



HAL
open science

Propriétés quantiques de la fluorescence de nanocristaux CdSe/CdS déposés sur des nanostructures métalliques”

Ikbel Mallek-Zouari

► To cite this version:

Ikbel Mallek-Zouari. Propriétés quantiques de la fluorescence de nanocristaux CdSe/CdS déposés sur des nanostructures métalliques”. Physique [physics]. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2011. Français. NNT: . tel-00606995

HAL Id: tel-00606995

<https://theses.hal.science/tel-00606995v1>

Submitted on 7 Jul 2011

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 de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Spécialité

Physique : milieux denses et Matériaux

Présentée par

Ikbel Mallek-Zouari

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

**Propriétés quantiques de la fluorescence de nanocristaux CdSe/CdS
déposés sur des nanostructures métalliques**

Soutenue le 21 Juin 2011 devant le jury composé de :

| | |
|-------------------------|-------------------------------------|
| Rapporteurs : | Catherine Schwob Alberto Bramati |
| Examineurs : | Aude Barbara |
| Codirectrice de thèse : | Stéphanie Buil |
| Directeur de thèse : | Jean-Pierre Hermier |
| Président : | Pierre Galtier |

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'équipe Optique à l'Échelle Nanométrique du laboratoire Groupe d'Études de la Matière Condensée (GEMaC). Je remercie Pierre Galtier et Niels Keller, directeurs successifs du laboratoire, de m'avoir accueillie dans un environnement scientifique exceptionnel.

Je ne trouve pas les mots pour remercier mes directeurs de thèse Jean-Pierre Hermier et Stéphanie Buil. Vous êtes exceptionnels. Jean-Pierre, je suis très reconnaissante envers toi, tu es un exemple à suivre, pour tes qualités scientifiques et humaines impressionnantes. Tu t'es toujours rendu disponible, je n'oublierai jamais tes encouragements et ta patience pendant les moments les plus difficiles.

Stéphanie, je te remercie chaleureusement pour ta disponibilité, pour toutes les discussions qu'on a eues, scientifiques ou autres. J'aime beaucoup tes analyses et surtout tes interprétations physiques des résultats. J'admire ta bonne humeur et ton calme pour gérer tout en même temps.

Je remercie Catherine Schwob et Alberto Bramati d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir analysé de façon approfondie ce manuscrit. J'adresse également mes remerciements sincères à Aude Barbara d'avoir examiné mes travaux. Toute ma gratitude à Pierre Galtier qui a été le président de mon jury de thèse.

Je voudrais ensuite remercier Xavier Quélin : tu as toujours été à l'écoute de toutes mes questions, tu m'as beaucoup aidé à évoluer et à voir les choses autrement. Tes conseils m'ont servi de guide. Merci infiniment.

Je remercie également Pierre Maso : tu as toujours été présent et actif, merci pour tous les efforts que tu as fournis pour la réussite de ce travail et pour toute l'énergie que tu dépenses au quotidien pour le bon déroulement de nos expériences.

Plus généralement, je remercie tous les membres du laboratoire pour l'atmosphère si particulière qui a contribué au bon déroulement et à la réussite de ce travail. Un grand merci aux gestionnaires du laboratoire, surtout à Danièle qui m'a accompagnée tout au long de ce travail pour sa gentillesse et sa disponibilité ; à tous les jeunes thésards Anka, Ahmed, Mourad, Nadia, Marwan. Je n'oublierai pas Hervé et Wafa les premiers thésards du bureau que j'ai rencontrés, leur sérieux et leur investissement pour une thèse m'a beaucoup

marqué, je suis ravie de leur amitié. Merci aussi à Julien qui m'a laissé un très beau travail sur les couches d'or.

J'adresse une pensée particulière à Ali Hamie, mon collègue de bureau pour sa bonne humeur et ses qualités humaines remarquables. Ali, merci pour ton amitié.

J'ai eu beaucoup de plaisir à mener des expériences avec Gaëlle et à partager le bureau avec elle, sa gentillesse et son sourire rendent le travail si agréable. J'espère que dans le futur nous aurons l'occasion de nous revoir. Merci à Damien qui a réalisé les dernières expériences et les programmes Matlab pour enrichir ce travail. Merci à Louis qui est venu récemment dans l'équipe et qui n'a pas hésité à participer à la préparation de la soutenance, merci pour les remarques et les conseils.

Je souhaite également remercier toute l'équipe de Benoît Dubertret ainsi que Benoît Mahler pour la réalisation des nanocristaux. Leur maîtrise de la synthèse de ces nanoparticules de très bonne qualité a été déterminante dans la réalisation de ce travail.

Par ailleurs, j'ai une pensée pour mes professeurs de la faculté des Sciences de Sfax qui m'ont appris la belle Physique et qui m'ont donné le plaisir de continuer dans la recherche.

Enfin, j'adresse des remerciements plus personnels à mes voisins Yosra et Kamel, qui ont toujours été serviables. Merci aussi à tous mes amis en France et en Tunisie, à toute la famille Mallek, Louati et Zouari pour leur soutien moral.

Particulièrement, un grand merci à mes parents, qui m'ont bien éduquée et qui sont les bases de cette réussite : sans vous je ne serais jamais devenue ce que je suis. Merci à mes deux sœurs Rania et Jihen : vous êtes adorables, même de loin, vous avez été une source de motivation et d'encouragement. Je vous aime.

Du fond du cœur, je remercie mon mari Zied et mon fils Tarek, qui sont mes sources de bonheur et d'affection. Leur amour m'a permis d'avancer et d'affronter les difficultés et tous les moments difficiles dans ce travail. Je vous aime.

Ikbel

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction..... | 9 |
| Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux de CdSe..... | 15 |
| 1.1 Introduction | 15 |
| 1.2 Les nanocristaux colloïdaux de CdSe | 16 |
| 1.3 Les propriétés optiques des nanocristaux de CdSe | 17 |
| 1.3.1 Confinement quantique et objets nanométriques | 17 |
| 1.3.1.1 Confinement quantique | 17 |
| 1.3.1.2 Objets nanométriques..... | 17 |
| 1.3.2 Propriétés optiques des nanocristaux de CdSe | 18 |
| 1.3.2.1 Spectres d'absorption d'un ensemble de nanocristaux | 18 |
| 1.3.2.2 Émission d'un nanocristal à température ambiante | 19 |
| 1.3.2.3 Émission d'un nanocristal à basse température | 20 |
| 1.3.3 Processus Auger dans un nanocristal | 21 |
| 1.4 Les nanocristaux en tant que sources de photons uniques | 22 |
| 1.5 Le scintillement des nanocristaux de CdSe | 24 |
| 1.6 Les nanocristaux de CdSe/CdS..... | 26 |
| 1.6.1 Structure des nanocristaux CdSe/CdS..... | 26 |
| 1.6.2 Scintillement des nanocristaux CdSe/CdS..... | 27 |
| 1.6.3 États « gris » des nanocristaux CdSe/CdS | 30 |
| 1.6.4 La cascade radiative de photons dans les nanocristaux de CdSe/CdS | 32 |
| 1.7 Conclusion..... | 33 |
| Les nanostructures métalliques d'or | 43 |
| 2.1 Introduction | 43 |
| 2.2 Propriétés optiques des métaux..... | 44 |
| 2.3 Les plasmons | 46 |
| 2.3.1 Les plasmons de volume | 46 |
| 2.3.2 Les plasmons de surface délocalisés..... | 47 |
| 2.3.3 Les plasmons de surface localisés..... | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4 Dynamique d'émission d'un dipôle | 51 |
| 2.5 Effet Purcell..... | 52 |
| 2.6 Les nanostructures métalliques..... | 54 |
| 2.6.1 Méthode de fabrication des nanostructures d'or..... | 54 |
| 2.6.2 Caractérisation des films d'or..... | 56 |
| 2.7 Conclusion..... | 59 |
| Couplage des nanocristaux CdSe/CdS à des structures métalliques d'or semi-continues recouvertes de silice | 65 |
| 3.1 Introduction | 66 |
| 3.2 Dispositif expérimental de microscopie confocale : caractérisation de l'émission d'un NC en champ lointain | 66 |
| 3.2.1 La première configuration (C1) de la carte TimeHarp 200 | 69 |
| 3.2.1.1 Histogramme des coïncidences..... | 69 |
| 3.2.2 La deuxième configuration (C2) de la carte TimeHarp 200 | 70 |
| 3.2.2.1 Durée de vie | 70 |
| 3.2.3 La carte PicoHarp 300..... | 71 |
| 3.3 Rendement quantique de l'état brillant d'un nanocristal de CdSe/CdS | 72 |
| 3.4 Taux de collection | 73 |
| 3.5 Caractérisation de l'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS sur une lame de verre excité au taux de pompage μ | 74 |
| 3.6 Couplage des nanocristaux CdSe/CdS à des structures métalliques d'or semi-continues au seuil de percolation | 77 |
| 3.6.1 Modification de la durée de vie radiative d'un nanocristal individuel | 78 |
| 3.6.1.1 Caractérisation des échantillons | 78 |
| 3.6.1.2 Résultats expérimentaux..... | 79 |
| 3.6.1.3 Cas d'un espaceur de 30 nm | 83 |
| 3.6.2 États d'émission de photons | 85 |
| 3.6.3 Le taux de collection d'un NC individuel en tant que source de photons uniques | 86 |
| 3.7 Conclusion..... | 87 |
| Effet de taille des nanocristaux de CdSe/CdS dans le couplage avec les nanostructures d'or | 95 |
| 4.1 Introduction | 95 |

| | |
|--|------------|
| 4.2 Propriétés optiques des nanocristaux déposés sur une lame de verre | 96 |
| 4.2.1 Les nanocristaux de CdSe avec un « petit » cœur..... | 97 |
| 4.2.2 Les nanocristaux de CdSe au « gros » cœur..... | 99 |
| 4.3 Caractérisation de la fluorescence des nanocristaux déposés directement sur une couche d'or désordonnée au seuil de percolation..... | 101 |
| 4.3.1 Modification de la durée de vie de fluorescence sur la couche désordonnée..... | 101 |
| 4.3.2 Coïncidences de photons aux délais proche de 0 | 106 |
| 4.3.3 L'émission des nanocristaux..... | 108 |
| 4.3.4 Facteur de Purcell..... | 110 |
| 4.3.5 Le taux de collection des photons | 111 |
| 4.4 Caractérisation de fluorescence des nanocristaux déposés directement sur une couche d'or continue..... | 112 |
| 4.4.1 Modification de la durée de vie :..... | 112 |
| 4.4.2 Coïncidences de photons aux délais proche de 0 | 113 |
| 4.4.3 L'état d'émission de photons | 114 |
| 4.5 Conclusion..... | 115 |
| Conclusion et perspectives..... | 123 |

Introduction

Le travail que j'ai effectué pendant ma thèse s'inscrit tout d'abord dans l'évolution de la dimensionnalité des structures semi-conductrices. En une trentaine d'années, les progrès en matière d'épitaxie ont permis d'obtenir progressivement des puits quantiques, des fils quantiques pour parvenir finalement à des boîtes quantiques. Pour ces dernières, on observe un confinement quantique des porteurs de charge dans les 3 directions de l'espace et on parle de structure 0D. Le spectre des niveaux d'énergie électroniques présente alors une structure discrète comparable à celle d'un atome. Celle-ci dépend de façon cruciale des dimensions de la structure ce qui permet une ingénierie quantique des niveaux d'énergie à partir d'un unique matériau. Au-delà des applications potentielles très importantes dans le domaine de l'optoélectronique, en particulier la réalisation de lasers semi-conducteurs à très faible seuil, cette analogie est à l'origine des espoirs portés dans ses structures pour la réalisation d'états quantiques de la lumière.

Les premières structures semi-conductrices dont une dimension était à l'échelle nanométrique ont été obtenues par épitaxie par jet moléculaire. Un peu plus tard, est apparue la possibilité de synthétiser des nanostructures semi-conductrices par voie chimique en solution organique [Murray 93]. Après des améliorations considérables, ces méthodes ont atteint un degré de maturité qui permet l'élaboration de boîtes quantiques colloïdales, communément appelées nanocristaux. Elles comportent des milliers d'atomes arrangés suivant un ordre parfaitement cristallin. Les structures les plus abouties sont composées d'un cœur et d'une coquille qui isole les porteurs de charge de l'environnement extérieur ce qui leur permet, contrairement aux boîtes quantiques épitaxiées par jet moléculaire, de fonctionner à température ambiante. Ces nanocristaux présentent une faible dispersion en taille et un très bon rendement quantique. Depuis les années 90, la synthèse des nanocristaux sous forme colloïdale s'est beaucoup développée. Les matériaux semi-conducteurs sont très divers PbS, PbSe, PbTe, InP, CdSe... [Talapin 10]. Au-delà des structures sphériques, on sait maintenant obtenir des bâtonnets ou des formes aussi complexes que des tétrapodes. Les nanocristaux les plus utilisés sont les nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe) qui ont la capacité d'émettre sur une large fraction du spectre visible (de 450 nm à 650 nm environ).

La réalisation de telles structures a représenté une avancée technologique majeure pour le développement de dispositifs commerciaux. La photostabilité et la bonne qualité de ces nanocristaux leur confèrent un grand intérêt dans le domaine de la biologie comme marqueurs fluorescents [Alivisatos 04, Dahan 03, Huh 05, Michalet 05, Lakowicz 01, Kim 04]. Nous trouvons aussi les nanocristaux dans certains dispositifs optoélectroniques comme les diodes électroluminescentes (LEDs) [Coe 02, Anikeeva 07], les photodétecteurs infrarouges [Leatherdale 00], les cellules solaires photovoltaïques [Gur 05, Kamat 08, Nozik 02] ou encore les lasers [Eisler 02]. Elle a aussi permis d'obtenir des sources de lumière dont les propriétés entrent dans le cadre de l'optique quantique. Un des objectifs les plus importants est de créer des sources de photons uniques.

Si les nanocristaux sont photostables et fonctionnent à température ambiante, en revanche, comme de très nombreux systèmes fluorescents de dimension nanométrique, les nanocristaux de CdSe scintillent : leur fluorescence présente des périodes d'extinction. De plus ces périodes peuvent durer plusieurs minutes. Cette caractéristique représentait jusqu'à

très récemment le principal défaut pour l'utilisation des nanocristaux, en particulier à l'échelle individuelle. C'est seulement en 2008, que la synthèse de nanocristaux de CdSe avec une coquille épaisse de CdS a permis de réduire d'une façon drastique le scintillement [Mahler 08, Chen 08].

La modification de la structure du nanocristal est une première approche pour contrôler les propriétés de fluorescence de ces nanoémetteurs. Une autre approche consiste évidemment à insérer le nanocristal dans un environnement électromagnétique contrôlé. Parmi les effets recherchés, on trouve essentiellement l'exaltation de l'émission spontanée, l'augmentation de l'efficacité de collection et le contrôle de la polarisation. Depuis le début des années 90, plusieurs équipes ont utilisé des structures diélectriques, parmi lesquelles, on peut citer des microcavités [Artemyev 01]. Plus récemment, les couplages entre des nanocristaux de CdSe/ZnS individuels avec les modes électromagnétiques de micropiliers [Robin 05] ou de cristaux photoniques ont été observés [Lodahl 04]. À l'échelle collective, des nanocristaux de CdSe ont été insérés avec succès dans des opales de silice [Vion 10]. En 2009, notre équipe, en collaboration avec une équipe de l'université de Lecce et une équipe du Laboratoire Kastler Brossel, a étudié l'émission d'un nanocristal individuel de CdSe/ZnS dans une microcavité planaire [Quattieri 09].

Une autre alternative consiste à utiliser des nanocavités métalliques en tirant partie de la richesse qu'offrent les développements les plus récents dans le domaine des structures plasmoniques. Les propriétés spécifiques des modes plasmons de nanostructures métalliques justifient l'attention particulière que de nombreux groupes portent actuellement à l'approche plasmonique. Comparées aux structures diélectriques, les surfaces métalliques permettent un confinement du champ électromagnétique bien plus fort. Cependant, les pertes optiques dans les métaux représentent un inconvénient majeur. Parmi les structures plasmoniques, on peut citer les structures ordonnées comme les îlots d'argents [Ray 06], ou les antennes d'or [Mühlschlegel 05]. La relation étroite entre la forme des nanoparticules et les résonances plasmons a aussi été examinée par différentes groupes [Wang 06, Orendorff 05, Hu 04, Malyshev 08]. Ces développements ont des retombées potentielles très importantes qui s'étendent bien au-delà du domaine de l'optique. De très nombreux travaux récents dans ce domaine ont aussi porté sur des dispositifs destinés à la bio-détection [He 00, Nath 04, Hu 07].

Pendant ma thèse, mes travaux ont porté sur l'association des nanocristaux très prometteurs de CdSe/CdS à la coquille épaisse avec des nanostructures métalliques qui présentent des résonances plasmons très spécifiques. Les structures utilisées sont des nanostructures d'or désordonnées sur lesquelles les plasmons correspondent à des zones de dimensions nanométriques de très forte exaltation du champ électromagnétique. À l'échelle de l'objet individuel, j'ai étudié les modifications très importantes qu'impliquait le couplage des nanocristaux avec les plasmons de ces surfaces métalliques. Dans ce manuscrit, je présente les résultats obtenus dans quatre chapitres.

Plan de la thèse

Dans le chapitre 1, nous rappelons les principales caractéristiques des nanocristaux colloïdaux de CdSe en tant qu'objets 0D présentant un confinement quantique fort. Nous expliquons ensuite comment cette caractéristique influe sur les propriétés de fluorescence des nanocristaux. Nous décrivons la structure discrète des niveaux d'énergie des porteurs. Nous examinons aussi les différents processus d'interaction à l'œuvre entre les charges dans un

nanocristal excité optiquement. En particulier, l'effet Auger du fait du confinement très prononcé des charges est exalté et se trouve à l'origine de nombreuses propriétés quantiques ou classiques de l'émission.

Nous détaillons ensuite le cas particulier des nouveaux nanocristaux de CdSe/CdS à la coquille épaisse. Au-delà de la réduction drastique du scintillement, ces nanocristaux présentent une délocalisation des électrons dans l'ensemble de la structure cœur/coquille du nanocristal. Celle-ci provoque en particulier une réduction des processus Auger aux nombreuses conséquences. Ainsi, si on les compare aux nanocristaux standards de CdSe/ZnS, ces nanocristaux ne présentent plus de périodes d'extinction totale mais seulement des périodes de faible émission, que nous qualifions d'« état gris ». Nous montrons à la fin de ce chapitre que ces nanocristaux peuvent aussi émettre des cascades radiatives correspondant à la recombinaison radiative d'états multiexcitoniques.

Le chapitre 2 est consacré à la présentation des nanostructures métalliques utilisées dans ma thèse. Je commence par rappeler les propriétés optiques des métaux avant d'exposer les différents types de résonances plasmons (de volume, de surface, localisés ou non). Je décris ensuite la méthode de fabrication des couches désordonnées au seuil de percolation que j'ai utilisées dans ce travail. Ce chapitre se conclut sur les propriétés très spécifiques des modes plasmons observés sur ces couches. Très fortement localisés, ils constituent des zones d'exaltation du champ très prononcées. Ces caractéristiques nous ont permis d'obtenir un couplage très important avec les nanocristaux de CdSe/CdS.

Dans le chapitre 3, le dispositif expérimental de microscopie confocale est tout d'abord présenté en détail. Ce dispositif nous a permis d'étudier l'émission de nanocristaux à l'échelle individuelle. Nous présentons les propriétés de fluorescence d'un nanocristal déposé sur une lame de verre qui nous serviront de référence avant de montrer les modifications des propriétés d'émission de ces nanocristaux déposés à une distance contrôlée d'un film d'or désordonné, le contrôle de la distance nanocristal/film d'or étant obtenue à l'aide d'une couche de silice. Nous examinons notamment la modification de la durée de vie radiative, les états d'émission du nanocristal et l'efficacité de collection des photons uniques.

Dans le chapitre 4, nous caractérisons l'émission de nanocristaux de CdSe/CdS qui présentent une épaisseur de coquille plus importante encore que celle des nanocristaux utilisés dans le chapitre précédent (elle peut dépasser 10 nm). Cette caractéristique nous a permis de les déposer directement sur les films d'or tout en continuant à les observer en champ lointain. Nous présentons les résultats obtenus pour des nanocristaux de différentes dimensions (cœur et coquille). Nous montrons en particulier que le contrôle de l'intensité du couplage nanocristal/couche d'or permet de modifier les propriétés quantiques de l'émission. En ajustant l'efficacité des recombinaisons radiatives par rapport à celle des recombinaisons Auger, on peut obtenir l'émission de photons uniques ou bien des cascades radiatives. Afin de renforcer l'interprétation de nos résultats, nous examinons aussi le cas de couches d'or continues pour lequel le couplage est moins important.

Nous concluons ce manuscrit, en résumant les principaux résultats obtenus et en présentant un certain nombre de perspectives ouvertes par ces travaux.

Bibliographie

[Alivisatos 04] P. Alivisatos. The use of nanocrystals in biological detection. *Nat. Biotechnol.*, Vol 22, N°1 (2004)

[Anikeeva 07] P-O. Anikeeva, J-E. Halpert, M-G. Bawendi, and V. Bulović. Electroluminescence from a Mixed Red-Green-Blue Colloidal Quantum Dot Monolayer. *Nano Lett.* Vol 7, N°8, 2196-2200 (2007)

[Artemyev 01] M.V. Artemyev, U.Woggon, R. Wannemacher, H. Jaschinski, and W. Langbein. Light Trapped in a Photonic Dot: Microspheres Act as a Cavity for Quantum Dot Emission. *Nano. Lett.* Vol 1, N°6, 309-314 (2001)

[Bennett 92] C. H. Bennett, F. Bessette, G. Brassard, et al. Experimental quantum cryptography. *J. Cryptology*, Vol 5, 3-28 (1992)

[Beveratos 02a] A. Beveratos. Réalisation expérimental d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : Application à la cryptographie quantique. 143p. Thèse : optique et photonique : Institut d'Optique Théorique et Appliquée, (2002)

[Beveratos 02b] A. Beveratos, R. Brouri, T.Gacoin et al. Single Photon Quantum Cryptography. *Phys. Rev. Lett.* Vol 89, N° 18, 187901-187904 (2002)

[Brokmann 04] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, and J. P. Hermier. Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* 85, 712 (2004)

[Chen 08] Y. Chen, J.Vela, H. Htoon, J-L. Casson, D- J. Werder, D-A. Bussian, V- I. Klimov and J- A. Hollingsworth. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5026 (2008)

[Coe 02] S. Coe, W-K. Woo, M. Bawendi and V. Bulović. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature* 420, 800-803 (2002)

[Dahan 03] M. Dahan, S. Lévi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau, A. Triller. Diffusion Dynamics of Glycine Receptors Revealed by Single-Quantum Dot Tracking. *Science* 17, Vol 302, N° 5644, 442 – 445 (2003)

[Eisler 02] H-J. Eisler, V. C. Sundar, and M. G. Bawendi. Color-selective semiconductor nanocrystal laser. *Appl. Phys. Lett.* 80, 4614 (2002)

[Gur 05] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier, A. P. Alivisatos. Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution. *Science* 21, Vol 310, N° 5747, 462 - 465 (2005)

[He 00] L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F. G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan C. D. Keating. Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of DNA hybridization. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 9071-9077 (2000)

[Hu 04] J. Q. Hu, Y. Zhang, B. Liu, J. X. Liu, H. H. Zhou, Y. F. Xu, Y. X. Jiang, Z. L. Yang, Z. Q. Tian. Synthesis and properties of tadpole-shaped gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 26, 9470-9471 (2004)

[Huh 05] Y-M. Huh, Y-W. Jun, H-T. Song, S. Kim, J-S. Choi, J-H. Lee, S. Y, K-S. Kim, J-S. Shin, J-S. Suh, and J. Cheon. In Vivo Magnetic Resonance Detection of Cancer by Using Multifunctional Magnetic Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (35), 12387–12391 (2005)

[Hu 07] J. Hu, Z. Wang and J. Li. Gold Nanoparticles With Special Shapes: Controlled Synthesis, Surface-enhanced Raman Scattering, and The Application in Biodetection. *Sensors*, 7, 3299-3311 (2007)

[Imamoglu 94] A. Imamoglu et 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)

[Kamat 08] P. V. Kamat. Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters. *J. Phys. Chem. C*, 112, 18737–18753 (2008)

[Kim 04] S. Kim, Y. T. Lim, E. G. Soltesz, A. M. De Grand, J. Lee, A. Nakayama, J. Parker, T. Mihaljevic, R. G. Laurence, D. M Dor, L. H. Cohn, M. G. Bawendi and J. V. Frangioni. Near-infrared fluorescent type II quantum dots for sentinel lymph node mapping. *Nature Biotechnology* 22, 93 - 97 (2004)

[Kimble 77] H. J. Kimble, M. Dagenais and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 39(11), 691 (1977)

[Lakowicz 01] J. R. Lakowicz. Radiative Decay Engineering: Biophysical and Biomedical Applications. *Analytical Biochemistry*, 298, 1-24 (2001)

[Leatherdale 00] C. A. Leatherdale, C. R. Kagan, N. Y. Morgan, S. A. Empedocles, M. A. Kastner, and M. G. Bawendi. Photoconductivity in CdSe quantum dot solids. *Phys. Rev. B* 62, 2669 (2000)

[Lodahl 04] P. Lodahl, A. Floris van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh and W. L. Vos. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature* 430, 654-657 (2004)

[Malyshev 08] A. V. Malyshev, V. A. Malyshev, and J. Knoester. Frequency-Controlled Localization of Optical Signals in Graded plasmonic Chains. *Nano. Lett.* Vol 8, N°8, 2369-2372 (2008)

[Messin 05] G. Messin, F. Treussart et al. Photons uniques et cryptographie quantique. *Images de la physique*, ISSN 0290-0041, 118-125 (2005)

[Michalet 05] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, S. Doose, J.J. Li, G. Sundaresan, A.M. Wu, S.S. Gambhir and S. Weiss. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, 307 (5709), 538-544 (2005)

[Mühlschlegel 05] P. Mühlschlegel, H.-J. Eisler, O. J. F. Martin, B. Hecht, and D. W. Pohl. Resonant Optical Antennas. *Science*, 1607-1609 (2005)

[Murray 93] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E= S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706-8715 (1993)

[Nath 04] N. Nath, and A. Chilkoti. Label-free biosensing by surface plasmon resonance of nanoparticles on glass: optimization of nanoparticle size. *Anal. Chem.*, 76, 5370-5378 (2004)

[Nozik 02] A. J. Nozik. Quantum dot solar cells. *Physica E*, 14, 115-120 (2002)

[Orendorff 05] C. J. Orendorff, A. Gole, T. K. Sau, C. J. Murphy. Surface-enhanced Raman spectroscopy of self-assembled monolayers: sandwich architecture and nanoparticle Shape dependence. *Anal. Chem.*, 77, 3261-3266 (2005)

[Qualtieri 09] A. Qualtieri A., G. Morello, P. Spinicelli., M. Todaro, T. Stomeo, L. Martiradonna, M. Giorgi, X. Quélin, S. Buil, A. Bramati, J.P. Hermier, R. Cingolani, and M. Vittorio. Nonclassical emission from single colloidal nanocrystals in a microcavity: a route towards room temperature single photon sources. *New. J. of Phys.* 11, 33025 (2009)

[Ray 06] K. Ray, R. Badugu and J. R. Lakowicz. Metal enhanced fluorescence from CdTe nanocrystals: A single-molecule fluorescence study. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(28) (2006)

[Robin 05] I. C. Robin, R. André, and A. Balocchi. S. Carayon, S. Moehl, and J. M. Gérard. L. Ferlazzo. Purcell effect for CdSe/ZnSe quantum dots placed into hybrid micropillars. *Appl. Phys. Lett.* 87, 233114 (2005)

[Talapin 10] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.* 110, 389 (2010)

[Taylor 99] C.E. Taylor, J.E. Pemberton, G.G. Goodman, and M.H. Schoenfish. Surface Enhancement Factors for Ag and Au Surfaces Relative to Pt Surfaces for Monolayers of Thiophenol. *Appl. Spectrosc.* 53, 1212-1221 (1999)

[Vion 10] C. Vion, C. Barthou, P. Benalloul, C. Schwob, L. Coolen, A. N. Gruzintsev, G. A. Emelchenko, W. M. Masalov, J.-M. Frigerio, and A. Maître. Manipulating emission of CdTeSe quantum dots embedded in synthetic opals. *Phys. Status Solidi C* 7, N° 6, 1678–1680 (2010)

[Wang 06] Z. P. Wang, J. Q. Hu, Y. Jin, X. Yao, J. H. Li. In situ amplified chemiluminescent detection of DNA and immunoassay of IgG using special-shaped gold nanoparticles as label. *Clin. Chem.*, 52, 1958-1961 (2006)

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux de CdSe

Sommaire

| | |
|---|----|
| 1.1 Introduction | 15 |
| 1.2 Les nanocristaux colloïdaux de CdSe | 16 |
| 1.3 Les propriétés optiques des nanocristaux de CdSe | 17 |
| 1.3.1 Confinement quantique et objets nanométriques | 17 |
| 1.3.1.1 Confinement quantique | 17 |
| 1.3.1.2 Objets nanométriques..... | 17 |
| 1.3.2 Propriétés optiques des nanocristaux de CdSe | 18 |
| 1.3.2.1 Spectres d'absorption d'un ensemble de nanocristaux..... | 18 |
| 1.3.2.2 Émission d'un nanocristal à température ambiante | 19 |
| 1.3.2.3 Émission d'un nanocristal à basse température | 20 |
| 1.3.3 Processus Auger dans un nanocristal | 21 |
| 1.4 Les nanocristaux en tant que sources de photons uniques | 22 |
| 1.5 Le scintillement des nanocristaux de CdSe | 24 |
| 1.6 Les nanocristaux de CdSe/CdS..... | 26 |
| 1.6.1 Structure des nanocristaux CdSe/CdS..... | 26 |
| 1.6.2 Scintillement des nanocristaux CdSe/CdS..... | 27 |
| 1.6.3 États « gris » des nanocristaux CdSe/CdS | 30 |
| 1.6.4 La cascade radiative de photons dans les nanocristaux de CdSe/CdS | 32 |
| 1.7 Conclusion..... | 33 |

1.1 Introduction

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux de CdSe synthétisés par voie chimique présentent une taille nanométrique qui leur confère des propriétés remarquables. En particulier, le confinement quantique des porteurs de charge induit une discrétisation de leurs niveaux d'énergie. Contrairement aux boîtes quantiques épitaxiées par jet moléculaire, ces

nanocristaux fonctionnent à température ambiante. Ils sont photostables et d'une excellente efficacité quantique.

Dans ce chapitre, nous présentons les nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse en les comparant aux nanocristaux standards de type CdSe/ZnS. Ces nanocristaux à la structure innovante présentent des propriétés optiques très prometteuses à l'échelle individuelle. Nous rappelons tout d'abord les effets de confinement quantique des nanocristaux et leurs propriétés de fluorescence. Nous analysons ensuite les processus d'interaction entre porteurs de charge à l'œuvre dans un nanocristal et leurs implications très importantes en termes de propriétés quantiques de fluorescence. Nous discutons à la fin de ce chapitre du phénomène de scintillement dans les nanocristaux.

1.2 Les nanocristaux colloïdaux de CdSe

Depuis les années 90, la synthèse de nanocristaux sous forme colloïdale a beaucoup progressé. Plusieurs équipes (celle de P. Alivisatos (Berkeley), de Bawendi (MIT) et P. Guyot-Sionnest (Chicago)) ont réussi à synthétiser des nanocristaux brillants, avec une taille contrôlée et par la suite des longueurs d'onde d'émission ajustables sur tout le spectre visible. Actuellement, le cœur le plus utilisé et le mieux maîtrisé est en sélénure de cadmium, CdSe.

Vers 1996, sont apparues les premières structures de type cœur/coquille, développées par M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest [Hines 96]. Pour passiver les liaisons pendantes qui existent à la surface du cœur d'un nanocristal, on ajoute un autre semi-conducteur à la surface de CdSe qui constitue une coquille. Le semi-conducteur est choisi avec une bande interdite plus large que celle du cœur afin que les porteurs de charge restent confinés dans le cœur du nanocristal. Cette coquille est constituée d'une ou plusieurs couches qui sont en général du sulfure de zinc (ZnS), du séléniure de zinc (ZnSe) ou du sulfure de cadmium (CdS). Les nanocristaux cœur/coquille les plus courants sont les nanocristaux de CdSe/ZnS (CdSe représente le cœur et ZnS la coquille) [Ebenstein 02, Fisher 04]. Cette coquille est constituée d'une seule couche de ZnS. De nombreuses études ont montré que ces nanocristaux présentent un défaut majeur : le scintillement. En effet, leur fluorescence commute entre un état allumé et un état éteint. Ce défaut constitue un handicap dans les différents domaines d'application que ce soit l'optique quantique ou la biologie où l'on utilise les nanocristaux comme marqueurs fluorescents. De multiples études ont été réalisées pour tenter de supprimer ce scintillement : les changements d'environnement [Fomenko 08, Yuan 09], de surface [Hohng 04] ou de ligands [Pandey 08]. En 2008, des études réalisées par l'équipe de Benoît Dubertret et notre équipe, ont montré que la synthèse d'une coquille épaisse de CdS sur le cœur de CdSe permettait de réduire de façon drastique le scintillement des nanocristaux. Ces nanocristaux à coquille épaisse représentent une avancée majeure, très peu d'équipes dans le monde maîtrisant leur fabrication [Chen 08]. Ces nanocristaux à coquille « géante » ont des propriétés optiques distinctes des nanocristaux standards avec une coquille ZnS que nous décrirons par la suite dans ce chapitre.

1.3 Les propriétés optiques des nanocristaux de CdSe

1.3.1 Confinement quantique et objets nanométriques

1.3.1.1 Confinement quantique

Le confinement quantique entraîne une modification très profonde de la structure électronique. On passe d'un continuum d'énergie dans le matériau massif à des niveaux d'énergie discrétisés. À cause de cette structure électronique discrète, le nanocristal est considéré comme un quasi-atome. On parle souvent «d'atomes artificiels» [Empedocles 96].

Le type de confinement, fort ou faible, dépend de la taille du cœur du nanocristal par rapport au rayon de Bohr de l'exciton (soit $a = 5,6$ nm pour CdSe). L'énergie d'interaction coulombienne variant en $1/R$ (où R est le rayon du cœur) et l'énergie de confinement quantique variant en $1/R^2$, on distingue deux types de confinement :

Si $a_{\text{Bohr}} < R$: on parle de confinement faible. Dans ce cas les interactions coulombiennes sont dominantes et les effets quantiques sont perturbatifs.

Si $a_{\text{Bohr}} > R$: on parle de confinement fort. Les interactions coulombiennes sont considérées comme des termes perturbatifs.

Pour décrire les états quantiques des porteurs de charge dans une structure de taille nanométrique, le formalisme de la fonction enveloppe de la physique des solides est le plus utilisé [Gaponenko 98]. La fonction d'onde peut se décomposer en une somme de fonctions de Bloch. Ces fonctions sont de la forme :

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

$u_{\mu, \vec{k}}(\vec{r})$ est la partie locale de la fonction de Bloch, qui a la périodicité du réseau cristallin. Elle correspond aux variations de la fonction à l'échelle d'une maille de réseau. μ indique la nature de la bande (de valence ou de conduction). L'effet du confinement est totalement contenu dans la fonction enveloppe $\Phi(\vec{r})$.

