Dahan M and Hermier J P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 107403
- [23] Ithurria S, Guyot-Sionnest P, Mahler B and Dubertret B 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 4
- [24] Heyes C D, Kobitski A Y, Breus V V and Nienhaus G U 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125431
- [25] Early K T, McCarthy K D, Hammer N I, Odoi M Y, Tangirala R, Emrick T and Barnes M D 2007 *Nanotechnology* **18** 424027
- [26] Spinicelli P, Buil S, Quelin X, Mahler B, Dubertret B and Hermier J-P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 136801
- [27] Oron D, Kazes M and Banin U 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035330
- [28] Efros A L 2008 *Nat. Mat.* **6** 612
- [29] Bussian D A, Crooker S A, Yin M, Brynda M, Efros A L and Klimov V I 2008 *Nat. Mater.* **8** 35

Émission de nanocristaux individuels insérés dans une microcavité planaire

Sommaire

3.1 Introduction	57
3.2 Dispositif expérimental	58
3.3 Rendement quantique de l'état brillant d'un nanocristal CdSe/CdS	61
3.4 État «gris »	63
3.4.1 Recombinaison radiative et effet Auger	68
3.4.2 Efficacité quantique radiative de l'état «gris ». Taux de désexcitation Auger. Taux de désexcitation radiatif	69
3.4.3 Conclusion	69
3.5 Cascade radiative dans les nanocristaux de CdSe/CdS	70
3.5.1 Scintillement des nanocristaux CdSe/CdS sous haute excitation	71
3.5.2 Fonction d'autocorrélation à haute excitation	72
3.5.3 Durées de vie	75
3.5.4 Conclusion	76
3.6 Conclusion	76

4.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons examiné les possibilités offertes par la synthèse de nanocristaux à la coquille épaisse. Ces résultats illustrent l'idée que l'on peut jouer sur la structure du nanocristal pour améliorer ou ajuster ses propriétés d'émission. Cependant, les propriétés de fluorescence d'un émetteur ne sont pas des

propriétés intrinsèques. Elles traduisent son couplage avec le champ électromagnétique. En insérant l'émetteur dans un environnement optique contrôlé, on peut donc modifier de façon très importante ses caractéristiques. Dans les années 80, une telle approche a permis d'inhiber d'un facteur 20 ou d'exalter d'un facteur 500 l'émission spontanée d'un atome en cavité [Goy83].

Les premiers travaux visant à réaliser de telles expériences d'optique quantique en utilisant des objets solides tels que les boîtes quantiques ou les centres colorés dans le diamant remontent au milieu des années 90. Ces études s'articulaient autour de deux types d'objectifs : l'observation d'effets d'électrodynamique quantique en cavité et la génération d'états quantiques de la lumière. Sur le plan des applications dans le domaine de l'optique quantique, le premier objectif est d'augmenter le taux d'émission spontanée d'un émetteur individuel. En augmentant la densité des modes électromagnétiques, on cherche à exalter le taux d'émission spontanée par effet Purcell. Les structures photoniques ont aussi pour but de maîtriser la directionnalité et la polarisation de l'émission. On contrôle ainsi les paramètres clés pour la réalisation d'une source utilisable en cryptographie quantique. L'exaltation du taux d'émission radiatif permet d'augmenter le taux de transfert d'information. En augmentant la directivité de l'émission, on ouvre la voie à un transport efficace de l'information par fibre optique. Enfin, le codage de l'information s'effectuant sur la polarisation des photons uniques, la maîtrise de la polarisation est impérative pour éviter la diminution du taux de photons utiles après l'étape d'encodage.

Concernant les effets en cavité obtenus sur la fluorescence de nanocristaux semi-conducteurs, les dernières années ont été marquées par plusieurs avancées. Le groupe de L. Vos aux Pays-Bas a été le premier à démontrer la possibilité d'exalter ou d'inhiber (d'un facteur 2 environ) le taux d'émission d'un ensemble de nanocristaux de CdSe. Il a utilisé pour cela une opale autoassemblée de TiO_2 qui constitue un cristal photonique à trois dimensions [Lodahl04]. À partir d'une structure à deux dimensions réalisée par lithographie, l'équipe de Y. Yamamoto a montré un effet analogue sur des nanocristaux de PbS [Fushman05]. En 2006, une première expérience d'imagerie défocalisée réalisée sur des nanocristaux insérés dans des cristaux photoniques a démontré l'effet de la cavité sur le diagramme de rayonnement d'un émetteur individuel [Barth06]. Les structures diélectriques ne sont pas les seules à pouvoir être utilisées. Fin 2005, une équipe de l'Université d'Arkansas a obtenu des résultats prometteurs à partir d'une surface métallique structurée d'argent [Zhang05]. Enfin en 2007, B. T. Cunningham a montré qu'il était possible d'augmenter la fluorescence d'une assemblée de nanocristaux de CdSe déposés aléatoirement sur un cristal photonique [Ganesh07].

Pour ce type d'expérience, la localisation de l'émetteur individuel est évidemment primordiale. Il s'agit en effet d'optimiser le couplage entre le champ électromagnétique et l'émetteur. A priori, on peut tirer partie des progrès réalisés sur la synthèse des nanocristaux et des nombreuses recherches portant sur la fonctionnalisation de la coquille pour obtenir une localisation spécifique des nanocristaux sur des structures photoniques. Une autre approche consiste à déposer des nanocristaux sur l'ensemble

de la structure et à graver par nano-lithographie électronique à haute résolution un motif ou sera situé l'émetteur. C'est la technique utilisée par une équipe de l'Université de Lecce avec laquelle nous avons collaboré. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats sur un premier type de structure : une microcavité planaire verticale à miroirs de Bragg contenant des micropiliers de diamètre variable dans lesquels sont insérés un ou plusieurs nanocristaux.

4.2 Présentation du dispositif

4.2.1 Les nanocristaux

Contrairement aux chapitres précédents, les nanocristaux semi-conducteurs utilisés pour les expériences présentées dans ce chapitre sont des nanocristaux commerciaux CdSe/ZnS synthétisés par la société Evident Technology. Ce sont les nanocristaux dont disposait l'équipe de Lecce pour réaliser les structures que nous avons étudiées et qui ont été fabriquées avant que débute notre collaboration. La longueur d'onde d'émission de ces nanocristaux est centrée autour de 610 nm (leur diamètre est d'environ 5,2 nm). Ils sont dilués dans du toluène.

4.2.2 Les structures photoniques

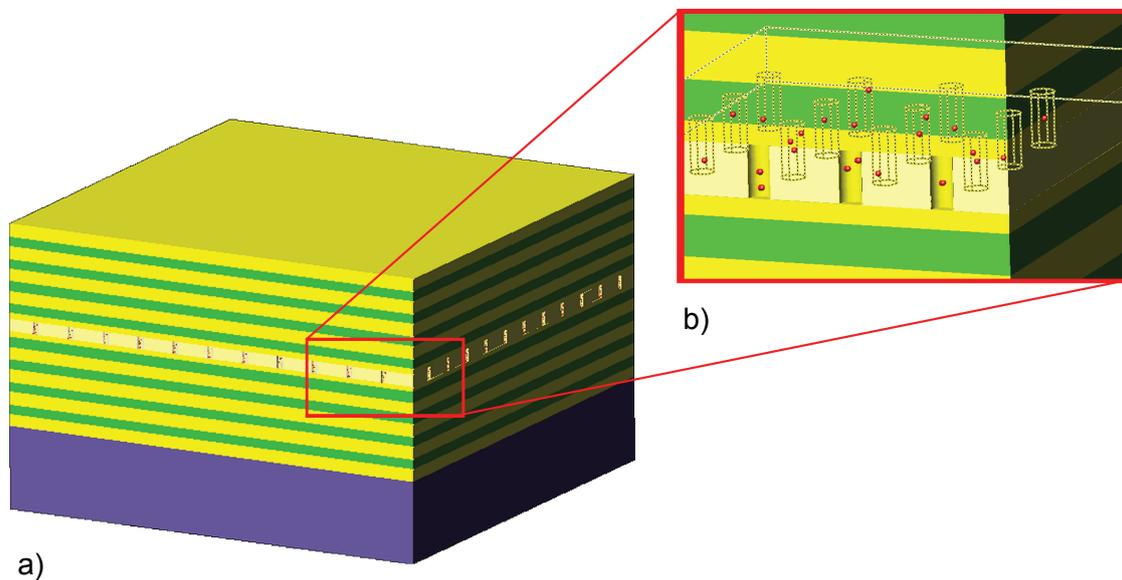


FIG. 4.1: (a) Représentation schématique à trois dimensions de la structure développée à l'Université de Lecce. (b) Zoom montrant la structure des piliers contenant les nanocristaux.

La structure optique a été élaborée à l'Université de Lecce. Elle consiste en une microcavité planaire $\lambda/2$ constituée par deux miroirs de Bragg ($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$)

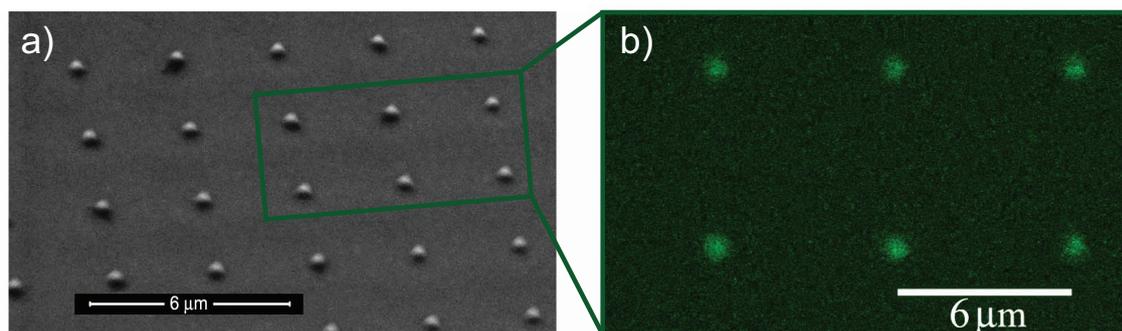


FIG. 4.2: (a) Image obtenue en microscopie électronique des piliers de 500 nm de diamètre. (b) Photoluminescence obtenue en microscopie optique, correspondant aux 6 piliers encadrés par un rectangle sur la figure (a).

obtenus par évaporation sous un faisceau d'électrons. Le substrat supportant le premier miroir est un substrat de silice. Entre ces miroirs sont placés des piliers au diamètre compris entre 30 et 500 nm (voir figure 4.1) [Stanley94, Yariv97]. Les caractéristiques des miroirs de Bragg ont été calculées à partir de la méthode standard des matrices de transfert. Le facteur de qualité attendu pour la cavité est de 63. Des simulations par FDTD (pour Finite-Difference Time-Domain) ont permis de confirmer la distribution spatiale du champ électromagnétique pour le mode de cavité auquel doit se coupler le nanocristal.

La structure à un miroir de Bragg

Dans une première étape, un premier miroir de Bragg constitué d'une succession de 4 couches $\lambda/4$ de SiO_2 (indice = 1,46)/ TiO_2 (indice = 2,7) a été réalisé. Au-dessus, une couche supplémentaire de SiO_2 de 62 nm permet de contrôler la distance entre les nanocristaux et le miroir pour ajuster l'épaisseur de la cavité à $\lambda/2$.

Les nanocristaux sont tout d'abord redilués dans une solution de methylisobutylketone (MIBK) pour obtenir une solution à la concentration de 10^{-7} . Celle-ci est ensuite dispersée dans une solution dans une résine électrosensible à haute résolution (HSQ, pour Hydrogen silsesquioxane, Dow Corning Company) [Namatsu98] permettant de graver des motifs par lithographie électronique avec une précision inférieure à 100 nm (voir ci-dessous). Une couche de 90 nm d'épaisseur est ensuite déposée sur le miroir à la tournette. Par lithographie électronique (système électronique RAITH 150, tension de 20 keV, courant de 14 pA), l'équipe de Lecce est parvenue à graver des réseaux de piliers (voir figure 4.2). Afin d'obtenir les structures de dimension minimale et de réduire le temps d'exposition, les piliers sont réalisés un par un. En pratique, le diamètre des piliers peut être ajusté entre 30 nm et 500 nm, l'espacement entre les piliers du réseau est de 6 μm (voir figure 4.2).