1.3.1.2 Objets nanométriques

De façon générale, les niveaux électroniques dans un semi-conducteur sont regroupés par bande. La dernière bande totalement occupée et de plus haute énergie est la bande de valence. La première bande vide qui a la plus basse énergie est la bande de conduction. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (le gap) d'énergie notée E_g . Dans le cas de CdSe en structure Wurtzite, E_g vaut 1.74 eV. Toujours dans le cas de CdSe, les relations de dispersion des deux bandes présentent un extremum en $k = 0$. Elles peuvent donc s'écrire en première approximation sous une forme parabolique à partir de laquelle on définit les masses effectives des porteurs (m_e^* dans la bande de conduction et m_h^* dans la bande valence). Les électrons dans la bande de conduction comme les lacunes électroniques (les trous) sont finalement approximés par des particules libres de masse effective m_e^* et m_h^* et de quantité de mouvement $\hbar k$.

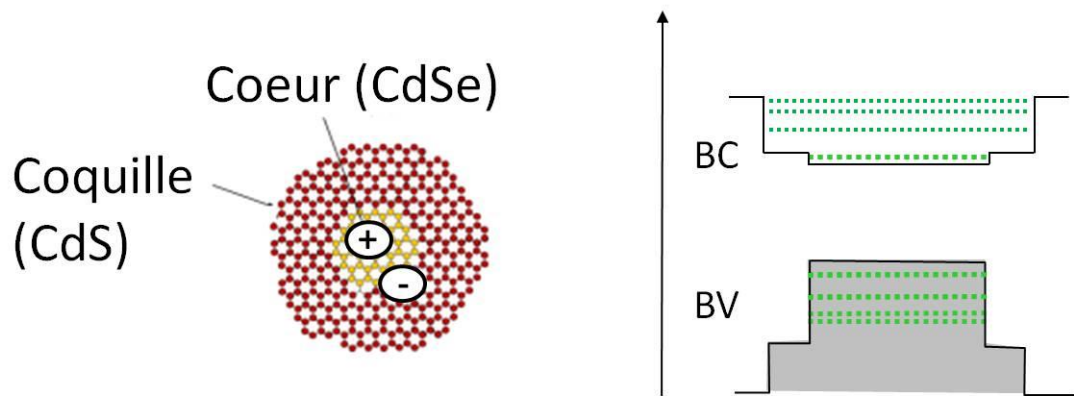


FIG. 1.1 : Les nanocristaux semi-conducteurs cœur/coquille de CdSe/CdS.

Du fait du confinement quantique fort dans les nanocristaux, les niveaux d'énergie dans les bandes de valence et de conduction sont discrétisés : en première approximation, dans chaque bande, le problème se résume à un porteur considéré comme une particule enfermée dans un puits de potentiel infini de symétrie sphérique. Dans la bande de conduction, les énergies de l'électron sont données par :

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 k^2 l n}{2m_e^*}$$

Avec n le nombre quantique radial et l et m sont les nombres quantiques angulaires. La première valeur possible de k est π/a qui correspond à un état à symétrie sphérique sans nœud (état $1s$). Cet état est noté $1S_e$. $k_{1,n}$ étant proportionnel à $1/R$, l'énergie de confinement varie avec la taille du nanocristal en $1/R^2$. Pour le trou, le problème est plus complexe du fait de la structure de la bande de valence de CdSe. Sans entrer dans les détails les états de plus basse énergie correspondent à un moment cinétique de $3/2$ quatre fois dégénéré noté $1S_{3/2}$ [Ekimov 93, Yu 99]. Le niveau fondamental (le plus bas) de la paire électron-trou est donc le produit des deux fonctions d'onde et s'écrit $1S_e 1S_{3/2}$.

1.3.2 Propriétés optiques des nanocristaux de CdSe

1.3.2.1 Spectres d'absorption d'un ensemble de nanocristaux

Dans la figure 1.2, sont représentés les spectres d'absorption de plusieurs ensembles de nanocristaux de CdSe de dimensions variées. Dans les années 80, ce type de spectre a représenté la première preuve expérimentale du confinement électronique car ils mettent en évidence la structure discrète des niveaux d'énergie, en particulier le niveau $1S_e 1S_{3/2}$, et la dépendance de cette structure avec la taille [Rossetti 85, Ekimov 84].

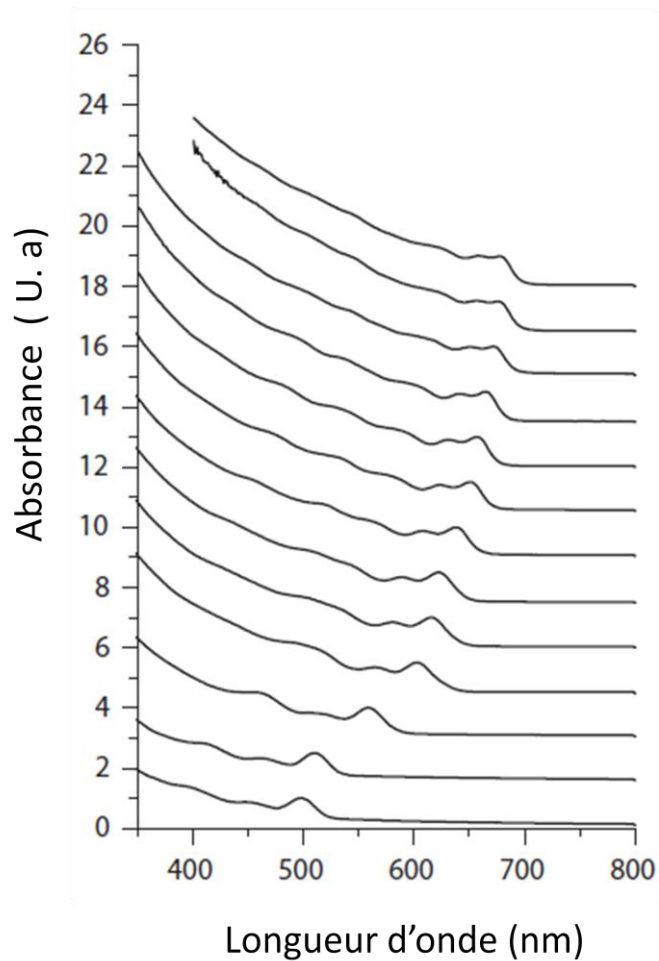


FIG. 1.2 : Spectres d'absorbance de populations monodisperses de taille moyenne croissante de nanocristaux de CdSe. Le diamètre varie de 2,4 à 8 nm environ.

Sur ces spectres, la structure discrète est élargie par la dispersion en taille de la population considérée. On distingue des maximums locaux qui correspondent à des absorptions excitoniques. La densité d'états excitoniques augmente fortement aux énergies élevées et on observe un quasi-continuum aux longueurs d'onde faibles [Mahler 09]. Les nanocristaux présentent alors un spectre d'absorption large comme un solide massif. Plus le diamètre du nanocristal augmente plus l'émission se décale vers le rouge.

1.3.2.2 Émission d'un nanocristal à température ambiante

Du point de vue de l'émission, en première approche, lorsque l'on porte une paire électron-trou dans son niveau fondamental, elle se désexcite par l'émission d'un photon de fluorescence dont la longueur d'onde d'émission correspond à l'énergie de recombinaison entre les niveaux de l'électron et du trou. La position de ces niveaux dépendant directement de la taille de l'émetteur, la longueur d'onde d'émission sera directement fonction de la dimension du nanocristal.

La figure 1.3 [Brokmann 05] présente des spectres d'absorption et d'émission des nanocristaux de 2 rayons de cœur différents à température ambiante et en solution dans un solvant organique.

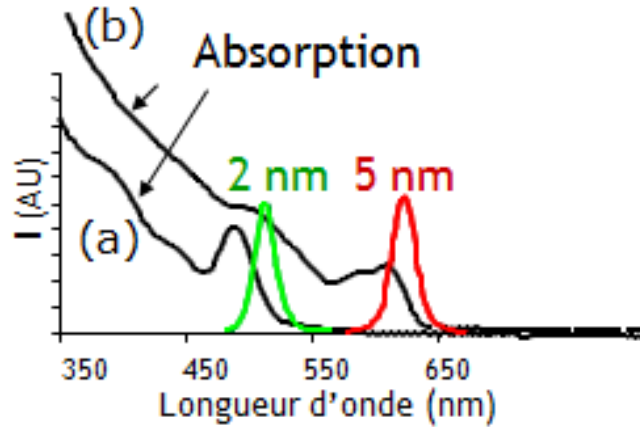


FIG. 1.3 : Spectre d'émission d'un nanocristal d'un cœur dont le diamètre est de l'ordre de 2 nm (en vert). (a) Le spectre d'absorption correspondant. Spectre d'émission d'un nanocristal d'un cœur dont le diamètre est de l'ordre de 5 nm (en rouge). (b) Le spectre d'absorption correspondant.

1.3.2.3 Émission d'un nanocristal à basse température

De façon plus détaillée, en particulier à basse température, les propriétés d'émission des nanocristaux dépendent fortement de la structure fine de la transition fondamentale $1S_e1S_{3/2}$ [Norris 96]. Le niveau fondamental de la structure fine $1S_e1S_{3/2}$ est huit fois dégénéré. La figure 1.4 présente la structure fine pour les nanocristaux de CdSe de rayon 1.8 nm (courbe reproduite depuis la référence [Vion 09]). Cette dégénérescence est levée par des termes perturbatifs qui sont l'ellipticité du nanocristal [Dabbousi 97], la structure cristalline hexagonale des nanocristaux de CdSe et l'interaction coulombienne exaltée très fortement par la dimension nanométrique de l'émetteur [Efros 96]. L'interaction coulombienne se compose d'un terme direct (processus intrabande) et d'un terme d'échange (processus interbande).

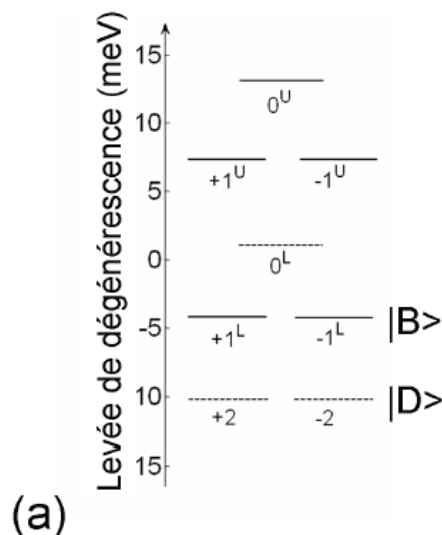


FIG. 1.4 : (a) Structure fine théorique du niveau fondamental pour des nanocristaux de CdSe de rayon 1.8 nm déterminée à partir de la référence [Efros 96]. Les états métastables sont indiqués en pointillés.

Ce dernier terme couple les états du trou et de l'électron de telle sorte que le bon nombre quantique devient F , somme des moments cinétiques $3/2$ et $1/2$. La prise en compte de ces termes perturbatifs fait alors apparaître cinq niveaux d'énergie (figure 1. 4). Le niveau fondamental correspond au nombre quantique $F = \pm 2$. Le moment cinétique du photon étant \hbar , le système dans l'état $|\pm 2\rangle$ ne peut pas émettre par un processus dipolaire : ce niveau dégénéré, qui est le plus bas en raison de l'interaction d'échange, est métastable et non émetteur (on parle de « dark exciton » en anglais). La recombinaison radiative depuis l'état $|0^L\rangle$ est aussi interdite [Efros 96].

À température ambiante, après excitation, le nanocristal relaxe vers son état fondamental puis se réexcite 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 [Labeau 03].

En plus de ces effets sur la structure des niveaux électroniques que nous venons de décrire, le confinement quantique des charges conduit à différents processus exaltés dans les nanocristaux qui ont des conséquences très importantes.

1.3.3 Processus Auger dans un nanocristal

Nous avons vu dans les sections précédentes que les nanocristaux de CdSe sont souvent appelés des atomes artificiels à cause de l'effet de confinement quantique dans les trois directions de l'espace et la discrétisation des niveaux d'énergie qui en découle. Toutefois, ces boîtes quantiques présentent une différence importante avec des atomes ou des molécules. Plusieurs paires électron-trou peuvent être créées par une impulsion laser. Ces paires électron-trou peuvent alors se recombiner radiativement ou non-radiativement par effet Auger [Klimov 00]. Dans ce dernier cas, l'énergie de recombinaison est transférée à un autre porteur de charge par interaction coulombienne.

Du fait du confinement des charges, les interactions coulombiennes sont exaltées et les processus Auger sont particulièrement rapides dans ces nanostructures. La prise en compte de cette caractéristique a été déterminante dans la compréhension des propriétés de fluorescence des nanocristaux colloïdaux.

Examinons tout d'abord, la désexcitation radiative d'une paire électron-trou créée dans un état excité. Expérimentalement, on observe qu'une telle paire relaxe de son état excité vers son état fondamental avant d'émettre un photon. Ce processus n'est pas évident a priori : dans le nanocristal, l'écart entre les niveaux d'énergie de l'électron est plus grand que l'énergie des phonons. Cette caractéristique devrait impliquer un ralentissement des processus de décohérence et de relaxation intrabande dus aux phonons (on parle de « phonon bottleneck »). La relaxation de la paire électron-trou se produit alors de la façon suivante. L'électron transfère son énergie au trou par interaction coulombienne. Les trous présentant une densité d'états très importante du fait de la dégénérescence et de la courbure faible de la bande de valence pour les trous lourds, cette transition est possible et efficace. L'écart entre les niveaux d'énergie du trou étant suffisamment faible, celui-ci relaxe jusqu'au bas de la bande de valence par émission de phonons. Enfin l'émission d'un photon se produit alors que la paire électron-trou est dans l'état fondamental (figure 1.5) [Efros 97].

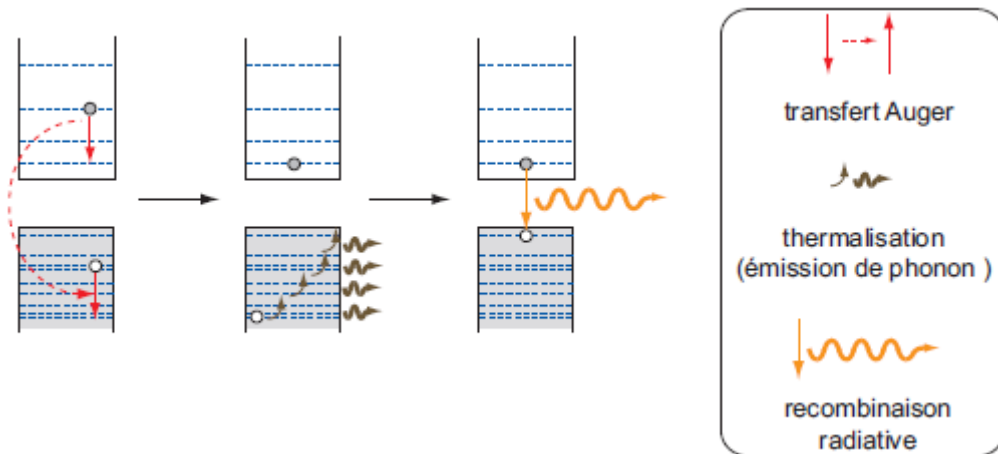


FIG. 1.5 : Recombinaison radiative d'un exciton après sa relaxation depuis un état excité.

L'exaltation des interactions coulombiennes se traduit aussi par une désexcitation non radiative des états multiexcitoniques (figure 1.6). On parle d'une désexcitation non radiative par effet Auger. En présence de plusieurs paires, l'énergie d'une paire est transférée à une autre charge jusqu'à ce qu'une seule paire subsiste. C'est seulement cette dernière paire qui se recombine radiativement et émet un photon.

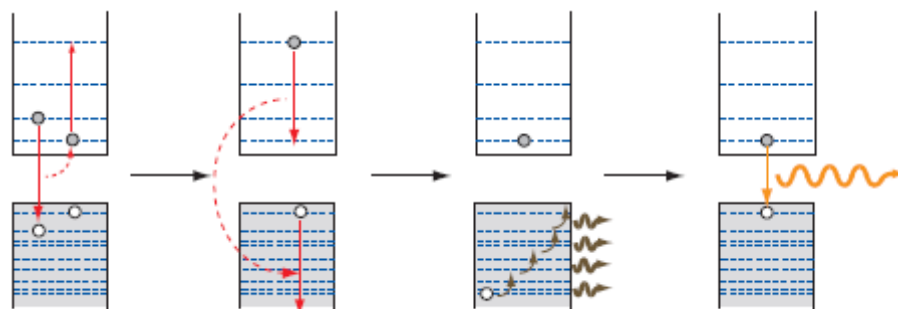


FIG. 1.6 : Désexcitation non radiative d'un bi-exciton. (Figures reproduite depuis la référence [Spinicelli 09a]).

Associé à la quantification des niveaux d'énergie, l'efficacité des processus d'interaction entre les porteurs de charges conduit alors à modéliser le nanocrystal comme un système à deux niveaux émettant des photons uniques. Le nanocrystal ne peut donc émettre qu'un photon à la fois, c'est-à-dire que 2 photons émis par le même nanocrystal seront séparés d'un intervalle de l'ordre du temps de désexcitation.

1.4 Les nanocristaux en tant que sources de photons uniques

L'émission de photons uniques se vérifie dans une expérience de dégroupement de photons (photon antibunching), qui consiste à mesurer le délai entre deux photons successifs, et à vérifier que ce délai ne peut être arbitrairement proche de 0.

De façon générale, on analyse la statistique temporelle de la lumière de fluorescence d'un émetteur individuel par l'intermédiaire de la fonction d'autocorrélation d'intensité. On s'intéresse en effet à la statistique des délais entre les photons qui est directement reliée à la fonction d'autocorrélation d'intensité d'ordre 2.

La fonction d'autocorrélation d'intensité est définie classiquement par :

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

Pour une source de lumière classique, l'intensité est une fonction continue du temps, elle vérifie l'inégalité de Cauchy-Schwartz [[Grynberg 10](#)] :

$$(\langle I(t)I(t + \tau) \rangle)^2 \leq (\langle I(t)^2 \rangle \langle I(t + \tau)^2 \rangle)$$

En plus, pour un processus stationnaire (indépendant du temps), on a

$$\langle I(t)^2 \rangle = \langle I(t + \tau)^2 \rangle$$

L'inégalité de Cauchy-Schwartz devient $(\langle I(t)I(t + \tau) \rangle)^2 \leq (\langle I(t)^2 \rangle \langle I(t + \tau)^2 \rangle)$. Elle implique aussi que $(\langle I(t)^2 \rangle) \geq (\langle I(t) \rangle)^2$ soit $g^2(\tau) \geq 1$. Au final, la fonction d'autocorrélation d'un champ classique vérifie :

$$1 \leq g^2(\tau) \leq g^2(0)$$

Cette inégalité montre que la fonction d'autocorrélation classique est maximale lorsque $\tau = 0$. Les photons arrivent par paquet et on parle de groupement de photons (« bunching » en anglais).

Dans une description quantique du champ électromagnétique, le champ électrique, en suivant le point de vue d'Heisenberg, s'écrit :

$$E(x) = E^+(x) + E^-(x)$$

$E^+(x)$ est le conjugué hermitien de $E^-(x)$, tous les deux étant évidemment des opérateurs.

La fonction d'autocorrélation d'ordre deux s'écrit alors :

$$g^2(t_1, t_2) = \frac{\langle E^-(t_1)E^-(t_2)E^+(t_2)E^+(t_1) \rangle}{\langle E^-(t_1)E^+(t_1) \rangle \langle E^-(t_2)E^+(t_2) \rangle}$$

La différence entre le cas classique et le cas quantique provient de la non commutation des opérateurs $E^+(t_1)$ et $E^+(t_2)$. On ne peut donc plus appliquer l'inégalité de Cauchy-Schwartz et $g^2(\tau)$ peut s'annuler.

Examinons cette fonction pour un émetteur individuel de durée de vie Γ^{-1} couplé à un mode unique du champ et excité de façon continue avec un taux r . Le calcul de la fonction $g^2(\tau)$ est détaillé dans la référence [[Beveratos 02](#)]. Elle s'écrit :

$$g^2(\tau) = 1 - \exp(-(r + \Gamma)\tau)$$

Cette fonction s'annule lorsque $\tau = 0$: $g^2(0) = 0$ (absence de corrélation).

C'est le phénomène de dégroupement de photons (« antibunching » en anglais). La probabilité de détecter deux photons à des délais arbitrairement courts est nulle. Le dégroupement de photons a été caractérisé sous excitation continue. Mais dans ce régime d'excitation, l'émission des photons n'est pas contrôlée et on lui préfère le régime d'excitation impulsionnelle en termes d'applications.

Dans une première étape, nous avons montré que l'on pouvait considérer un nanocrystal comme un système quantique à deux niveaux. On peut alors obtenir une source émettant des photons « à la demande ». La méthode consiste à exciter le nanocrystal par des impulsions laser et à collecter l'émission du photon de fluorescence correspondant à la recombinaison radiative de l'état monoexcitonique. Le temps moyen que passe l'électron dans son état excité correspond à la durée de vie Γ^{-1} . Pour avoir une émission de photons uniques à la demande, l'impulsion doit être assez courte pour que le nanocrystal effectue un seul cycle d'absorption et émission par impulsion. Autrement dit, la durée de vie du niveau excité doit être grande devant la durée de l'impulsion. Et l'intervalle entre deux impulsions doit être grand devant Γ^{-1} pour pouvoir discriminer les photons successifs.

Malgré la pertinence de cette approche, la comparaison d'un nanocrystal à un système à deux niveaux ne permet pas de décrire l'intégralité des propriétés fondamentales des nanocristaux. Les effets dynamiques d'interaction et les mouvements des charges dans et autour d'un nanocrystal induisent des variations de ses propriétés optiques. Un exemple important de ces propriétés spécifiques est le scintillement de la fluorescence.

1.5 Le scintillement des nanocristaux de CdSe

Le scintillement ou le clignotement est la variation de l'intensité de fluorescence d'un nanocrystal individuel au cours du temps. Il représente un défaut majeur pour les applications d'optique quantique ou dans la biologie comme marqueurs fluorescents et est facilement perceptible lorsque l'on observe les nanocristaux au microscope (à l'œil nu, ou à l'aide d'une caméra CCD) (voir figure 1.7).

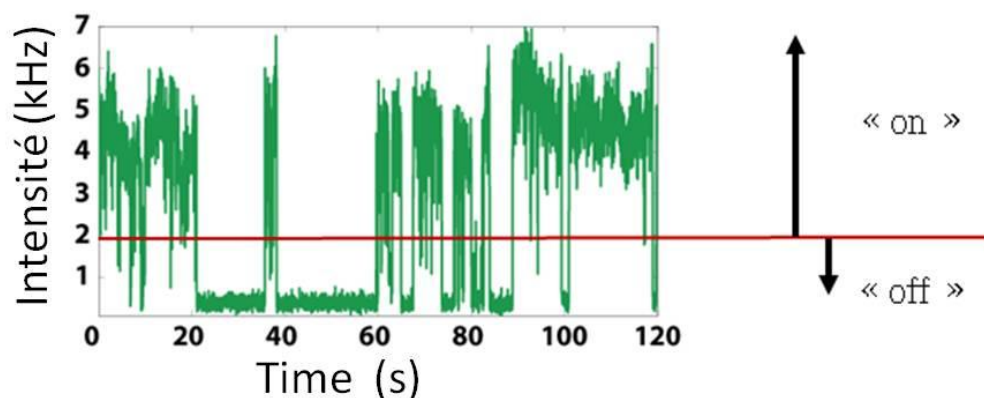


FIG. 1.7 : Évolution de l'intensité au cours du temps pour un nanocrystal individuel de CdSe/ZnS à température ambiante. On observe des fluctuations entre un état brillant (« on ») et un état éteint (« off ») : c'est le phénomène de scintillement.

Dans le cas des nanocristaux standards de CdSe/ZnS, le trou et l'électron sont confinés dans le coeur. Le clignotement est attribué à l'ionisation du nanocristal [Nirmal 96]. En effet, la coquille du nanocristal est trop fine (~ 0,6 nm) pour empêcher de façon permanente son franchissement par les porteurs de charges (par effet tunnel par exemple ou encore par effet Auger). Une fois ionisé, le nanocristal est dans un état noir où il n'émet plus de photons. En effet, les paires électron/trou qui sont créées par la suite se recombinent non radiativement par effet Auger en transférant leur énergie au porteur de charge restant. L'effet Auger est très efficace dans le cas de nanocristaux CdSe/ZnS. Il se produit en un temps caractéristique de l'ordre de 100 ps, un temps bien plus court que la durée de vie radiative qui est de l'ordre de 20 ns. Le nanocristal ne redevient brillant que lorsque la neutralisation du nanocristal est recouverte par le retour d'une charge dans le coeur du nanocristal.

La durée des états éteints et allumés a été étudiée en détail par de très nombreuses équipes [Kuno 00, Verberk 02, Pavel 05, Tang 05]. Elle suit une distribution statistique originale en loi de puissance, sans valeur moyenne, ni écart type (loi de Lévy). Sa distribution cumulative est de la forme :

$$P_{off}(\tau) \propto \frac{1}{\tau^{\mu_{off}}}$$

Une propriété fondamentale observée sur les nanocristaux de CdSe/ZnS est que, μ_{off} est toujours inférieur à 1 quelle que soit la puissance d'excitation du nanocristal, la température ou l'environnement immédiat du nanocristal. L'impossibilité de définir une durée typique de ces états conduit à des effets statistiques surprenants et peu intuitifs comme le vieillissement statistique ou l'absence d'ergodicité : les propriétés de fluorescence moyennées sur un ensemble de nanocristaux sont différentes des propriétés de fluorescence d'un seul nanocristal moyennées dans le temps [Brokmann 03]. Ces lois sont aussi caractérisées par des événements de longue durée. On peut montrer que l'on observe systématiquement des périodes d'extinction dont la durée est de l'ordre de grandeur de la durée de l'expérience.

Cette propriété se retrouve lorsque l'on trace la cumulative de la statistique des durées d'extinction, la troncature de la loi n'apparaît que du fait de la durée finie de l'expérience (figure 1.8) (pour les périodes d'émission, cette troncature apparaît à des temps plus courts [Shimizu 01]).

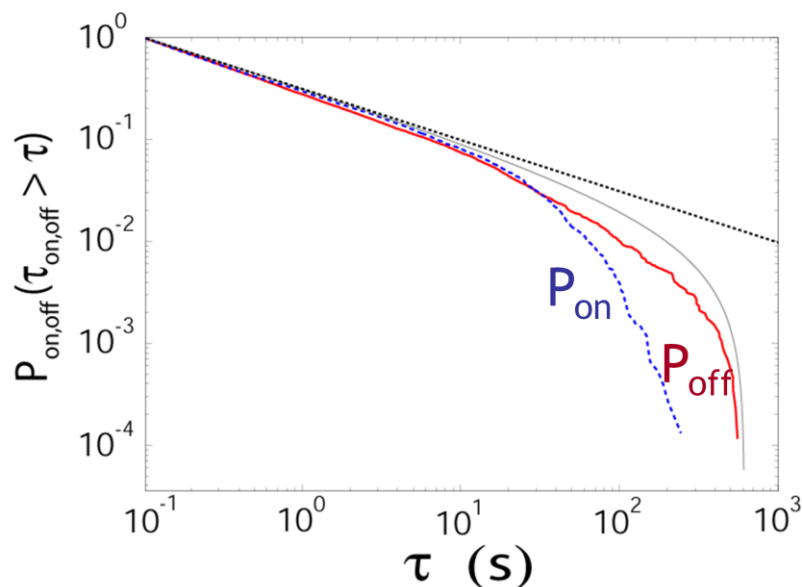


FIG. 1.8 : Distributions cumulatives correspondant aux statistiques des durées des périodes d’extinction (« off ») en rouge et des périodes brillantes (« on ») en bleu. Aux échelles de temps courtes, on observe un comportement en loi de puissance avec un exposant proche de 0,5 (courbe en pointillés). 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 (image reproduite depuis la référence [Spinicelli 09a]).

1.6 Les nanocristaux de CdSe/CdS

1.6.1 Structure des nanocristaux CdSe/CdS

Pour éviter l’éjection d’un porteur de charge, de nombreux groupes ont essayé de synthétiser des coquilles plus épaisses. Toutefois, la différence de paramètre de maille entre CdSe et ZnS dépasse les 10 % et rend impossible une telle synthèse pour la structure CdSe/ZnS. En 2008, un progrès crucial a été obtenu par l’équipe de Benoît Dubertret au laboratoire Photons et d’Études des Matériaux (LPEM, ESPCI à Paris) : la synthèse de nouveaux nanocristaux de sélénure de cadmium CdSe avec une coquille très épaisse de CdS. La possibilité de réaliser une telle coquille provient de la faible différence de paramètre de maille entre le cœur et la coquille. La différence de paramètre de maille entre CdSe et CdS est de l’ordre de 4% [Talapin 03]. Elle permet d’éviter la formation de défauts par relaxation de contraintes mécaniques.

Ces structures cœur/coquille de type CdSe/CdS sont décrites dans la référence [Mahler 08]. Un cœur CdSe avec une structure cristalline cubique (zinc blende) est entouré d’une coque de CdS avec une structure cristalline hexagonale (Wurtzite). La synthèse des nanocristaux est basée sur des processus de nucléation et de croissance par injection des précurseurs et de ligands portés à haute température. En résumé, on synthétise tout d’abord des nanoparticules de CdSe de diamètre contrôlé. Des couches successives de CdS sont ensuite déposées sur le cœur de CdSe par une croissance type SILAR (Successive Ion Layer Absorption and Reaction) qui consiste à injecter séquentiellement des précurseurs de cadmium et de soufre. Les nanocristaux sont recouverts par des ligands organiques (TOPO : oxyde de trioctylphosphine) adsorbés à la surface. Ces nanocristaux sont au final conservés en solution dans l’hexane. La méthode de synthèse est détaillée dans la thèse de Benoît Mahler [Mahler 09].

Une étude en microscopie électronique en transmission permet de contrôler le haut degré de cristallinité des nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse ainsi que leur monodispersité en taille (voir la figure 1.9).

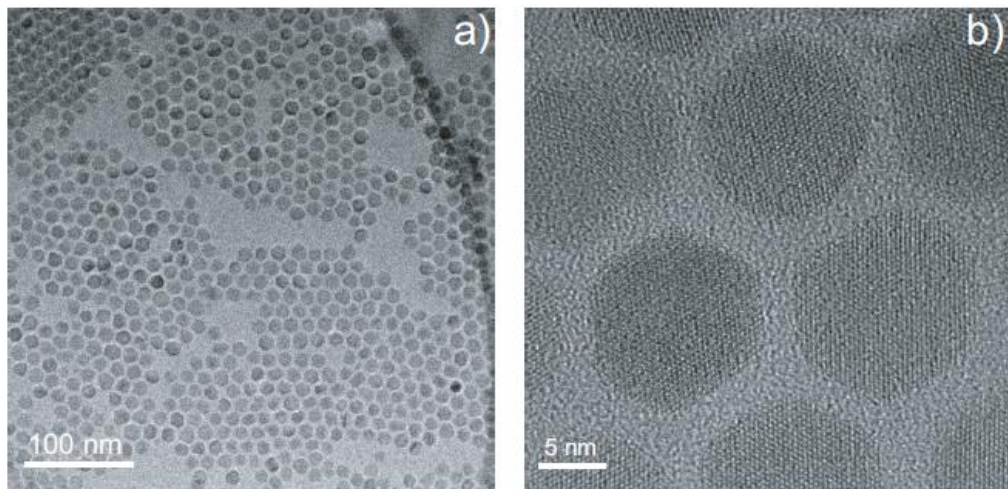


FIG. 1.9 : Images obtenues par microscopie électronique. (a) La faible dispersion en taille des nanocristaux. (b) Image démontrant l'excellente cristallinité des nanocristaux.

1.6.2 Scintillement des nanocristaux CdSe/CdS

La croissance d'une coquille protectrice épaisse et sans défauts a permis la quasi-suppression du scintillement comme nous allons le montrer maintenant.

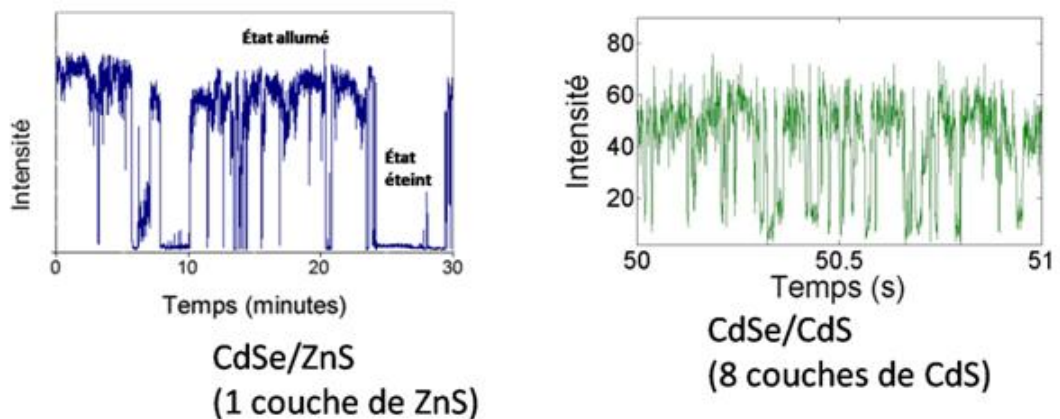


FIG. 1.10 : L'intensité de fluorescence de nanocristaux individuels standards (CdSe/ZnS) et de nanocristaux à la coquille épaisse (CdSe/CdS).

D'après la figure 1.10, les nanocristaux de CdSe/ZnS présentent des périodes d'extinction qui peuvent dépasser quelques minutes tandis que pour les nanocristaux de CdSe/CdS, les périodes de faible émission ne dépassent pas 50 ms.

Une analyse de la fluorescence de dizaines de nanocristaux, réalisée à l'ESPCI, a permis de caractériser le pourcentage des nanocristaux qui n'ont pas scintillé pendant 70 s et ce pour des épaisseurs de coquille différentes. La figure 1.11 montre que plus la coquille est

épaisse plus le scintillement est réduit. De plus, pour des cadences d'observation de 30 Hz, 70% des nanocristaux ne scintillent pas pendant plus d'une minute [Mahler 08].

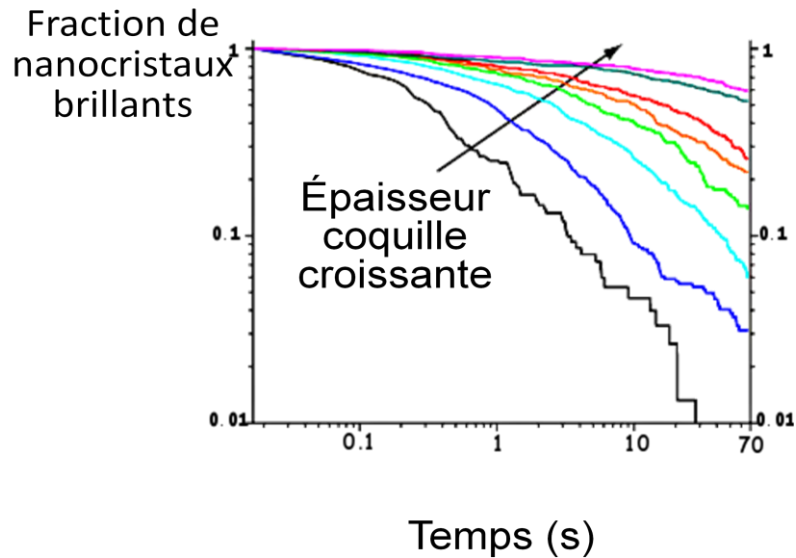


FIG. 1.11 : Pourcentage de nanocristaux qui n'ont pas scintillé une seule fois en fonction du temps d'acquisition. La courbe en noir correspond aux nanocristaux à la coquille la plus fine, la courbe en violet à la coquille la plus épaisse (5 nm). La durée de l'acquisition est de 70 s pour chaque type de nanocristaux, l'échantillon comportant au moins 120 nanocristaux. Les conditions d'excitation sont identiques pour tous les échantillons.

La croissance cristalline de CdS sur le cœur de CdSe est confirmée par des mesures de photoluminescence d'excitation montrées en figure. 1.12. Lorsque l'on observe l'émission d'un ensemble de nanocristaux, on constate que la longueur d'onde d'émission se décale progressivement vers le rouge avec l'augmentation de l'épaisseur de la coquille.

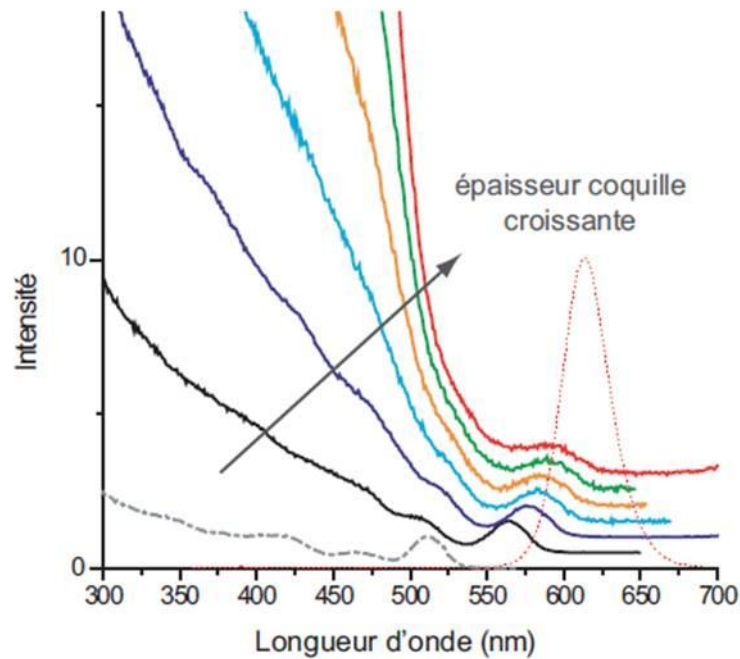


FIG. 1.12 : Spectres d'absorption des nanocristaux pour différentes épaisseurs de coquille de CdS. Chaque spectre est acquis après l'injection des précurseurs servant à la synthèse de la coquille de CdS. La courbe en pointillés correspond à la photoluminescence des cœurs seuls. La courbe en noir correspond 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 [Mahler 08].

En effet, les nanocristaux de CdSe/CdS à la coquille épaisse sont caractérisés par une délocalisation de l'électron dans la coquille. Cette délocalisation résulte de l'alignement des bandes de conduction. Le trou reste confiné dans le cœur mais la fonction d'onde de l'électron s'étend sur toute la structure cœur/coquille. La coquille épaisse de CdS induit donc un confinement moindre pour l'électron et un abaissement de son niveau d'énergie fondamental.

Une autre conséquence de la délocalisation de l'électron est l'augmentation de la section efficace d'absorption qui augmente avec l'épaisseur de la coquille. Cette délocalisation de l'électron implique aussi une diminution des interactions coulombiennes et par la suite une diminution de l'efficacité des processus non radiatifs de type Auger [Spinicelli 09 b]. Enfin, la durée de vie radiative s'accroît : de 20 ns (dans le cas des nanocristaux type CdSe/ZnS), elle passe à 60 ns pour les nanocristaux ayant une coquille de CdS d'épaisseur 5 nm.

En ce qui concerne la distribution statistique des périodes d'extinction, on observe aussi une modification fondamentale. Elle suit toujours une loi de puissance mais l'exposant dépasse largement la valeur 1 ($\mu_{off} \sim 2.4$) pour les nanocristaux de CdSe/CdS [Mahler 08] (voir figure 1.13). Cette modification est fondamentale dans la distribution des temps d'extinction [Brokmann 03]. Contrairement au cas précédemment décrit (cas des lois larges des nanocristaux standards de CdSe/ZnS), dans le cas du CdSe/CdS, on est en présence d'une loi étroite à la valeur moyenne et l'écart type bien définis.

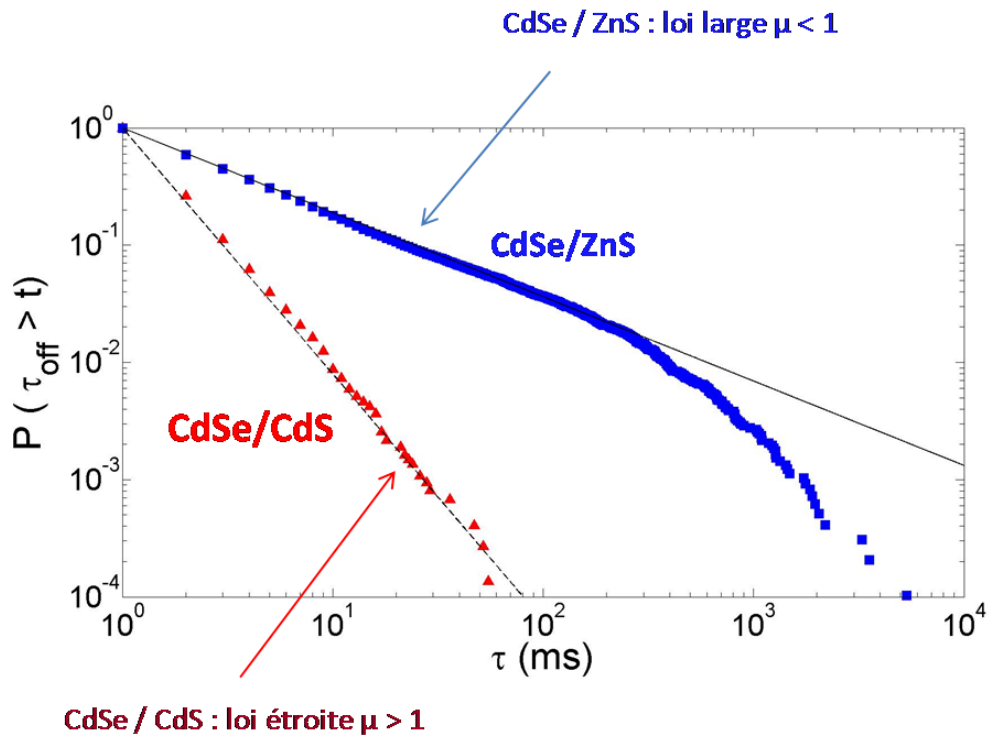


FIG. 1.13 : Comparaison des distributions cumulatives des durées des périodes d'extinction obtenues pour les deux types de nanocristaux.

De plus, des études approfondies sur le scintillement des nanocristaux, ont montré que les périodes de faible émission ne sont pas des états parfaitement éteints (état off) mais correspondent à un état de faible émission qualifié d'état « gris » [Spinicelli 09b].

1.6.3 États « gris » des nanocristaux CdSe/CdS

Pour les nanocristaux de CdSe/CdS, les états de faible émission ne correspondent plus à des périodes d'extinction totale comme dans le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS mais à des états de plus faible émission que nous appellerons « états gris ». Lorsque l'excitation optique est faible, c'est-à-dire que la probabilité de créer plusieurs paires électron-trou est faible, la fluorescence d'un nanocristal présente alors deux états d'émission. L'état dit « brillant » correspond à un état neutre du nanocristal. L'état « gris » correspond quant à lui à l'état ionisé du nanocristal.

La figure 1.14. (b) ci-dessous présente l'histogramme de l'intensité. Elle met en évidence les intensités des deux états (brillant et gris).

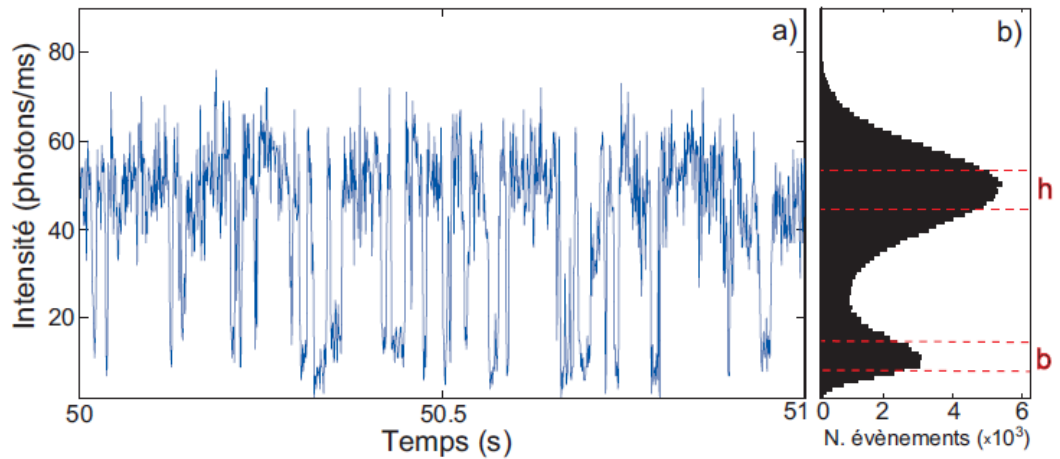


FIG. 1.14 : (a) Variation de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal pendant 1 s (l'enregistrement total dure 180 s). L'excitation optique est telle que la probabilité d'exciter le nanocristal par impulsion est de 15,4 %. La figure (b) correspond à l'histogramme des intensités (temps d'intégration de 1 ms) pour la totalité de l'enregistrement.

Dans l'état brillant, l'état monoexcitonique se recombine de façon radiative. Dans l'état gris, la situation est plus complexe. Deux types de recombinaison sont en compétition (voir figure 1.15) :

La recombinaison radiative : une paire électron-trou se recombine en émettant un photon.

La recombinaison par effet Auger : l'énergie de l'exciton est transférée au trou restant.

Le schéma de recombinaison du nanocristal est représenté sur la figure suivante.

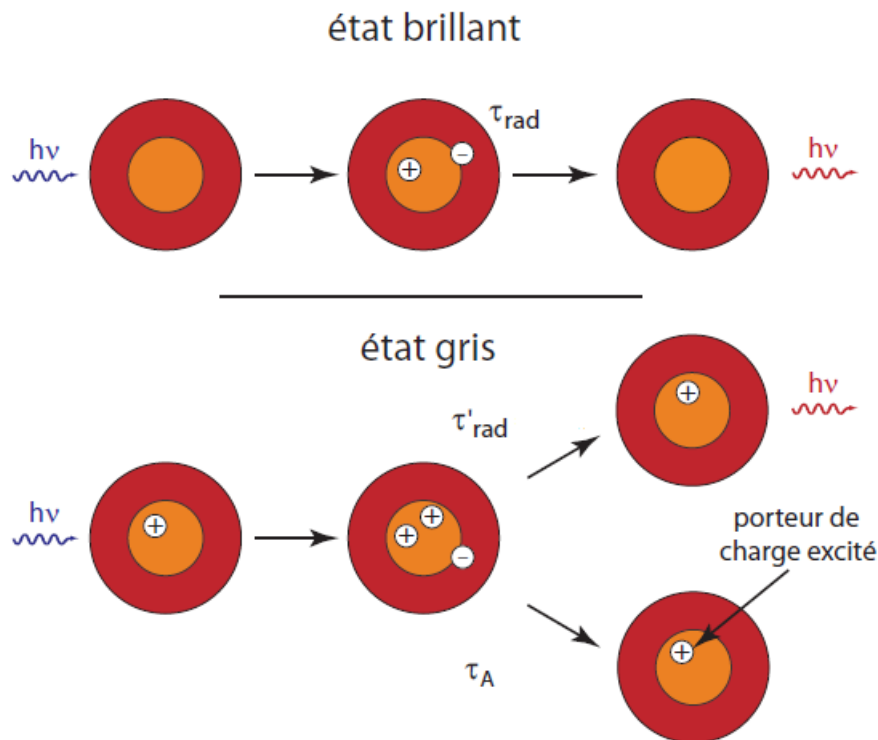


FIG. 1.15 : Représentation schématique des états possibles pour un nanocrystal faiblement excité. Dans l'état neutre, le nanocrystal est brillant. Lorsqu'il est excité la paire électron-trou se désexcite systématiquement en émettant un photon. Dans l'état « gris », le nanocrystal est ionisé. L'état excité correspond à un trion qui peut se recombiner suivant deux processus distincts : soit en émettant un photon, soit par effet Auger (l'énergie est transférée au trou restant) [Spinicelli 09b].

Contrairement aux nanocristaux de CdSe/ZnS, la recombinaison Auger n'est pas assez rapide pour empêcher toute recombinaison radiative du trion. C'est pourquoi l'efficacité quantique radiative du nanocrystal ionisé n'est plus nulle.

1.6.4 La cascade radiative de photons dans les nanocristaux de CdSe/CdS

Étant donné l'efficacité des processus Auger dans les nanocristaux de CdSe/ZnS, l'émission de photons uniques est toujours observée quelle que soit la puissance d'excitation. À forte puissance d'excitation, plusieurs paires électron-trou peuvent être créées par une seule impulsion laser mais elles se recombinent de façon non-radiative jusqu'à ce qu'une seule paire demeure et émette un photon.

Pour les nanocristaux de CdSe/CdS, les recombinaisons par effet Auger sont moins rapides comme le démontre la présence d'un état gris à bas taux de pompage. À haut taux de pompage, la réduction de l'efficacité des processus Auger a aussi des conséquences importantes : lorsque le nanocrystal est ionisé, si plusieurs paires électron-trou sont créées par une excitation optique élevée, elles peuvent donner lieu à l'émission de cascades de photons [Buil 09, article inséré en fin de ce chapitre]. Les nanocristaux de CdSe/CdS ne sont plus des sources de photons uniques à très haut taux de pompage. Au début de ma thèse, j'ai participé à des mesures concernant l'émission multiexcitonique des nanocristaux. L'article correspondant figure à la fin de ce chapitre.

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la différence entre les nanocristaux standards de CdSe/ZnS et les nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse. Dans un premier temps, nous avons rappelé la structure des états quantiques dans une structure 0D pour laquelle on observe le confinement fort. Nous avons aussi détaillé l'efficacité des processus d'interaction entre les porteurs de charges. Ces propriétés nous conduisent à modéliser le nanocristal comme un système à deux niveaux qui émet des photons uniques.

Dans un deuxième temps, nous avons rappelé les propriétés optiques de fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS à la coquille épaisse. Cette coquille a des conséquences très importantes. La plus visible est la quasi-suppression du scintillement. Un autre point crucial est la délocalisation de l'électron dans la totalité de la structure du nanocristal de CdSe/CdS. Elle modifie d'une façon radicale l'efficacité des processus coulombiens et allonge la durée de vie radiative. La diminution de l'efficacité des processus Auger modifie les états d'émission du nanocristal. À bas taux de pompage, les nanocristaux de CdSe/CdS présentent deux états : un état brillant correspondant à l'émission d'un nanocristal neutre et un état « gris » de faible émission correspondant au cas où le nanocristal est ionisé. Sous forte excitation, les nanocristaux de CdSe/CdS sont caractérisés par des recombinaisons radiatives multiexcitoniques. Dans les chapitres qui suivent nous allons montrer l'intérêt de ces sources de lumière très photostables pour un couplage avec des nanostructures d'or. Le chapitre suivant présente une description détaillée des propriétés, en particulier optique, de ces structures métalliques.

Bibliographie

[Alivisatos 88] A. P. Alivisatos, A. L. Harris, N. J. Levinos, M. L. Steigerwald and L. E. Brus. Electronic states of semiconductor clusters: Homogeneous and inhomogeneous broadening of the optical spectrum. *J. Chem. Phys.* 89, 4001 (1988)

[Bastard 88] G. Bastard. *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures*. Editions de Physique, Paris (1988)

[Bawendi 97] S. A. Empedocles and M.G. Bawendi. Quantum-confined stark effect in single CdSe nanocrystallite quantum dots. *Science* 278, 2114–2117 (1997)

[Beveratos 02] A. Beveratos. Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : application à la cryptographie quantique. 149 p. Thèse : Optique et Photonique : Institut d'Optique Théorique et Appliquée, Laboratoire Charles Fabry Université Paris XI Orsay, (2002)

[Brokmann 03] X. Brokmann, J. P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J. P. Bouchaud, and M. Dahan. Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* 90, 120601 (2003)

[Brokmann 05] X. Brokmann, J-P. Hermier, P. Desbiolles et M. Dahan. Des nanosources de lumière pour l'optique et la biologie. *Images de la physique* ISSN, p. 126-132, (2005)

[Brokmann 06] X. Brokmann, M. G. Bawendi, L. Coolen and J. P. Hermier. Photon-Correlation Fourier Spectroscopy. *Opt. Exp.* 14, issue 13, 6333 (2006)

[Buil 09] S. Buil, P. Spinicelli, I. Mallek-Zouari, G. Camps, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret and J.-P. Hermier. Quantum cascades of photons in colloïdal core-shell quantum dots. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. phys.* 42, 114003 (2009)

[Chen 08] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J-L. Casson, D- J. Werder, D-A. Bussian, V- I. Klimov and J- A. Hollingsworth. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5026 (2008)

[Dabbousi 97] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, and M.G. Bawendi. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B* 101, 9463–9475 (1997)

[Efros 96] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris and M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B*, 54(7), 4843–4856, (1996).

[Efros 97] Al. L. Efros and M. Rose. Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 78(6):1110–1113, (1997)

[Ekimov 93] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina and 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)

[Empedocles 96] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi. Photoluminescence Spectroscopy of single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett*, Vol.77, N°18, 3873-3876, (1996)

[Ebenstein 02] Ebenstein, Y. Mokari, T. Banin, U. Fluorescence quantum yield of CdSe/ZnS nanocrystals investigated by correlated atomic-force and single particle fluorescence microscopy. *Appl. Phys. Lett*, 80, 4033-4035, (2002)

[Ekimov 84] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz* 40, 337 (1984). *JEPT Lett.* 40, 1136 (1984)

[Fisher 04] B. R. Fisher, H-J. Eisler, N. E. Stott, and M. G. Bawendi. Emission Intensity Dependence and Single-Exponential Behavior In Single Colloidal Quantum Dot Fluorescence Lifetimes. *J. Phys. Chem. B*, 108, 143-148, (2004)

[Fomenko 08] V. Fomenko and D. J. Nesbitt. Solution Control of Radiative and Nonradiative Lifetimes : A Novel Contribution to Quantum Dot Blinking Suppression. *Nano Lett.* 8, 287 (2008)

[Gaponenko 98] S. V. Gaponenko. Optical Properties Of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge University Press, 260 p, (1998)

[Grynberg10] C. Fabre. Introduction to Quantum Optics : From the Semi-classical Approach to Quantized Light. Cambridge University Press, 680 p, (2010)

[Hines 96] M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem*, 100, 468-471, (1996)

[Hohng 04] S. Hohng and T. Ha. Near-Complete Suppression of Quantum Dot Blinking in Ambient Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 1324 (2004)

[Klimov 00] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale and M. G. Bawendi. Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots. *Science* 287, 1011(2000)

[Labeau 03] O. Labeau, P. Tamarat and B. Lounis. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* 90, 257404 (2003)

[Laurent 06] L. Coolen. Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocristal individuel de CdSe. 132 p. Thèse : Physique des solides : Université Paris 7 – Denis Diderot, (2006)

[Mahler 08] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quelin, J.-P. Hermier et B. Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature Mater.* 7, 659-664 (2008)

[Mahler 09] B. Mahler. Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure cœur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission. 179 p. Thèse : Physico-Chimie des matériaux : Université Pierre et Marie Curie : Paris 6, (2009)

[Neuhauser 00] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles and M. G. Bawendi. Correlation between fluorescence intermittency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* 85, 3301 (2000)

[Neuhauser 02] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. K. Empedocles and M. G. Bawendi Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots. *Phys, Rev, Lett* , 85, 3301–3304 (2000)

[Nirmal 96] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris and L. E. Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature* 383, 802 (1996)

[Norris 96] D. J. Norris, Al. L. Efros, M. Rosen et M. G. Bawendi, "Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots", *Phys. Rev. B* 53, 16347 (1996)

[Pandey 08] A. Pandey and P. Guyot-Sionnest. Slow Electron Cooling in Colloidal Quantum Dots. *Science* 7, Vol. 322. N° 5903, 929 – 932, (2008)

[Pavel 05] A. Pavel, Frantsuzov and R. A. Marcus. Explanation of quantum

[Rossetti 85] R. Rossetti, R. Hull, J. M. Gibson and L. E. Brus. Excited electronic states and optical spectra of ZnS and CdS crystallites in the ~ 15 to 50 Å size range: evolution from molecular to bulk semiconducting properties. *J. Chem. Phys.* 82, 552 (1985)

[Shimizu 01] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo and M. G. Bawendi. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Phys. Rev. B* 63, 205316 (2001)

[Spinicelli 09a] P. Spinicelli. Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs. 125 p. Thèse : Physique des solides : Université Paris Diderot-Paris 7, (2009)

[Spinicelli 09b] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret and J.-P. Hermier. Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking. *Phys. Rev. Lett*, 102, 136801 (2009)

[Talapin 03] D. V. Talapin, R. Koeppel, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann and H. Weller. Highly Emissive Colloidal CdSe/CdS Heterostructures of Mixed Dimensionality. *Nano Lett.* 3, 1677 (2003)

[Tang 05] J. Tang and R. A. Marcus. Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *J. Chem. Phys.* 123(5), 054704–12, (2005)

[Verberk 02] R. Verberk, A. M. van Oijen and M. Orrit. Simple model for the power-law blinking of single semiconductor nanocrystals, *Phys. Rev. B.* 66, 233202 (2002)

[Vion 09] C. Vion. Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques (Contrôle de l'émission spontanée). 209 p. Thèse : La physique, de la particule à la matière condensée : Université Pierre et Marie Curie, (2009)

[Yu 99] P. Y. Yu et M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, Berlin (1999)

[Yuan 09] C. T. Yuan, P. Yu, H. C. Ko, J. Huang, and J. Tang. Antibunching Single-Photon Emission and Blinking Suppression of CdSe/ZnS Quantum Dots. *Nano. Lett.* Vol. 3, N°10, 3051–3056 (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 ns. Otherwise, the number of event per time bin is too low.

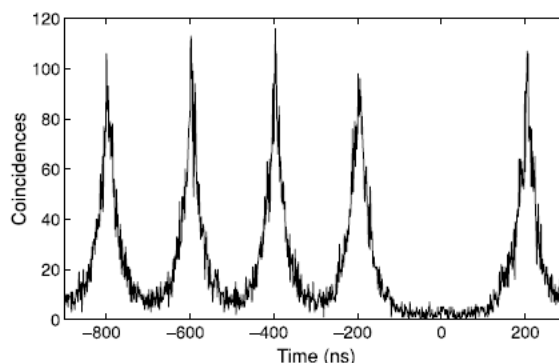


Figure 1. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–ZnS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value close to saturation.

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

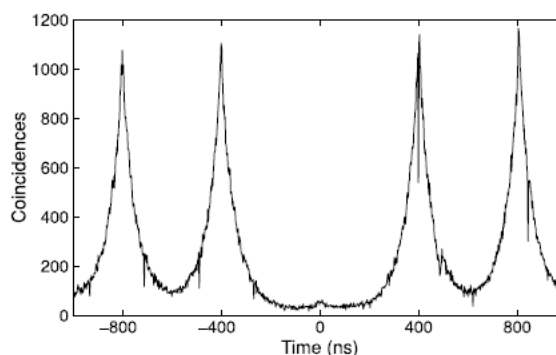


Figure 2. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–CdS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value such that the probability of generating more than one electron–hole pair per pulse is very low.

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, a 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

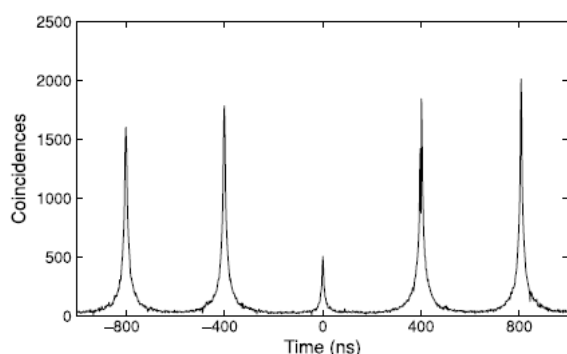


Figure 3. Histogram of coincidence counts of a single CdSe–CdS NC fluorescence. The laser excitation is adjusted to a value such that the probability of generating more than one electron–hole pair per pulse is very high.

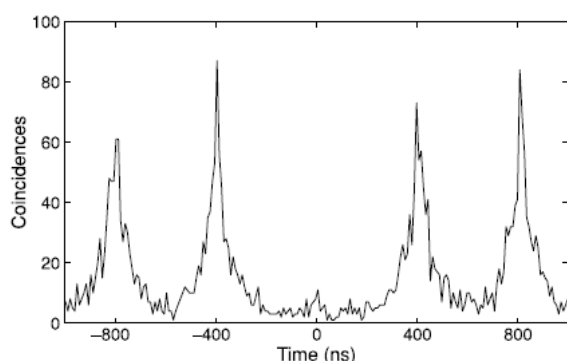


Figure 4. Histogram of coincidence counts for photons detected during 'on' states. The record is the same as that used for figure 3.

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

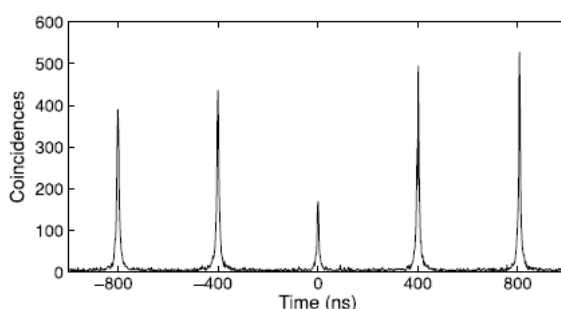


Figure 5. Histogram of coincidence counts for photons detected during 'off' states. The record is the same as that used for figure 3.

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, Quin 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

Les nanostructures métalliques d'or

Sommaire

| | |
|--|----|
| 2.1 Introduction | 43 |
| 2.2 Propriétés optiques des métaux..... | 44 |
| 2.3 Les plasmons..... | 46 |
| 2.3.1 Les plasmons de volume | 46 |
| 2.3.2 Les plasmons de surface délocalisés..... | 47 |
| 2.3.3 Les plasmons de surface localisés..... | 50 |
| 2.4 Dynamique d'émission d'un dipôle | 51 |
| 2.5 Effet Purcell..... | 52 |
| 2.6 Les nanostructures métalliques..... | 54 |
| 2.6.1 Méthode de fabrication des nanostructures d'or | 54 |
| 2.6.2 Caractérisation des films d'or | 56 |
| 2.7 Conclusion..... | 59 |

2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu l'influence de la coquille épaisse sur les propriétés d'émission des nanocristaux. Cependant ces propriétés ne sont pas des propriétés intrinsèques. Comme pour tout émetteur, la fluorescence d'un nanocristal dépend fortement de son environnement électromagnétique. Dans le domaine de la matière condensée, les premières expériences qui montrent que la durée de vie radiative d'un émetteur est déterminée par son environnement optique remontent aux années 60. Drexhage et al. ont tout d'abord démontré la modification de la durée de vie de monocouches d'Europium déposées à l'interface d'un miroir métallique [Drexhage 68]. Ensuite, dans les années 70, Twes a étudié l'émission d'un émetteur placé au voisinage d'une interface diélectrique [Twes 70]. En 1977, des études expérimentales et théoriques ont été faites par Kunz et Lukosz sur la modification de l'émission de molécules par une interface métallique ou une interface diélectrique [Lukosz 80]. À la fin des années 80, l'apparition des boîtes quantiques à base de semi-conducteurs ont ouvert une nouvelle voie de recherche très prometteuse. En effet, ces boîtes quantiques

présentent des propriétés optiques particulières (largeur de raie fine) et se comportent comme des « atomes artificiels », ce qui a amené plusieurs équipes à les coupler à différentes cavités optiques afin de modifier leurs propriétés d'émission. Avec des cavités diélectriques présentant des facteurs de qualité dépassant plusieurs centaines, (micropiliers ou cristaux photoniques), plusieurs groupes ont pu obtenir des réductions de durée de vie atteignant quelques dizaines [Chang 06, Kahl 07]. Une alternative consiste à utiliser des nanocavités métalliques en tirant partie de la richesse qu'offrent les développements des structures plasmoniques. Les propriétés spécifiques des modes plasmons de nanostructures métalliques (exaltation du champ électromagnétique, forte localisation) justifient cet attrait. Les expériences de couplage des émetteurs à une interface métallique sont nombreuses à l'échelle collective [Eagen 79, Neogi 02]. C'est récemment, que les expériences ont été réalisées à l'échelle individuelle et en particulier avec des nanocristaux. L'équipe de Bawendi a ainsi observé l'effet d'une interface d'or rugueuse sur l'émission des nanocristaux de CdSe/ZnS avec une réduction de scintillement [Shimizu 02]. L'équipe de Lakowicz a aussi obtenu une réduction du scintillement de nanocristaux de CdTe grâce à des îlots d'argent [Ray 06]. En 2009, les modifications de la fluorescence de nanocristaux CdSe/ZnS apportées par un miroir métallique ont été étudiées en détail [Vion 10], en particulier, en fonction de la distance miroir/nanocristal. Pendant ma thèse, je me suis intéressée, au couplage des nanocristaux de CdSe/CdS avec des structures métalliques aléatoires, qui présentent des résonances plasmons très spécifiques.

Avant de présenter les effets du couplage des nanocristaux avec ces structures métalliques, nous allons détailler en premier, leurs propriétés optiques particulières. Après un rappel général sur les propriétés optiques des métaux, nous présentons les concepts de base des plasmons de surface. Nous décrivons aussi l'effet Purcell qui nous permettra de caractériser quantitativement l'effet de nos structures métalliques sur l'émission spontanée des nanocristaux. Nous finissons par la description de la méthode de fabrication et la caractérisation des nanostructures métalliques utilisées. Elles présentent en particulier des modes plasmons qui vont permettre des interactions très importantes avec les émetteurs placés près de la surface.

2.2 Propriétés optiques des métaux

Dans les métaux, il y a deux types d'électrons : ceux de la bande de valence et ceux de la bande de conduction. Les électrons de la bande de conduction sont quasi-libres, et on les considère dans la suite comme un gaz d'électrons libres. Les densités des ions positifs et des électrons de conduction du métal sont égales. Ils forment ce que l'on appelle un plasma électronique. Quand un métal est illuminé par une onde électromagnétique, le champ électrique peut provoquer des oscillations des électrons de type plasmons [Lopes 08].

Pour décrire les propriétés optiques des métaux, une approche standard consiste à adapter le modèle standard de Drude-Sommerfeld qui considère le métal comme un gaz d'électrons dont le mouvement s'amortit à la fréquence $\gamma = 1/\tau$ (le temps caractéristique τ est de l'ordre de 10^{-14} s d'où $\gamma \sim 100$ THz). En utilisant le principe fondamental de la dynamique en mécanique classique, on peut alors décrire le mouvement de l'électron libre sans force de rappel par l'équation suivante [Raether 88] :

$$m_e \frac{d^2r}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dr}{dt} = -e E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.1)$$

où m_e est la masse effective de l'électron, e sa charge, et r sa position autour de la position d'équilibre. Le second terme $m_e \gamma \frac{dr}{dt}$, modélise une force de viscosité, et représente différentes interactions comme les collisions inélastiques des électrons libres, mais aussi les couplages phonon-électron, les interactions avec les défauts ou les impuretés... [Alvarez 97]. γ est la constante de relaxation correspondant à cette viscosité. Le troisième terme, $-e E_0 e^{-i\omega t}$ est la force due au champ électrique extérieur appliqué sur le matériau [Lopes 08].

En résolvant l'équation (2. 1), nous obtenons l'équation du déplacement de l'électron en fonction du temps et nous déduisons le moment dipolaire électrique défini à partir de la relation $p = -e r$. La polarisation électronique correspond à la densité de moments dipolaires par unité de volume : $P = n p$ avec n la densité de dipôles par unité de volume. La constante diélectrique $\varepsilon (\omega)$ du milieu est reliée à la polarisation par :

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon (\omega) - 1)E \quad (2.2)$$

La fonction diélectrique du modèle de Drude pour un métal est alors donnée par :

$$\varepsilon (\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (2.3)$$

où ω_p est la pulsation d'oscillation du plasma électronique :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (2.4)$$

Avec n le nombre d'électrons libres par unité de volume, et ε_0 la constante diélectrique du vide.

Les composantes réelle et imaginaire de cette fonction diélectrique complexe $\varepsilon (\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$ sont alors données par [Maier 07] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.6)$$

Il est judicieux d'examiner l'équation (2. 3) pour une gamme de fréquences variées . Nous nous limiterons aux fréquences $\omega < \omega_p$, cas où les métaux conservent leur caractère métallique et au cas où l'amortissement est négligé, c'est-à-dire que l'on considère $\omega\tau \gg 1$. Dans ce cas, $\varepsilon (\omega)$ est essentiellement réelle, et peut être considérée comme la fonction diélectrique du plasma d'électrons libres non amorties [Maier 07].

$$\varepsilon (\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.7)$$

La partie réelle de la constante diélectrique $\varepsilon (\omega)$ s'annule à la pulsation ω_p . Pour cette pulsation, il y a oscillation cohérente du gaz d'électrons libres. Les oscillations collectives des électrons constituent ce qu'on appelle un mode plasmon.

Dans les métaux réels, en plus de la contribution des électrons libres, nous devons tenir compte des transitions interbandes, conduisant à une augmentation de ϵ_2 . Dans le cas des métaux nobles, nous ne pouvons pas ignorer leur contribution qui est due principalement aux transitions entre les bandes d et la bande de conduction s – p. Pour certains métaux nobles, les effets interbandes commencent à se produire pour les énergies supérieures à 1eV (correspondant à une longueur d’onde $\lambda \simeq 1 \mu m$). Dans le cas de l’or et du cuivre, ces transitions ont lieu dans le visible alors que pour l’argent par exemple, les transitions interbandes ont lieu dans l’ultraviolet. La constante diélectrique devient :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{Drude}(\omega) + \delta\epsilon_{ib}(\omega) \quad (2.8)$$

où $\delta\epsilon_{ib}(\omega)$ contient la contribution des transitions interbandes [Laverdant 07]. Pour une revue détaillée, on pourra consulter [Maier 07].