La possibilité de réaliser de telles structures repose sur le fait que la sensibilité de la résine n'est pas modifiée significativement par la présence de nanocristaux. Nous verrons par la suite que les propriétés d'émission des nanocristaux ne sont pas

modifiées par l'étape de lithographie électronique (on pourrait imaginer que cette étape modifie la structure du nanocristal et ses propriétés d'émission en faisant apparaître des canaux de désexcitation non radiatifs).

La cavité planaire

La structure décrite dans le paragraphe précédent sert de brique de base pour constituer une cavité planaire. Après avoir gravé les piliers, une couche de HSQ pure (sans nanocristaux) est déposée sur la structure de façon à combler le vide laissé entre les piliers par l'étape de gravure et à obtenir un second miroir bien plan [Plakhotnik05]. On dépose ensuite une nouvelle couche d'espacement de TiO_2 de 62 nm et un nouveau miroir de Bragg constitué lui aussi de 4 couches de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. La cavité optique obtenue est d'épaisseur $\lambda/2$ et les nanocristaux sont situés près du maximum du champ intracavité.

4.3 Dispositif de caractérisation optique

Les propriétés optiques des cavités ont d'abord été caractérisées à l'Université de Lecce. La réflectivité de la structure est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre (Varian Cary 5000). La luminescence des piliers a aussi été examinée à l'aide d'un dispositif de microscopie confocale Olympus (Fluoviox-1000) associé à un ensemble spectromètre-caméra CCD. En excitant l'échantillon à l'aide du faisceau émis par une diode laser ($\lambda = 405$ nm) et focalisé à la limite de diffraction, on peut obtenir le spectre d'émission d'un pilier individuel.

La démonstration de l'émission de photons uniques par ces structures a été réalisée dans notre équipe. Le dispositif expérimental de microscopie confocal a été décrit en détail dans la section 2.2.3. L'unique différence consiste en l'utilisation d'un objectif à air (ouverture numérique 0,95, grossissement x100), un objectif à huile ne pouvant être utilisé pour cette expérience.

4.4 Résultats

4.4.1 Structure à un miroir de Bragg

Nous examinons tout d'abord les résultats obtenus pour un miroir de Bragg seul. Sur la figure 4.2-a, nous avons l'image obtenue par microscopie électronique de piliers de 500 nm de diamètre. Pour la même zone, nous avons obtenu la fluorescence représentée sur la figure 4.2-b : seules les parties correspondant aux piliers émettent de la lumière ce qui démontre l'efficacité du processus de lithographie. La photoluminescence d'un pilier individuel (voir figure 4.3) nous donne une première information indirecte sur le nombre de nanocristaux contenus dans le pilier. Pour les piliers de diamètre supérieur à 100 nm, le profil d'émission présente une largeur importante

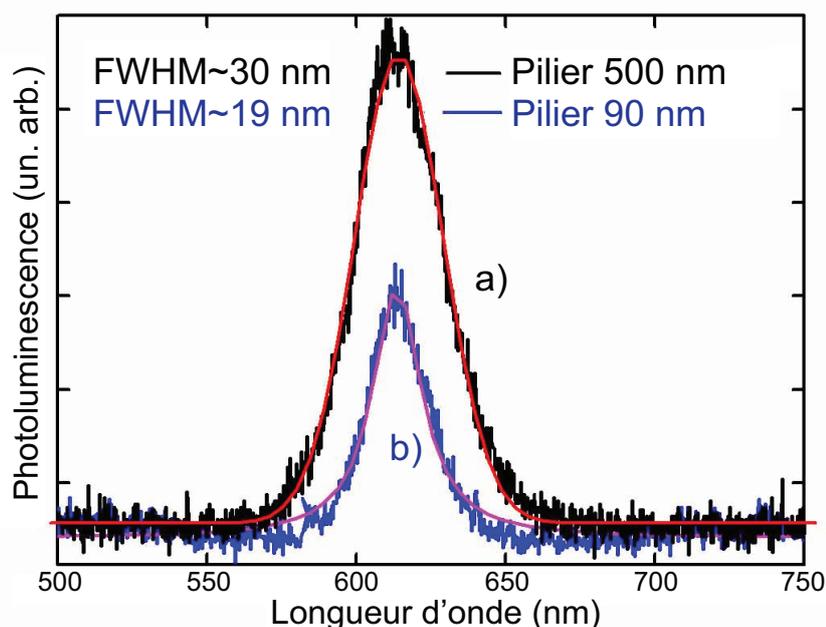


FIG. 4.3: (a) Spectre d'émission d'un pilier de 500 nm de diamètre contenant de nombreux nanocristaux. (b) Spectre d'émission d'un pilier de 90 nm de diamètre contenant quelques nanocristaux.

(largeur à mi-hauteur de 30 nm environ). Au contraire, lorsque l'on examine un pilier de 90 nm de diamètre, le profil devient plus étroit (largeur à mi-hauteur de 19 nm), ce qui laisse supposer que l'on collecte la fluorescence d'un nombre plus réduit d'émetteurs. De plus, on observe une intermittence de l'émission qui est une propriété caractéristique d'un nanocristal individuel. Pour le démontrer sans ambiguïté, nous avons mesuré l'histogramme des délais entre les photons. La courbe obtenue (figure 4.4) prouve l'émission de photons uniques. L'ajustement de cette courbe obtenue à basse excitation, permet de déduire une durée de vie de l'ordre de 23 ns qui correspond au résultat que l'on obtient pour des nanocristaux déposés sur une lame de verre. Cela nous indique que l'étape de lithographie n'induit pas une dégradation de la structure du nanocristal provoquant l'ouverture de canaux de désexcitation non radiatifs (on observerait alors une réduction de la durée de vie du niveau excité).

4.4.2 La microcavité planaire

Sur la figure figure 4.5, nous avons tout d'abord représenté la réflectivité de la cavité en fonction de la longueur d'onde (ces mesures ont été réalisées à l'Université de Lecce). À partir de la largeur du pic, nous déduisons que le facteur de qualité de la cavité est de 56, une valeur proche de la valeur théorique (63). Nous avons aussi représenté le spectre d'émission d'un ensemble de nanocristaux insérés dans un pilier large de 500 nm de diamètre. Ces résultats montrent le bon accord entre la résonance

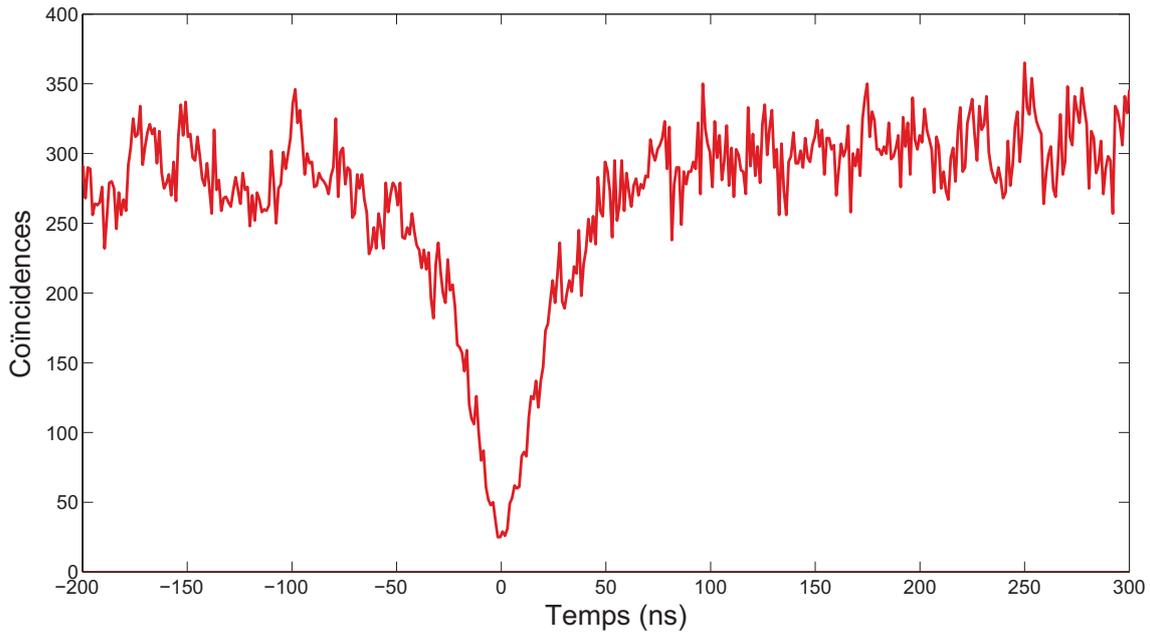


FIG. 4.4: Histogramme des délais entre les photons correspondant à un pilier de dimension 90 nm lithographié sur un miroir de Bragg.

de la cavité, conçue pour être résonante à 610 nm, et la longueur d'onde d'émission des nanocristaux. On remarque toutefois un léger décalage que nous attribuons à des variations de l'épaisseur de la couche contenant les nanocristaux qui pourrait modifier l'épaisseur de la cavité et sa fréquence de résonance.

Un premier effet de la cavité s'observe au niveau de la largeur de raie de l'émission des nanocristaux qui atteint 14,6 nm (contre 30 nm pour un ensemble de nanocristaux libres) pour un pilier de 500 nm de diamètre. Cependant, cette largeur est légèrement plus importante que celle mesurée sur le pic de transmission de la cavité (11 nm). Cet effet pourrait s'expliquer par des effets d'absorption ou de diffusion ainsi que par la différence d'ouverture numérique entre les deux dispositifs de mesure. Pour un pilier de 90 nm de diamètre, la largeur de raie est encore plus étroite (12,3 nm, voir figure 4.6). La fonction d'autocorrélation, pour certains piliers, présente un dégroupement de photons prononcé (figure 4.7). Normalisée, l'aire du pic à délai nul est de 0,27 et atteint 0,21 après soustraction du bruit [Beveratos02b, Brokmann03a]. Cette valeur, si elle démontre bien l'émission de photons uniques, est relativement importante. Comme nous n'avons pas détecté un tel signal pour un miroir de Bragg seul, nous pensons qu'il provient de la diffusion du laser par le miroir supérieur de la cavité. Les pics latéraux ont une aire normalisée supérieure à 1. Cette valeur s'explique par le scintillement des nanocristaux qui produit un groupement des photons [Messin01]. À partir de la figure d'autocorrélation de l'intensité, nous pouvons établir la durée de vie radiative de l'exciton. On obtient ici une durée de vie de 9,1 ns. Sur la figure 4.8, nous avons représenté la décroissance de la photoluminescence pour un nanocristal inséré dans la résine HSQ hors cavité et pour un nanocristal inséré dans la cavité. Comme nous l'avons déjà mentionné, de façon très générale,

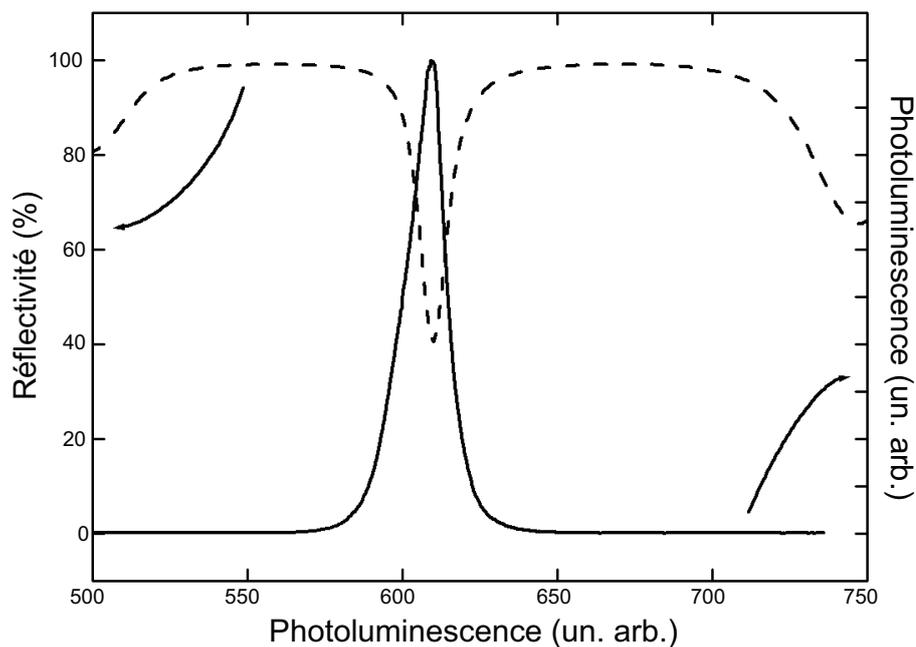


FIG. 4.5: En tiretés, on a représenté la réflectivité de la cavité en fonction de la longueur d'onde. La courbe en traits pleins correspond au spectre d'émission d'un ensemble de nanocristaux insérés dans un pilier de 500 nm.