2.3 Les plasmons

2.3.1 Les plasmons de volume

À la limite des oscillations faibles $\epsilon(\omega_p) = 0$ et lorsque le mode d’oscillation est longitudinal, on parle des plasmons de volume [Höflich 09]. Dans ce cas, les électrons oscillent longitudinalement dans le volume du métal et il n’y a pas de couplage avec une onde électromagnétique transverse (figure 2.1).

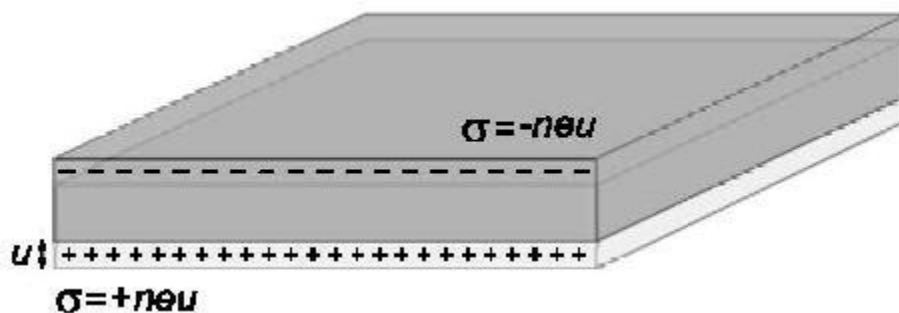


FIG. 2.1 : Les oscillations longitudinales collectives des électrons de conduction (d’une amplitude u) d’un métal : plasmons de volume. σ est la densité surfacique de charges. (figure reproduite depuis la référence [Maier 07]).

En utilisant la relation de continuité du déplacement électrique à l’interface d’un métal et d’un milieu extérieur et en utilisant la relation de conservation du vecteur d’onde, nous obtenons la relation de dispersion d’un gaz d’électrons libres donnée par [Maier 07] :

$$\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 c^2 \quad (2.9)$$

Cette relation est tracée pour un métal (gaz d’électrons libres) dans la figure 2.2.

Pour $\omega < \omega_p$ (la fréquence de plasma) la propagation d’une onde est impossible.

Pour $\omega > \omega_p$ la propagation est possible avec une vitesse de groupe $v_g = \frac{d\omega}{dk} < c$.

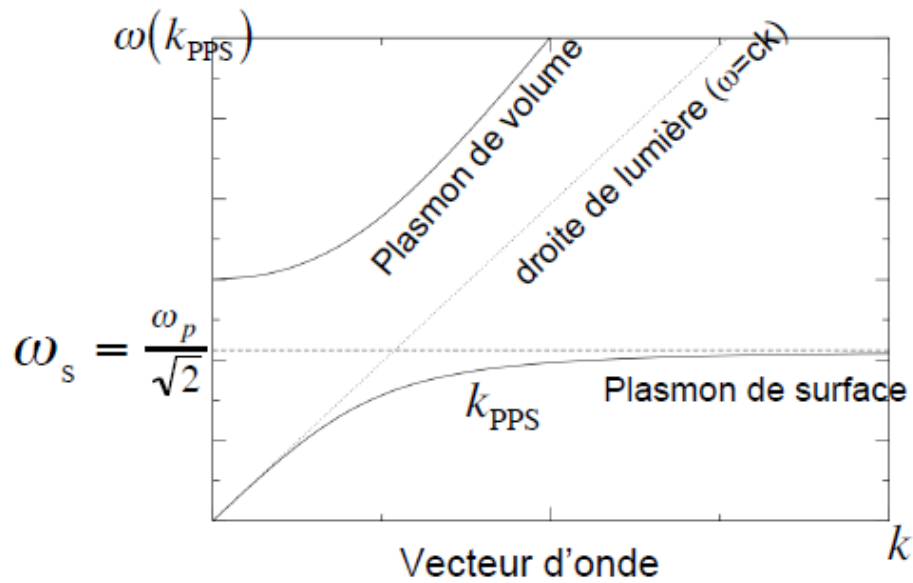


FIG. 2.2 : La relation de dispersion des gaz d'électrons libres. La propagation des ondes électromagnétiques n'est autorisée que pour $\omega > \omega_p$.

Lorsque les charges électroniques oscillent d'une manière cohérente à l'interface entre un métal et un autre milieu, une onde appelée plasmon de surface peut osciller à l'interface entre les deux milieux [Ritchie 57]. Il existe deux types de plasmon de surface : les plasmons localisés et les plasmons délocalisés.

2.3.2 Les plasmons de surface délocalisés

La géométrie la plus simple pour laquelle on peut exciter des plasmons de surface est celle consistant en une interface plane entre un milieu diélectrique non-absorbant et un métal. Les oscillations de charges créent un champ électromagnétique transverse magnétique évanescent à la surface du métal (figure 2.3. a). Le champ électromagnétique est évanescent dans la direction perpendiculaire à l'interface, reflétant le caractère non-radiatif du plasmon [Vion 09], c'est-à-dire qu'il ne peut pas se coupler spontanément avec une onde électromagnétique propagative en champ lointain. Les plasmons de surface délocalisés sont propagatifs sur quelques micromètres le long de la surface.

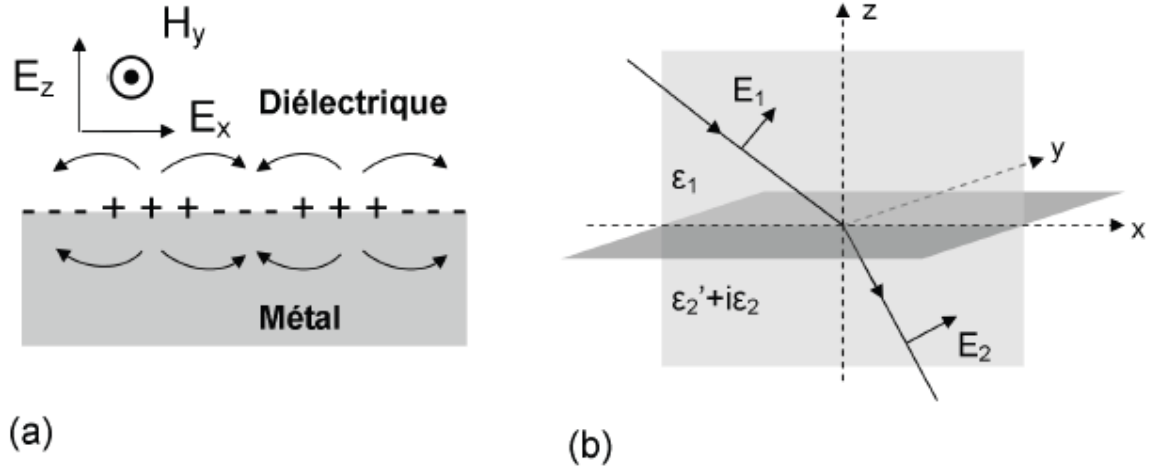


FIG. 2.3 : (a) Représentation schématique d'un plasmon de surface délocalisé se propageant le long de l'interface métal-diélectrique. + et - représentent les régions avec une densité plus importante et une plus faible d'électrons libres. (b) Interface entre deux milieux (1) et (2) de constantes diélectriques respectives ϵ_1 et ϵ_2 . L'interface est définie par $z=0$ dans un système de coordonnées cartésiennes. Dans chaque demi-espace nous considérons uniquement la polarisation p car nous cherchons la solution homogène qui décroît exponentiellement avec la distance à l'interface [Vion 09].

Dans un premier temps, on peut caractériser les modes d'excitation des plasmons de surface délocalisés, en négligeant le terme d'amortissement dans la constante diélectrique du métal $\epsilon(\omega)$ donnée par le modèle de Drude (voir la section précédente). On peut ainsi obtenir la relation de dispersion des plasmons de surface délocalisés se propageant dans la direction x [Raether 88]. Cette relation de dispersion (obtenue par la résolution des équations de Maxwell) relie la fréquence ω et le vecteur d'onde k_{sp} des modes plasmons dans le plan de propagation de la surface métallique [Lakowicz 05]. Elle est donnée par :

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2.10)$$

Avec ϵ_1 la constante diélectrique du milieu (1) qui est un milieu diélectrique d'absorption négligeable.

ϵ_2 est la constante diélectrique du milieu métallique (2) (figure. 2.3. b)

Le vecteur d'onde parallèle à l'interface k_{sp} est complexe :

$$k_{sp} = k_{sp}' + i k_{sp}'' \quad (2.11)$$

La partie réelle décrit la propagation et la partie imaginaire (k_{sp}'') permet de déterminer la distance caractéristique sur laquelle s'amortit l'onde plasmon le long de l'interface. L'intensité étant le module au carré du champ, elle est donc proportionnelle à $\exp(-2k_{sp}''x)$. L'onde associée au plasmon de surface se propage sur l'interface et l'énergie de cette onde s'atténue sur une distance L_x donnée par [Laverdant 07] :

$$L_x = (2k_{sp}')^{-1} \quad (2.12)$$

Une analyse similaire peut être faite dans la direction perpendiculaire à l'interface z dans chacun des deux milieux. À l'interface, il existe une onde évanescente dans le milieu diélectrique et dans le métal, présentant des caractéristiques distinctes puisque leur constante diélectrique est différente. Dans la direction z dans le plan de l'interface, la distance d'atténuation L_z^i est :

$$L_z^i = (2 \operatorname{Im}(k_{iz}))^{-1} \quad (2.13)$$

Par exemple pour l'argent à $\lambda = 600 \text{ nm}$, $L_z^{ag} = 24 \text{ nm}$ et $L_z^{air} = 390 \text{ nm}$ [Raether 88].

Pour les petites valeurs de k_{sp} et à basses fréquences ($ck < \omega_p$), la courbe de dispersion des plasmons de surface (voir figure 2.2), tend à s'approcher de la droite de lumière dans l'air ($\omega = ck$). À hautes fréquences ($ck \gg \omega_p$), on a $\omega^2(k_{sp}) = \frac{\omega_p^2}{2}$: c'est la limite classique, le plasmon de surface est non dispersif. Un point crucial est que la courbe de dispersion des photons propagatifs et la courbe de dispersion des plasmons n'ont pas d'intersection, pour une fréquence donnée, la composante tangentielle du vecteur d'onde du mode plasmon est toujours plus importante que celle de la lumière incidente. Le mode plasmon et l'onde plane incidente ne peuvent donc pas se coupler de façon directe. Il existe plusieurs méthodes pour coupler les plasmons de surface délocalisés, la plupart s'appuient sur la diffraction du champ proche optique à l'aide d'une pointe ou l'utilisation de structures diffractantes telles que des réseaux. Les modes plasmons sur une surface métallique peuvent aussi être excités par une onde évanescente. On peut procéder suivant plusieurs méthodes : à l'aide d'un prisme [Kretschmann 68, Gryczynski 05], de nanoparticules métalliques [Cesario 05, Flédji 02, Kulakovich 02, Wang 09] ou d'émetteurs fluorescents [Lin 09].

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons particulièrement au cas d'un fluorophore déposé sur un film métallique. Considérons deux situations bien distinctes. Dans la première, un fluorophore excité dans la région 1 est très proche du métal ($d \ll \lambda$). Dans la seconde configuration, la distance métal fluorophore est importante ($\gg \lambda$) (figure 2.4). Le fluorophore éloigné interagit avec le métal via le rayonnement en champ lointain. Si le fluorophore est près du métal, les interactions se font essentiellement via le champ proche [Lakowicz 05].

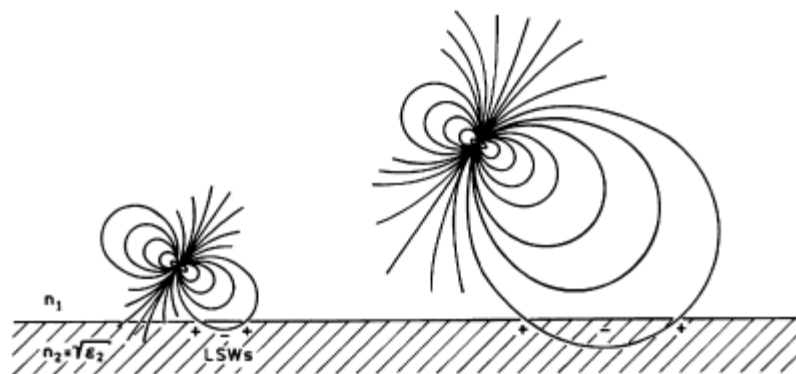


FIG. 2.4 : L'interaction d'un fluorophore avec un film métallique [Lakowicz 05].

Pour que les modes plasmons puissent être excités localement, les sources optiques doivent donc être suffisamment proches de l'interface, dans la zone du champ proche optique.

Nous avons vu dans cette section que les plasmons de surface peuvent être excités sur des surfaces métalliques planes. Des plasmons peuvent être aussi créés sur des colloïdes métalliques. Ils résultent alors d'une oscillation rapide des électrons dans l'espace lié [Lakowicz 05], et, dans ce cas, on parle de plasmons de surface localisés. Pour une revue détaillée sur les plasmons de surface, on pourra consulter les références [Raether 88, Andrieu 05, Pitarke 07].

2.3.3 Les plasmons de surface localisés

Contrairement aux plasmons délocalisés, les plasmons localisés peuvent se coupler en partie aux modes propagatifs en champ lointain. Les plasmons localisés sont confinés à l'échelle de la particule qui est de dimension nanométrique. Dans une approche classique, la taille des particules fait que le gaz d'électrons, quand il entre en oscillation sous l'action d'un champ électromagnétique crée un dipôle oscillant (figure 2.5) avec les ions constituant la particule.

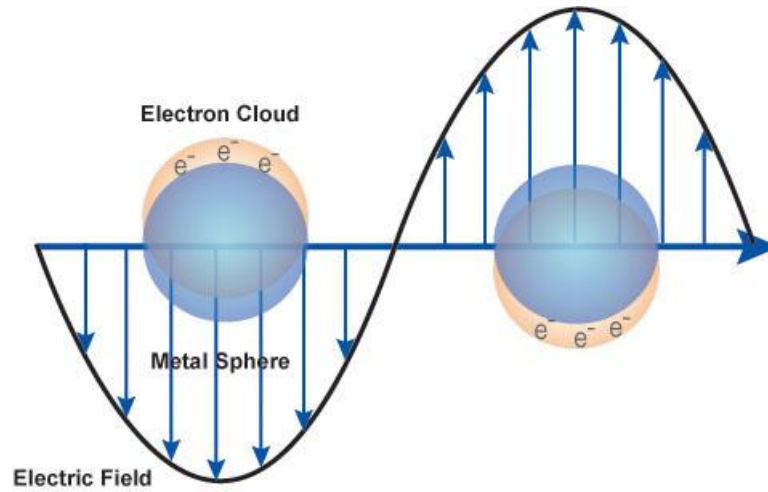


FIG. 2.5 : Représentation des plasmons de surface localisés sous forme de dipôle oscillant.

La résonance plasmon de la particule dépend de la taille et de la forme de la particule. En 1908, Mie a développé une théorie complète de la diffusion et l'absorption du rayonnement électromagnétique par une sphère, afin de comprendre les couleurs de particules d'or colloïdales en solution [Maier 07]. La section efficace d'extinction pour une particule avec une constante diélectrique ϵ_1 est donnée par :

$$C_E = C_A + C_S = k_1 \cdot \text{Im}(\alpha) + \frac{k_1^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (2.14)$$

C_A et C_S représentent respectivement les sections d'absorption et de diffusion. $k_1 = 2\pi n_1/\lambda_0$, est le vecteur d'onde de la lumière incidente dans le milieu 1, et α est la polarisabilité de la sphère de rayon r donnée par :

$$\alpha = 4\pi r^3 \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_m + 2\epsilon_1} \right) \quad (2.15)$$

où ϵ_m est la constante diélectrique complexe du métal.

En examinant l'équation (2. 14), on constate que le terme d'absorption C_A augmente proportionnellement à r^3 alors que le terme de diffusion C_S augmente proportionnellement à r^6 . Pour cette raison, si $\frac{r}{\lambda} \ll 1$, la diffusion devient négligeable devant l'absorption.

Dans le cas d'une nanoparticule sphérique de taille donnée, on observe un seul pic d'absorption, qui se décale vers le rouge quand la taille de la particule augmente. Pour des particules plus complexes, on voit apparaître d'autres pics d'absorption, comme dans le cas d'un ellipsoïde qui peut présenter jusqu'à trois pics, un par axe de la particule. Les fréquences de résonance dépendent donc de la taille et de la forme de la nanoparticule métallique [Laverdant 07]. La proximité entre deux particules fait aussi apparaître de nouvelles résonances [Vandenbem 10]. Une particularité cruciale est que le champ électromagnétique est fortement exalté autour de la nanoparticule.

2.4 Dynamique d'émission d'un dipôle

Dans cette thèse, nous allons étudier la modification de l'émission d'un émetteur par une structure métallique. Dans notre cas, le couplage entre l'émetteur (les nanocristaux) et les modes du champ électromagnétique peut être traité dans le cadre du couplage faible. Le couplage faible considère l'interaction d'un émetteur avec le champ électromagnétique comme une perturbation, contrairement au cas du couplage fort. Pour ce dernier, les états propres du système sont des états mixtes de l'émetteur et du champ et le couplage rend l'émission spontanée réversible. L'émetteur excité se désexcite en émettant un photon dans le mode du champ électromagnétique [Vion 09]. Le photon peut ensuite être réabsorbé par l'émetteur qui se trouve alors de nouveau dans l'état excité, etc [Abdelhamid 96, Christ 03, Yoshie 04].

Dans le régime du couplage fort, la probabilité d'être dans l'état excitonique oscille au cours du temps (on parle d'oscillation de Rabi). Dans le régime du couplage faible, la probabilité d'être dans l'état excitonique décroît exponentiellement (figure 2.6) [Bonnant 06].

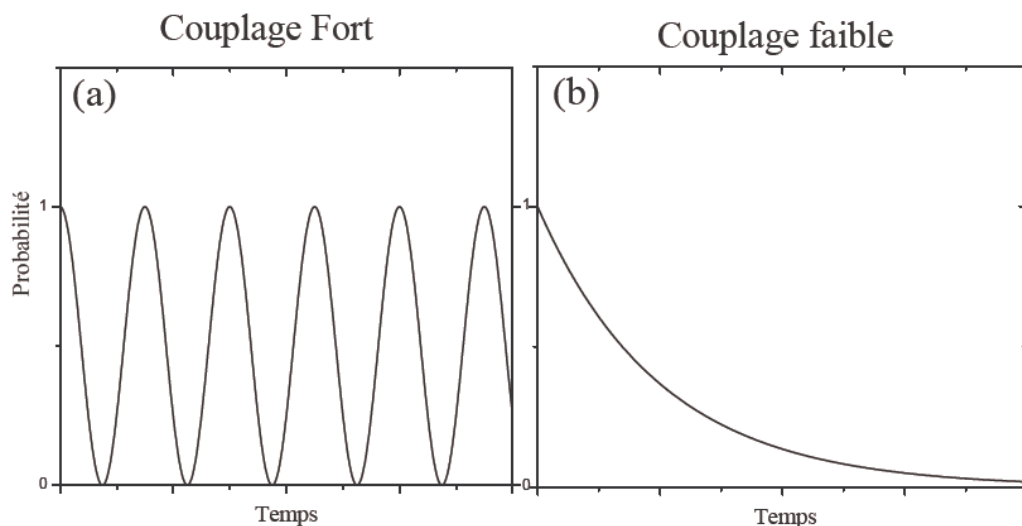


FIG. 2.6 : Représentation schématique de l'évolution de la probabilité d'observer l'émetteur dans l'état excité dans le régime de couplage fort (a) et dans le régime de couplage faible (b).

Pour décrire le couplage faible, on considère l'évolution d'un émetteur isolé couplé à un continuum de modes optiques susceptibles d'être excités. Cette interaction peut être décrite comme une perturbation [Cohen-Tannoudji 01]. L'évolution temporelle de l'état quantique du système émetteur-champ est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi(t)\rangle = (H_0 + H_p) |\phi(t)\rangle \quad (2.16)$$

H_0 est l'Hamiltonien du système à deux niveaux non perturbé.

H_p est l'Hamiltonien décrivant la perturbation induite par l'interaction du dipôle avec le champ électromagnétique :

$$H_p = \widehat{E} \widehat{D} \quad (2.17)$$

Avec \widehat{E} l'opérateur associé au champ électromagnétique et \widehat{D} l'opérateur dipôle.

Soient $|i\rangle$ et $|f\rangle$ les deux états propres de l'Hamiltonien non perturbé, d'énergies propres respectives E_i et E_f telles que $E_f - E_i = \hbar \omega_0$. Les états permettant de décrire l'évolution du système sont constitués par le produit tensoriel des états de l'émetteur à deux niveaux $|i\rangle, |f\rangle$ et des états nombres $|n\rangle$ des modes du champ se réduisant à la présence d'un photon ($|n\rangle = |1\rangle$) ou à l'absence de photon ($|n\rangle = |0\rangle$).

Si l'émetteur a été porté dans son état excité $|\phi_i\rangle = |b,0\rangle$ à $t = 0$, sa probabilité de présence dans l'état excité évolue selon $e^{-\Gamma t}$ avec Γ le taux de déclin [Vion 09]. Le taux de transition de l'état initial $|\phi_i\rangle$ à l'état final $|\phi_f\rangle$ est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\omega_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f |\langle f | H_p | i \rangle|^2 \quad (2.18)$$

Où ρ_f est la densité d'état du champ électromagnétique à la pulsation ω_0 .

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | H_p | \phi_i \rangle|^2 \rho_f(\hbar \omega_0) \quad (2.19)$$

Ainsi le taux de recombinaison spontanée Γ va pouvoir être modifié par le contrôle de l'environnement électromagnétique de l'émetteur. L'émission spontanée d'un émetteur peut être augmentée ou inhibée. C'est l'effet imaginé par Purcell en 1946 [Purcell 46].

2.5 Effet Purcell

Pour un émetteur présentant une largeur de raie inférieure à la largeur spectrale du mode d'une cavité, l'émetteur voit un continuum de modes de densité spectrale $\rho(E)$ [Vion 09]. Pour un mode de cavité de pulsation ω_c et de facteur de qualité Q , la densité de mode à l'énergie $E = \hbar\omega$ est modélisée par une Lorentzienne de largeur $\Delta\omega_c$. La densité $\rho(\omega)$ est donnée par :

$$\rho(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta\omega_c}{\Delta\omega_c^2 + 4(\omega_c - \omega)^2} \quad (2.20)$$

avec :

$$\Delta\omega_c = \frac{\omega_c}{Q} \quad (2.21)$$

L'opérateur champ électrique du point de vue de Schrödinger s'écrit [Vion 09] :

$$\widehat{\vec{E}}(\vec{r}) = i\vec{u}(\vec{r})\hat{a}^+ - i\vec{u}^*(\vec{r})\hat{a} \quad (2.22)$$

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

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

$$\Gamma_{cav} = \frac{2Q}{\hbar V} \frac{|\vec{u}(\vec{r}_d) \cdot \vec{d}|^2}{\epsilon_0 n^2 u_{max}^2} \frac{1}{1 + \frac{4Q^2}{(\hbar\omega_c)^2} (\hbar\omega_0 - \hbar\omega_c)^2} \quad (2.23)$$

si on définit le volume du mode par :

$$V = \frac{\iiint d^3r \epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2}{\max(\epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2)} \quad (2.24)$$

Si on note Γ_q^n le taux d'émission spontanée total dans un milieu d'indice n, on trouve que :

$$\frac{\Gamma_{cav}}{\Gamma_q^n} = \frac{|\vec{u}(\vec{r}_d) \cdot \vec{d}|^2}{u_{max}^2 d^2} \frac{1}{1 + \frac{4Q^2}{(\hbar\omega_c)^2} (\hbar\omega_0 - \hbar\omega_c)^2} \mathbf{F}_p \quad (2.25)$$

avec $u_{max}^2 = \max(\|\vec{u}(\vec{r})\|^2)$. \mathbf{F}_p est le facteur de Purcell

$$\mathbf{F}_p = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q\lambda^3}{Vn^3} \quad (2.26)$$

Le facteur de Purcell, est proportionnel à Q/V , où V est le volume du mode et Q son facteur de qualité.

L'approche aboutissant à l'équation (2.26) a été développée pour les cavités diélectriques. Elle ne peut pas être rigoureusement utilisée pour des structures métalliques [Koenderink 10]. En particulier, la notion de volume de mode est complexe à définir car la constante diélectrique d'un métal comporte une partie imaginaire qui rend inapplicable la formule (2.24). La dépendance en Q/V du facteur de Purcell dans la formule 2.26 fournit toutefois les arguments qualitatifs qui permettent de discuter de l'intérêt des structures métalliques pour le contrôle de l'émission spontanée d'un émetteur individuel.

Le métal permet une localisation spatiale très prononcée : le volume modal V peut y être nettement inférieur au cube de la longueur d'onde, qui constitue l'ordre de grandeur du volume minimum que l'on peut atteindre avec des structures diélectriques.

En revanche, le métal présentant une absorption importante dans le domaine des longueurs d'onde visible, on ne peut espérer des cavités métalliques avec un fort facteur de qualité Q (il sera bien plus faible que pour des cavités diélectriques). Cependant, les nanocristaux présentant à température ambiante une émission spectrale large, des cavités avec des facteurs de qualité élevés sont peu adaptées. En effet dans l'approche aboutissant à l'équation (2.26), on a considéré un émetteur à la largeur très fine par rapport à celle de la cavité. Si ce n'est pas le cas, le facteur Q de la formule (2.26) est remplacé par le facteur de qualité de l'émetteur (défini comme le rapport entre la longueur d'onde d'émission et la largeur de raie).

Les structures métalliques sont donc bien adaptées pour l'exaltation de l'émission des nanocristaux. Dans ce but, nous avons choisi des nanostructures métalliques d'or (que nous allons présenter dans les sections suivantes) présentant des modes plasmoniques très spécifiques et un confinement électromagnétique très fort.

D'une façon expérimentale, nous calculerons le facteur de Purcell comme le rapport entre la durée de vie radiative de référence (durée de vie d'un nanocristal déposé sur une lame de verre (τ_0), et la durée de vie radiative d'un nanocristal couplé à la couche d'or.

$$F_p = \frac{\tau_0}{\tau}$$

2.6 Les nanostructures métalliques

Parmi les très nombreuses structures métalliques élaborées ces dernières années dans le domaine de la plasmonique, un nombre important s'appuie sur des nanoparticules métalliques d'argent [Buchler 05] ou d'or [Stefani 05] présentant des résonances plasmons bien définies. Dans ce manuscrit, les couches d'or que j'ai utilisées sont constituées de grains d'or de dimension variable organisés de manière aléatoire. Ces couches sont en fait des couches d'or dont la concentration en or est proche du seuil de percolation. Les propriétés optiques de ces couches sont très spécifiques comme nous allons le montrer dans ce paragraphe, après avoir présenté leur méthode d'élaboration.

2.6.1 Méthode de fabrication des nanostructures d'or

La fabrication des nanostructures d'or est réalisée par notre équipe. Nous avons utilisé dans ce travail principalement deux types de structures métalliques pour étudier le couplage entre l'émetteur (les nanocristaux) et les plasmons de surface de la couche : des couches d'or au seuil de percolation et des couches d'or continues (qui nous ont servi essentiellement de référence). Ces deux types de structures peuvent être recouvertes d'une couche de silice afin d'éloigner l'émetteur de la structure métallique.

De 2004 à 2007, une étude détaillée des propriétés optiques des nanostructures au seuil de percolation a été réalisée dans notre équipe dans le cadre de la thèse de Julien Laverdant. Dans ce paragraphe, j'en présenterai les principaux résultats nécessaires à l'étude du couplage avec un nano-émetteur.

Les nanostructures d'or sont des films d'or granulaires (hauteur typique moyenne de 12.8 nm et rms de 3.6 nm) déposés sur un substrat de verre (de taille : 1.5 mm × 10 mm × 22 mm) par évaporation thermique. Le dépôt des films est réalisé sous ultra-vide (10^{-9} torr) dans un bâti d'évaporation.

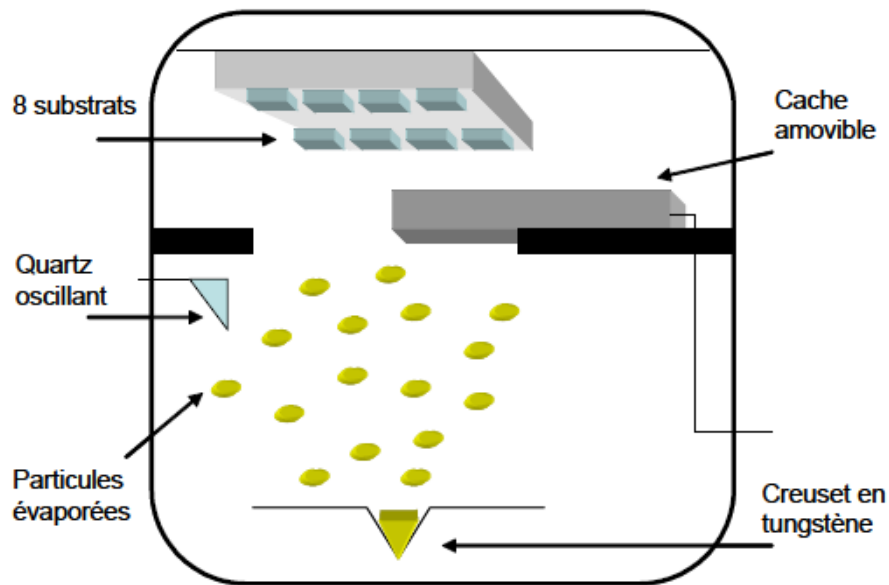


FIG. 2.7 : Schéma du bâti ultra-vide utilisé pour élaborer les couches granulaires d'or [Laverdant 07].

Ce bâti permet l'élaboration de couches d'or granulaires. Il est composé d'une enceinte, d'une armoire électronique et d'un système de pompage à 3 niveaux : une pompe à membrane, une pompe à zéolithe et une pompe ionique. Au début, il faut dégazer le bâti puis réaliser l'ultra-vide avant de faire le dépôt. Le premier vide est obtenu par la pompe primaire (10^{-3} mbar). La pompe secondaire ionique à sublimation de titane permet d'atteindre l'ultra-vide (10^{-10} mbar). On dépose l'or sous forme de lopins dans le creuset. Par la circulation d'un courant électrique dans le creuset, on provoque son échauffement par effet Joule. Les particules d'or s'évaporent et se déposent sur le substrat. Nous contrôlons la vitesse et la quantité de dépôt par une microbalance de quartz (l'épaisseur du film est liée à la fréquence de résonance libre d'oscillation du quartz).

En continuant le dépôt et lorsque les structures forment des ramifications, un premier lien continu d'un bout à l'autre du cliché apparaît (figure 2.9). Ce lien continu marque la transition de percolation caractérisée expérimentalement par l'apparition d'une résistance mesurable. Il s'agit d'une transition de phase du second ordre, entre un état isolant et l'état conducteur [Grésillon 99]. Au voisinage de cette transition, les grandeurs physiques telles que la taille des amas présentent des lois d'échelles. Dans ce cas, les couches sont semi-continues et forment au final une structure fractale. Pour avoir une estimation précise de l'épaisseur massique, on réalise un dépôt d'une surface continue d'or et on mesure son épaisseur. Ainsi, nous obtenons la relation entre l'épaisseur et le décalage en fréquence de quartz. L'épaisseur massique est l'épaisseur qu'aurait l'échantillon s'il était continu [Laverdant 07]. Dans notre cas, l'épaisseur équivalente est d'environ 61 Å. Pour obtenir des couches d'or continues, on poursuit le dépôt à une grande concentration. Toutes les zones vides se remplissent et forment au final un film d'or d'épaisseur d'environ 200 Å.

Pour faire un dépôt de silice sur les films d'or, on procède à un dépôt par pulvérisation. La méthode de pulvérisation est aussi réalisée par notre équipe. C'est une pulvérisation cathodique sous vide qui se base sur l'application d'une différence de potentiel

entre la cible et les parois du réacteur. Sous l'effet du champ électrique, les particules de SiO_2 se condensent sur le substrat par pulvérisation. Dans le chapitre suivant, on montrera l'intérêt de ce dépôt dans les propriétés d'exaltation de fluorescence des nanocristaux couplés à ce type de structure métallique. Dans le chapitre 4, nous utiliserons des couches d'or nue, sans dépôt de silice.

Pour caractériser la morphologie des nanostructures obtenues, des études en Microscopie Électronique en Transmission (MET) et par Microscopie à Force Atomique (AFM) sont réalisées. Pour la détermination des propriétés optiques telles que la réflexion, la transmission et l'absorption (dont on parlera dans la section suivante), des mesures spectrophotométriques ont été effectuées.

2.6.2 Caractérisation des films d'or

Les topographies obtenues par AFM nous renseignent sur la morphologie des surfaces d'or en fonction de la concentration métallique. Elles nous permettent de préciser les épaisseurs massiques et la rugosité. Dans la figure 2. 8, nous montrons une topographie d'un film d'or semi-continu et l'historgramme des hauteurs de grains correspondant. Nous montrons aussi la variation de la topographie selon une ligne et qui confirme l'inhomogénéité en taille et en forme des grains.

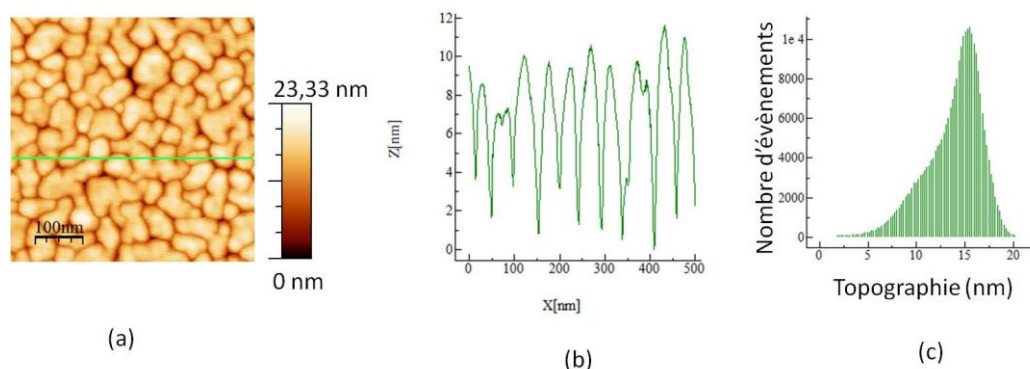


FIG. 2. 8 : (a) La topographie d'un film d'or semi-continu. (b) La variation de la topographie selon une ligne (en vert). (c) L'historgramme des hauteurs de grains correspondant à (a).