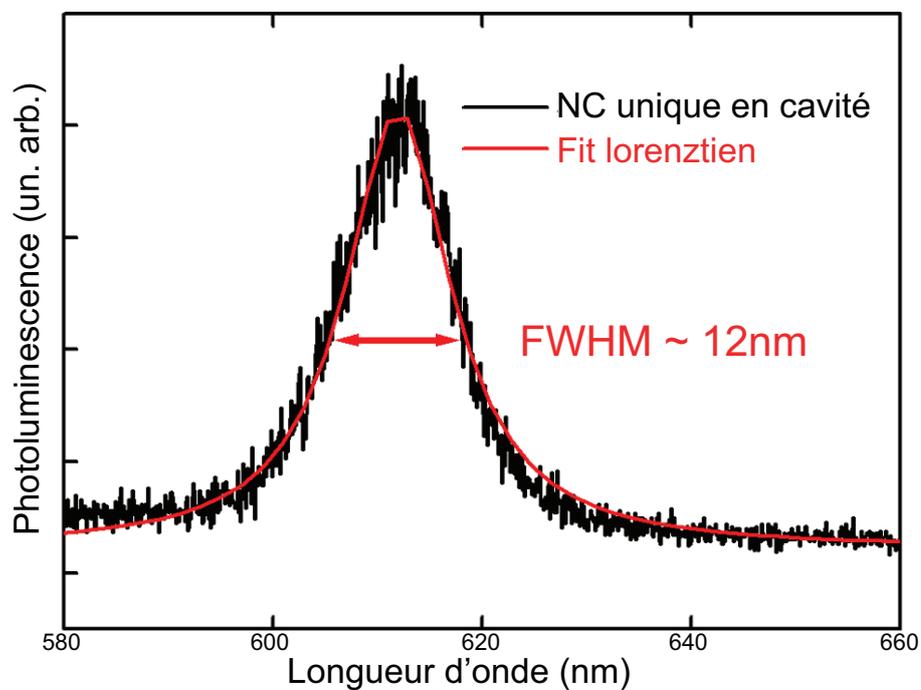


FIG. 4.6: Spectre d'émission d'un pilier de 90 nm de diamètre inséré dans la cavité planaire.

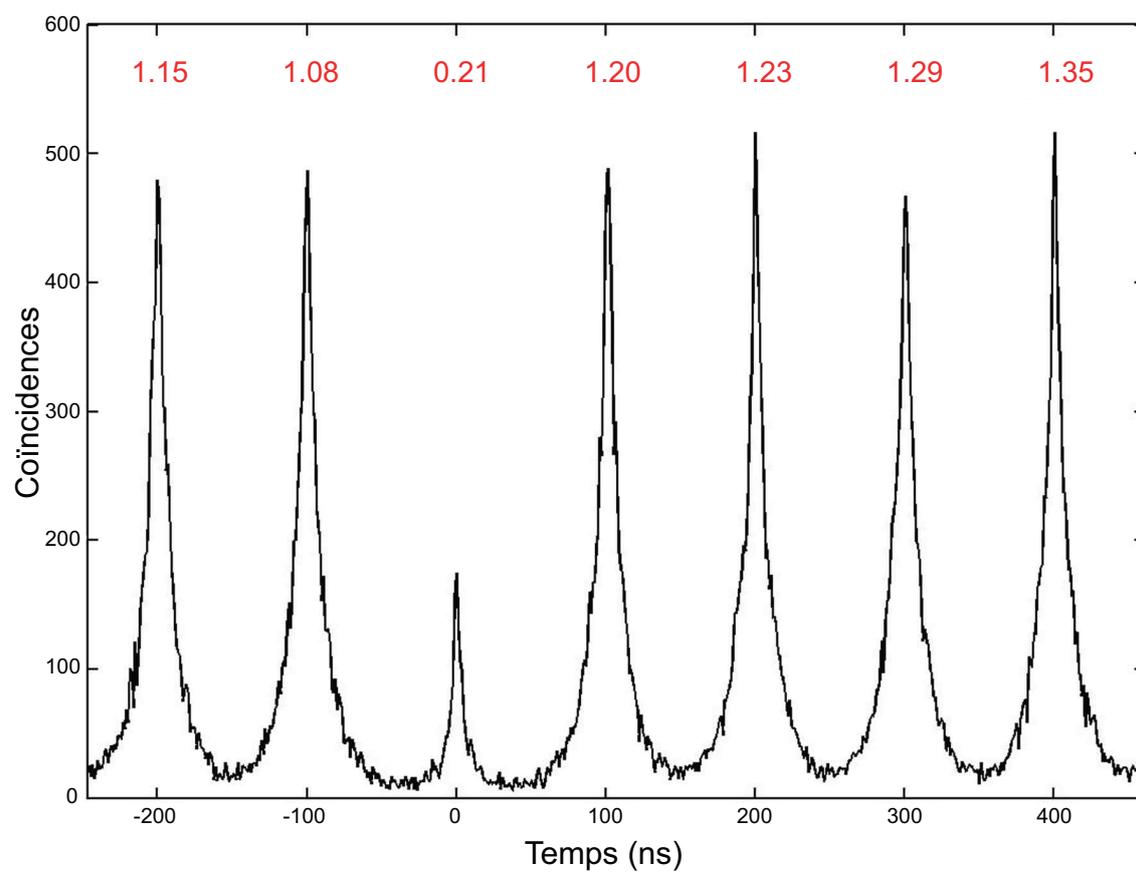


FIG. 4.7: Histogramme des délais entre les photons correspondant à un pilier de dimension 90 nm inséré dans la microcavité planeaire.

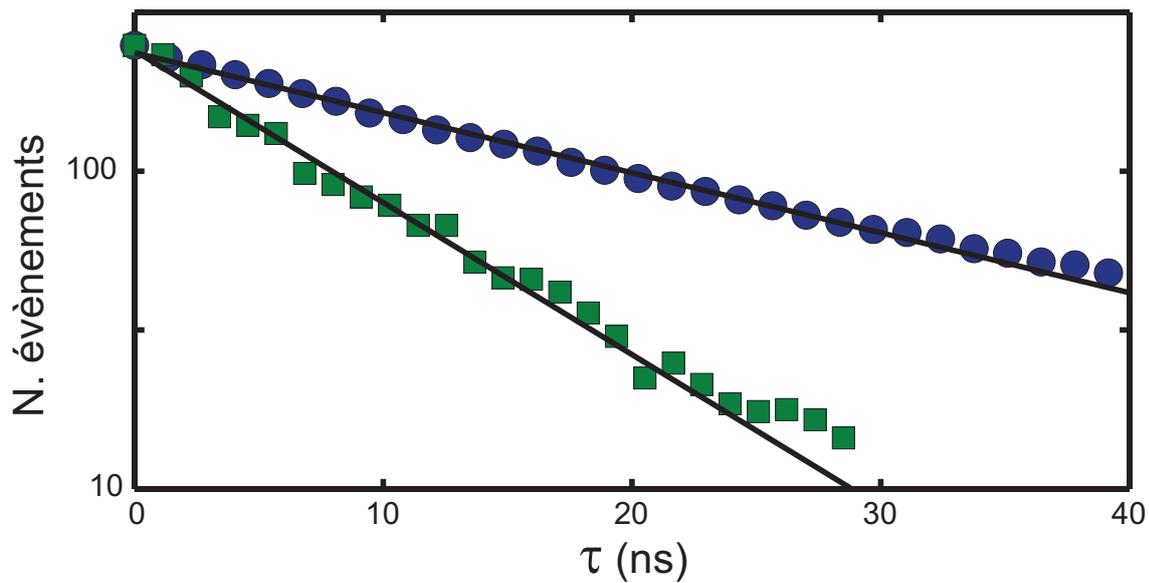


FIG. 4.8: Décroissance de la luminescence correspondant à l'émission d'un pilier de 90 nm inséré dans la microcavité planaire (carrés verts). L'ajustement correspond à une décroissance exponentielle au temps caractéristique de 9,1 ns. Décroissance de la luminescence correspondant à l'émission d'un ensemble de nanocristaux insérés dans la résine HSQ (disques bleus). L'ajustement correspond à une durée de vie de 23 ns.

les nanocristaux présentent une efficacité quantique radiative supérieure à 95 % [Brokmann04c]. Cette caractéristique n'est pas modifiée par l'étape de gravure du pilier (voir section précédente). Nous pouvons donc considérer que les nanocristaux en cavité ont une efficacité quantique proche de l'unité. La modification de la durée de vie observée peut donc être attribuée intégralement à l'effet de la cavité sur la durée de vie radiative. Étant donné la structure de notre cavité, on peut utiliser les prédictions théoriques standard de l'électrodynamique quantique pour une cavité plane [Yokoyama92]. La modification de la durée de vie dépend de l'orientation du dipôle. Si on considère des miroirs parfaits, pour une cavité $\lambda/2$ telle que la notre, la modification varie entre 1,5 (pour un dipôle linéaire perpendiculaire à l'axe longitudinal de la cavité) et 3 (pour un dipôle linéaire parallèle à l'axe longitudinal de la cavité). Si on tient compte de la structure dégénérée à deux dimensions du dipôle émetteur pour un nanocristal, on s'attend à une modification comprise entre 2,25 et 3. Le résultat expérimental (modification de 2,53) est donc en bon accord avec ces prédictions.

4.4.3 Déterminisme de l'approche

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré qu'un pilier de faible dimension (inférieure à 100 nm) pouvait contenir un nanocristal individuel. Cependant, cette configuration n'est pas systématique. Certains piliers ne présentent aucune luminescence à la caméra CCD. Soit ils ne contiennent pas de nanocristaux, soit l'étape

de gravure n'a pas abouti à une structure correcte. D'autres piliers au contraire contiennent quelques nanocristaux (entre 2 et 4 nanocristaux). Sur la figure de l'auto-corrélation de l'intensité, on n'observe alors qu'un dégroupement partiel. L'approche adoptée paraît donc pertinente mais ne permet pas d'obtenir de façon parfaitement systématique un seul nanocristal par pilier.

4.5 Conclusion

Le dégroupement de photons observé pour les plus petits piliers démontrent la pertinence de l'approche développée par l'équipe de l'Université de Lecce. Sans endommager les nanocristaux, la technique de lithographie électronique permet de localiser le ou les émetteurs à l'intérieur de la structure photonique.

Ces premières expériences ouvrent la voie à la réalisation de structures plus complexes présentant en particulier un confinement à trois dimensions du champ électromagnétique. Pendant ma thèse, une première approche a été tentée. Elle a consisté à ne pas insérer de HSQ après la gravure des piliers et avant le dépôt du second miroir. On espère alors un confinement latéral du fait du contraste d'indice entre l'air et HSQ ($n \approx 1.4$). Cependant l'absence de matière entre les piliers empêche un bon dépôt des couches constituant le miroir de Bragg supérieur. Une alternative consisterait peut être à déposer un matériau présentant un fort contraste d'indice avec HSQ.

Actuellement, l'équipe de Lecce s'oriente plutôt vers le développement de nouvelles structures : des cristaux photoniques en nitrure de silice (Si_3N_4). Après la réalisation de la structure, il s'agira de graver un pilier contenant des nanocristaux au centre du cristal photonique. Les premiers échantillons sont en cours de fabrication.

New Journal of Physics

The open-access journal for physics

Nonclassical emission from single colloidal nanocrystals in a microcavity: a route towards room temperature single photon sources

Antonio Quattieri^{1,4}, Giovanni Morello¹, Piernicola Spinicelli²,
Maria T Todaro¹, Tiziana Stomeo¹, Luigi Martiradonna¹,
Milena De Giorgi¹, Xavier Quélin³, Stéphanie Buil³,
Alberto Bramati², Jean P Hermier^{2,3}, Roberto Cingolani¹
and Massimo De Vittorio¹

¹ National Nanotechnology Laboratory (NNL) of CNR-INFM,
Distretto Tecnologico ISUFI, Università del Salento, via per Arnesano,
73100 Lecce, Italy

² Laboratoire Kastler Brossel—Université Paris 6, Ecole Normale Supérieure et
CNRS, UPMC case 74, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

³ Groupe d'étude de la Matière Condensée, CNRS UMR8635,
Université de Versailles Saint Quentin, 45 avenue des Etats-Unis,
78035 Versailles Cedex, France

E-mail: antonio.quattieri@unile.it

New Journal of Physics **11** (2009) 033025 (9pp)

Received 4 December 2008

Published 20 March 2009

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/11/3/033025

Abstract. Secure quantum communication systems (QCS) based on the transmission of crucial information through single photons are among the most appealing frontiers for telecommunications, though their development is still hindered by the lack of cheap and bright single photon sources (SPSs) operating at room temperature (RT). In this paper, we show the occurrence of photon antibunching at RT from single colloidal CdSe/ZnS nanocrystals (NCs) inserted in a vertical microcavity. Moreover, by using high-resolution lithographic techniques, we conceived a general route for positioning single colloidal quantum dots in the microcavity. The findings and the technique presented here can be considered a first step towards the development of SPS devices operating at RT.

⁴ Author to whom any correspondence should be addressed.

Contents

1. Introduction	2
2. Materials and methods	3
2.1. Processing method	3
2.2. Spectroscopic characterization	5
3. Results and discussion	5
4. Conclusions	8
Acknowledgment	8
References	8

1. Introduction

The theorization of quantum cryptography and quantum key distribution as effective routes for the transmission of highly sensitive data fostered the development of communication systems based on the generation, manipulation and detection of single photons transporting binary-coded information. Among the proposed sources of single photons [1]–[3], major efforts have been made towards epitaxially grown quantum dots (QDs) [4, 5], although the maximum operating temperature of epitaxial QD-based single photon sources (SPSs) is still far from room temperature (RT) conditions [6]. Among the possible alternatives to epitaxial QDs, molecular dyes [7]–[9], defects in solids [10]–[12] and colloidal NCs [13]–[17] are considered good candidates for development of SPS operating at RT. In particular, wet chemistry-based colloidal NCs represent the most promising materials, due to several appealing characteristics, such as low fabrication costs, high versatility in the chemical synthesis, broad tunable emission range (from visible to infrared) [18] and high quantum efficiency at RT (up to 98%) [19]. Most importantly, these nanomaterials have a high Auger recombination rate [16], and consequently a low probability for multiphoton emission, the latter being an essential requirement in SPS devices. Nevertheless, peculiar features of colloidal NCs, such as blinking, low collimated emission, nonpolarized emission and long luminescence lifetimes [20, 21], still prevent their application to single-photon emitting devices, although several strategies are being investigated to overcome this limitation by controlling the nanocrystal (NC) emission at the single molecule level [14], [22]–[24]. In particular, the insertion of the emitters in quantum-confined optical resonators [25, 26] seems to be the most effective way to engineer their radiative decay and to control the radiative pattern (thus enabling an efficient coupling into fibers). Moreover, the peculiar unpolarized emission of spherical NCs [27, 28] allows for their efficient coupling to the cavity modes, regardless of the polarization of the latter [29], once they are inserted in the resonator. For this purpose, the difficulty to position them precisely in a cavity is still a challenge to overcome.

Here, we show the effectiveness of a general way for the fabrication of SPSs operating at RT. By means of high-resolution lithographic techniques, we were able to isolate single NCs in a planar microcavity. Spectroscopic characterization points out the typical antibunching behavior and shortening of the spontaneous emission lifetime, demonstrating the success of the employed method.

3

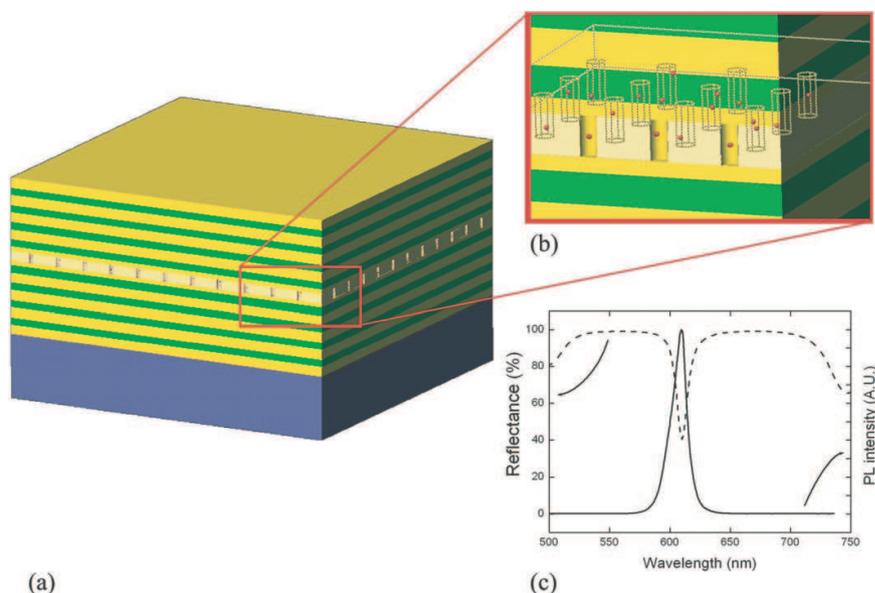
IOP Institute of Physics Φ DEUTSCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT

Figure 1. (a, b) 3D sketches of the whole structure and of the cavity region, respectively. (c) Reflectance spectrum (dashed line) measured from the top of the device, as compared with the PL of a NC ensemble (solid line) collected from a 500 nm-wide pillar.

2. Materials and methods

Colloidal semiconductor CdSe/ZnS NCs emitting at 610 nm (diameter ~ 5.2 nm) were purchased from Evident Technology in toluene solution, while the electronic resist hydrogen silsesquioxane (HSQ) was purchased from Dow Corning Company. The NCs were previously precipitated and re-diluted in methylisobutylketone (MIBK) solvent before dispersion in the electronic resist. A molar concentration of $C_{\text{NC}} \sim 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ in the resist solution was used in order to obtain a low surface density of the emitters after spin coating.

2.1. Processing method

The design of the distributed Bragg reflectors (DBRs) and of the microcavity was performed through simulations based on the transfer matrix method. Finite-difference time-domain (FDTD) calculations also confirmed the spatial distribution of the resonant mode in the cavity.

A DBR consisting of four alternating quarter-wavelength thick layers of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and an additional SiO_2 spacing layer (62 nm thick) were preliminarily grown on a silicon substrate by electron-beam evaporation. A low concentration ($10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$) of NCs was dispersed in a high-resolution electron-beam resist (HSQ) [30]. A 90 nm thick layer of the blend was spin-coated on the dielectric structure and subsequently exposed to the electron beam. Arrays of active pillars (see sketches of figures 1(a) and (b)) were defined using a RAITH 150 e-beam lithography (EBL) system operating at 20 kV. In order to reduce both the feature sizes and the exposure time, the EBL system was used in single-point exposure. In this way, by tuning the exposure

4

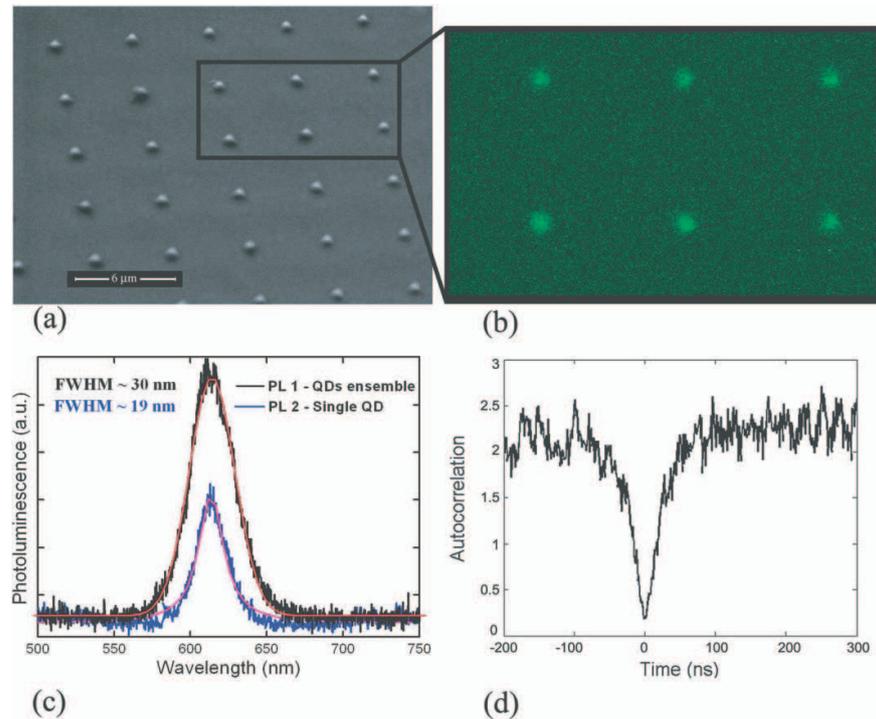
IOP Institute of Physics Φ DEUTSCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT

Figure 2. (a) SEM image of the fabricated pattern (details of the region containing pillars with a diameter of 500 nm). (b) PL map collected from the same region. (c) PL spectra showing the different line-shape depending on the different dimensions of the pillars (black line collected from a 500 nm-wide pillar and blue line collected from a 90 nm-wide pillar). (d) Auto-correlation trace of the PL arising from a 90 nm-wide pillar (normalized with background correction), showing an antibunching behavior.

dose, high-quality arrays of pillars with diameters ranging from 30 nm up to 500 nm (figure 2(a)) and a period of 6 μm were realized. As previously reported [31], ensembles of NCs embedded in electronic resists can be easily patterned by means of traditional lithographic processes, since the presence of semiconductor clusters in the matrix does not significantly affect the sensitivity of the polymeric host and, at the same time, the emission characteristics of the NCs are not modified by the interaction with the electron beam. Subsequently, the array of localized single quantum emitters was clad by a second DBR consisting of four alternating quarter-wavelength thick layers of TiO₂/SiO₂. The complete planar microcavity is sketched in figure 1(a) (the detail of the cavity region is shown in figure 1(b)). To guarantee a preferential field penetration along the vertical direction into the DBR layers, a flattening layer of pure HSQ was spin-coated on the active region before the deposition of the top mirror [32]. Moreover, the central region was completed by two SiO₂ spacing layers, below and above the flattened pillars, in order to locate the emitters close to the antinodal position of a $\lambda/2$ cavity.

2.2. Spectroscopic characterization

The overall reflectivity of the grown planar microcavity was measured using a Varian Cary 5000 Spectrophotometer.

Micro-photoluminescence and imaging measurements were performed on the grown sample with an Olympus Fluoview-1000 confocal microscope coupled to a nitrogen-cooled Si-CCD through a 33 cm long monochromator. The sample was excited in CW by means of a laser diode emitting at 405 nm. Highly spatially resolved measurements (spatial resolution up to 200 nm) allowed the emission spectrum from the nanometer-sized pillars to be collected, with an integration time of 20 s.

To investigate in detail single photon emission, we used a confocal microscope coupled to a standard high sensitivity Hanbury-Brown and Twiss set-up. It is based on two avalanche photodiodes (Perkin Elmer SPCM AQR 13) with a time resolution of 300 ps. The electrical pulses from the photodiodes are sent to a data acquisition card (TimeHarp 200) for time-resolved analysis.