Les courbes spectrophotométriques montrent la transmission T , la réflexion R et l'absorption A des couches en fonction de la concentration en métal (voir figure 2.9). Pour la couche semi-continue au seuil de percolation, on observe un comportement particulier de l'absorption. Celle-ci présente un plateau allant du visible (environ 550 nm) jusque dans l'infra-rouge. Dans le cas de cette couche, les grains d'or présentent des clusters de formes et de tailles très variées, ce qui entraîne la présence de résonances plasmons pour une large gamme de longueurs d'onde. Cette propriété est à l'origine de l'extension du spectre d'absorption du visible jusque dans l'infrarouge. Dans le cas de la couche continue, la courbe de réflexion augmente en allant vers l'infrarouge, la transmission quant à elle diminue et le pic d'absorption a disparu.

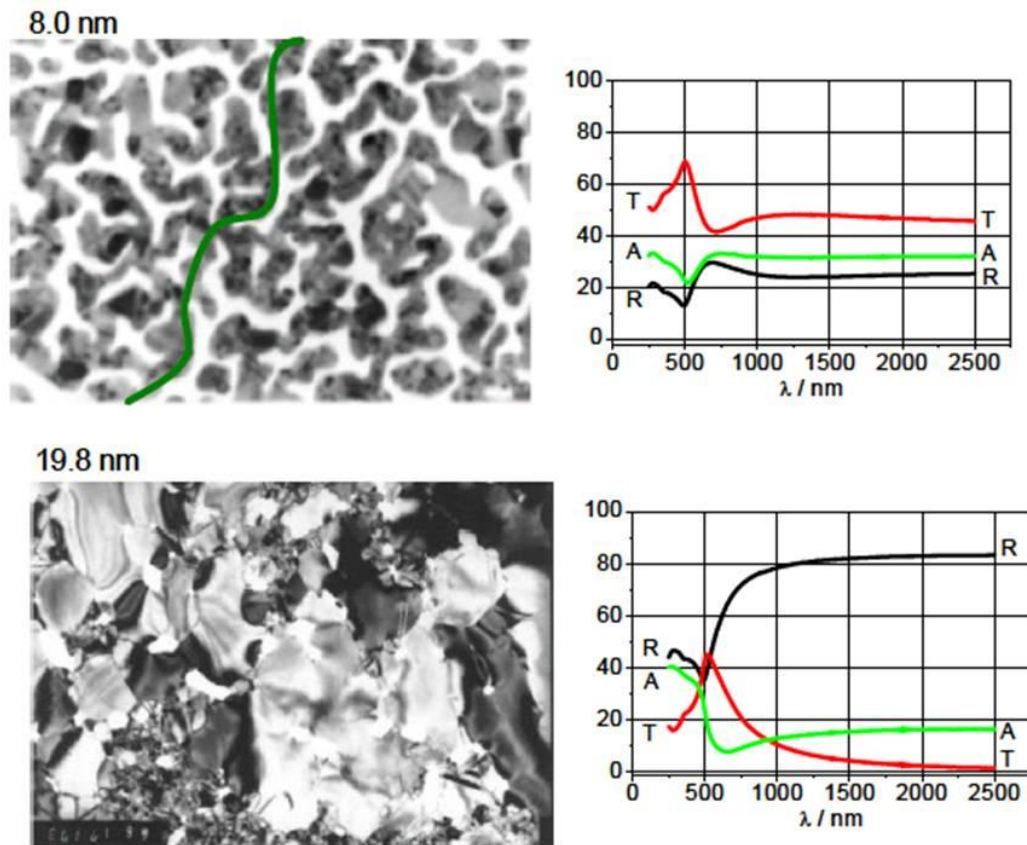


FIG. 2.9 : Clichés de Microscopie Électronique ($360 \times 500 \text{ nm}^2$) en transmission (MET) de surfaces granulaires d'or d'épaisseur massive 8 nm (couche semi-continue au seuil de percolation (lien tracé en vert), et d'épaisseur 19.8 nm (couche d'or continue). Le métal est représenté en noir et le substrat en blanc. À droite, sont tracées les courbes spectrophotométriques associées à chaque cliché MET [Laverdant 07].

La présence du désordre sur cette couche entraîne aussi une forte localisation du champ électromagnétique sur des zones largement sub-longueur d'onde. Pour déterminer la localisation des champs électromagnétiques sur ces films métalliques [Ducourtieux 01, Fort 08, Grésillon 99, Seal 06], des études par microscopie de champ proche (SNOM) ont été réalisées. Le microscope utilisé est un SNOM à ouverture : la pointe est une fibre optique nanométrique d'extrémité métallisée. En pratique, ces pointes présentent une résolution de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres. Les études réalisées par J. Laverdant ont permis de mettre en évidence la localisation du champ électromagnétique.

Dans la figure 2.10, nous présentons des images optiques obtenues en champ proche pour différentes longueurs d'onde d'excitation ((a) $\lambda = 514 \text{ nm}$, (b) $\lambda = 568 \text{ nm}$ et (c) $\lambda = 647 \text{ nm}$) sur la même zone topographique de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (figure. 2. 10 (d)).

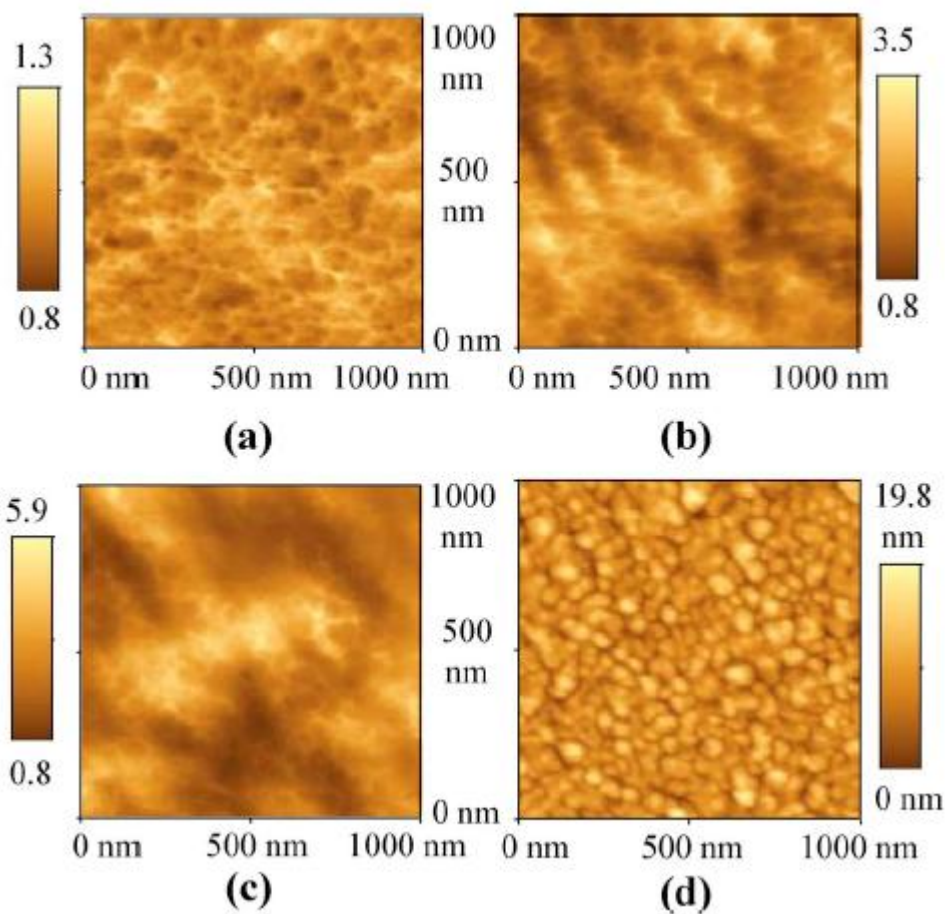


FIG. 2.10 : (a), (b) et (c) Images optiques ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) obtenues en champ proche pour trois longueurs d'onde : $\lambda = 514 \text{ nm}$, $\lambda = 568 \text{ nm}$ et $\lambda = 647 \text{ nm}$ sur la même zone topographique (d) [Buil 06].

Ces images montrent la variation de l'intensité diffusée sur les films d'or selon la longueur d'onde d'excitation. Pour la première longueur d'onde $\lambda = 514 \text{ nm}$, l'image optique est formée par la diffusion de la structure. Pour les longueurs supérieures, des résonances plasmons sont générées et la distribution d'intensité présente des zones d'exaltation. On constate aussi que plus la longueur d'onde augmente, plus l'exaltation est forte.

La structure fractale et désordonnée est donc à l'origine de localisations fortes du champ électromagnétique. Les zones où l'intensité est exaltée sont appelées des points chauds (« hot-spot » en anglais) et se situent entre les grains métalliques. L'intérêt crucial du désordre est qu'il entraîne des localisations plus fortes que les localisations présentes dans des structures ordonnées [Andrey 99, Sánchez-Gil 03, Sarychev 99].

La longueur d'onde d'émission des nanocristaux de CdSe utilisés dans cette thèse, comprise entre 620 nm et 660 nm , est dans le régime de résonance plasmon de nos couches d'or ce qui permettra un couplage nanocristaux/structure métallique efficace. Toutefois ce couplage va dépendre de façon cruciale de leur position par rapport aux zones d'exaltation.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les propriétés optiques des métaux. Nous avons défini les différentes sortes de plasmon : de volume et de surface (localisés et délocalisés). Nous avons examiné, la dynamique d'émission d'un émetteur dans le régime de couplage faible et rappelé les caractéristiques essentielles de l'effet Purcell.

Durant ma thèse, j'ai étudié l'effet du couplage de nanocristaux de CdSe/CdS avec des couches d'or désordonnées décrites en détail dans ce chapitre. En particulier, elles présentent des modes plasmons très spécifiques. Encore plus fortement localisés que dans le cas de structures métalliques organisées, ils constituent des zones d'exaltation du champ très prononcées. Cette caractéristique nous a permis d'observer un couplage très important entre les nanocristaux de CdSe et ces plasmons. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier en détail l'effet de ce couplage pour des nanocristaux individuels placés à une distance contrôlée des films d'or désordonnés.

Bibliographie

- [[Abdelhamid 96](#)] M. Abdelhamid. Oscillations de Rabi Quantiques : test direct de quantification du champ. 140 p. Thèse : Physique quantique : Université Pierre et Marie Curie, (1996)
- [[Alvarez 97](#)] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, I. Vezmar, and R. L. Whetten. Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *J. Phys. Chem. B*, 101, 3706-3712 (1997)
- [[Andrey 99](#)] Andrey K. Sarychev. Anderson localization of surface plasmons and nonlinear optics of metal-dielectric composites. *Phys. Rev. B*, Vol. 60, N° 24, 16389–16408 (1999)
- [[Andrieu 05](#)] S. Andrieu et P. Müller. Les surfaces solides : concepts et méthodes. 511 p. EDP Sciences et CNRS éditions (2005)
- [[Bonnant 06](#)] C. Bonnard. Couplage fort entre plasmons de surface et exciton de semiconducteur organique. 195 p. Thèse : physique : Université Claude Bernard- Lyon 1, (2006)
- [[Buchler 05](#)] B. C. Buchler, T. Kalkbrenner, C. Hettich and V. Sandoghdar. Measuring the quantum efficiency of the optical emission of single radiating dipoles using a scanning mirror. *Phys. Rev. Lett.* 95(6), 063003–4 (2005)
- [[Buil 06](#)] S. Buil, J. Aubineau, J. Laverdant, and X. Quélin. Local field intensity enhancements on gold semi-continuous films with an aperture near-field optical microscope in collection mode. *J. Appl. Phys.* 100, 063530 (2006)
- [[Cesario 05](#)] J. Cesario, R. Quidant, G. Badenes, and S. Enoch. Electromagnetic coupling between a metal nanoparticle grating and a metallic surface. *Optics Letters*, Vol. 30, Issue 24, 3404-3406 (2005)
- [[Chang 06](#)] W-H. Chang, W-Y. Chen, H-S. Chang, T-P. Hsieh, J-I. Chyi, and T-M. Hsu. Efficient Single-Photon Sources Based on low-Density Quantum Dots in Photonic-Crystal Nanocavities. *Phys. Rev. Lett.* 96, 117401 (2006)
- [[Christ 03](#)] A. Christ, S.G. Tikhodeev, N. A. Gippius, J. Kuhl, and H. Giessen. Waveguide-Plasmon Polaritons: Strong Coupling of Photonic and Electronic Resonances in a Metallic Photonic Crystal Slab. *Phys. Rev. Lett*, 91, Vol 91, N° 18, 183901 (2003)
- [[Cohen-Tannoudji 01](#)] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G.Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atoms*. EDP Sciences, CNRS Éditions (2001)
- [[Drexhage 68](#)] K. H. Drexhage, H. Kuhn, and F. P. Schäfer. Variation of the fluorescence decay time of a molecule front of a mirror. *BundenChose*, 72, 329 (1968)
- [[Ducourtieux 01](#)] S. Ducourtieux, V. A. Podolskiy, S. Grésillon, S. Buil, B. Berini, P. Gadenne, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, W. D. Bragg, K. Banerjee, V. P. Safonov, V. P. Drachev, Z. C. Ying, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev. Near-field optical studies of semicontinuous metal films. *Phys. Rev. B*, Vol. 64, 165403 (2001)

[Eagen 79] C. F. Eagen, and W. H. Weber. Energy transfer from an excited dye molecule to the surface plasmons of an adjacent metal. *Opt. Lett.*, 4 (8), 236-238 (1979)

[Félidj 02] N. Félidj, J. Aubard, and G. Lévi. J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Enhanced substrate-induced coupling in two-dimensional gold nanoparticle arrays. *Phys. Rev. B*, 66, 245407 (2002)

[Fort 08] E. Fort, and S. Grésillon. Surface enhanced fluorescence. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41, 013001 (2008)

[Grésillon 99] S. Grésillon, L. Aigouy, A. C. Boccara, and J. C. Rivoal. X. Quelin, C. Desmarest, and P. Gadenne. V. A. Shubin, A. K. Sarychev, and V. M. Shalaev. Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 82, N° 22, 4520 (1999)

[Gryczynski 05] I. Gryczynski, J. Malicka, W. Jiang, H. Fischer, W. C. W. Chan, Z. Gryczynski, W. Grudzinski, and J. R. Lakowicz. Surface-Plasmon-Coupled Emission of Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B*, 109, 1088-1093 (2005)

[Höflich 09] K. Höflich, U. Gösele, and S. Christiansen. Are Volume Plasmons Excitable by Classical Light? *Phys. Rev. Lett.*, 103, 087404 (2009)

[Kahl 07] M. Kahl, T. Thomay, V. Kohnle, K. Beha, J. Merlein, M. Hagner, A. Halm, J. Ziegler, T. Nann, Y. Fedutik, U. Woggon, M. Artemyev, F. Pérez-Willard, A. Leitenstorfer, and R. Bratschitsch. Colloidal Quantum Dots in All-Dielectric High-Q Pillar Microcavities. *Nano. Lett.* Vol 7, N° 9, 2897-2900 (2007)

[Koenderink 10] A. F. Koenderink. On the use of Purcell factors for plasmon antennas. *Optics Letters*, Vol. 35, Issue 24, 4208-4210 (2010)

[Kretschmann 68] E. Kretschmann and H. Reather. Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Naturforsch, A* 23, 2135–2136 (1968)

[Kulakovich 02] O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon, and M. Artemyev. Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. *Nano. Lett.* Vol. 2, N°12, 1449-1452 (2002)

[Lakowicz 05] J. R. Lakowicz. Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Analytical Biochemistry*, 337, 171-194 (2005)

[Laverdant 07] J. Laverdant. Nanosources exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique. 186 p. Thèse : Optique et photonique : Université de Versailles Saint Quentin En Yvelines, (2007)

[Leatherdale 02] C. A. Leatherdale, W.-K. Woo, F. V. Mikulec and M. G. Bawendi: On the absorption cross section of CdSe nanocrystal quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31):7619–7622 (2002)

- [Lin 09] T. J. Lin, W. J. Chuang, S. Cheng, and Y. F. Chen. Enhancement of emission from CdSe quantum dots induced by propagating surface plasmon polaritons. *App. Phys. Lett* 94, 173506 (2009)
- [Lopes 08] M. Lopes. Etude de nanoantennes optiques : application aux diffusions Raman exaltées de surface et par pointe. 170 p. Thèse : Optique et Nanotechnologie : Université de Technologie de Troyes Institut Charles Delaunay (FRE 2848), (2008)
- [Lukosz 80] R. E Kunz and W. Lukosz. Changes in fluorescence lifetimes induced by variable optical environments. *Phys. Rev. B*, Vol. 21, N° 10, 4814 (1980)
- [Maier 07] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer (2007)
- [Neogi 02] A. Neogi, C-W. Lee and H. O. Everitt. Enhancement of spontaneous recombination rate in a quantum well by resonant surface plasmon coupling. *Phys. Rev. B*, 66, 153305 (2002)
- [Pitarke 07] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov and P. M. Echenique. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Rep. Prog. Phys*, 70, 1–87 (2007)
- [Purcell 46] E. M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at ratio frequencies. *Phys. Rev.* 69, 681 (1946)
- [Raether 88] H. Raether. *Surface Plasmons. On Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York. London Paris Tokyo. 136 p, (1988)
- [Ray 06] K. Ray, R. Badugu and J. R. Lakowicz. Metal enhanced fluorescence from CdTe nanocrystals: A single-molecule fluorescence study. *J. Am. Chem. Soc*, 128(28) (2006)
- [Ritchie 57] R. H. Ritchie. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Phys. Rev.* 106, 874–881 (1957)
- [Sánchez-Gil 03] J. A. Sánchez-Gil. Localized surface-plasmon polaritons in disordered nanostructured metal surfaces: Shape versus Anderson-localized resonances. *Phys. Rev. B* 68, 113410 (2003)
- [Sarychev 99] A. K. Sarychev, V. A. Shubin and V. M. Shalaev. Anderson localization of surface plasmons and nonlinear optics of metal-dielectric composites. *Phys. Rev. B*, Vol 60, N° 24, 16390-16408 (1999)
- [Seal 06] K. Seal, D. A. Genov, A. K. Sarychev, H. Noh, V. M. Shalaev, Z. C. Ying, X. Zhang, and H. Cao. Coexistence of Localized and Delocalized Surface Plasmon Modes in Percolating Metal Films. *Phys. Rev. Lett*, 97, 206103 (2006)
- [Shimizu 02] K.T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler, and M.G. Bawendi. Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 89, N° 11, 117401(2002)
- [Stefani 05] F. D. Stefani, K. Vasilev, N. Bocchio, N. Stoyanova and M. Kreiter. Surface-plasmon-mediated single-molecule fluorescence through a thin metallic film. *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2), 023005 (2005)

- [Tannoudji 96] C. C. Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*. 628 p. Éditions 2 (1996)
- [Twes 70] K. H. Tews, O. Inacker, and H. Kuhn. Variation of the luminescence lifetime of a molecule near an interface between different polarizable dielectrics. *Nature* 228, 276 (1970)
- [Vandenbem 10] C. Vandenbem, D. Brayer, L. S. Froufe-Pérez, and R. Carminati. Controlling the quantum yield of a dipole emitter with coupled plasmonic modes. *Phys, Rev B*. 81, 085444 (2010)
- [Vion 09] C. Vion. *Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques (Contrôle de l'émission spontanée)*. 209 p. Thèse : La physique, de la particule à la matière condensée : Université Pierre et Marie Curie, (2009)
- [Vion 10] C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Schwob, J-M. Frigerio, J-P. Hermier and A. Maître. Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface. *Opt. Exp. Vol. 18, N° 7, 7440-7445* (2010)
- [Wang 09] Y. Wang, T. Yang, M. T. Tuominen, and M. Aichermann. Radiative Rate Enhancements in Ensembles of Hybrid Metal-Semiconductor Nanostructures. *Phys. Rev. Lett* 102, 163001 (2009)
- [Yoshie 04] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin, and D. G. Deppe. Vacuum Rabi splitting with a single quantum dot in a photonic crystal nanocavity. *Nature* 432, 200-203 (2004)

Couplage des nanocristaux CdSe/CdS à des structures métalliques d'or semi-continues recouvertes de silice

Sommaire

| | |
|--|----|
| 3.1 Introduction | 66 |
| 3.2 Dispositif expérimental de microscopie confocale : caractérisation de l'émission d'un NC en champ lointain | 66 |
| 3.2.1 La première configuration (C1) de la carte TimeHarp 200 | 69 |
| 3.2.1.1 Histogramme des coïncidences | 69 |
| 3.2.2 La deuxième configuration (C2) de la carte TimeHarp 200 | 70 |
| 3.2.2.1 Durée de vie | 70 |
| 3.2.3 La carte PicoHarp 300 vf | 71 |
| 3.3 Rendement quantique de l'état brillant d'un nanocristal de CdSe/CdS | 72 |
| 3.4 Taux de collection | 73 |
| 3.5 Caractérisation de l'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS sur une lame de verre excité au taux de pompage μ | 74 |
| 3.6 Couplage des nanocristaux CdSe/CdS à des structures métalliques d'or semi-continues au seuil de percolation | 77 |
| 3.6.1 Modification de la durée de vie radiative d'un nanocristal individuel | 78 |
| 3.6.1.1 Caractérisation des échantillons | 78 |
| 3.6.1.2 Résultats expérimentaux | 79 |
| 3.6.1.3 Cas d'un espaceur de 30 nm | 83 |
| 3.6.2 États d'émission de photons | 85 |
| 3.6.3 Le taux de collection d'un NC individuel en tant que source de photons uniques | 86 |
| 3.7 Conclusion | 87 |

3.1 Introduction

En modifiant la densité d'états photoniques, le taux d'émission spontanée d'un émetteur individuel peut être augmenté avec des implications importantes dans le domaine de l'optique quantique. Une application importante dans ce domaine concerne la réalisation d'une source de photons uniques plus efficace en particulier en termes de cadence de fonctionnement de la source. L'utilisation de structures photoniques permet aussi d'augmenter la collection des photons, une caractéristique primordiale pour une source de photons uniques, ou encore de contrôler la polarisation des photons.

Comme nous l'avons vu, depuis les années 90, de très nombreux groupes ont étudié le couplage de boîtes quantiques ou des nanocristaux avec diverses structures photoniques diélectriques telles que des miroirs de Bragg [Martiradonna 06], des micropiliers [Moreau 01, Kahl 07, Balocchi 06], des microcavités [Qualtieri 09] ou des cristaux photoniques [Lodahl 04, Vos 08, Vion 09, Sapienza 10]. Une alternative consiste à étudier l'interaction d'un émetteur individuel avec une structure métallique présentant des champs électromagnétiques localisés et exaltés [Bawendi 02, Ito 07, Mertens 07, Matsuda 08, Lin 09, Wang 09, Esteban 10, Vandenbem 10, Viste 10].

Dans nos expériences, nous présentons nos études concernant le couplage des nanocristaux avec les films d'or semi-continus dont les propriétés optiques particulières liées au désordre ont été décrites dans le chapitre précédent. Comparées aux structures ordonnées, l'originalité de ces couches est d'une part qu'elles présentent des résonances plasmons sur une large bande spectrale et d'autre part qu'elles présentent des champs électromagnétiques extrêmement localisés. Les très fortes localisations liées à la nature désordonnée de la couche sont plus fortes que dans le cas de structures ordonnées.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la modification de l'émission de nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS déposés à une distance contrôlée du film semi-continu d'or. Pour cela un film de silice d'épaisseur connue est déposé sur la couche d'or. Nous allons étudier en détail la modification de l'émission des nanocristaux à l'échelle individuelle. Nous démontrerons que le facteur de Purcell peut atteindre la valeur 10. Ensuite, nous examinerons le taux de collection des photons uniques. Nous déterminerons par une méthode originale, l'efficacité des différents processus correspondant à des photons collectés et non-collectés. Avant de détailler ces résultats, nous allons présenter le dispositif expérimental utilisé.

3.2 Dispositif expérimental de microscopie confocale : caractérisation de l'émission d'un NC en champ lointain

Nous avons vu au premier chapitre que les nanocristaux de CdSe se présentent sous forme de colloïdes en solution. Dans nos expériences, les nanocristaux sont déposés sur un substrat (lame de verre de microscope, couche de silice fabriquée au laboratoire, couche d'or...) à la tournette (« spin-coating » en anglais), qui permet d'étaler d'une façon homogène la solution de nanocristaux par rotation de la lame (à la vitesse 4000 tours/mn). Pour étudier les nanocristaux à l'échelle individuelle, la solution est diluée dans un mélange de 90% d'hexane et 10% d'octane. La dilution est choisie de manière à obtenir, après dépôt, des nanocristaux séparés les uns des autres par une distance typique quelques microns. Pour éviter

la formation d'agrégats, on peut passer la solution mère à la centrifugeuse et au bain à ultrasons.

L'analyse de la fluorescence d'un nanocristal individuel se fait à l'aide d'un dispositif de microscopie basé sur un microscope Olympus IX71 inversé, et d'un système de mesure de la fonction d'autocorrélation en intensité de type Hanbury- Brown et Twiss [Brown 56] (voir figure 3.1). Grâce à un montage en mode confocal, notre microscope nous permet d'isoler la lumière provenant d'un faible volume de l'échantillon observé. Pour réaliser ce filtrage spatial, nous avons mis en place un sténopé (« pinhole en anglais ») comportant une ouverture de 400 μm de diamètre.

L'échantillon est déposé sur un dispositif piézoélectrique permettant un balayage sur une zone de 80 x 80 μm avec une précision de l'ordre de 10 nm. Ce système piézoélectrique est piloté par l'ordinateur via une interface développée sur Labview. Cette interface nous permet de scanner une zone de l'échantillon et de pointer le nanocristal à étudier (voir figure 3.2). Nous utilisons un temps d'intégration de 10 ms par point, pour un balayage 5 x 5 μm avec une résolution 50 x 50 points.

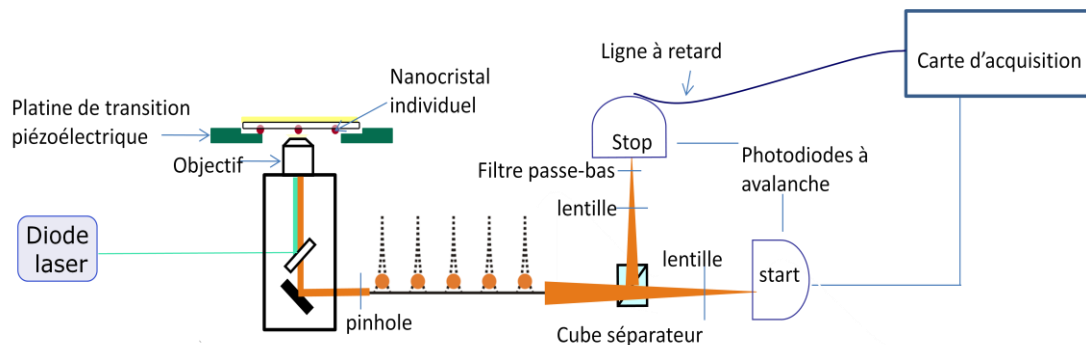


FIG. 3.1 : Dispositif de microscopie confocale pour l'étude de la fluorescence des nanocristaux.

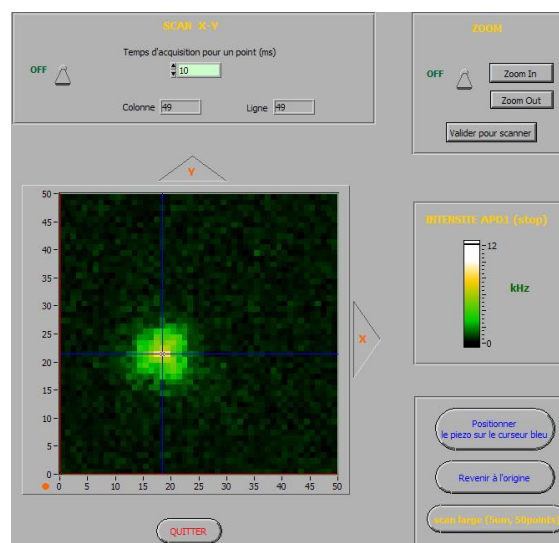


FIG. 3.2 : Balayage à l'aide de la cale piézoélectrique XY de l'échantillon sur une zone de 5 x 5 μm .

En première approche, les nanocristaux sont éclairés par une lampe UV en champ large. On peut alors observer la fluorescence d'un ensemble de nanocristaux à l'œil nu. Les nanocristaux peuvent aussi être excités individuellement par un faisceau laser focalisé. Dans les expériences effectuées durant ma thèse, nous avons utilisé deux diodes laser émettant pour l'une à 405 nm et pour l'autre à 485 nm (Picoquant, LDH). Elles peuvent fonctionner en mode continu ou impulsionnel. En mode impulsionnel, la fréquence de répétition peut être ajustée entre 1 MHz et 80 MHz. La durée de l'impulsion laser est de l'ordre de la centaine de picosecondes. Elle est beaucoup plus courte que la durée de vie radiative d'un nanocristal individuel (~ 60 ns). Nous pourrions donc observer l'émission de photons uniques.

Nous avons utilisé un objectif à air (Olympus x 100) avec une ouverture numérique de l'ordre de 0,95 ou un objectif à huile de même grossissement et d'ouverture numérique 1,4. Nous utilisons un miroir dichroïque pour séparer le faisceau d'excitation et l'émission des nanocristaux.

Le faisceau traversant le pinhole peut être collecté par deux dispositifs distincts via un simple miroir rétractable. Dans une première configuration, l'observation de la fluorescence se fait à l'aide d'une caméra CCD (Roper scientifique, 512B). Dans l'autre configuration, on utilise deux photodiodes à avalanches (PerkinElmer ou MPD) disposées de part et d'autre d'un cube séparateur. Ces photodiodes présentent un temps mort de 50 ns pendant lequel elles ne comptent pas les photons. Elles présentent une résolution temporelle de 300 ps (PerkinElmer) ou 50 ps (MPD), et peuvent sans saturer compter jusqu'à 20 millions de photons par seconde. Comme le dégroupement de photons s'observe aux échelles de temps de l'ordre de la durée de vie des nanocristaux (~ 60 ns), il n'est pas possible de compter tous les photons avec une seule photodiode, ce qui justifie l'utilisation de deux photodiodes et du cube séparateur (montage Hanbury-Brown et Twiss). En outre, et c'est le plus important, on peut montrer qu'un tel dispositif de détection permet d'obtenir la statistique des temps d'arrivée des photons, comme si on utilisait une photodiode unique parfaite.

Nous avons disposé un filtre passe-bas à partir de 800 nm devant l'une des photodiodes pour éviter l'apparition de signaux parasites spécifiques aux photodiodes à avalanche. En effet, la détection d'un photon génère une avalanche d'électrons dans chaque photodiode. Des photons infrarouges sont alors émis et sont susceptibles d'être détectés par l'autre photodiode. On parle de « cross talk » entre les photodiodes. Devant chaque photodiode, nous avons aussi placé une lentille convergente.

Ces deux photodiodes sont branchées à une carte d'acquisition qui nous permet d'analyser la fluorescence des nanocristaux. Dans les premières expériences, il s'agit d'une carte TimeHarp 200 (Picoquant). Par la suite, nous avons fait l'acquisition d'un module externe PicoHarp 300. La TimeHarp 200 dispose d'une entrée de synchronisation et d'une autre entrée « start ». Elle peut tout d'abord fonctionner en mode « thd » (Time Harp default). Elle enregistre alors le délai entre les signaux détectés sur les deux voies. En mode « t3r » (Time-tagged Time resolved), elle enregistre le temps absolu de détection d'un photon (avec une précision de 100 ns) et le délai écoulé depuis l'émission d'une impulsion laser. La carte PicoHarp 300 peut fonctionner suivant ces deux modes (le mode « thd » prenant la dénomination « phd »).

Avec ce dispositif de microscopie confocale, on caractérise l'émission des nanocristaux en champ lointain. Avec la carte TimeHarp 200, ce dispositif nous permet de mesurer soit le délai entre les détections de deux photons (première configuration dite Start/Stop), soit le délai entre l'impulsion laser et la détection d'un photon (deuxième

configuration). Avec la carte PicoHarp 300, nous verrons qu'il est possible de mesurer ces deux données en utilisant une seule configuration.

3.2.1 La première configuration (C1) de la carte TimeHarp 200

Dans la première configuration (figure 3.3), la carte TimeHarp 200 mesure le délai d'arrivée entre les photons détectés par les deux photodiodes lorsque ce délai est inférieur à $4,7 \mu\text{s}$. Le temps de résolution de la carte est de 1.1 ns . Cette carte nous permet de déterminer le temps d'arrivée du premier photon et, après le choix d'une durée d'échantillonnage « time bin t_b », on peut connaître le nombre de paires de photons détectés pendant la durée t_b . Le nombre d'événements enregistrés dans nos expériences est de l'ordre de 10^4 paires de photons/s. Le temps t_b doit donc être de l'ordre de 10 ms pour avoir un nombre significatif d'événements pendant cette durée d'échantillonnage. Dans cette configuration, le taux de répétition des impulsions laser est déterminé au cas par cas de telle sorte qu'on aura un intervalle de temps entre les impulsions bien plus grand que la durée de vie afin d'éviter tout chevauchement des pics de l'histogramme des délais entre les photons.

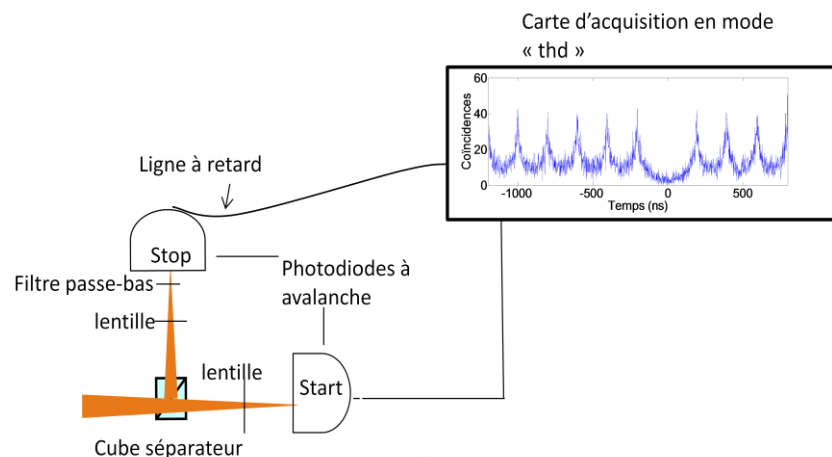


FIG. 3.3 : La configuration (C1), la carte enregistre le délai entre les photons détectés par les deux photodiodes.

3.2.1.1 Histogramme des coïncidences

Pour démontrer l'émission de photons uniques et le caractère individuel de l'émetteur, nous mesurons les délais entre les photons successifs à l'aide de cette première configuration. L'histogramme des coïncidences ne peut pas être mesuré à des temps inférieurs à 300 ns en raison d'un temps mort d'environ 300 ns de la carte d'acquisition. Pour étudier la corrélation entre un photon Start et les photons Stop, on a donc introduit une ligne à retard de 400 ns avec un câble BNC de 100 m .

L'absence de coïncidences aux délais proches de 0 est une preuve d'émission de photons uniques (on parle de dégroupement de photons). On prouve alors que le nanocrystal émet ses photons un par un, chaque impulsion d'excitation générant au plus un photon. La figure 3.4 montre un exemple d'histogramme des coïncidences d'un nanocrystal de CdSe/CdS à température ambiante excité par notre laser impulsionnel émettant à 405 nm .