This card records the stop events during $4.7 \mu\text{s}$ after a start pulse with a time resolution of 1.1 ns. To investigate negative correlation times, a constant delay (~ 200 ns) was introduced in the stop channel. The recorded data enable the acquisition of the histogram of the delays between photons. In this case, the excitation light came from a pulsed laser diode (LDH-P-C, Picoquant, pulses duration in the picosecond range, wavelength 404 nm and repetition rate ranging between 2.5 and 40 MHz), whose beam was focused on the sample by the high numerical aperture objective ($\text{NA} = 0.95$) of the microscope.

One of the aims of the present work was to assess the possible effect of the microcavity on the PL lifetime of the NCs. Therefore, all the measurements were performed before and after the growth of the upper DBR, by keeping the sample at RT.

3. Results and discussion

Figure 1(c) shows the overlap of the reflectivity and the PL spectra, as collected from the top of the device at RT. The microcavity was designed to resonate at a wavelength of 610 nm, as confirmed by the cavity dip in the measured reflectance spectrum (dashed line). The PL spectrum (solid line) was collected from a 500 nm-wide pillar embedding an ensemble of CdSe/ZnS QDs. The cavity modulation effect on the spontaneous emission is demonstrated by the narrowing of the PL line width down to 14.6 nm. The slight broadening of the PL line-shape, as compared with the dip measured in the reflectance spectrum, could be attributed both to the increased optical losses in the cavity due to the absorption and/or scattering of the nanoclusters and to the different numerical aperture of the spectroscopic systems employed. The observed small spectral shifts of the resonant emission have been attributed to local variations of the spin-coated layer that determines the cavity thickness and therefore its resonant wavelength.

The morphological and optical analysis of the structure without the top DBR is reported in figure 2. The scanning electron microscope (SEM) image in figure 2(a) is an example of the fabricated array of pillars (the region containing the largest pillars with a diameter of 500 nm is reported). In figure 2(b), the fluorescence map of the same region shows photoluminescence (PL) only from the areas corresponding to the pillar sites, thus confirming the effectiveness of the localization process of the NCs on the DBR. Interestingly, the PL line-shape changes depending on the different dimensions of the pillars. Structures having a

diameter above 100 nm showed a Gaussian profile, typical of an ensemble of NCs, with a full-width at half-maximum (FWHM) of about 30 nm (figure 2(c), black line). In contrast, narrower emission (FWHM \sim 19 nm) was collected from the smallest ones (figure 2(c), blue line). Moreover, it assumed a Lorentzian profile [33]⁵ and presented the typical intermittent emission [20] (not shown here), indicating that the PL arises from single NCs. By analyzing the auto-correlation function of the emitted signal from single NCs (figure 2(d)), we found a photon antibunching behavior [23] of the luminescence, a clear fingerprint of the single photon nature of the studied NCs. The lifetime obtained from the analysis of the coincidence counts is about 23 ns, comparable with typical radiative time constants of colloidal CdSe/ZnS NCs [16]. This suggests that embedding the NCs in HSQ does not generate extra nonradiative recombination channels due to the modification of the NC surface.

Figure 3 reports the optical characterization of single NCs in a microcavity, after deposition of the top mirror. Figure 3(a) shows a representative PL spectrum of a single NC recorded from a 90 nm-wide pillar. Its line width is further reduced down to 12.3 nm with respect to the luminescence of an ensemble of NCs in the cavity (14.6 nm), since the presence of a single semiconductor emitter in the pillar causes lower absorption and scattering losses. The evidence for single photon generation is given, also in this case, by measurement of the autocorrelation function of the emitted light, which reveals an antibunching behavior at zero delay (see figure 3(b)).

The area of the peak at zero delay is equal to 0.27. After subtracting the signal corresponding to the background, this area is even lower with a value of 0.21. The normalized area of the peaks at nonzero delays goes up to 1.35, reflecting an additional bunching of the fluorescence due to the emission intermittency. Despite the fact that the measurements were performed at low excitation density (pulses are collimated at the diffraction limit with an energy of the order of tens of fJ with a repetition rate of 10 MHz) the peak at zero delay presents a nonzero signal, probably due to unavoidable residual laser light scattered by the top mirror.

Using the histogram of the coincidence counts, we deduced the lifetime of the excited state [16]. The exponential fit of the experimental data collected from several NCs gives an average radiative lifetime of $\tau_{\text{cav}} \sim 9.1$ ns. In figure 3(c), a representative PL decay curve, black squares, in comparison with that of single NCs surrounded by HSQ (black disks), not inserted in the microcavity (without top mirror, average lifetime $\tau_{\text{fs}} \sim 23$ ns), is reported. Since the single NCs examined were embedded in the same material, we can exclude the possibility that the shortening of the lifetime is related to additional nonradiative relaxation mechanisms introduced by depositing the top mirror. On the contrary, as the NCs have a quantum efficiency close to 1 [19], the ratio $\tau_{\text{fs}}/\tau_{\text{cav}} \cong 2.4$ can be considered as modification of the radiative lifetime due to the wavelength-sized cavity. The redistribution of the optical mode density due to the light quantum-confinement in the cavity, indeed alters the radiation properties of an electric dipole, thus increasing or decreasing its spontaneous emission rate depending on the orientation of the dipole and whether its oscillation frequency is resonant with the cavity or not [34]. Theoretically, it has been calculated that the enhancement of the radiative decay rate for an emitter behaving as a linear dipole in an ideal $\lambda/2$ cavity with 100% reflecting mirrors ranges between 1.5 (dipole perpendicular to longitudinal axis of the cavity) and 3 (dipole parallel to the longitudinal axis) [34, 35]. Taking into account the 2D

⁵ The relatively high FWHM of the PL signal (about 19 nm) is due to the combination between the well-known spectral diffusion process and the high integration time (20 s) needed for RT measurements (as reported, for example, in [33]).

7

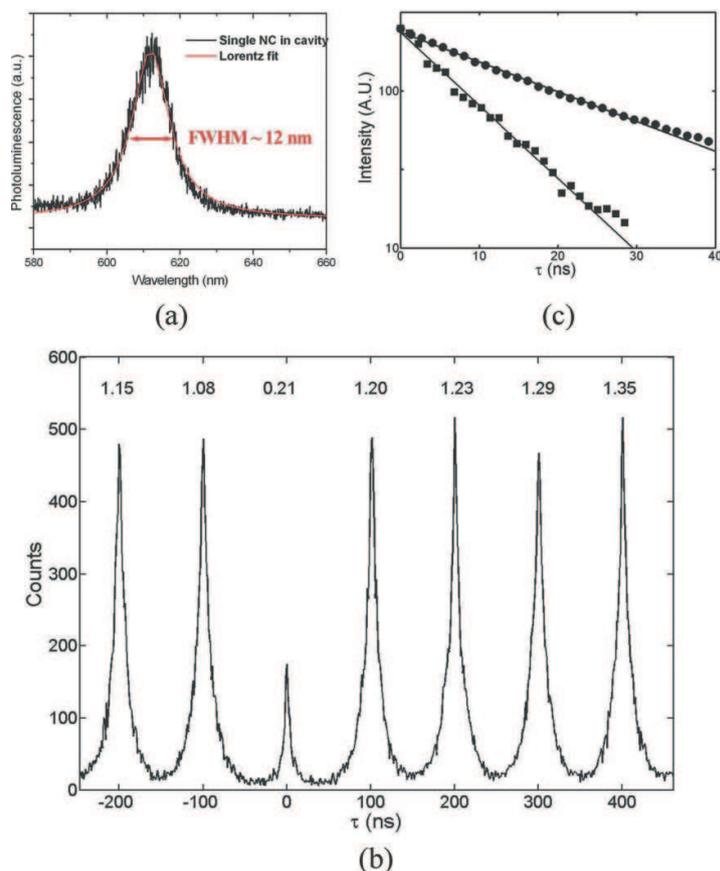
IOP Institute of Physics Φ DEUTSCHE PHYSIKALISCHE GESELLSCHAFT

Figure 3. (a) RT PL of a 90 nm-wide pillar. (b) Histogram of coincidence counts of a single QD fluorescence. Above each peak, the area normalized to Poissonian photon statistics, with background correction, is given. (c) PL decay corresponding to the peak at 100 ns delay plotted in (b) (squares) and to an ensemble of NCs surrounded by HSQ not inserted in a cavity (circles).

degenerate structure of the NC emitting dipole, the expected enhancement ranges between 2.25 and 3, and is in very good agreement with respect to our experimental findings.

The unprecedented antibunching behavior observed from colloidal NCs embedded in a planar microcavity, together with an efficient tailoring of the recombination decay rate at RT, confirms the suitability of this approach for the fabrication of SPSs based on colloidal NCs, thus overcoming the limitation in the operating temperature shown by epitaxial QD sources. This approach applied to recently proposed architectures for colloidal NCs-based organic light emitting diodes [36] would open the way to both the realization of electrically injected NC-based SPSs and a 3D quantization of the optical modes, by embedding the NC in high index nanopillars, a simpler technological alternative to micropost devices [37] obtained by deep-etching techniques.

4. Conclusions

In summary, we investigated the possibility of obtaining SPSs through the insertion and localization of single colloidal NCs in a vertical microcavity, by high-resolution lithographic techniques. By means of confocal optical spectroscopy, we demonstrated the effectiveness of the approach employed, and reported the first single photon emission from an individual colloidal NC inserted in a microcavity, at RT. Moreover, the lifetime measurement of single NCs shows an enhancement in their radiative rate when introduced into the cavity. These findings open the way for the exploitation of colloidal NCs as real SPSs operating at RT.

By engineering the insertion of single NCs in a cavity, remarkably higher control over their emission properties, such as the lifetime decay and the radiative pattern, can be achieved. This should lead, for instance, to a faster frequency modulation of the single-photon emission and to a more efficient coupling into fiber networks [34] or into low numerical aperture collection systems, and will be subject of future work.

Acknowledgment

We gratefully thank Gianmichele Epifani, Gianvito De Iaco and Angelo Melcarne for their expert technical help.

References

- [1] Kurtsiefer C, Mayer S, Zarda P and Weinfurter H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 290
- [2] Brunel C, Lounis B, Tamarat P and Orrit M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2722
- [3] Hennrich M, Legero T, Kuhn A and Rempe G 2004 *New J. Phys.* **6** 86
- [4] Pelton M, Santori C, Vucković J, Zhang B, Solomon G S, Plant J and Yamamoto Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 233602
- [5] Hennessy K, Badolato A, Winger M, Gerace D, Atatüre M, Gulde S, Fält S, Hu E L and Imamoglu A 2007 *Nature* **445** 896
- [6] Kako S, Santori C, Hoshino K, Göttinger S, Yamamoto Y and Arakawa Y 2006 *Nat. Mater.* **5** 887
- [7] Moerner W E 2004 *New J. Phys.* **6** 88
- [8] Lukishova S G, Schmid A W, Knox R, Freivald P, Bissell L J, Boyd R W, Stroud C R and Marshall K L 2007 *J. Mod. Opt.* **54** 417
- [9] Lukishova S G, Knox R P, Freivald P, McNamara A, Boyd R W, Stroud C R, Schmid A W and Marshall K L 2006 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **454** 1
- [10] Wu E, Jacques V, Treussart F, Zeng H, Grangier P and Roch J F 2006 *J. Lumin.* **119** 19
- [11] Gaebel T, Popa I, Gruber A, Domhan M, Jelezko F and Wrachtrup J 2004 *New J. Phys.* **6** 98
- [12] Wu E, Rabeau J R, Roger G, Treussart F, Zeng H, Grangier P, Praver S and Roch J-F 2007 *New J. Phys.* **9** 434
- [13] Lounis B, Bechtel H A, Gerion D, Alivisatos P and Moerner W E 2000 *Chem. Phys. Lett.* **329** 399
- [14] Messin G, Hermier J P, Giacobino E, Desbiolles P and Dahan M 2001 *Opt. Lett.* **26** 1891
- [15] Brokmann X, Giacobino E, Dahan M and Hermier J P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 712
- [16] Brokmann X, Messin G, Desbiolles P, Giacobino E, Dahan M and Hermier J P 2004 *New J. Phys.* **6** 99
- [17] Martiradonna L, Carbone L, Tandraechanurat A, Kitamura M, Iwamoto S, Manna L, De Vittorio M, Cingolani R and Arakawa Y 2008 *Nano Lett.* **8** 260
- [18] Murray C B, Norris D J and Bawendi M G 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 8706
- [19] Brokmann X, Coolen L, Dahan M and Hermier J P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 107403
- [20] Neuhauser R G, Shimizu K T, Woo W K, Empedocles S A and Bawendi M G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3301

- [21] Schlegel G, Bohnenberger J, Potapova I and Mews A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 137401
- [22] Hohng S and Ha T 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1324
- [23] Brokmann X, Coolen L, Hermier J P and Dahan M 2005 *Chem. Phys.* **318** 91
- [24] Pompa P P, Martiradonna L, Della Torre A, Della Sala F, Manna L, De Vittorio M, Calabi F, Cingolani R and Rinaldi R 2006 *Nat. Nanotechnol.* **1** 126
- [25] Purcell E M 1946 *Phys. Rev.* **69** 681
- [26] Artemyev M V, Woggon U, Wannemacher R, Jaschinski H and Langbein W 2001 *Nano Lett.* **1** 309
- [27] Califano M, Franceschetti A and Zunger A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 115401
- [28] Crooker S A, Barrik T, Hollingsworth J A and Klimov V I 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2793
- [29] Silva A G *et al* 2008 *Opt. Express* **16** 19201
- [30] Namatsu H, Yamaguchi H, Nagase T, Yamazaki M and Kurihara K 1998 *Microelectron. Eng.* **41** 331
- [31] Martiradonna L, Stomeo T, De Giorgi M, Cingolani R and De Vittorio M 2006 *Microelectron. Eng.* **83** 1478
- [32] Plakhotnik T 2005 *Opt. Express* **13** 3049
- [33] Empedocles S A *et al* 1999 *Adv. Mater.* **11** 1243
- [34] Yokoyama H 1992 *Science* **256** 5053
- [35] Bjork G 1994 *IEEE J. Quantum Electron.* **30** 2314
- [36] Li Y Q, Rizzo A, Cingolani R and Gigli G 2006 *Adv. Mater.* **18** 2545
- [37] Kahl M *et al* 2007 *Nano Lett.* **7** 2897

Conclusion

Ce travail de thèse a essentiellement porté sur la caractérisation des propriétés d'émission de nanocristaux à la structure coeur/coquille CdSe/CdS. Comparés aux nanocristaux standards, ils présentent une coquille cristalline particulièrement épaisse : une vingtaine de couches monoatomiques contre 1 ou 2 couches habituellement.

À l'aide d'un microscope confocal couplé à un système de comptage de photons à la résolution temporelle de l'ordre de la ns, nous avons tout d'abord examiné le scintillement de ce nouveau type de nanocristaux. À la cadence typique d'utilisation d'une caméra CCD, la très grande majorité de ces nanocristaux ne scintillent pas. À des cadences plus élevées, des périodes de faible émission sont observées mais, contrairement au cas des nanocristaux CdSe/ZnS, elles sont rares et brèves. Elles ne dépassent pas 50 ms alors qu'elles peuvent atteindre plusieurs minutes pour les nanocristaux CdSe/ZnS. Une caractérisation de la distribution de la durée des périodes de faible émission permet de mieux quantifier cette différence. Pour les nanocristaux de CdSe/CdS, la distribution a les caractéristiques d'une loi étroite alors que dans le cas de CdSe/ZnS, on obtient des lois larges sans valeur moyenne ni écart-type. Nos travaux ont montré que le scintillement des nanocristaux CdSe/CdS dépend aussi de façon cruciale de l'épaisseur de leur coquille, les nanocristaux à la coquille la plus fine présentant un scintillement comparable aux nanocristaux CdSe/ZnS. La réalisation d'une coquille à la fois cristalline et épaisse est donc un paramètre clef. Elle permet d'isoler en quelque sorte le nanocristal de son environnement et de réduire la probabilité d'ionisation du nanocristal.

Le faible écart de paramètre de maille entre CdSe et CdS explique pourquoi il est possible d'obtenir une coquille cristalline très épaisse. Pour une coquille de ZnS, cet écart est trop important pour qu'une coquille sans défaut de plus d'une ou deux monocouches atomiques puisse être déposée sur le coeur de CdSe. Le changement de coquille a aussi une influence cruciale sur la localisation des charges dans le nanocristal. Si l'on compare les deux types de nanocristaux, la différence réside dans la localisation de l'électron. Confiné dans le coeur pour les nanocristaux CdSe/ZnS, sa fonction d'onde s'étend dans l'ensemble de la structure coeur/coquille pour CdSe/CdS. Les interactions coulombiennes sont alors réduites ce qui implique une moindre efficacité des processus Auger. Nous avons étudié en détail les consé-

quences très importantes de cette modification. Du point de vue du scintillement, nous avons montré que les périodes de faible émission ne sont pas des états parfaitement éteints mais correspondent à un état «gris ». Dans cet état ionisé, si la recombinaison Auger du trion est le processus le plus probable, dans 20 % des cas, on observe une désexcitation radiative. À l'aide d'une méthode originale de sélection des photons, nous avons été capables de mesurer les taux de désexcitation correspondant aux différents processus. En ce qui concerne l'émission de photons uniques, la réduction de l'efficacité des processus Auger implique que des recombinaisons radiatives d'états constitués de plusieurs paires électron-trou peuvent être observées. Nos études ont montré que ces recombinaisons se produisaient lorsque le nanocrystal était ionisé. Lorsque le nanocrystal est neutre, on détecte seulement des photons uniques. Si cette observation ouvre la possibilité de réaliser des cascades radiatives et peut-être d'obtenir à terme des photons intriqués, elle montre aussi que nos nanocristaux ne constituent pas une source de photons uniques saturable.

La dernière partie de ce travail de thèse a porté sur la caractérisation des propriétés d'émission de nanocristaux insérés dans des cavités photoniques. Réalisées à l'Université de Lecce, l'originalité de ces structures réside dans la possibilité de localiser les nanocristaux grâce à l'utilisation de la lithographie électronique. Elle permet de graver des piliers de dimension contrôlée contenant parfois un nanocrystal individuel pour les plus petits d'entre eux. Nos mesures démontrent l'effet de la cavité sur la durée de vie des nanocristaux. Elles prouvent surtout que ce procédé ne dégrade pas l'efficacité radiative quasi unité des nanocristaux. Elles constituent donc la preuve de la fiabilité de cette technique et ouvre la voie à la réalisation de structures plus élaborées.

Les perspectives des travaux rapportés dans ce manuscrit sont multiples. En ce qui concerne le scintillement, en démontrant que la cristallinité est un paramètre primordial, ils ouvrent la voie à l'utilisation d'autres matériaux. Par ailleurs, l'observation d'états «gris » suggère que la réalisation de nanocristaux où les porteurs de charges sont délocalisés sur des volumes importants permettrait d'obtenir des nanocristaux brillants même lorsqu'ils sont ionisés. Très récemment, en suivant cette approche, l'équipe de T. Krauss [Wang09] a publié des résultats concernant des nanocristaux en permanence ionisés dont la fluorescence est constante dans le temps. L'efficacité quantique de ces nanocristaux est évaluée à 50 %. Sur un plan plus général, nos travaux sont une illustration des possibilités ouvertes par la maîtrise des fonctions d'onde des porteurs de charges, qui peut-être utilisée dans un large domaine d'applications. Des travaux réalisés par Bussian *et al.* [Bussian09] ont prouvé récemment le contrôle d'interactions magnétiques dans des nanocristaux ZnSe/CdS dopés en manganèse, constituant ainsi des structures pouvant être utilisées dans le domaine de l'électronique de spin.

La caractérisation des nanocristaux CdSe/CdS devrait se poursuivre par des mesures spectroscopiques à basse température. A température ambiante, la diffusion spectrale est trop importante pour pouvoir distinguer à l'aide d'un spectromètre les différentes raies d'émission que ce soit à haut ou à bas taux de pompage. À

basse température, en mesurant les corrélations temporelles entre les intensités des différentes raies d'émission suivant une approche adoptée par G. Sallen pendant sa thèse [Sallen09], on pourra identifier la nature des différents processus d'émission et examiner la possibilité de réaliser ou non des photons intriqués en polarisation. Des mesures de durées de vie donneront aussi des informations cruciales sur la structure des niveaux d'énergie dans ces nanocristaux. La délocalisation des électrons dans l'ensemble de la structure coeur/coquille implique que la structure fine, bien connue pour les nanocristaux CdSe, doit être profondément modifiée. Il s'agira en particulier de vérifier si la transition fondamentale est interdite comme dans le cas de CdSe/ZnS. Ces mesures donneront des informations sur la nature du dipôle émetteur dans ces structures qui pourront être complétées par la mesure de la structure (1D, 2D) du dipôle par imagerie défocalisée [Brokmann03a].

À basse température, la cohérence des photons uniques émis par les nanocristaux pourra aussi être examinée. Pour les nanocristaux de CdSe/ZnS, des travaux menés par L. Coolen ont montré que cette cohérence était caractérisée par une diffusion spectrale importante à une échelle submilliseconde [Coolen06d]. À l'aide d'une méthode originale de spectroscopie de Fourier [Brokmann06b, Coolen07a, Coolen07c], L. Coolen a pu caractériser l'amplitude de cette diffusion spectrale et montré que la largeur de raie de l'émission pouvait atteindre $6 \mu\text{eV}$. Scintillement et diffusion spectrale sont intimement liés comme l'ont montré depuis longtemps les travaux de Nirmal *et al.* [Nirmal96]. La réduction du scintillement devrait donc s'accompagner d'une augmentation de la cohérence de l'émission. De façon très générale, la réduction des interactions entre le nanocristal et son environnement devrait produire une réduction des fluctuations temporelles de l'ensemble des propriétés de fluorescence du nanocristal (intensité, durée de vie...). La précision des mesures optiques s'en trouvera accrue, ouvrant sans doute la voie à de nouvelles applications pour les nanocristaux.

La dernière partie de ce manuscrit correspond à des résultats très prometteurs en terme d'insertion de nanocristaux dans des cavités, en particulier en terme de positionnement de l'émetteur dans la cavité. Cette problématique est très générale pour la réalisation de dispositifs photoniques mettant en jeu un émetteur nanométrique individuel et fait l'objet de nombreux travaux. Le couplage entre le ou les modes de cavité et l'émetteur est en effet un paramètre clef. Pour les nanocristaux, plusieurs approches sont possibles. On peut fonctionnaliser la surface du nanocristal et la surface de la structure pour obtenir un accrochage spécifique. On peut aussi penser à une manipulation du nanocristal à l'aide d'une pointe d'AFM. L'avantage de la technique développée par l'équipe de Lecce est qu'elle n'est pas spécifique à la structure photonique envisagée. Nos travaux ont porté sur une cavité élémentaire. Mais d'ores et déjà, l'équipe de Lecce travaille à la réalisation de dispositifs associant cristaux photoniques et nanocristaux. Cette approche pourrait aussi être utilisée pour d'autres structures que des cavités diélectriques. On peut en particulier penser à des cavités plasmoniques.