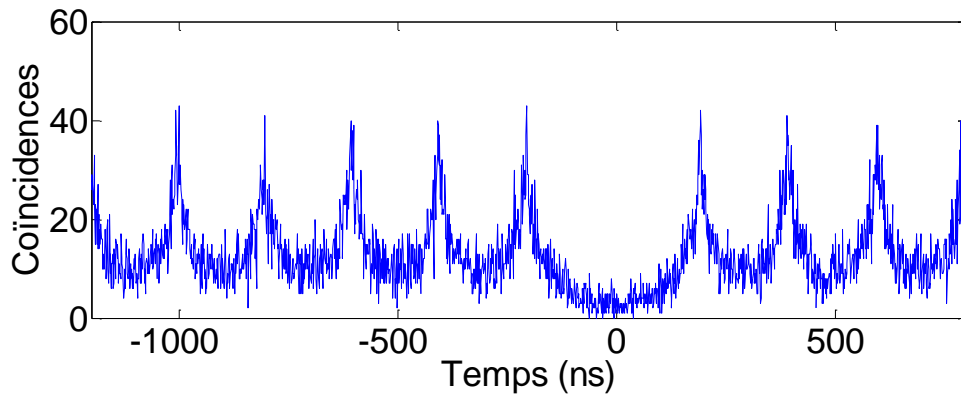


FIG. 3.4 : Histogramme des coïncidences (des délais) obtenu pour un nanocristal de CdSe/CdS déposé sur une lame de verre. On observe un dégroupement de photons parfait.

3.2.2 La deuxième configuration (C2) de la carte TimeHarp 200

Dans la deuxième configuration (figure 3.5), la carte TimeHarp 200 enregistre le délai entre les impulsions laser et l'instant d'arrivée des photons détectés par une photodiode. En utilisant le mode « t3r », le temps d'arrivée absolu (à l'échelle de 100 ns) de chaque photon est également enregistré, ce qui donne l'évolution de l'intensité de fluorescence (histogramme d'intensité) après un choix de temps d'échantillonnage « t_b ». L'intensité maximale mesurée est de l'ordre de 50×10^3 coups/s, nous avons choisi dans cette configuration une durée d'échantillonnage égale à 1 ms. Une méthode originale développée dans l'équipe consiste (dans les configurations C1 ou C2) à sélectionner les photons détectés pour un certain niveau de signal. Suivant la configuration, on peut caractériser la fonction d'autocorrélation d'intensité ou le déclin de fluorescence correspondant à ce niveau (nous y reviendrons plus en détails dans les sections suivantes). Dans cette configuration, la résolution est de l'ordre de 500 ps.

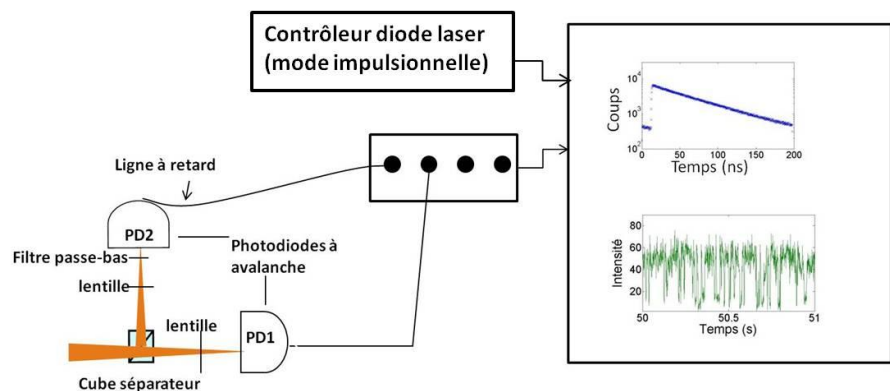


FIG. 3.5 : La configuration (C2) : la carte enregistre le délai entre l'impulsion laser et la détection d'un photon.

3.2.2.1 Durée de vie

Pour caractériser la durée de vie de l'état excité d'un émetteur individuel, la méthode standard consiste à mesurer le délai entre la détection des photons par l'une des deux photodiodes et l'impulsion laser. La figure 3.6 montre un exemple de décroissance de la

photoluminescence obtenu en traçant l'histogramme de ces délais pour un nanocrystal individuel (configuration C2) déposé sur une lame de verre. Après soustraction du bruit de fond, la courbe en échelle semi-logarithmique est quasiment linéaire. L'observation d'une décroissance quasiment mono-exponentielle confirme que l'image décrite au premier chapitre d'un nanocrystal se comportant comme un système à deux niveaux est une bonne approximation. Après l'excitation par absorption d'un photon, le nanocrystal se désexcite au bout d'un temps typique τ en émettant un photon.

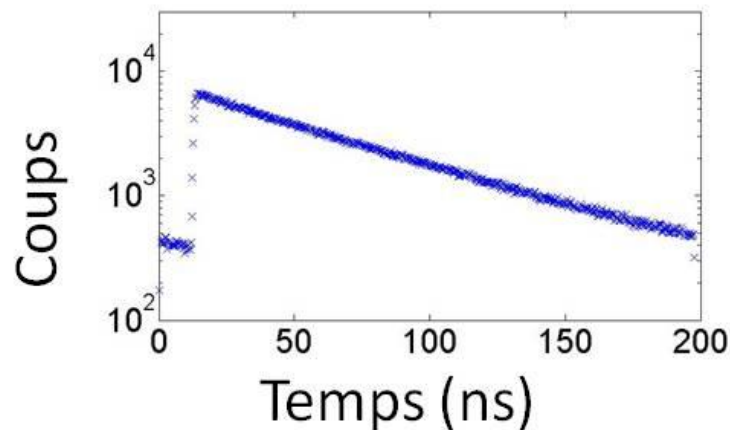


FIG. 3.6 : Courbe de déclin de la fluorescence d'un nanocrystal individuel de CdSe/CdS déposé sur une lame de verre. Sa durée de vie est de l'ordre de 60 ns.

Comme nous l'avons vu, la fluorescence d'un nanocrystal présente en réalité des périodes de faible émission (des états gris) correspondant à un état chargé de l'émetteur. Dans la section 3.5, nous verrons qu'il est possible de connaître la durée de vie de l'état neutre et de l'état ionisé.

3.2.3 La carte PicoHarp 300

Avec la carte TimeHarp 200, les mesures de la statistique des délais entre les photons et de la durée de vie nécessitent deux configurations différentes soit deux mesures distinctes. La carte PicoHarp 300 permet d'obtenir le même résultat en une seule mesure. De plus, nous l'avons utilisé avec des photodiodes plus rapides (PDM Series, Picoquant) à la résolution temporelle de 50 ps. Dans la configuration « t3r », pour chaque photon détecté, la carte fournit l'instant à laquelle l'impulsion laser ayant généré le photon a été émise au cours de l'expérience. En additionnant ce temps avec le délai entre l'impulsion laser (obtenu avec une résolution typique de 200 ps qui tient compte de la résolution des photodiodes mais aussi de la durée de l'impulsion laser) et la détection du photon, on obtient, le temps absolu d'arrivée du photon avec une résolution qui atteint 200 ps. On peut donc en déduire l'histogramme des délais entre les photons ainsi que la décroissance de la photoluminescence résolue en temps, et ce en une seule mesure.

Une telle procédure peut a priori être envisagée avec la carte TimeHarp 200 mais des dérives observées entre le laser et l'horloge interne de la carte empêchent de la mettre en œuvre. Les résultats présentés dans le chapitre 3 ont été obtenus avec la carte TimeHarp 200. Pour les expériences décrites dans le chapitre 4, nous disposons de la PicoHarp 300.

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

Dans cette section, nous allons définir les paramètres utilisés pour décrire les différents processus de fluorescence de l'émetteur. Nous nous intéressons en particulier à son efficacité quantique de fluorescence Q .

L'efficacité quantique est définie comme la probabilité d'émettre un photon après création d'une paire électron-trou. Dans le régime monoexcitonique, lorsqu'une seule paire électron-trou est excitée dans un nanocrystal neutre de CdSe/ZnS, on a une probabilité d'émission radiative proche de 100% ($Q \sim 1$). La première méthode utilisée pour le calcul de l'efficacité quantique d'un nanocrystal a été appliquée sur des nanocristaux CdSe/ZnS. Elle s'appuyait sur l'effet d'une interface diélectrique sur la fluorescence d'un nanocrystal individuel de CdSe/ZnS [Brokmann 04]. Cette méthode requiert la connaissance de la structure précise du dipôle émetteur (dipôle 1D, 2D ou 3D). Or si celle-ci est très bien connue pour les nanocristaux CdSe/ZnS, jusqu'à présent la structure du dipôle pour les nanocristaux de CdSe/CdS n'a pas été déterminée (la délocalisation de l'électron dans la coquille de CdS rend le calcul bien plus complexe). Il est donc impossible de procéder de même pour ces nanocristaux.

Pour évaluer l'efficacité quantique radiative des nanocristaux de CdSe/CdS, nous avons tout d'abord caractérisé l'émission d'un nanocrystal déposé sur une lame de verre. La collection s'effectue à l'aide de l'objectif à huile. En utilisant la première configuration (celle où l'on enregistre les délais entre les paires de photons successifs), nous avons tout d'abord démontré que l'état brillant correspond à l'émission de photons uniques, et ce quelle que soit la puissance d'excitation. À l'aide d'un programme Matlab, nous traçons l'évolution avec le temps du nombre de paires de photons détectées pendant un intervalle de 10 ms. On sélectionne ensuite les états brillants d'émission du nanocrystal en considérant les intervalles pour lesquels le nombre de paires de photons détectées est supérieur à la moitié du nombre maximal enregistré. En traçant l'historgramme des délais entre les photons, on constate que l'émission du niveau brillant correspond à des photons uniques (voir figure 3.7). Cette postsélection des photons permet d'éliminer les photons émis lorsque le nanocrystal est ionisé, état pour lequel on n'observe plus l'émission de photons uniques (voir chapitre 1, section 1.7)

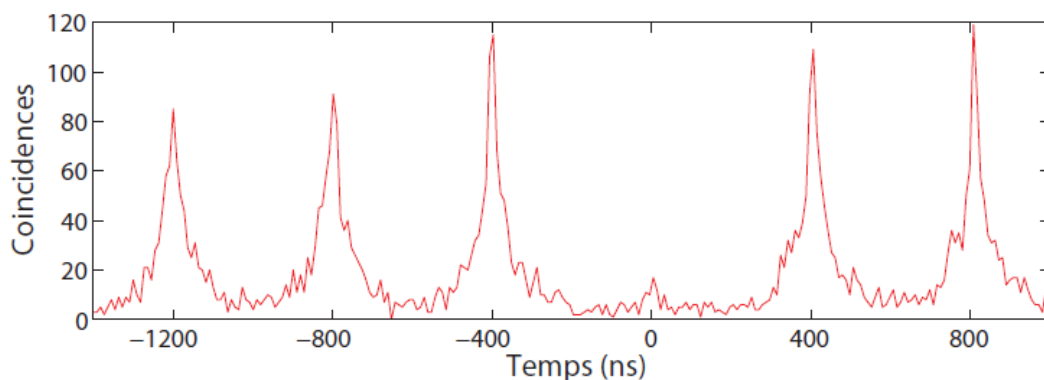


FIG. 3.7 : Histogramme des délais obtenu pour les états brillants lorsque le nanocrystal est soumis à une excitation qui sature son émission (courbe reproduite depuis la référence [Spinicelli 09 a]).

L'efficacité quantique de l'état brillant est déduite en comparant, en régime de saturation et dans la configuration C2, l'intensité de l'état brillant des nanocristaux de CdSe/CdS avec l'intensité sur le même montage de nanocristaux CdSe/ZnS dont on sait que l'efficacité quantique est $Q > 95\%$ [Brokmann 04]. Comme on observe la même intensité d'émission, on peut conclure que les états brillants des nanocristaux CdSe/CdS présentent une efficacité quantique proche de l'unité.

3.4 Taux de collection

Pour toutes les mesures ultérieures de collection sur les couches d'or, il est dans un premier temps nécessaire de caractériser le taux de collection de nanocristaux déposés sur une lame de verre. Il servira de référence pour la suite.

Les expériences sont réalisées avec l'objectif à air. Nous caractérisons tout d'abord la collection de notre montage. En augmentant progressivement la puissance de pompe, nous avons constaté que l'intensité de saturation est de l'ordre de 50 kHz (50.000 photons/s) pour une cadence des impulsions de 5 MHz. Nous en déduisons que le taux de collection de notre dispositif est de 1% : 1% des impulsions laser génèrent un photon effectivement détecté. Les pertes des différents éléments optiques et des photodiodes étant de 95%, nous déduisons que l'efficacité de collection de notre objectif est de 20%. Ceci est en accord avec la prédiction théorique obtenue pour un dipôle déposé sur une lamelle de verre avec un objectif de même ouverture numérique que le nôtre [Brokmann 05].

Dans la suite de nos expériences, nous nous placerons dans le régime de basse excitation pour éviter tout processus de désexcitation multiexcitonique et caractériser de façon précise le taux de collection des photons. Nous avons utilisé une puissance de pompe μ telle que l'intensité moyenne de l'état brillant est de 8×10^3 coups/s (une valeur moyenne obtenue pour 10 nanocristaux). 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 :

$$\frac{I}{I_{max}} = 16\%$$

Sachant que l'excitation laser a une longueur d'onde ($\lambda = 405$ nm) beaucoup plus courte que la longueur d'onde d'émission ($\lambda = 620$ nm), les paires électron-trou sont créées dans un quasi continuum. La création de chaque exciton est alors indépendante de la présence d'autres paires, car il ne peut se produire de blocage de Coulomb [Spinicelli 09 b]. Une impulsion unique peut donc produire plusieurs paires électron-trou et la génération de chaque paire correspondant à un processus indépendant, leur nombre suit alors une statistique de Poisson :

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

Avec N_{e-h} est le nombre de paires moyen créées par impulsion. La probabilité d'avoir au moins une paire est donnée par la somme de toutes les probabilités $P(n \geq 1) = 16\%$. Nous déduisons que la probabilité d'exciter une seule paire $P(1)$ vaut 14,7 % et que la probabilité d'en créer plusieurs est $P(n > 1) = 1,1 \%$. La probabilité de créer plusieurs paires électron-trou est donc beaucoup plus faible que la probabilité d'en créer une seule.

3.5 Caractérisation de l'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS sur une lame de verre excité au taux de pompage μ

Dans un premier temps, nous utilisons la méthode développée par Piernicola Spinicelli [Spinicelli 09 a] pour caractériser les propriétés des états brillants et gris des nanocristaux de CdSe/CdS. Les nanocristaux servant aux expériences de ce chapitre sont de type cœur/coquille avec un cœur de CdSe de rayon 1.4 nm et une coquille épaisse de CdS de 5 nm, similaires à ceux de la référence [Spinicelli 09 a]. Une solution concentrée de ces nanocristaux présente une fluorescence intense avec un maximum d'émission à 620 nm et une largeur à mi-hauteur de 30 nm. En traçant l'intensité d'émission au cours du temps d'un nanocristal déposé sur une lame de verre, et excité au taux de pompage μ , on observe deux états d'émission : un état brillant et un état gris (voir chapitre 1). En définissant un intervalle en intensité pour l'état gris (en violet sur la figure 3.8) et l'état brillant (en rouge sur la figure 3.8), on peut sélectionner les photons détectés dans chaque état d'émission. On calcule alors la durée de vie de chaque état. On trouve une durée de vie de l'ordre de 65 ns pour l'état brillant et 7 ns pour l'état gris.

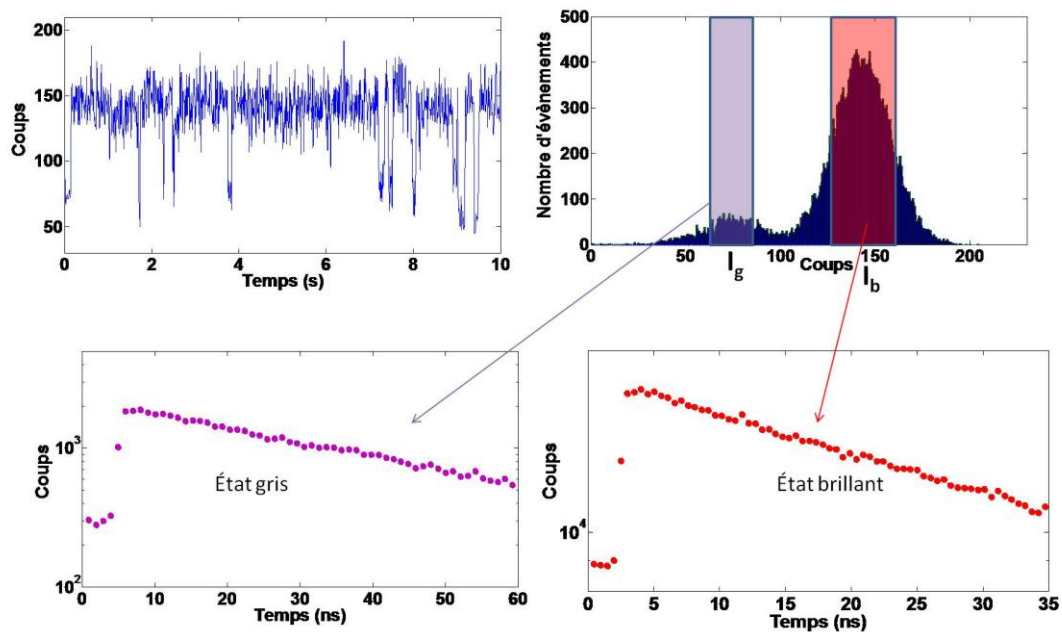


FIG. 3.8 : Variation de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal de CdSe/CdS pendant 10 s (enregistrement total dure 180 s avec un temps d'intégration de 10 ms). L'histogramme de l'intensité correspondant, pour la totalité de l'enregistrement, montre bien deux états d'émission. Courbe de durée de vie pour l'état gris (en violet) et de l'état brillant (en rouge).

Nous pouvons aussi calculer l'efficacité quantique radiative de l'état gris. Elle est définie comme la probabilité que l'électron se recombine d'une façon radiative avec un des deux trous, l'autre mécanisme de recombinaison correspondant à un processus Auger. Elle vaut :

$$Q' = \frac{k'_{rad}}{k'_{rad} + k_A}$$

où $k'_{rad} + k_A = \frac{1}{\tau_{gris}}$ avec τ_{gris} la durée de vie radiative de l'état « gris » et avec $\frac{1}{k_A} = \tau_A$ le temps de recombinaison Auger.

L'efficacité quantique radiative de l'état « gris » est donnée par le rapport des intensités moyennes des états brillants et des états gris correspondant aux positions des maximums des deux pics de l'histogramme de l'intensité (figure 3.8). On note respectivement I_g et I_b leur intensité, avec I_g l'intensité de l'état gris et I_b l'intensité de l'état brillant d'efficacité quantique 100%. En effet, Piernicola Spinicelli avait montré pendant sa thèse que chaque état correspond à l'émission de photons uniques. On trouve que l'efficacité quantique de l'état gris vaut environ 22%.

En sélectionnant les photons émis dans l'état gris, nous avons pu montrer que le taux de recombinaison de cet état, égale à $k'_{rad} + k_A$, est de 7 ns. À partir de l'efficacité quantique calculée expérimentalement et de la durée de vie trouvée, on peut déterminer le taux de désexcitation Auger et le taux de désexcitation radiatif de l'état gris. On trouve que τ'_{rad} vaut 32,3 ns et τ_A vaut 9 ns. Ce temps de recombinaison Auger est bien plus long que dans le cas de CdSe/ZnS (~ 100 ps). Il provient de la délocalisation de l'électron dans l'ensemble de la structure et explique pourquoi l'état de faible émission d'un nanocrystal de CdSe/CdS ne correspond pas à une extinction totale comme dans le cas de CdSe/ZnS.

Cette méthode est applicable à tous les nanocristaux qui présentent des états gris bien distincts des états brillants et assez nombreux pour effectuer un ajustement précis de la durée de vie. Ce n'est pas le cas pour tous les nanocristaux utilisés pendant cette thèse. Ainsi, sur la figure 3.9, nous présentons des résultats obtenus pour des nanocristaux au cœur de 3 nm de diamètre et de 8 nm d'épaisseur de coque qui seront utilisés au chapitre 4. Les états gris sont dans ce cas trop peu nombreux.

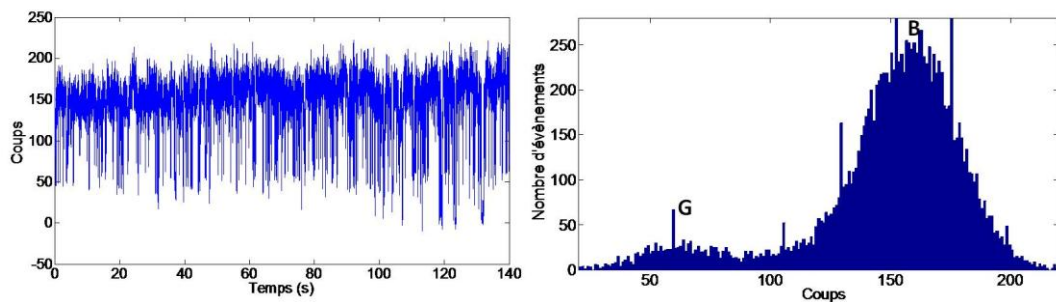


FIG. 3.9 : L'intensité de fluorescence d'un nanocrystal de CdSe/CdS au cœur de 3 nm de diamètre et de 8 nm d'épaisseur de coque (enregistrement de 140 s avec un temps d'intégration de 10 ms). L'histogramme de l'intensité correspondant montre bien deux états d'émission.

Pour caractériser les taux de décroissance des états gris, nous avons développé une autre méthode qui consiste à ajuster la décroissance de l'ensemble de la photoluminescence (PL) du nanocrystal avec la fonction suivante :

$$PL = A_b e^{-t/\tau_b} + A_g e^{-t/\tau_g}$$

Cet ajustement est évidemment suggéré par les deux états d'émission. Son interprétation est la suivante : A_b (« b » pour brillant) et A_g (« g » pour gris) sont les poids

respectifs des deux exponentielles tandis que τ_b et τ_g sont les durées de vie des deux états. Dans la suite, l'ajustement est effectué à partir d'une décroissance de la fluorescence normalisée à 1 à $t = 0$. La figure 3.10 présente le résultat obtenu pour le nanocristal correspondant aux données de la figure 3.9.

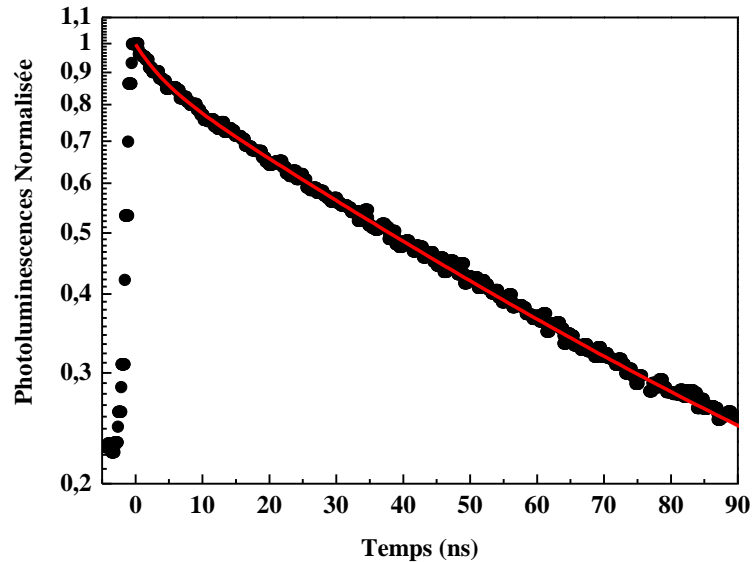


FIG.3.10 : Courbe de déclin de fluorescence d'un nanocristal de CdSe/CdS déposé sur une lame de verre. La ligne (en rouge) correspond à un ajustement par une bi-exponentielle.

Les valeurs numériques sont les suivantes :

$$A_b = 0,89$$

$$A_g = 0,11$$

$$\tau_b = 58 \text{ ns}$$

$$\tau_g = 4 \text{ ns}$$

Les amplitudes des deux exponentielles sont reliées à l'intensité d'émission dans l'état gris et l'état brillant. En effet, l'amplitude correspondant à un état est proportionnelle au temps passé dans cet état ainsi qu'à son efficacité quantique radiative. Après normalisation, on a :

$$A_b = \frac{T_b Q_b}{T_b Q_b + T_g Q_g}$$

$$A_g = \frac{T_g Q_g}{T_b Q_b + T_g Q_g}$$

À partir de l'histogramme des intensités, on peut calculer le temps passé dans chaque état. Il suffit de sommer le nombre d'événements correspondant à un état et de multiplier le résultat obtenu par le temps d'intégration utilisé pour calculer l'évolution de l'intensité d'émission au cours du temps. Pour le nanocristal de la figure 3.9, on trouve $T_b = 126,4 \text{ s}$

et $T_g = 13,6 \text{ s}$. Les valeurs des efficacités quantiques relevées sur la figure 3.9 $Q_b \sim 1$ et $Q_g \sim 0,4$, nous permettent de déduire que :

$$A_b = \frac{T_b Q_b}{T_b Q_b + T_g Q_g} = \frac{126,4 \times 1}{126,4 \times 1 + 13,6 \times 0,4} = 0,96$$

$$A_g = \frac{T_g Q_g}{T_b Q_b + T_g Q_g} = \frac{13,6 \times 0,4}{126,4 \times 1 + 13,6 \times 0,4} = 0,04$$

On retrouve des valeurs proches de celles résultant de l'ajustement par une double exponentielle. Cet accord entre les résultats obtenus par l'histogramme des intensités et l'ajustement de la décroissance de la photoluminescence confirme la validité de cette approche et renforce l'interprétation donnée par Piernicola Spinicelli dans sa thèse. De plus, elle valide les ajustements de la photoluminescence de nanocristaux déposés sur des structures plasmoniques à l'aide de double exponentielle que nous effectuerons par la suite dans ce manuscrit (voir sections 3.6, 4.2 et 4.3). Dans ce cas, nous verrons que la structure en double bosse disparaît et que seul l'ajustement de la photoluminescence par deux exponentielles permet de connaître les durées de vie de l'état neutre et de l'état ionisé. Il faut tout de même noter que l'accord trouvé entre les deux méthodes n'est pas parfait. Le temps d'intégration est la plupart du temps trop grossier pour distinguer de façon précise les états brillants et les états « gris ». Le décompte du temps passé dans l'état brillant et dans l'état gris via l'histogramme des intensités est alors imprécis. De plus, l'ajustement par une décroissance bi-exponentielle montre une précision limitée si l'une des composantes a un poids très important.

Dans la section suivante, nous allons étudier les propriétés d'émission de ces nanocristaux en les déposant sur des structures métalliques désordonnées au seuil de percolation.

3.6 Couplage des nanocristaux CdSe/CdS à des structures métalliques d'or semi-continues au seuil de percolation

Dans cette section, nous décrivons la modification de l'émission de nanocristaux semi-conducteurs CdSe/CdS déposés à une distance contrôlée d'un film semi-continu d'or. Le film d'or est obtenu par évaporation thermique sous ultra vide comme décrit au chapitre 2. De nombreuses études ont montré que lorsqu'un émetteur est déposé à une distance inférieure à une dizaine de nanomètres d'une couche métallique, la désexcitation de l'émetteur se fait par transfert non-radiatif dans le métal [Lakowicz 05]. Il faut donc espacer l'émetteur de la couche métallique pour éviter le « quenching » de sa fluorescence. Les nanocristaux sont écartés du film d'or grâce au dépôt d'une couche de silice sur la couche d'or. Nous présenterons dans les sections suivantes l'effet du couplage nanocristaux/couche d'or sur les propriétés de fluorescence de ces nanocristaux, la durée de vie radiative d'un nanocristal individuel et le taux de collection des photons.

3.6.1 Modification de la durée de vie radiative d'un nanocrystal individuel

3.6.1.1 Caractérisation des échantillons

Nous avons préparé plusieurs échantillons d'épaisseur de film de silice variable afin de caractériser l'influence de la distance nanocrystal/couche métallique sur les propriétés d'émission du nanocrystal. Un schéma de ces échantillons est présenté sur la figure 3.11. Une couche d'or est déposée par évaporation thermique sous ultravide sur un substrat de verre puis recouverte par une couche de silice dont l'épaisseur vaut 10, 20, 30, 40 ou 120 nm. Nous déposons à la tournette les nanocristaux de CdSe/CdS sur la structure silice/Au.

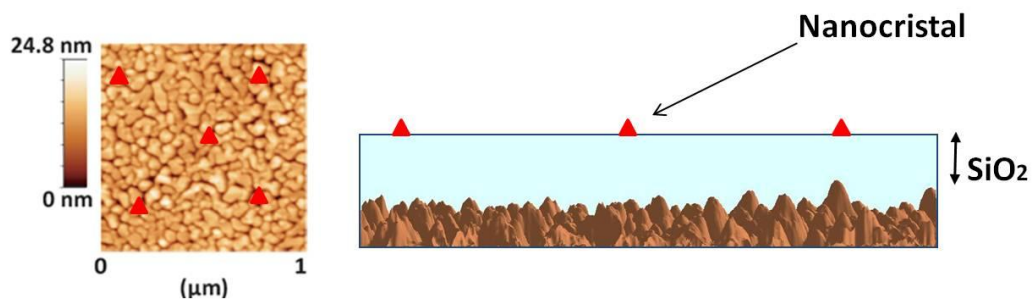


FIG. 3.11 : (a) La topographie du film d'or (AFM), (b) Schéma descriptif des nanocristaux déposés sur le film d'or avec un espaceur de silice.

Près du seuil de percolation, nous avons vu que le spectre d'absorption des films d'or présente un plateau couvrant une large plage allant du spectre visible à l'infrarouge qui est la signature de résonances plasmons (figure 3.12). Comme la longueur d'onde d'émission du nanocrystal appartient à la gamme spectrale couverte par les résonances plasmons du film d'or, le nanocrystal peut alors se coupler aux plasmons de la structure métallique. En revanche, c'est un point important pour la suite, la longueur d'onde d'excitation (405 nm ou 485 nm) se trouve en dehors des résonances plasmons et ne peut pas exciter les plasmons de la surface métallique. En effet, sur la figure 3.12, on constate que ces longueurs d'onde se trouvent en dehors du plateau d'absorption caractérisant les résonances plasmons.

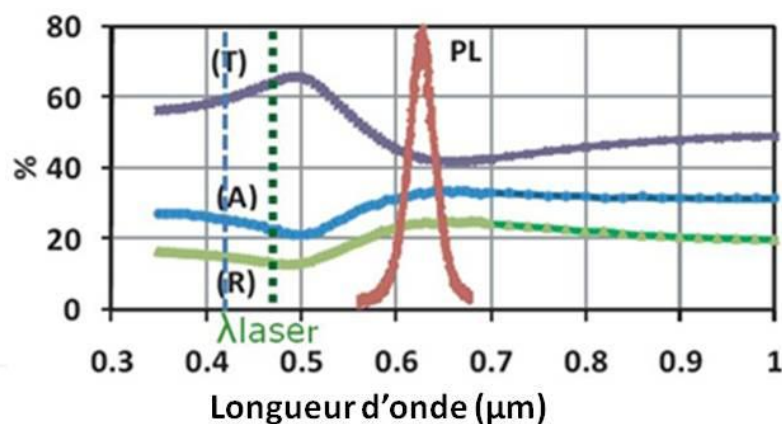


FIG. 3.12 : Absorption (A), Réflexion (R), Transmission (T) du film d'or. La photoluminescence (PL) du spectre de fluorescence des nanocristaux est aussi représentée. Les deux lignes en pointillés représentent les longueurs d'onde des diodes lasers.

Des expériences de microscopie en champ proche menées par Julien Laverdant pendant sa thèse ont aussi montré que, lorsque l'on illumine ce type de couche d'or semi-continue à 485 nm, les fluctuations de l'intensité lumineuse sont de l'ordre de 10 % [Buil 06].

Pour caractériser la fluorescence des nanocristaux, nous avons utilisé le montage de microscopie confocale décrit précédemment, avec l'objectif à air d'ouverture numérique $O.N. = 0,95$. À l'aide de notre système de comptage des photons, nous avons observé l'émission de photons uniques (configuration C1). De façon systématique, le pic à zéro a une aire inférieure à 20 % de l'aire des pics latéraux (un résultat typique est représenté sur la figure 3.18). Nous présentons tout d'abord l'influence de la couche d'or sur la décroissance de la photoluminescence (configuration C2).

3.6.1.2 Résultats expérimentaux

Nous avons examiné une dizaine de nanocristaux pour chaque épaisseur du film de silice. Les décroissances de photoluminescence caractéristiques obtenues pour chaque espaceur sont représentées sur les figures suivantes et ajustées à partir de la somme de deux fonctions exponentielles suivant l'idée que le nanocristal peut se trouver dans l'état brillant ou l'état ionisé. Nous présentons ces résultats dans les figures ci-dessous (Fig. 3.13, Fig. 3.14, Fig. 3.15 et Fig. 3.16) correspondant à des épaisseurs de silice de 10, 20, 40 et 120 nm.

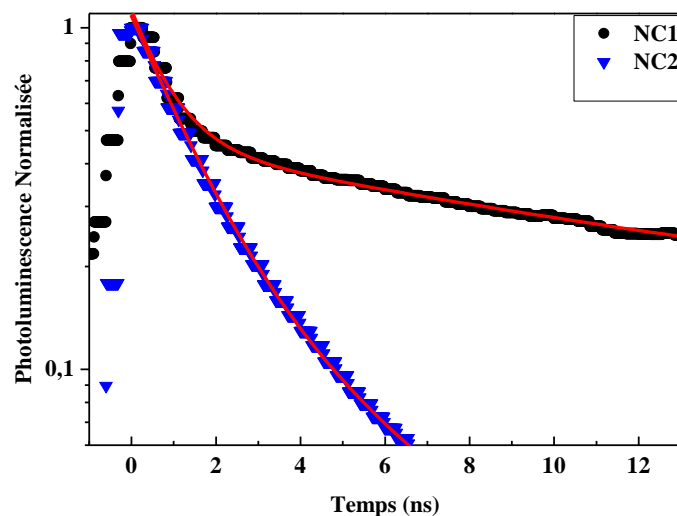


FIG. 3.13 : Déclin de la photoluminescence pour deux nanocristaux différents déposés sur un espaceur de silice de 10 nm d'épaisseur. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

Le tableau qui suit fournit les paramètres correspondant aux ajustements bi-exponentiels :

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 14 | 0,34 | 0,8 | 0,66 |
| NC2 | 5 | 0,18 | 1,3 | 0,82 |

Tableau. 3.1 : Le temps caractéristique correspondant à chaque état (τ_b et τ_g sont les durée de vie des deux états) et les poids respectifs des deux exponentielles (A_b et A_g) pour chaque nanocristal de la figure 3.13.

Dans le cas de ces deux nanocristaux, la durée de vie de l'état gris est si courte que l'on atteint des valeurs proches de la résolution du dispositif (500 ps environ). Pour le second nanocristal, l'ajustement donne aussi un temps très court pour l'état brillant. Le facteur de Purcell correspondant est de l'ordre de 12.

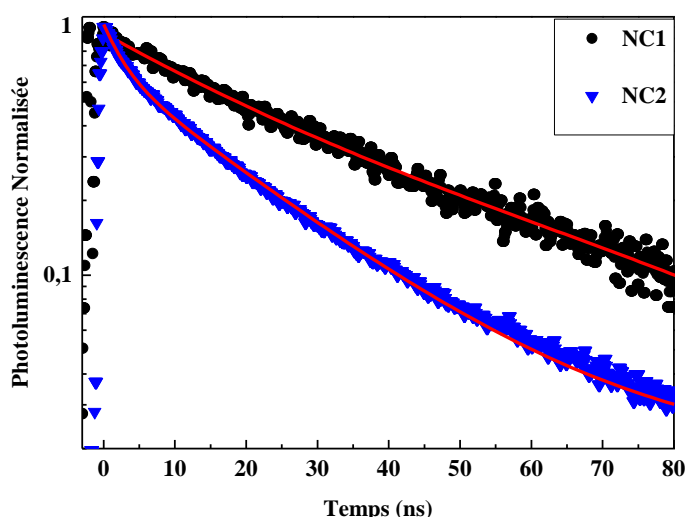


FIG. 3.14 : Déclin de la photoluminescence pour deux nanocristaux différents déposés sur un espaceur de silice de 20 nm d'épaisseur. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 44 | 0,4 | 21 | 0,6 |
| NC2 | 20 | 0,65 | 2,8 | 0,35 |

Tableau. 3.2 : Le temps caractéristique correspondant à chaque état (τ_b et τ_g sont les durée de vie des deux états) et les poids respectifs des deux exponentielles (A_b et A_g) pour chaque nanocristal de la figure 3.14.

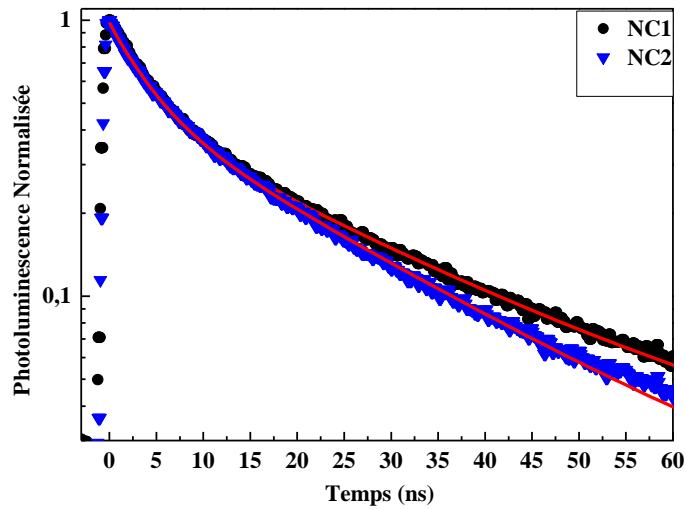


FIG. 3.15 : Déclin de la photoluminescence pour deux nanocristaux différents déposés sur un espaceur de silice de 40 nm d'épaisseur. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 25 | 0,45 | 4,3 | 0,55 |
| NC2 | 22 | 0,51 | 4 | 0,49 |

Tableau. 3.3 : Le temps caractéristique correspondant à chaque état (τ_b et τ_g sont les durée de vie des deux états) et les poids respectifs des deux exponentielles (A_b et A_g) pour chaque nanocristal de la figure 3.15.

Lorsque l'on examine les résultats obtenus pour les couches de 20 et 40 nm de silice (figure 3.14 et 3.15), on constate une augmentation importante de la durée de vie de l'état brillant en comparaison des résultats obtenus pour la couche de 10 nm. Cette durée de vie s'accroît encore pour la couche de 120 nm : on retrouve des valeurs de durée de vie proches de celles rencontrées pour un nanocristal déposé sur une lame de verre. Comme on pouvait s'y attendre, le nanocristal n'est alors quasiment pas couplé à la couche d'or. Il faut aussi noter que les ajustements bi-exponentiels se révèlent très bons.

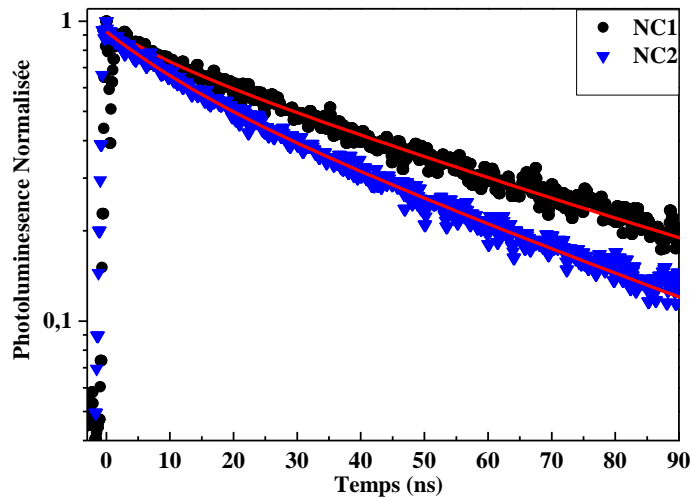


FIG. 3.16 : Déclin de la photoluminescence pour deux nanocristaux différents déposés sur un espaceur de silice de 120 nm d'épaisseur. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 57 | 0,84 | 10 | 0,16 |
| NC2 | 50 | 0,73 | 12 | 0,27 |

Tableau. 3.4 : Le temps caractéristique correspondant à chaque état (τ_b et τ_g sont les durée de vie des deux états) et les poids respectifs des deux exponentielles (A_b et A_g) pour chaque nanocristal de la figure 3.16.

Nous constatons que, sous faible taux de pompage, dans le même régime d'excitation, le taux de recombinaison spontanée de l'état brillant d'un nanocristal individuel est modifié par la couche d'or. La diminution de la durée de vie est d'autant plus important que l'épaisseur de silice est faible. Lorsque le nanocristal est trop proche de la surface, pour des épaisseurs de silice faible (dans notre cas on a testé un espaceur de 10 nm), les nanocristaux sont couplés très fortement à la couche d'or et la durée de vie peut atteindre des valeurs particulièrement faibles. Cependant ce fort couplage se traduit par une forte réduction de l'émission radiative et les nanocristaux sont très difficilement observables. Au contraire, pour une épaisseur de silice de 120 nm, le couplage aux modes plasmons est très réduit puisque l'émetteur est éloigné de la surface. Les durées de vie sont proches de celles observées pour un nanocristal déposé sur une lame de verre. Pour des épaisseurs encore supérieures à 200 nm, qui est la distance caractéristique de pénétration de l'onde plasmon dans le diélectrique, les nanocristaux sont totalement découplés des modes plasmons localisés [Lakowicz 05]. Pour des études plus détaillées, nous avons choisi un compromis entre réduction de la durée de vie et émission du nanocristal. Pour cela, nous avons choisi une épaisseur de silice de 30 nm. Nous considérons donc dans la suite le cas du couplage de nanocristaux de CdSe/CdS à différents modes plasmons de la couche fractale pour une épaisseur de silice de 30 nm (écart type de 0,5 nm).

3.6.1.3 Cas d'un espaceur de 30 nm

Un point crucial est que la probabilité d'exciter le nanocristal n'est pas modifiée par la présence du film d'or semi-continu. En effet, la longueur d'onde du laser se trouve en dehors des résonances plasmons (cf section 3.6.1.1). Par conséquent, on peut supposer que, pour une intensité laser donnée, la probabilité d'exciter un nanocristal déposé sur une lame de verre est la même que la probabilité d'exciter un nanocristal déposé sur le film d'or semi-continu. Nous pourrions donc comparer la collection des photons uniques dans les deux configurations : lame de verre ou couche d'or semi-continue /silice.

Examinons tout d'abord la durée de vie de l'état brillant, lorsque le nanocristal est neutre. Sur la Figure 3.17, nous avons tracé en échelle semi-logarithmique les durées de vie des 5 nanocristaux typiques. Le point remarquable est que la durée de vie radiative de l'état brillant τ_b varie entre 6 ns et 42 ns suivant le nanocristal considéré, alors que la durée de vie τ_b d'un nanocristal déposé sur une lamelle de verre est de l'ordre de 60 ns. La décroissance de la fluorescence est fortement modifiée par le couplage du nanocristal avec la structure film d'or désordonnée/silice, le facteur de Purcell pouvant atteindre une valeur de l'ordre de 10. Nous constatons aussi, comme nous l'avons déjà observé lors des études préliminaires réalisées pour différentes épaisseurs de silice, que le couplage et donc la réduction de la durée de vie, dépend de façon cruciale de la position du nanocristal. Ceci était attendu du fait de la localisation des points chauds sur la couche.

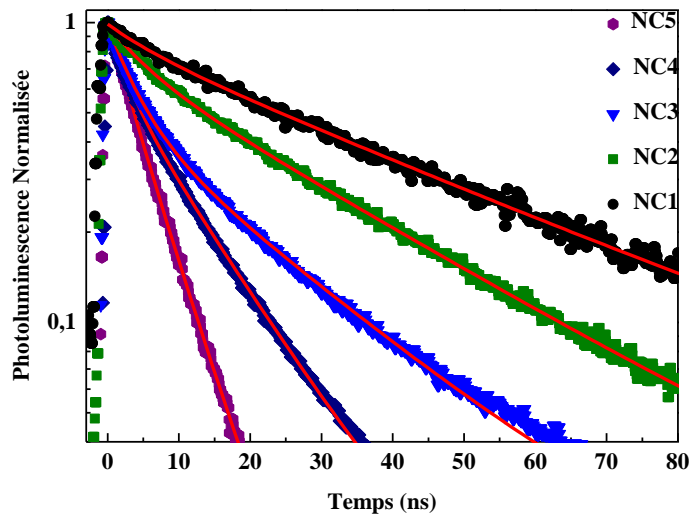


FIG. 3.17 : Déclin de la photoluminescence pour cinq nanocristaux différents déposés sur un espaceur de silice de 30 nm d'épaisseur. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 42 | 0,87 | 7 | 0,13 |
| NC2 | 31 | 0,73 | 6 | 0,27 |
| NC3 | 22 | 0,51 | 4 | 0,49 |
| NC4 | 12 | 0,7 | 2,5 | 0,3 |
| NC5 | 6 | 0,71 | 3,5 | 0,29 |

Tableau. 3.5 : Le temps caractéristique correspondant à chaque état (τ_b et τ_g sont les durée de vie des deux états) et les poids respectifs des deux exponentielles (A_b et A_g) pour chaque nanocristal de la figure 3.17.

Sur la figure 3.18, nous avons tracé l’histogramme typique des délais entre les photons que nous obtenons (l’histogramme correspond en l’occurrence au nanocristal NC4). La quasi absence de pic aux délais proches de 0 confirme que les nanocristaux de CdSe/CdS excités à la puissance de pompe μ , émettent des photons uniques. Ce résultat confirme que le caractère d’émetteur de photons uniques des nanocristaux n’est pas modifié dans cette configuration. L’effet Auger est suffisamment rapide même si les processus radiatifs sont accélérés.

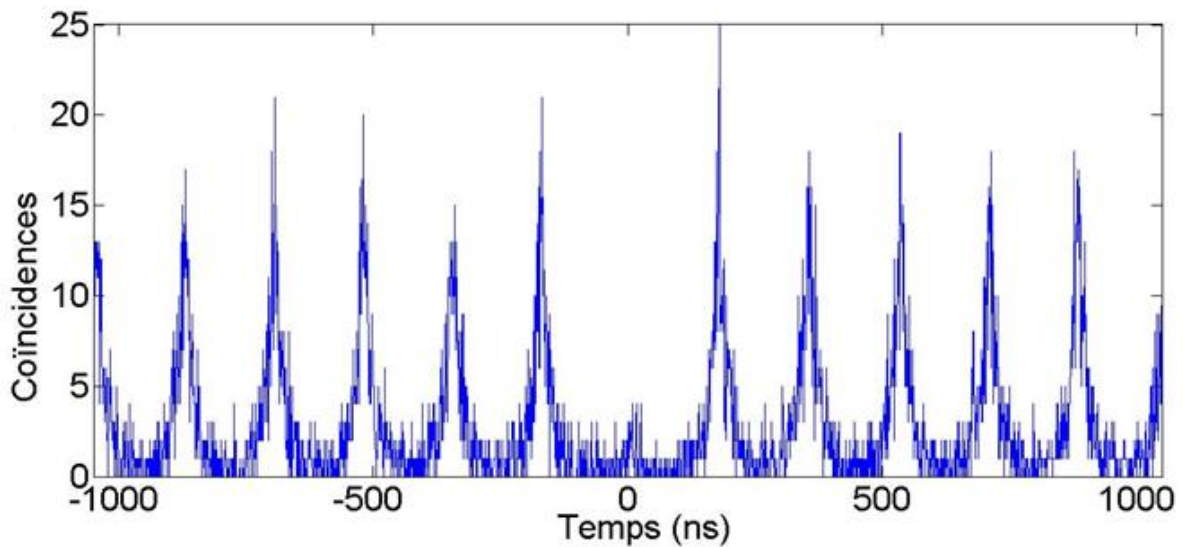


FIG. 3.18 : Histogramme des délais pour le nanocristal NC4.

Ces résultats montrent un couplage important entre le nanocristal et la structure. Des canaux de recombinaison ont donc été ouverts par la structure entraînant une réduction de la durée de vie. Cependant, cette accélération n’est intéressante que si elle s’accompagne d’une réémission en champ lointain de la fluorescence. Si seuls des canaux non radiatifs ont été ouverts alors l’énergie est simplement dissipée dans la couche d’or. Nous allons donc étudier en détail l’émission du nanocristal dans les deux paragraphes suivants. Dans un premier temps nous allons examiner les états d’émission du nanocristal. Dans un second temps nous allons analyser le taux de collection de la fluorescence.

3.6.2 États d'émission de photons

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les états d'émission des nanocristaux déposés sur la couche d'or/silice. Les ajustements des durées de vie réalisés dans la section précédente font apparaître l'existence de deux exponentielles, le poids de chacune étant significatif. Examinons maintenant en détail l'histogramme de l'intensité.

Pour le nanocristal NC1, qui correspond à la durée de vie la plus longue, le scintillement est nettement perceptible sur les variations de l'intensité de l'émission (voir figure 3.19 a). L'histogramme le confirme : nous trouvons les deux états d'émission observés sur une lame de verre, un état brillant et un état gris (voir figure 3.19 b).

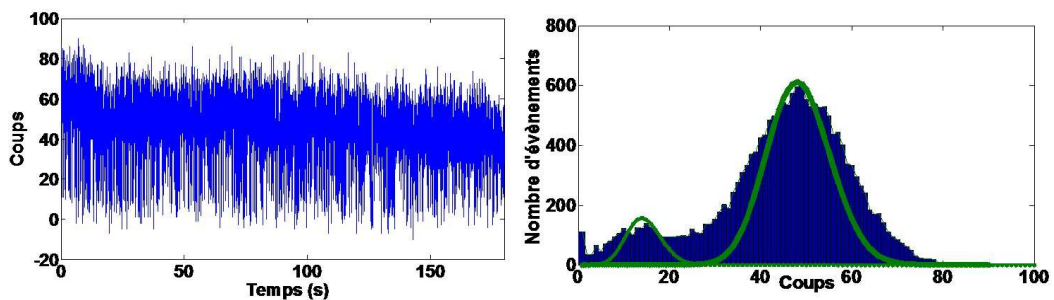


FIG. 3.19 : (a) L'intensité de fluorescence du NC 1 (temps de bin = 10 ms) ($\tau_b = 42$ ns). (b) L'histogramme de l'intensité correspondant à la figure (a), après soustraction du bruit, et ce pour une durée d'échantillonnage de $t_b = 10$ ms. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement des pics de l'histogramme par des distributions poissoniennes.

L'histogramme des intensités pour ce nanocristal est relativement bien ajusté par deux distributions poissoniennes distinctes. Ce résultat montre que les états ionisé et neutre ont un rendement quantique nettement différent. À partir des intensités d'émission des deux états, nous déterminons que l'efficacité radiative de l'état gris est égale à 26 % de celle de l'état brillant (les résonances plasmons ayant un spectre très large, on peut considérer que le couplage au plasmon ne varie pas suivant l'état d'ionisation du nanocristal et que l'on peut comparer les efficacités radiatives des deux états à partir des intensités collectées). Il est important de noter que l'efficacité radiative de l'état brillant n'est plus égale à 100 % dans cette configuration étant donné l'existence de canaux non radiatifs. L'existence de ces deux états comme dans le cas d'une lame de verre, peut être expliquée par le fait que pour le nanocristal NC1, la durée de vie de l'état neutre ($\tau_b = 42$ ns) est relativement longue. L'exaltation des processus radiatifs est faible et lorsque le nanocristal est ionisé le processus Auger de recombinaison du trion continue de l'emporter sur la recombinaison radiative entraînant la persistance d'un état gris de rendement quantique plus faible.

Dans le cas du nanocristal NC4, dont la durée de vie est plus réduite puisqu'elle est de $\tau_b = 12$ ns, on constate que le scintillement est très fortement réduit. En traçant l'histogramme de l'intensité (voir figure 3.20), on constate que la structure en doubles pics disparaît. Pour ce nanocristal, on n'a plus un état gris distinct de l'état brillant. Quantitativement, on voit que l'histogramme des intensités est relativement bien ajusté par une distribution poissonienne. On peut supposer que, dans ce cas, les efficacités radiatives des états neutres et gris sont très proches. Ceci s'explique par l'accélération de la recombinaison radiative par rapport au temps de recombinaison Auger. En effet, la durée de vie du nanocristal NC4 ($\tau_g = 2,5$ ns) est très courte et on peut supposer la recombinaison radiative l'emporte systématiquement sur la recombinaison Auger lorsque le nanocristal est ionisé. Le rendement radiatif de l'état gris

rejoint alors celui de l'état brillant. On a donc dans ce cas une suppression quasi totale du scintillement du nanocristal.

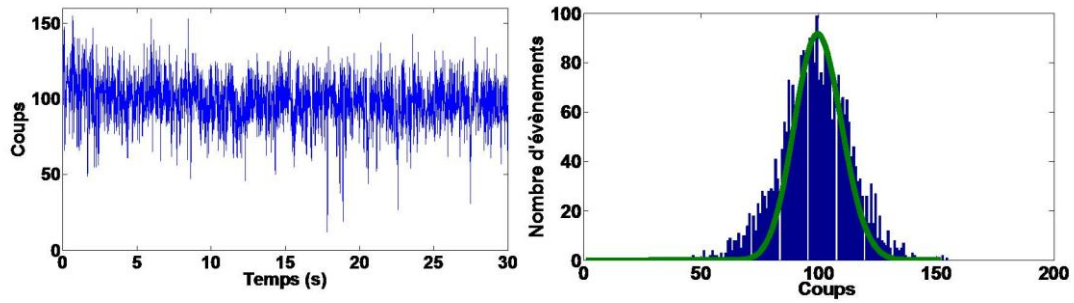


FIG. 3.20 : Trace et histogramme d'intensité du NC 4 ($\tau_b = 12$ ns) (temps de bin = 10 ms) de la figure 3.17. La courbe en trait plein correspond à l'ajustement du pic de l'histogramme par une distribution poissonnienne.

Nous nous intéressons dans la suite au taux de collection d'un nanocristal à l'échelle individuelle.

3.6.3 Le taux de collection d'un NC individuel en tant que source de photons uniques

Nous avons étudié le taux de collection, en évaluant précisément l'efficacité respective des processus radiatifs et non radiatifs. Pour cela, nous avons utilisé l'histogramme en intensité correspondant à chaque nanocristal (voir figure 3.19 pour le nanocristal NC1 et figure 3.20 pour le nanocristal NC4). Le nanocristal NC4 présente une durée de vie de 12 ns soit un taux de recombinaison k qui est égal à 83 MHz. L'intensité moyenne d'émission est de l'ordre de 10^4 photons/s. On constate que cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue pour un nanocristal déposé sur une lame de verre (8×10^3 photons/s) excité avec le même taux de pompage. Cette observation est une première indication qu'une grande partie de l'énergie transférée aux plasmons de la couche est collectée en champ lointain par notre dispositif optique.

Grâce au contrôle de la probabilité d'excitation du nanocristal et l'utilisation d'une excitation impulsionnelle, nous pouvons étudier encore plus finement la question cruciale du taux de collection et évaluer précisément l'efficacité respective des processus correspondant à un photon collecté et l'efficacité des autres processus de désexcitation.

Définissons k_{coll} par le taux de désexcitation correspondant à l'ensemble des processus amenant à la collection d'un photon par notre objectif. De même, nous notons k_{ncoll} le taux correspondant à l'ensemble des autres processus (recombinaison non-radiative, photons non collectés par l'objectif). Le taux de recombinaison total k est alors égal à la somme de $k_{coll} + k_{ncoll}$. Quant à l'efficacité de collection de l'émission d'un nanocristal individuel, elle est donnée par :

$$Q = \frac{k_{coll}}{k_{coll} + k_{ncoll}}$$

Et

$$\frac{1}{\tau_b} = k = k_{coll} + k_{ncoll}$$

Tenons compte maintenant de la fréquence de répétition du laser (5 MHz), des pertes des différents éléments optiques et de la probabilité d'exciter un nanocristal par impulsion (16%), déterminées précédemment. Nous calculons que la fraction des photons collectés $\frac{k_{coll}}{k_{coll}+k_{ncoll}}$ est égale à $10 \times 10^3 / (5 \times 10^6 \times 0,05 \times 0,16) = 0,25$. De cette fraction et du taux de recombinaison total k , nous déduisons $k_{coll} = 21$ MHz et $k_{ncoll} = 62$ MHz. Dans le cas, d'un nanocristal déposé sur une lame de verre, le taux de recombinaison total $k = \frac{1}{60} = 17$ MHz et $k_{coll} = 3$ MHz et $k_{ncoll} = 14$ MHz.

La comparaison entre ces valeurs montre donc que le nombre des canaux radiatifs (correspondant aux photons collectés) créé par le couplage entre le nanocristal et le film semi-continu d'or peut dépasser celui obtenu pour un nanocristal déposé sur une lame de verre.

Dans le tableau 3.6, nous donnons les valeurs obtenues pour les 5 nanocristaux. Comme le déclin de fluorescence, le taux k_{coll} dépend fortement de la position du NC sur la couche fractale. En outre, l'efficacité de collection n'est pas corrélée au taux de déclin de fluorescence du nanocristal dans son état neutre.

| | τ_b (ns) | Collection | k (MHz) | k_{coll} (MHz) | k_{ncoll} (MHz) |
|-----------|---------------|------------|---------|------------------|-------------------|
| NC1 | 42 | 12 % | 24 | 3 | 21 |
| NC2 | 31 | 16 % | 32 | 5 | 27 |
| NC3 | 22 | 25 % | 45 | 11 | 34 |
| NC4 | 12 | 25 % | 83 | 21 | 62 |
| NC5 | 6 | 7 % | 167 | 12 | 155 |
| Référence | 60 | 18 % | 17 | 3 | 14 |

Tableau. 3.6 : Tableau résumant pour l'état neutre des 5 nanocristaux présentés dans la figure 3.17, l'importance des différents processus de désexcitation. La ligne de référence correspond aux résultats obtenus pour un nanocristal déposé sur une lame de verre.

Le taux de photons collectés sur la couche d'or est de l'ordre de celui obtenu pour la lame de verre. Il peut même être supérieur. En évaluant précisément l'efficacité respective des processus radiatifs et non radiatifs, nous avons donc pu montrer que pour la plupart des nanocristaux, une large fraction des plasmons est diffractée par la structure spatiale de la couche et convertie en photons uniques collectés en champ lointain par notre dispositif optique.

Ces résultats prouvent l'effet de l'environnement électromagnétique sur les propriétés d'émission des nanocristaux. La particularité des structures désordonnées utilisées est qu'elles supportent des modes plasmons radiatifs. L'émission des nanocristaux excitent ces résonances plasmons. Puis une partie des photons couplés aux plasmons sont réémis en champ lointain par la structure diffractante de la couche. On observe alors l'exaltation de la luminescence, on parle de fluorescence exaltée par une surface (« Surface Enhanced Fluorescence : SEF » en anglais).

3.7 Conclusion

Nous avons étudié les modifications des propriétés de fluorescence de nanocristaux individuels de CdSe / CdS déposés à une distance contrôlée d'un film semi-continu d'or. Nous avons tout d'abord observé l'émission de photons uniques. La mesure de la durée de vie de l'état brillant démontre que le couplage des nanocristaux à la couche d'or dépend bien de

la position du nanocristal, le facteur de Purcell pouvant atteindre la valeur de 10. Grâce à l'utilisation d'une excitation impulsionnelle et au contrôle de la probabilité d'excitation du nanocristal, nous avons aussi examiné la question cruciale du taux de collection. En évaluant précisément l'efficacité respective des processus radiatifs et non radiatifs, nous montrons que pour certains nanocristaux, une large fraction des plasmons est diffractée par la structure spatiale de la couche et convertie en photons uniques collectés en champ lointain par notre dispositif optique. Le nombre de canaux radiatifs peut dépasser celui obtenu pour un nanocristal déposé sur une lame de verre. Nos résultats démontrent tout l'intérêt des structures plasmoniques pour contrôler l'émission des nanocristaux.

En parallèle de mes premiers travaux de thèse, l'équipe de Benoît Dubertret de l'ESPCI est parvenue à développer des nouvelles structures cœur/coquille de CdSe/CdS avec des coquilles d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm. Ces nanocristaux ont des particularités très prometteuses. Contrairement aux nanocristaux standards de CdSe/ZnS ou les nanocristaux CdSe/CdS présentant une coquille de 5 nm pour lesquels l'émission est complètement « quenchée » lorsqu'on les dépose directement sur les films d'or, nous avons pu détecter la fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS possédant une coquille très épaisse. L'idée a été alors d'examiner la fluorescence de ces nanocristaux déposés directement sur la structure métallique. On s'attend a priori à des facteurs de Purcell plus importants. Cependant, un très fort couplage pourrait aboutir à une augmentation très significative des pertes.

Ces travaux sur le couplage des nanocristaux avec des couches d'or semi-continues recouvertes d'une couche de silice ont fait l'objet d'une publication dans *Appl. Phys. Lett.* reproduite à la fin de ce chapitre.

Bibliographie

- [Balocchi 06] A. Balocchi, S. Carayon, S. Moehl, J. M. Gérard, R. André, and I. C. Robin. Purcell effect on CdSe/ZnS quantum dots in pillar microcavities. *Physica status solidi (b)*, Vol. 243, N° 4, 827–830 (2006)
- [Brokmann 04] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J. P. Hermier. Measurement of the Radiative and Non radiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission. *Phys. Rev. Lett.* 93, 107403 (2004)
- [Brokmann 05] X. Brokmann, L. Coolen, J. P. Hermier, and M. Dahan. Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface. *Chem. Phys.* 318, issues 1-2, 91 (2005)
- [Brown 56] R. Hanbury Brown et R. Q. Twiss: Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature*, 177:27 (1956)
- [Cnossen 93] G. Cnossen, K. E. Drabe and D. A. Wiersma. Fluorescence properties of submonolayers of rhodamine 6g in front of a mirror. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5276–5280 (1993)
- [Drexhage 70] K.H. Drexhage. Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time. *Journal of Luminescence*, 1, 2, 693–701 (1970)
- [Esteban 10] R. Esteban, T. V. Teperik, and J.J. greffet. Optical Patch Antennas for Single Photon Emission Using Surface Plasmon Resonances. *Phys. Rev. Lett.* 104, 026802 (2010)
- [Ito 07] Y. Ito, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu. Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces. *Phys. Rev. B* 75, 033309 (2007)
- [Kahl 07] M. Kahl, T. Thomay, V. Kohnle, K. Beha, J. Merlein, M. Hagner, A. Halm, J. Ziegler, T. Nann, Y. Fedutik, U. Woggon, M. Artemyev, F. Perez-Willard, A. Leitenstorfer and R. Bratschitsch. Colloïdal Quantum Dots in All-Dielectric High-Q Pillar Microcavities. *Nano Letters*, 7, N° 9, 2897–2900 (2007)
- [Kalkman 06] J. Kalkman, H. Gersen, L. Kuipers and A. Polman. Excitation of surface plasmons at a sio₂/ag interface by silicon quantum dots: Experiment and theory. *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 73(7), 075317–8 (2006)
- [Kimble 77] H. J. Kimble, M. Dagenais and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Phys. Rev. Lett.* 39(11), 691 (1977)
- [Lakowicz 05] J. R. Lakowicz. Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission. *Analytical Biochemistry*, 337, 171-194 (2005)
- [Lin 09] T. J. Lin, W. J. Chuang, S. Cheng, and Y. F. Chen. Enhancement of emission from CdSe quantum dots induced by propagating surface plasmon polaritons. *Appl. Phys. Lett.* 94, 173506 (2009)

- [Lodahl 04] P. Lodahl, A. F. van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh and W. L. Vos. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature* 430, 654 (2004)
- [Martiradonna 06] L. Martiradonna, L. Carbone, M. De Giorgi, L. Manna, G. Gigli, R. Cingolani and M. De Vittorio. High q-factor colloidal nanocrystal-based vertical microcavity by hot embossing technology. *App. Phys. Lett*, 88, 181108–3, (2006)
- [Matsuda 08] K. Matsuda, Y. Ito, and Y. Kanemitsu. Photoluminescence enhancement and quenching of single CdSe/ZnS nanocrystals on metal surfaces dominated by plasmon resonant energy transfer. *App. Phys. Lett* 92, 211911 (2008)
- [Mertens 07] H. Mertens, A. F. Koenderink, and A. Polman. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *Phys. Rev. B* 76, 115123 (2007)
- [Moreau 01] E. Moreau, I. Rober, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J.M. Gérard, and I. Abram. Single-mode solid-state single photon source based on isolated quantum dots in pillar microcavities. *Appl. Phys. Lett*, Vol. 79, 2865 (2001)
- [Qualtieri 09] A. Qualtieri A., G. Morello, P. Spinicelli, M. Todaro, T. Stomeo, L. Martiradonna, M. Giorgi, X. Quélin, S. Buil, A. Bramati, J.P. Hermier, R. Cingolani, and M. Vittorio. Nonclassical emission from single colloidal nanocrystals in a microcavity: a route towards room temperature single photon sources. *New. J. of Phys.* 11, 33025 (2009)
- [Sapienza 10] L. Sapienza, H. Thyrrstrup, S. Stobbe, P. D. Garcia, S. Smolka, P. Lodahl. Cavity Quantum Electrodynamics with Anderson-Localized Modes. *Science* 12, Vol 327, N°5971, 1352-1355, (2010)
- [Shimizu 02] K.T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler, and M.G. Bawendi. Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* Vol. 89, N° 11, 117401(2002)
- [Spinicelli 09 a] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret and J.-P. Hermier. Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking. *Phys. Rev. Lett*, 102, 136801 (2009)
- [Spinicelli 09 b] P. Spinicelli. Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs. 125p. Thèse : Physique des solides : Université Paris Diderot-Paris 7, (2009)
- [Vandenbem 10] C. Vandenbem, D. Brayer, L. S. Froufe-pérez and R. Carminati, Controlling the quantum yield of a dipole emitter with coupled plasmonic modes. *Phys. Rev. B*, 81, 085444 (2010)
- [Vion 09] C. Vion, C. Barthou, P. Bénalloul, C. Schwob, L. Coolen, A. Gruzintev, G. Emel'chenko, V. Masalov, J-M. Frigerio, and A. Maître. Manipulating emission of CdTeSe nanocrystals embedded in three-dimensional photonic crystals. *J. of Appl. Phys*, Vol. 105, Issue 11, 113120-113127 (2009)

[Viste 10] P. Viste, J. Plain, R. Jaffiol, A. Vial, P.-M. Adam, and P. Royer. Enhancement and Quenching Regimes in Metal_Semiconductor Hybrid Optical Nanosources. *ACS Nano* 4, 759 (2010)

[Vos 08] P. Lodahl, A. F. Van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, O.Karin, D. Vanmaekelbergh and W. L. Vos: Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals. *Nature* 430, 654–657 (2004)

[Wang 09] Y. Wang, T. Yang, M. T. Tuominen, and M. Achermann. Radiative Rate Enhancements in Ensembles of Hybrid Metal-Semiconductor Nanostructures. *Phys. Rev. Lett* 102, 163001 (2009)

Plasmon assisted single photon emission of CdSe/CdS nanocrystals deposited on random gold film

I. Mallek-Zouari,^{1,a)} S. Buil,¹ X. Quélin,¹ B. Mahler,² B. Dubertret,² and J.-P. Hermier^{1,b)}

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

²Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, CNRS UMR8213, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received 13 April 2010; accepted 16 June 2010; published online 4 August 2010)

We have investigated the modifications of the fluorescence properties of single CdSe/CdS nanocrystals deposited close to a semicontinuous gold film. We report a reduction by a factor of ten of the monoexcitonic state decay rate. Due to the structure of the plasmon resonances, the decay depends on the nanocrystal position. Through the detailed study of the collection efficiency, we show that a large fraction of the plasmons are converted in far field single photons. These results demonstrate the great interest of plasmonic devices to control the single photon emission of colloidal nanocrystals. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3467264]

At the single emitter level, colloidal nanocrystals (NCs) are very attractive. Operating at room temperature, they are photostable and exhibit very high quantum efficiency. Widely used for biological labeling, NCs are also very promising single photon sources for quantum cryptography experiments.¹

By collecting the emission of a single NC, complex phenomena such as fluorescence intermittency between “on” and “off” periods can be observed.² This blinking was until recently the main drawback of the NCs. However, very recent results showed that blinking can be strongly reduced by epitaxially growing a very thick shell of CdS on the CdSe NC core.^{3,4}

The modification of the NC structure is a first way to control the NC fluorescence properties. Placing an emitter in a controlled electromagnetic environment is the other approach. By modifying the local density of photonic states, the spontaneous emission rate can be increased with large implications in quantum optics. The fluorescence collection which is a crucial parameter for the realization of an efficient single photon source can also be improved. In this domain, dielectric structures are widely investigated.^{5,6} Recent advances in plasmonics have also opened the opportunity to use metallic nanostructures.^{7–13}

In this paper, we investigate the modification of NCs fluorescence due to the coupling to plasmon modes of a gold random nanostructure. We first show that strong reduction in the excited state lifetime can be obtained in the single photon emission regime. The Purcell Factor can reach the value of 10. Investigating the collected intensity, we also demonstrate that a very efficient radiative yield can be achieved. We show that the radiative channels can be more numerous than in the case of a NC deposited on a glass coverslip and that a fraction as high as 25% of the decay processes can lead to a propagative single photon collected by our microscope objective.