Bibliographie

- [Akopian06] N. Akopian, N. H. Lindner, E. Poem, Y. Berlatzky, J. Avron, D. Gershoni, B. D. Gerardot & P. M. Petroff. *Entangled Photon Pairs from Semiconductor Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett. **96**, 130501 (2006). Cité p. [77](#)
- [Alivisatos88] A. P. Alivisatos, A. L. Harris, N. J. Levinos, M. L. Steigerwald & L. E. Brus. *Electronic states of semiconductor clusters : Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum*. J. Chem. Phys. **89**, 4001 (1988). Cité p. [5](#)
- [Alléaume04] R. Alléaume, F. Treussart, G. Messin, Y. Dumeige, J.-F. Roch, A. Beveratos, R. Brouri-Tualle, J.-P. Poizat & P. Grangier. *Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source*. New J. Phys. **6**, 92 (2004). Cité p. [21](#)
- [Baier04] M. H. Baier, S. Watanabe, E. Pelucchi & E. Kapon. *High uniformity of site-controlled pyramidal quantum dots grown on pre-patterned substrates*. Appl. Phys. Lett. **84**, 1943 (2004). Cité p. [19](#)
- [Barth06] M. Barth, R. Schuster, A. Gruber & F. Cichos. *Imaging Single Quantum Dots in Three-Dimensional Photonic Crystals*. Phys. Rev. Lett. **96**, 243902 (2006). Cité p. [92](#)
- [Basché92] Th. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit & H. Talon. *Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid*. Phys. Rev. Lett. **69**, 1516 (1992). Cité p. [6](#), [19](#), [32](#)
- [Bawendi92a] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, William L. Wilson & L. E. Brus. *Luminescence properties of CdSe quantum crystallites : Resonance between interior and surface localized states*. J. Chem. Phys. **96**, 946 (1992). Cité p. [61](#)
- [Bawendi90b] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald & L. E. Brus. *Electronic structure and photoexcited-carrier dynamics in nanometer-size CdSe clusters*. Phys. Rev. Lett. **65**, 1623 (1990). Cité p. [61](#)

- [Benson00] O. Benson, C. Santori, M. Pelton & Y. Yamamoto. *Regulated and Entangled Photons from a Single Quantum Dot*. Phys. Rev. Lett. **84**, 2513 (2000). Cité p. [77](#)
- [Berciaud05] S. Berciaud, L. Cognet & B. Lounis. *Photothermal absorption spectroscopy of individual semiconductor nanocrystals*. Nano Lett. **5**, 2160-3 (2005). Cité p. [14](#)
- [Beveratos02a] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat & P. Grangier. *Single Photon Quantum Cryptography*. Phys. Rev. Lett. **89**, 187901 (2002). Cité p. [6](#)
- [Beveratos02b] Alexios Beveratos. *Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés individuels dans le diamant; application à la cryptographie quantique*. PhD thesis, Université Paris XI, Orsay (France) (2002). Cité p. [18](#), [22](#), [97](#)
- [Bonneau05] S. Bonneau, M. Dahan & L.D. Cohen. *Single quantum dot tracking based on perceptual Grouping using minimal paths in a spatiotemporal volume*. IEEE Trans. Image Process. **14**, 1384 (2005). Cité p. [23](#)
- [Bopp97] M. A. Bopp, Y. Jia, L. Li, R. J. Cogdell & R. M. Hochstrasser. *Fluorescence and photobleaching dynamics of single light-harvesting complexes*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **94**, 10630 (1997). Cité p. [32](#)
- [Bout97] D.A. Vanden Bout, W.-T. Yip, D. Hu, D.-K.i Fu, T. M. Swager & P. F. Barbara. *Discrete Intensity Jumps and Intramolecular Electronic Energy Transfer in the Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Molecules*. Science **277**, 1074 (1997). Cité p. [32](#)
- [Brokmann03a] X. Brokmann. *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. PhD thesis, Laboratoire Kastler Brossel, Paris (France) (2003). Cité p. [21](#), [26](#), [45](#), [97](#), [113](#)
- [Brokmann06b] X. Brokmann, M. Bawendi, L. Coolen & J.-P. Hermier. *Photon-correlation Fourier spectroscopy*. Opt. Express **14**, 6333 (2006). Cité p. [25](#), [113](#)
- [Brokmann04c] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan & J. P. Hermier. *Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission*. Phys. Rev. Lett. **93**, 107403 (2004). Cité p. [13](#), [61](#), [62](#), [97](#)
- [Brokmann05d] X. Brokmann, M.-V. Ehrensperger, J.-P. Hermier, Triller & M. Dahan. *Orientalional imaging and tracking of single CdSe nanocrystals by defocused microscopy*. Chem. Phys. Lett. **406**, 210 (2005). Cité p. [14](#)

- [Brokmann03e] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud & M. Dahan. *Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003). Cité p. [24](#), [25](#), [32](#)
- [Brouri00] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat & P. Grangier. *Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond*. Opt. Lett. **25**, 1294 (2000). Cité p. [6](#), [19](#)
- [Brown56] R. Hanbury Brown & R. Q. Twiss. *Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light*. Nature **177**, 27 (1956). Cité p. [17](#)
- [Bruchez Jr.98] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss & A. P. Alivisatos. *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels*. Science **281**, 2013 (1998). Cité p. [6](#)
- [Brunner94a] K. Brunner, G. Abstreiter, G. Böhm, G. Tränkle & G. Weimann. *Sharp-Line Photoluminescence and Two-Photon Absorption of Zero-Dimensional Biexcitons in a GaAs/AlGaAs Structure*. Phys. Rev. Lett. **73**, 1138 (1994). Cité p. [6](#)
- [Brunner92b] K. Brunner, U. Bockelmann, G. Abstreiter, M. Walther, G. Böhm, G. Tränkle & G. Weimann. *Photoluminescence from a single GaAs/AlGaAs quantum dot*. Phys. Rev. Lett. **69**, 3216 (1992). Cité p. [6](#)
- [Bussian09] D. A. Bussian, S. A. Crooker, M. Yin, M. Brynda, A. L. Efros & V. I. Klimov. *Tunable magnetic exchange interactions in manganese-doped inverted core-shell ZnSe-CdSe nanocrystals*. Nature Mater. **8**, 35-40 (2009). Cité p. [112](#)
- [Chan98] W. C. W. Chan & S. Nie. *Quantum Dot Bioconjugates for Ultra-sensitive Nonisotopic Detection*. Science **281**, 2016 (1998). Cité p. [6](#)
- [Chen08] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov & J. A. Hollingsworth. *“Giant” multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking*. J. Am. Chem. Soc. **130**, 5026-7 (2008). Cité p. [7](#), [49](#)
- [Cherniavskaya04] O. Cherniavskaya, L. Chen & L. Brus. *Imaging the Photoionization of Individual CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals on n- and p-Type Silicon Substrates with Thin Oxides*. J. Phys. Chem. B **108**, 4946 (2004). Cité p. [27](#)
- [Cichos04a] F. Cichos, J. Martin & C. von Borczyskowski. *Characterizing the non-stationary blinking of silicon nanocrystals*. J. Lumin. **107**, 160 (2004). Cité p. [32](#)

- [Cichos04b] F. Cichos, J. Martin & C. von Borczyskowski. *Emission intermittency in silicon nanocrystals*. Phys. Rev. B **70**, 115314 (2004). Cité p. [32](#)
- [Cichos07c] F. Cichos, C. von Borczyskowski & M. Orrit. *Power-law intermittency of single emitters*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. **12**, 272 (2007). Cité p. [7](#), [27](#)
- [Coe02] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi & V. Bulović. *Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices*. Nature **420**, 800-3 (2002). Cité p. [6](#)
- [Colvin94] V. L. Colvin, M. C. Schlamp & A. P. Alivisatos. *Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*. Nature **370**, 354 (1994). Cité p. [6](#)
- [Coolen07a] L. Coolen, X. Brokmann & J.-P. Hermier. *Modeling coherence measurements on a spectrally diffusing single-photon emitter*. Phys. Rev. A **76**, 033824 (2007). Cité p. [25](#), [113](#)
- [Coolen08b] L. Coolen, X. Brokmann & J.-P. Hermier. *Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics*, chapitre Quantum Optics with single CdSe/ZnS colloidal nanocrystals. Elsevier publisher, (2008). Cité p. [13](#), [22](#), [24](#), [26](#)
- [Coolen07c] L. Coolen, X. Brokmann, P. Spinicelli & J.-P. Hermier. *Emission characterization of a single CdSe/ZnS nanocrystal with high time and resolution by photon-correlation Fourier spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. (2007). Cité p. [25](#), [113](#)
- [Coolen06d] Laurent Coolen. *Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocristal individuel de CdSe/ZnS*. PhD thesis, Laboratoire Kastler Brossel, Paris - France (2006). Cité p. [19](#), [32](#), [37](#), [38](#), [113](#)
- [Crooker03] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth & V. I. Klimov. *Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime*. Appl. Phys. Lett. **82**, 2793 (2003). Cité p. [12](#)
- [Dabbousi95] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka & M. F. Rubner. *Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites*. Appl. Phys. Lett. **66**, 1316 (1995). Cité p. [32](#)
- [Dahan03] M. Dahan, S. Levi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau & A. Triller. *Diffusion Dynamics of Glycine Receptors Revealed by Single-Quantum Dot Tracking*. Science **302**, 442-445 (2003). Cité p. [6](#)

- [Dib99] M. Dib. *Structure électronique au voisinage de la bande interdite des nanocristaux de CdSe et CdS*. PhD thesis, Université Paris VII , Paris - France (1999). Cité p. [12](#)
- [Dickson97] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien & W. E. Moerner. *On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein*. *Nature* **388**, 355 (1997). Cité p. [32](#)
- [Diedrich87] F. Diedrich & H. Walther. *Nonclassical radiation of a single stored ion*. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 203 (1987). Cité p. [6](#)
- [Early07] K. T. Early, K. D. McCarthy, N. I. Hammer, M. Y. Odoi, R. Tangirala, T. Emrick & M. D. Barnes. *Blinking suppression and intensity recurrences in single CdSe-oligo(phenylene vinylene) nanostructures : experiment and kinetic model*. *Nanotechnology* **18**, 424027 (2007). Cité p. [28](#), [32](#)
- [Efros97a] Al. L. Efros & M. Rosen. *Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot*. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110 (1997). Cité p. [64](#)
- [Efros96b] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris & M. Bawendi. *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states*. *Phys. Rev. B* **54**, 4843 (1996). Cité p. [12](#)
- [Efros08c] Alexander L. Efros. *Nanocrystals : Almost always bright*. *Nature Mater.* **7**, 612-3 (2008). Cité p. [77](#)
- [Ekimov93a] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina & Al. L. Efros. *Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : assignment of the first electronic transitions*. *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 100 (1993). Cité p. [12](#), [14](#)
- [Ekimov84b] A. I. Ekimov & A. A. Onushchenko. *Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal*. *JETP Lett.* **40**, 1136-1139 (1984). Cité p. [5](#)
- [Ekimov86c] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko & Al. L. Éfros. *Quantization of the energy spectrum of holes in the adiabatic potential of the electron*. *JETP Lett.* **43**, 376-379 (1986). Cité p. [5](#)
- [Ekimov80d] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko & V. A. Tsekhomskii. *Exciton absorption by copper(I) chloride crystals in a glassy matrix*. *Fizika i Khimiya Stekla* **6**, 511-12 (1980). Cité p. [5](#)
- [Empedocles96] S. A. Empedocles, D. J. Norris & M. G. Bawendi. *Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots*. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3873 (1996). Cité p. [6](#), [23](#)

- [Fisher05] B. Fisher, J. M. Caruge, D. Zehnder & M. G. Bawendi. *Room-Temperature Ordered Photon Emission from Multiexciton States in Single CdSe Core-Shell Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **94**, 087403 (2005). Cité p. [72](#)
- [Fomenko08] V. Fomenko & D. J. Nesbitt. *Solution Control of Radiative and Nonradiative Lifetimes : A Novel Contribution to Quantum Dot Blinking Suppression*. Nano Lett. **8**, 287 (2008). Cité p. [28](#), [32](#)
- [Fröhlich37] H. Fröhlich. *Die spezifische wärme der elektronen kleiner metallteilchen bei tiefen temperaturen*. Physica **4**, 406 (1937). Cité p. [5](#)
- [Fushman05] I. Fushman, D. Englund & J. Vučković. *Coupling of PbS quantum dots to photonic crystal cavities at room temperature*. Appl. Phys. Lett. **87**, 241102 (2005). Cité p. [92](#)
- [Ganesh07] N. Ganesh, W. Zhang, P. C. Mathias, E. Chow, J. A. N. T. Soares, V. Malyarchuk, A. D. Smith & B. T. Cunningham. *Enhanced fluorescence emission from quantum dots on a photonic crystal surface*. Nature Nanotech. **2**, 515 (2007). Cité p. [92](#)
- [Gaponenko98] S. V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1998). Cité p. [10](#), [14](#)
- [Glauber65] R. J. Glauber. *Quantum Optics and Electronics*. Gordon and Breach, New York (1965). Cité p. [16](#)
- [Goy83] P. Goy, J. M. Raimond, M. Gross & S. Haroche. *Observation of Cavity-Enhanced Single-Atom Spontaneous Emission*. Phys. Rev. Lett. **50**, 1903 (1983). Cité p. [92](#)
- [Gómez06] D. E. Gómez, J. van Embden, J. Jasieniak, T. A. Smith & P. Mulvaney. *Blinking and Surface Chemistry of Single CdSe Nanocrystals*. Small **2**, 204 (2006). Cité p. [46](#)
- [Hammer06] N. I. Hammer, K. T. Early, K. Sill, M. Y. Odoi, T. Emrick & M. D. Barnes. *Coverage-mediated suppression of blinking in solid state quantum dot conjugated organic composite nanostructures*. The J. Phys. Chem. B **110**, 14167-71 (2006). Cité p. [32](#)
- [Heyes07] C. D. Heyes, A. Yu. Kobitski, V. V. Breus & G. U. Nienhaus. *Effect of the shell on the blinking statistics of core-shell quantum dots : A single-particle fluorescence study*. Phys. Rev. B **75**, 125431 (2007). Cité p. [47](#)
- [Hines96] M. A. Hines & P. Guyot-Sionnest. *Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals*. The J. Phys. Chem. **100**, 468 (1996). Cité p. [40](#)

- [Hohng04] S. Hohng & T. Ha. *Near-Complete Suppression of Quantum Dot Blinking in Ambient Conditions*. J. Am. Chem. Soc. **126**, 1324 (2004). Cité p. 7, 28, 49
- [Htoon04] H. Htoon, M. J. O'Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn & V. I. Klimov. *Low Temperature Emission Spectra of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes : Multiplicity of Subspecies within Single-Species Nanotube Ensembles*. Phys. Rev. Lett. **93**, 027401 (2004). Cité p. 6, 32
- [Imamoglu94] A. Imamoglu & Y. Yamamoto. *Turnstile device for heralded single photons : Coulomb blockade of electron and hole tunneling in quantum confined p-i-n heterojunctions*. Phys. Rev. Lett. **72**, 210 (1994). Cité p. 6, 63
- [Ithurria07] S. Ithurria, P. Guyot-Sionnest, B. Mahler & B. Dubertret. *Mn²⁺ as a Radial Pressure Gauge in Colloidal Core/Shell Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **99**, 265501 (2007). Cité p. 47
- [Jeong05] S. Jeong, M. Achermann, J. Nanda, S. Ivanov, V. I. Klimov & J. A. Hollingsworth. *Effect of the thiol-thiolate equilibrium on the photophysical properties of aqueous CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots*. J. Am. Chem. Soc. **127**, 10126-7 (2005). Cité p. 28
- [Kimble77] H. J. Kimble, M. Dagenais & L. Mandel. *Photon Antibunching in Resonance Fluorescence*. Phys. Rev. Lett. **39**, 691 (1977). Cité p. 6, 19
- [Klimov00a] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale & M. G. Bawendi. *Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots*. Science **287**, 1011 (2000). Cité p. 26
- [Klimov00b] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler & M. G. Bawendi. *Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots*. Science **290**, 314 (2000). Cité p. 6
- [Knill01] E. Knill, R. Laflamme & G. J. Milburn. *A scheme for efficient quantum computation with linear optics*. Nature **409**, 46 (2001). Cité p. 6
- [Kubo62] Ryogo Kubo. *Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I*. J. Phys. Soc. Jap. **17**, 975 (1962). Cité p. 5
- [Kulzer97] F. Kulzer, S. Kummer, R. Matzke, C. Bräuchle & Th. Basché. *Single-molecule optical switching of terrylene in p-terphenyl*. Nature **387**, 688 (1997). Cité p. 32

- [Kuno01a] M. Kuno, D. P. Fromm, A. Gallagher, D. J. Nesbitt, O. I. Micic & A. J. Nozik. *Fluorescence Intermittency in Single InP Quantum Dots*. Nano Lett. **1**, 557 (2001). Cité p. 27
- [Kuno00b] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher & D. J. Nesbitt. *Nonexponential “blinking” kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior*. J. Chem. Phys. **112**, 3117 (2000). Cité p. 7, 64
- [Kuno01c] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher & D. J. Nesbitt. *“On”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots*. J. Chem. Phys. **115**, 1028 (2001). Cité p. 7, 25, 27, 32
- [Kurtsiefer00] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda & H. Weinfurter. *Stable Solid-State Source of Single Photons*. Phys. Rev. Lett. **85**, 290 (2000). Cité p. 19
- [Labeau03] O. Labeau, P. Tamarat & B. Lounis. *Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett. **90**, 257404 (2003). Cité p. 13
- [Lodahl04] P. Lodahl, A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh & W. L. Vos. *Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals*. Nature **430**, 654 (2004). Cité p. 92
- [Lounis00a] B. Lounis, H.A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos & W. E. Moerner. *Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence*. Chem. Phys. Lett. **329**, 399 (2000). Cité p. 6, 21
- [Lounis00b] B. Lounis & W. E. Moerner. *Single photons on demand from a single molecule at room temperature*. Nature **407**, 491-3 (2000). Cité p. 19, 21
- [Mahler08] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier & B. Dubertret. *Towards non-blinking colloidal quantum dots*. Nature Mater. **7**, 659-64 (2008). Cité p. 7, 32, 33, 49
- [Malko02] A. V. Malko, A. A. Mikhailovsky, M. A. Petruska, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, M. G. Bawendi & V. I. Klimov. *From amplified spontaneous emission to microring lasing using nanocrystal quantum dot solids*. Appl. Phys. Lett. **81**, 1303 (2002). Cité p. 6
- [Mason98] M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston & S. K. Buratto. *Luminescence of Individual Porous Si Chromophores*. Phys. Rev. Lett. **80**, 5405 (1998). Cité p. 7, 32
- [Messin01] G. Messin, J.-P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles & M. Dahan. *Bunching and antibunching in the fluorescence of semicon-*

- ductor nanocrystals*. Opt. Lett. **26**, 1891-1893 (2001). Cité p. **20, 97**
- [Michalet05] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir & S. Weiss. *Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics*. Science **307**, 538-44 (2005). Cité p. **6, 9**
- [Michler00] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse & S. K. Buratto. *Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature*. Nature **406**, 968 (2000). Cité p. **6**
- [Moerner89a] W. E. Moerner & L. Kador. *Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid*. Phys. Rev. Lett. **62**, 2535 (1989). Cité p. **6**
- [Moerner99b] W. E. Moerner & M. Orrit. *Illuminating Single Molecules in Condensed Matter*. Science **283**, 1670 (1999). Cité p. **7**
- [Murray93] C. B. Murray, D. J. Norris & M. G. Bawendi. *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur and selenium and tellurium) semiconductor nanocrystallites*. J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993). Cité p. **5**
- [Namatsu98] H. Namatsu, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Yamazaki & K. Kurihara. *Nano-patterning of a hydrogen silsesquioxane resist with reduced linewidth fluctuations*. Microelectron. Eng. **41-42**, 331 (1998). Cité p. **94**
- [Neuhauser00] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles & M. G. Bawendi. *Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett. **85**, 3301 (2000). Cité p. **26**
- [Nirmal96] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris & L. E. Brus. *Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals*. Nature **383**, 802 (1996). Cité p. **6, 7, 23, 24, 25, 26, 32, 113**
- [Norris96a] D. J. Norris & M. G. Bawendi. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **53**, 16338 (1996). Cité p. **14**
- [Norris96b] D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen & M. G. Bawendi. *Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **53**, 16347 (1996). Cité p. **61**
- [Orrit90] M. Orrit & J. Bernard. *Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal*. Phys. Rev. Lett. **65**, 2716 (1990). Cité p. **6, 7**

- [Pistol99] M.-E. Pistol, P. Castrillo, D. Hessman, J. A. Prieto & L. Samuelson. *Random telegraph noise in photoluminescence from individual self-assembled quantum dots*. Phys. Rev. B **59**, 10725 (1999). Cité p. [32](#)
- [Plakhotnik05] Taras Plakhotnik. *Simple microcavity for single-photon generation*. Opt. Express **13**, 3049 (2005). Cité p. [95](#)
- [Reiss03] P. Reiss, S. Carayon & J. Bleuse. *Large fluorescence quantum yield and low size dispersion from CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals*. Physica E **17**, 95 (2003). Cité p. [11](#)
- [Robel06] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno & P. V. Kamat. *Quantum dot solar cells. harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO₂ films*. J. Am. Chem. Soc. **128**, 2385-93 (2006). Cité p. [6](#)
- [Rossetti83] R. Rossetti, S. Nakahara & L. E. Brus. *Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution*. J. Chem. Phys. **79**, 1086 (1983). Cité p. [5](#)
- [Sallen09] Gregory Sallen. *Spectroscopie optique de boîtes quantiques de CdSe insérées dans des nanofils de ZnSe*. PhD thesis, Institut Néel - Département nanosciences, Grenoble - France (2009). Cité p. [76](#), [113](#)
- [Schuster05] J. Schuster, F. Cichos & C. von Borczyskowski. *Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of single molecules*. Appl. Phys. Lett. **87**, 051915 (2005). Cité p. [64](#)
- [Shimizu02a] K. Shimizu. *Spectroscopy and external control of optical dynamics in single semiconductor nanocrystals*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Chemistry, Boston - USA (2002). Cité p. [69](#)
- [Shimizu01b] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo & M. G. Bawendi. *Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots*. Phys. Rev. B **63**, 205316 (2001). Cité p. [25](#), [28](#), [32](#), [49](#)
- [Shimizu02c] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler & M. G. Bawendi. *Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals*. Phys. Rev. Lett. **89**, 117401 (2002). Cité p. [27](#)
- [Stanley94] R. P. Stanley, R. Houdré, U. Oesterle, M. Gailhanou & M. Illegems. *Ultrahigh finesse microcavity with distributed Bragg reflectors*. Appl. Phys. Lett. **65**, 1883 (1994). Cité p. [94](#)
- [Talapin03] D. V. Talapin, R. Koepppe, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann & H. Weller.

- Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality*. Nano Lett. **3**, 1677 (2003). Cité p. 34, 47
- [Tang05a] J. Tang & R. A. Marcus. *Diffusion-Controlled Electron Transfer Processes and Power-Law Statistics of Fluorescence Intermittency of Nanoparticles*. Phys. Rev. Lett. **95**, 107401 (2005). Cité p. 28, 49
- [Tang05b] J. Tang & R. A. Marcus. *Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots*. J. Chem. Phys. **123**, 054704 (2005). Cité p. 28, 49
- [Tessler02] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan & U. Banin. *Efficient near-infrared polymer nanocrystal light-emitting diodes*. Science **295**, 1506-8 (2002). Cité p. 6
- [van de Hulst81] H. C. van de Hulst. *Light scattering by small Particles*. Dover Publications, New York (1981). Cité p. 14
- [Verberk02] R. Verberk, A. M. van Oijen & M. Orrit. *Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals*. Phys. Rev. B **66**, 233202 (2002). Cité p. 49
- [Wang09] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros & T. D. Krauss. *Non-blinking semiconductor nanocrystals*. Nature (2009). Cité p. 112
- [Xie94] X. S. Xie & R. C. Dunn. *Probing Single Molecule Dynamics*. Science **265**, 361-364 (1994). Cité p. 7
- [Yariv97] Amnon Yariv. *Optical Electronics in Modern Communications*. Oxford University Press, New York 5th Revised edition (24 avril 1997) edition (1997). Cité p. 94
- [Yokoyama92] H. Yokoyama. *Physics and Device Applications of Optical Microcavities*. Science **256**, 66 (1992). Cité p. 100
- [Yu05] Z. Yu, L. Guo, H. Du, T. Krauss & J. Silcox. *Shell distribution on colloidal CdSe/ZnS quantum dots*. Nano Lett. **5**, 565-70 (2005). Cité p. 47
- [Zhang05] J. Zhang, Y.-H. Ye, X. Wang, P. Rochon & M. Xiao. *Coupling between semiconductor quantum dots and two-dimensional surface plasmons*. Phys. Rev. B **72**, 201306 (2005). Cité p. 92