The CdSe/CdS core/shell nanocrystals used in this paper are composed of a CdSe core (1.4 nm radius) overcoated by

a 5 nm thick crystalline shell of CdS. They emit at 620 nm with a full width at half maximum of 30 nm and exhibit a very strongly reduced blinking. Their synthesis is described in detail in Ref. 3. The gold film is prepared by thermal evaporation of gold on a glass substrate at room temperature (10^{-9} Torr). The mass thickness is 61 Å and the metallic concentration is just below the percolation threshold. A typical topographic image is presented in Fig. 1(a). These random nanostructures are characterized by a wide distribution in sizes and shapes of metallic clusters. Then, in contrast with ordered structures, they exhibit a wide distribution of plasmon resonances that covers the whole visible and infrared spectra above 520 nm [Fig. 1(b)].¹⁴ Another specificity of these resonances is that the field intensity on the surface is spatially heterogeneous and can be strongly confined in sub-wavelength sized regions called “hot spots.”

As the NCs wavelength belongs to the spectral range covered by the plasmon resonances of the gold film, NCs located at a distance much shorter than the emission wavelength can excite the local surface plasmons. Due to the spatial structure of the hot spots, we show in the following that the efficiency of the coupling depends crucially on the NC location on the random nanostructure.

Before randomly depositing NCs, we covered the gold film [typical mean height of 12.8 nm, rms of 3.6 nm, atomic force microscopy (AFM) measurements] with a silica layer with an equivalent mass thickness of 30 nm (rms of 0.5 nm) to separate the NCs from the semicontinuous film and avoid quenching of the NC emission. We collect the fluorescence

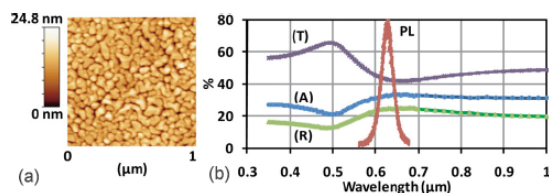


FIG. 1. (Color online) (a) Topographic image (AFM), (b) Absorbance (A), reflectance (R) and transmittance (T) of the film. The (PL) curve corresponds to the spectrum of the fluorescence of a NCs ensemble.

^{a)}Electronic mail: mallek@physique.uvsq.fr.

^{b)}Electronic mail: hermier@physique.uvsq.fr.

of individual NCs with a microscope objective (air immersion, numerical aperture (NA)=0.95) of a confocal microscope. In order to observe the fluorescence of single nanocrystals, we deposited by spin coating a nanomolar solution of NCs diluted in a mixture of hexane and octane. A pulsed laser diode (Picoquant, LDH 405, wavelength 405 nm) provides the optical excitation. We will see in the following that the pulse duration (lower than 300 ps) is much shorter than the photoluminescence (PL) decay rate so we can observe single photon emission. The repetition rate is set to 5 MHz to avoid overlaps between the consecutive peaks observed in the histogram of delays between photons.

We measured the time statistics of the detected photons and the PL decay through a high sensitivity Hanbury–Brown Twiss setup detailed in Ref. 15 (Picoquant TimeHarp200 acquisition card). We first characterized the emission of a single NC deposited on a glass coverslip and the collection efficiency of our experimental setup. In a previous study,¹⁵ we showed that we are able to select the photons corresponding to “on” periods. We proved that these periods always correspond to single photon emission whatever the number of electron-hole (e-h) pairs generated by each laser pulse may be. The monexcitonic state of the bright periods recombines radiatively and its quantum efficiency, i.e., the probability that the (e-h) pair recombination generates a photon, is greater than 95%. Increasing progressively the laser diode power, we measure that the PL intensity I_{\max} at saturation is equal to 50×10^3 counts/s which means that 1% of the laser pulses produces a single photon detected by our setup. The transmission of the optical devices being equal to 5%, the collection efficiency of the objective is then about 20%. This is in agreement with the theoretical prediction obtained considering the radiative pattern of a dipole deposited on a glass coverslip and the numerical aperture of our objective.¹⁶

For CdSe/CdS NCs, due to electron delocalization in the CdS shell, Auger lifetimes reach values as high as 10 ns.¹⁵ The decrease in the radiative lifetime due to the coupling with the semicontinuous film plasmons could result in the radiative recombination of multiexcitonic states. If we want to study the effect of the plasmons on the radiative lifetime of the monexcitonic state, we have to set the pump power to a value μ which corresponds to a low probability to generate several excited e-h pairs by one pulse. In the following, we adjust the pump power at a value μ so that the mean intensity of the “on” state is equal to 8×10^3 counts/s (this is the average value obtained for 10 NCs). Then the probability to create at least 1 e-h pair by pulse is equal to $I/I_{\max}=16\%$. The laser diode wavelength is much shorter than the NCs emission wavelength which means that an e-h pair is always generated in a highly excited state belonging to a quasi-continuum. We can then suppose that the number of e-h pairs excited by a single laser pulse follows a poissonian statistics.¹⁵ Let us define $P(n)$ as the probability to create n e-h pairs by one laser pulse. If $P(n \geq 1)=16\%$, we deduce $P(1)=14.7\%$ and $P(n > 1)=1.3\%$. Therefore, the probability to excite multi e-h pairs is much lower than the probability to create a single e-h pair.

A crucial point in our study is that, the probability to excite the NC is not modified by the presence of the semicontinuous gold film. First, the reflectivity of the film is equal to 15% at 405 nm [Fig. 1(b)]. Moreover, this wavelength does not correspond to any plasmon resonance of the

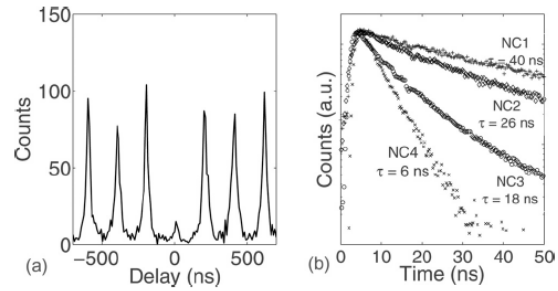


FIG. 2. (a) Histogram of coincidence counts for NC 3. (b) PL decay of the bright state for four different NCs. For each NC we give the corresponding lifetime.

film [Fig. 1(b)] meaning that the optical excitation is not increased. Therefore, we can assume that, for a given laser intensity, the probability to excite a NC deposited on a glass coverslip is the same as the probability to excite a NC deposited on the semicontinuous film. We now present the results obtained for four NCs deposited on the silica/Au semicontinuous film, that illustrate the different behaviors obtained. To confirm that these NCs are not close packed on the silica layer (which would result in a modification of the NCs fluorescence properties) and emit single photons, we first calculated the histogram of delays between photons. In Fig. 2(a), we show a typical result. The absence of peak at zero delay confirms that CdSe/CdS nanocrystals excited at the pump power μ emit single photons.

In semi-logarithmic scale, the PL for each NC is plotted in Fig. 2(b). A striking point is that the radiative lifetime τ of the NC ranges between 6 and 40 ns. Since the lifetime of a nanocrystal deposited on a glass cover slip is of the order of $\tau_0=60$ ns, this demonstrates that the decay rate is strongly modified by the semicontinuous silica/Au film and depends on the nanocrystal location. For the NC 4, the Purcell Factor defined as the ratio τ_0/τ is equal to 10. The monexcitonic state decay rate corresponds to various processes. The recombination of the e-h pair can lead to far field radiation, and also to a transfer to surface plasmons. The energy can then first be dissipated by nonradiative processes. But, investigating the collection efficiency, we show that the gold nanostructure can scatter very efficiently the plasmons which are then converted into far field radiation.

In Fig. 3(a), we plotted the fluorescence intensity of the NC 3 which exhibits a lifetime of 9 ns corresponding to a

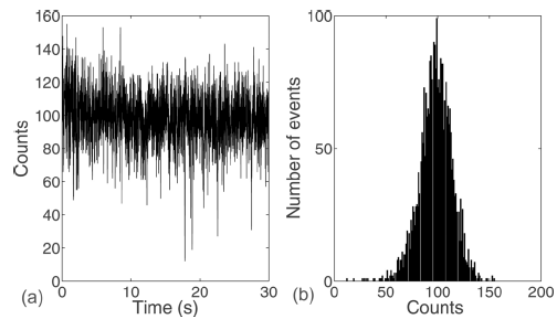


FIG. 3. (a) Fluorescence intensity of the NC3 (time bin=10 ms). (b) Intensity histogram corresponding to (a).

TABLE I. PL lifetime and decay rates of the four NCs corresponding to Fig. 2. The line “reference” corresponds to the mean results obtained for NCs deposited on a glass coverslip.

| | Lifetime (ns) | k (MHz) | k_{coll} (MHz) | k_{ncoll} (MHz) |
|-----------|------------------|--------------|----------------------------|-----------------------------|
| NC1 | 40 | 25 | 3 | 22 |
| NC2 | 26 | 38 | 6 | 32 |
| NC3 | 9 | 111 | 28 | 83 |
| NC4 | 6 | 167 | 12 | 155 |
| Reference | 60 | 17 | 3 | 14 |

decay rate k equal to 111 MHz. Using the histogram of the intensity after background correction [Fig. 3(b)], we find that the emitting state has a mean intensity of 10^4 counts/s, a value slightly higher than the mean value obtained for a NC deposited on a glass coverslip (8×10^3 counts/s). This observation is a first indication that a large part of the energy transferred to the film plasmons is converted in far field radiation. Through the control of the probability to excite the NC and pulsed laser operation, we now show that we are able to make a quantitative assessment of the ratios of collected and noncollected photons. The total decay rate k is equal to $k_{\text{coll}} + k_{\text{ncoll}}$. k_{coll} is the decay rate for processes which lead to a photon collected by our objective while k_{ncoll} is the decay rate corresponding to all the other processes (nonradiative recombination, nonscattered surface plasmons, not collected photons). Taking into account the pulse rate (5 MHz), the optical losses (95%) and the probability to excite the NC (16%) per pulse, we calculate that the fraction of collected photons $k_{\text{coll}}/(k_{\text{coll}} + k_{\text{ncoll}})$ is equal to $10 \times 10^3 / (5 \times 10^6 \times 0.05 \times 0.16) = 0.25$. From this fraction and the total decay rate, we deduce $k_{\text{coll}} = 28$ MHz and $k_{\text{ncoll}} = 83$ MHz. In the case of a glass coverslip, the overall decay rate corresponding to radiative processes is $k = 17$ MHz. The comparison of these two values demonstrates that the number of “radiative” channels (leading to collected photons) opened by the interaction between the NC and the semicontinuous film can exceed the number of radiative channels corresponding to a NC deposited on a glass coverslip. In Table I, we give the values obtained for the other NCs. Like the decay rate, k_{coll} depends strongly on the NC location. Moreover, the collection efficiency is not correlated with the PL decay rate.

In conclusion, we investigated the fluorescence of individual NCs deposited on a gold semicontinuous film covered by a silica layer. Through the strong Purcell effects we measured, we demonstrated the possibility to couple the NCs with the plasmons of the film. In contrast with ensemble measurements and cw operation, using pulsed excitation and controlling the probability to excite a single NC per pulse, we were also able to distinguish the respective contributions of processes leading to radiative and nonradiative desexcitation. This method can be generalized to other plasmonic structures beyond the domain of single photon generation. The large value of the decay rate corresponding to processes involving a detected photon underlines the great interest of metallic structures for the control of single photon sources.

This work has been supported by CNANO Ile de France and the Agence Nationale pour la Recherche.

- ¹X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, and J. P. Hermier, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 712 (2004).
- ²M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, and L. E. Brus, *Nature (London)* **383**, 802 (1996).
- ³B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, *Nature Mater.* **7**, 659 (2008).
- ⁴Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5026 (2008).
- ⁵E. Moreau, I. Rober, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J. M. Gérard, and I. Abram, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2865 (2001).
- ⁶A. Qualtieri, A. G. Morello, P. Spinicelli, M. Todaro, T. Stomeo, L. Martiradonna, M. Giorgi, X. Quélin, S. Buil, A. Bramati, J. P. Hermier, R. Cingolani, and M. Vittorio, *New J. Phys.* **11**, 033025 (2009).
- ⁷K. Matsuda, Y. Ito, and Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211911 (2008).
- ⁸Y. Wang, T. Yang, M. T. Tuominen, and M. Achermann, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 163001 (2009).
- ⁹R. Esteban, T. V. Teperik, and J. J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 026802 (2010).
- ¹⁰Y. Ito, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **75**, 033309 (2007).
- ¹¹T. J. Lin, W. J. Chuang, S. Cheng, and Y. F. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173506 (2009).
- ¹²H. Mertens, A. F. Koenderink, and A. Polman, *Phys. Rev. B* **76**, 115123 (2007).
- ¹³P. Viste, J. Plain, R. Jaffiol, A. Vial, P.-M. Adam, and P. Royer, *ACS Nano* **4**, 759 (2010).
- ¹⁴S. Buil, J. Aubineau, J. Laverdant, and X. Quélin, *J. Appl. Phys.* **100**, 063530 (2006).
- ¹⁵P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136801 (2009).
- ¹⁶X. Brokmann, L. Coolen, J. P. Hermier, and M. Dahan, *Chem. Phys.* **318**, 91 (2005).

Effet de taille des nanocristaux de CdSe/CdS dans le couplage avec les nanostructures d'or

Sommaire

| | |
|---|-----|
| 4.1 Introduction | 95 |
| 4.2 Propriétés optiques des nanocristaux déposés sur une lame de verre | 96 |
| 4.2.1 Les nanocristaux de CdSe avec un « petit » cœur | 97 |
| 4.2.2 Les nanocristaux de CdSe au « gros » cœur | 99 |
| 4.3 Caractérisation de la fluorescence des nanocristaux déposés directement sur une couche d'or désordonnée au seuil de percolation | 101 |
| 4.3.1 Modification de la durée de vie de fluorescence sur la couche désordonnée | 101 |
| 4.3.2 Coïncidences de photons aux délais proche de 0 | 106 |
| 4.3.3 L'émission des nanocristaux | 108 |
| 4.3.4 Facteur de Purcell | 110 |
| 4.3.5 Le taux de collection des photons | 111 |
| 4.4 Caractérisation de fluorescence des nanocristaux déposés directement sur une couche d'or continue | 112 |
| 4.4.1 Modification de la durée de vie : | 112 |
| 4.4.2 Coïncidences de photons aux délais proche de 0 | 113 |
| 4.4.3 L'état d'émission de photons | 114 |
| 4.5 Conclusion | 115 |

4.1 Introduction

Nous avons vu précédemment que le couplage entre un nanocristal et la couche d'or désordonnée dépendait fortement de la distance émetteur/métal. Cette dépendance a aussi été

observée expérimentalement pour un film métallique uniforme par Céline Vion pendant sa thèse [Vion 09]. Pour cette structure dont les modes plasmons sont parfaitement connus, elle a montré que le couplage d'un nanocrystal au mode plasmon d'une couche d'or recouverte d'un diélectrique d'épaisseur contrôlée ne peut avoir lieu que pour des distances émetteur-interface inférieures à la distance caractéristique de pénétration de l'onde plasmon dans le diélectrique, soit environ 200 nm pour l'or [Vion 09]. Pour contrôler la distance émetteur/métal, d'autres approches que les espaceurs diélectriques ont été étudiées. On peut par exemple, utiliser des biomolécules comme espaceur [Gueroui 04], ou des nanofluorophores avec des coquilles de silice [Chen 08, Ma 10]. Les coquilles des nanocristaux utilisés dans le chapitre précédent étaient trop fines pour écarter suffisamment le cœur du nanocrystal du métal, c'est pourquoi nous avons recouvert la couche d'or d'une couche de silice.

Très récemment l'équipe de Benoît Dubertret est parvenue à synthétiser des nanocristaux à la coquille plus épaisse (jusqu'à 8 nm environ). Avec ces nouveaux échantillons, j'ai étudié la variation de l'intensité du couplage nanocrystal/couche d'or désordonnée en contrôlant la distance émetteur/interface métallique via l'épaisseur de la coquille.

Dans un premier temps, nous allons présenter les résultats du couplage des nanocristaux de différentes épaisseurs de coquille à des couches d'or désordonnées au seuil de percolation. Pour mieux comprendre les résultats obtenus, nous examinerons aussi le cas des couches d'or continues pour lequel le couplage est moins important [Nedyalkov 06, Shimizu 02].

Comme nous l'avons vu, contrairement aux nanocristaux à coquille de ZnS, les nanocristaux CdSe/CdS à la coquille épaisse émettent encore des photons une fois ionisés du fait du rallongement du temps caractéristique de recombinaison Auger du trion. Cette modification ouvre des perspectives très importantes en termes de suppression du scintillement via le couplage des nanocristaux à des structures métalliques. En raccourcissant le temps de vie radiatif par couplage avec la structure métallique, nous verrons qu'il est possible de rendre négligeable les recombinaisons Auger. L'interaction métal/nanocrystal offre aussi la possibilité d'obtenir des cascades radiatives. Nous examinerons ces deux aspects dans ce chapitre.

Au cours des tout derniers mois de ma thèse, nous avons reçu des nouveaux nanocristaux à la coquille particulièrement épaisse (10 nm). Pour ces derniers nanocristaux, c'est essentiellement Damien Cannesson, nouveau doctorant dans l'équipe, qui a effectué les expériences pour étudier le couplage de ces nouveaux nanocristaux à la couche d'or désordonnée. Sur ces nanocristaux, nous avons pu mettre en évidence la possibilité de contrôler les propriétés quantiques de l'émission via l'intensité du couplage avec la structure métallique : pour certains nanocristaux, on observe l'émission de photons uniques alors que pour d'autres, des cascades radiatives parfaites sont obtenues.

4.2 Propriétés optiques des nanocristaux déposés sur une lame de verre

Tout d'abord, nous allons décrire les nanocristaux au cœur de CdSe et à la coquille très épaisse de CdS que nous avons utilisés. Leur cœur est de 3 ou 6 nm de diamètre tandis que l'épaisseur de leur coquille est de 5 ou 8 nm. Pour des raisons pratiques, nous les nommerons « petit » pour un cœur de diamètre 3 nm et « gros » pour un cœur de diamètre 6 nm. Nous adapterons la même dénomination pour la coquille. Pour les échantillons utilisés

par Damien Canneson, au cœur de 6 nm de diamètre et à la coquille de 10 nm d'épaisseur, nous parlerons de nanocristaux « géants ». Ces échantillons de nanocristaux CdSe/CdS sont dispersés dans un milieu contenant de l'oleylamine en excès pour assurer leur stabilité colloïdale. Pour la caractérisation de la fluorescence de ces nanocristaux à température ambiante, nous avons, comme précédemment, utilisé notre système de microscopie confocale avec la diode émettant à 485 nm et l'objectif à air d'ouverture numérique $O. N = 0.95$.

4.2.1 Les nanocristaux de CdSe avec un « petit » cœur

Les nanocristaux « petit-petit » présentent un cœur de diamètre 3 nm, et une coquille d'épaisseur 5 nm. Ils sont similaires à ceux utilisés au chapitre 3. Les « petit-gros » ont un cœur de diamètre 3 nm, et une coquille d'épaisseur 8 nm. Dans les deux cas, leur fluorescence est centrée autour de 630 nm (figure 4.1) avec un léger décalage vers le rouge pour les structures à la plus grosse coquille.

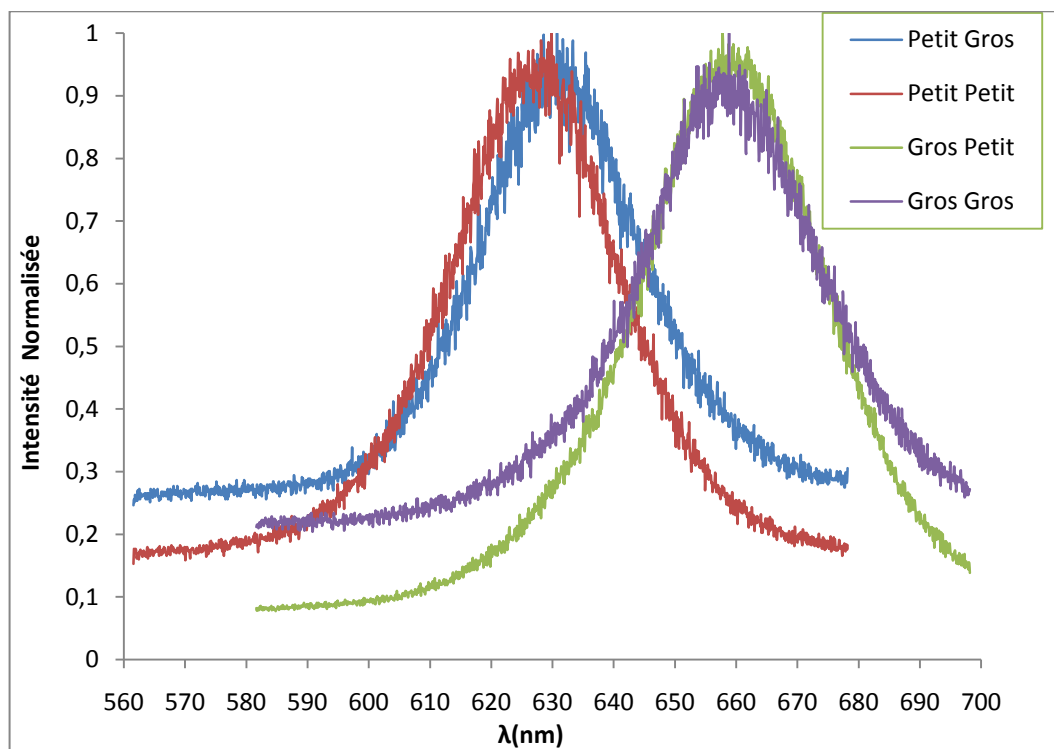


FIG. 4.1 : Spectres de fluorescence des différents nanocristaux de CdSe/CdS à température ambiante. Ces spectres sont obtenus par excitation optique (laser Ar/Kr, $\lambda = 530$ nm) d'un ensemble de nanocristaux dispersés en solution.

Nous avons vu dans le premier chapitre que les nanocristaux de CdSe/CdS à la coquille épaisse sont caractérisés par une quasi-suppression du scintillement. Comme pour les premiers échantillons synthétisés en 2006 (voir chapitre 1), les résultats présentés sur la figure 4.2.c montrent que la fraction des nanocristaux qui ne clignotent pas augmente avec l'épaisseur de la coquille. Dans les figures 4.2.a et 4.2.b nous présentons deux images obtenues par un microscope électronique. On constate une très faible dispersion en taille des nanocristaux. De façon générale, les études statistiques réalisées par Clémentine Javaux à l'ESPCI montrent que cette dispersion est inférieure à 10 % pour tous les échantillons utilisés dans ce chapitre.

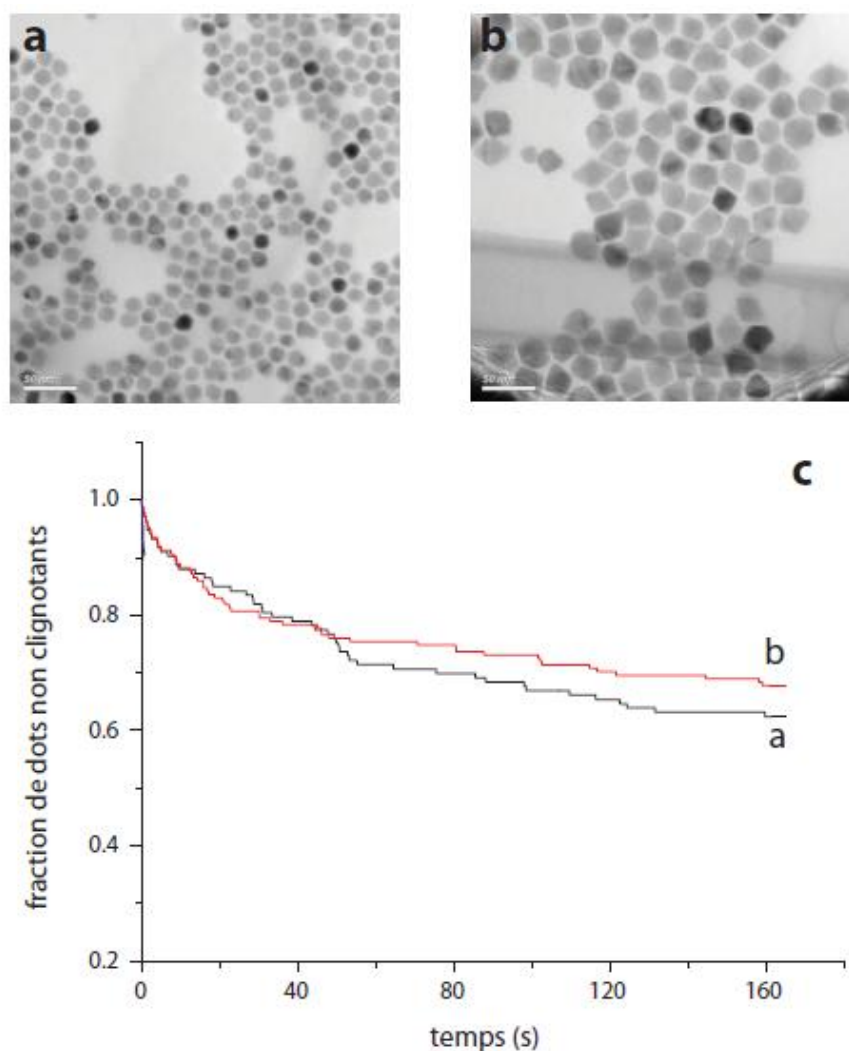


FIG. 4.2 : Nanocristaux de CdSe/CdS de taille de cœur identique (3 nm de diamètre environ) (a) (« petit-petit ») et (b) (« petit-gros »). (c) Variation de la fraction des nanocristaux qui n'ont pas clignoté au bout d'un temps donné d'observation. Les données sont obtenues grâce à un microscope à épifluorescence équipé d'une caméra CDD (Rhooper 512b) en mode « frame transfert » fonctionnant à 30 Hz. (courbe reproduite à partir de la référence [Mahler 09]).

Déposés sur une lame de verre, les deux types de nanocristaux ont des propriétés de fluorescence similaires. L'histogramme des intensités présente deux bosses correspondant aux deux états d'émission habituels : le trion et l'état neutre. Par la méthode détaillée dans le troisième chapitre section 5, on trouve pour les nanocristaux « petit » cœur une efficacité quantique du trion de l'ordre de 20%. Le temps Auger de recombinaison du trion est de l'ordre de 10 ns et sa durée de vie radiative vaut environ 40 ns [Spinicelli 09]. En ce qui concerne la durée de vie de l'état brillant, la différence d'épaisseur de coquille entre les deux échantillons induit une légère modification. En effet, cette durée de vie est d'environ 60 ns pour un nanocristal individuel « petit-petit » déposé sur une lamelle de verre. Pour les nanocristaux « petit-gros », elle la dépasse de quelques ns [Piryatinski 07]. À bas taux de pompage, on observe comme précédemment l'émission de photons uniques.

4.2.2 Les nanocristaux de CdSe au « gros » cœur

Les nanocristaux « gros-petit » présentent un cœur de diamètre 6 nm, et une coquille d'épaisseur 5 nm. Les « gros-gros » ont quant à eux un cœur de diamètre 6 nm, et une coquille d'épaisseur 8 nm. Les nanocristaux synthétisés à la toute fin de ma thèse (les nanocristaux « géants ») ont quant à eux un cœur de diamètre 6 nm et des coquilles très épaisses de CdS de 10 nm (mesures prises par un microscope électronique à transmission). Dans les trois cas, leur fluorescence est centrée autour de 660 nm (voir figure 4.1 pour les « gros-petit » et « gros-gros »). Par rapport aux nanocristaux au petit cœur, on observe un décalage important vers le rouge qui s'explique par un effet de confinement quantique moindre pour les nanocristaux au gros cœur.

Dans la figure 4.3, nous montrons un exemple d'histogramme des délais entre photons pour un nanocristal « gros-gros ». Ces mesures sont réalisées à bas taux de pompage. On observe toujours l'émission de photons uniques.

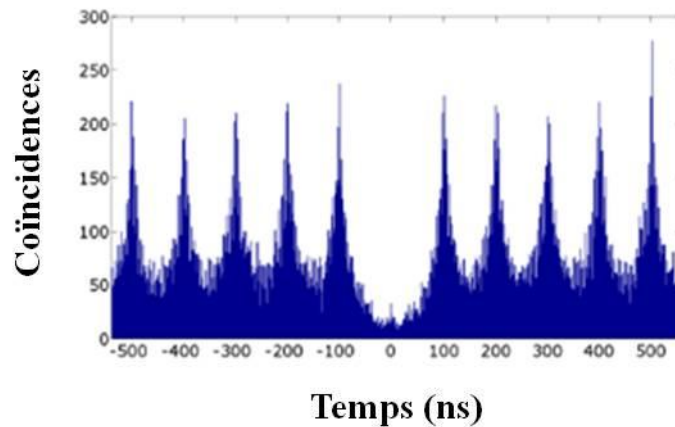


FIG. 4.3 : Histogramme des délais entre photons pour un nanocristal « gros-gros ».

Sur la figure 4.4, nous présentons les variations au cours du temps de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal « gros-gros ». Ces nanocristaux ont le comportement habituel, et l'histogramme des intensités présente deux états d'émission.

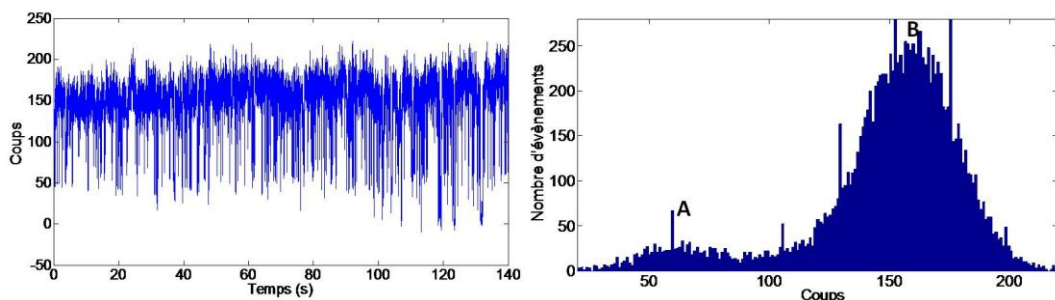


FIG. 4.4 : Intensité de fluorescence (a) d'un nanocristal « gros-gros » pendant 140 secondes (temps d'intégration de 10 ms), et (b) l'histogramme de l'intensité permettant d'observer les deux niveaux d'émission.

Pour les nanocristaux « gros-petit », « gros-gros » et « géants », on trouve une efficacité quantique importante, supérieure à 25 %. Pour les nanocristaux « géants », elle peut atteindre 40%. On observe aussi sur les histogrammes des intensités des figures 4.4.b et 4.5.b

que ces nanocristaux passent très peu de temps dans l'état ionisé (le pic A correspondant à l'état gris a une aire très faible comparée à celle du pic B correspondant à l'état brillant).

L'ajustement du déclin de la fluorescence montre que l'état brillant se recombine avec un temps caractéristique légèrement supérieur à 60 ns pour les « gros-petit », proche de 70 ns pour les « gros-gros » et de 75 ns pour les géants. Pour l'état gris, le temps de recombinaison est légèrement supérieur à 10 ns. Sur la figure 4.5.d, on a réalisé un ajustement bi-exponentiel de l'état gris d'un nanocristal géant. Il fait apparaître deux temps caractéristiques. La composante à 12 ns correspond au temps de recombinaison du trion. La discrimination entre états brillants et gris n'étant pas parfaite (on ne peut identifier clairement les périodes brillantes ou grises plus courtes que le temps d'intégration de 10 ms), on retrouve aussi une composante correspondant à des photons émis pendant des périodes où le nanocristal est neutre. Cet ajustement confirme une fois de plus et par une approche légèrement différente des précédentes l'interprétation en termes d'états brillants et gris. Pour tous ces nanocristaux, le trion est caractérisé par un temps de recombinaison Auger particulièrement long, de l'ordre de 20 ns (figure 4.5).

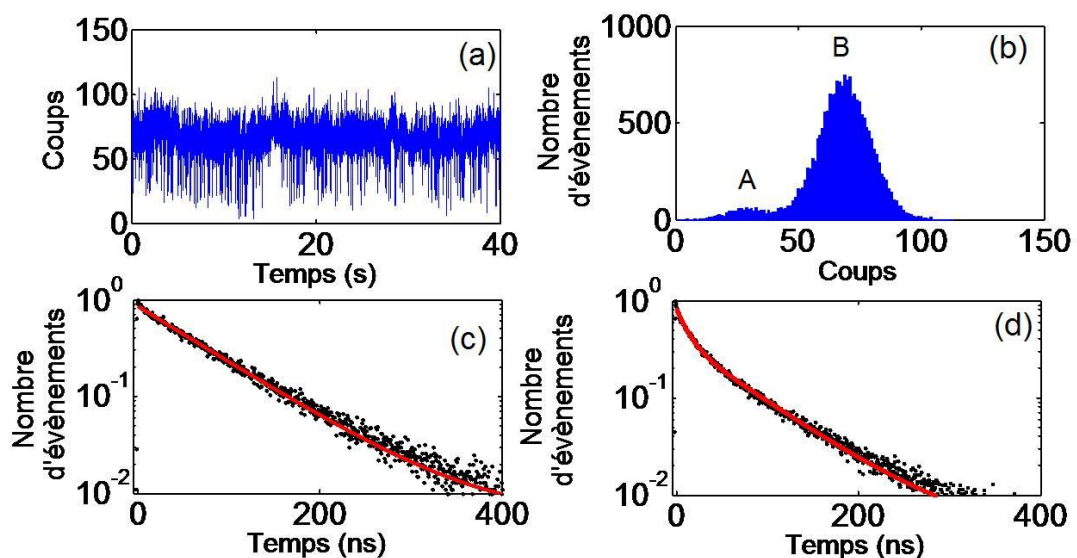


FIG. 4.5 : (a) Intensité de fluorescence d'un nanocristal de CdSe/CdS « géant » déposé sur une lame de verre (temps d'intégration = 10 ms). (b) L'historgramme en intensité correspondant à la figure (a). (c) Courbe de déclin de la fluorescence du niveau brillant (pic B). La courbe en trait plein correspond à un ajustement de la courbe de déclin par une mono-exponentielle avec une durée de vie de 75 ns. (d) Courbe de déclin de la fluorescence du niveau bas (pic A). La courbe en trait plein correspond à un ajustement de la courbe de déclin par une bi-exponentielle correspondant à des durées de vie de 70 ns et 12 ns.

En conclusion de ces caractérisations, on peut dire que l'on retrouve les comportements déjà observés. Pour les nanocristaux au petit cœur, une augmentation de la taille de la coquille induit un léger décalage vers le rouge. Plus la coquille est épaisse, plus la durée de vie augmente. Quant au temps de recombinaison Auger, il augmente sensiblement avec la taille du cœur du nanocristal [Wang 09, Osovsky 09, Efros 97] du fait de la délocalisation des porteurs dans un volume plus important (l'effet de l'épaisseur de la coquille est plus difficile à mettre en évidence à cause de la dispersion des données).

4.3 Caractérisation de la fluorescence des nanocristaux déposés directement sur une couche d'or désordonnée au seuil de percolation

Nous allons dans un premier temps étudier l'effet du couplage sur la durée de vie de fluorescence. Nous examinerons ensuite les états d'émission des nanocristaux ainsi que la collection. Comme nous l'avons vu précédemment, la puissance d'excitation est fixée à une valeur basse correspondant à une probabilité faible de créer plusieurs paires électron-trou par impulsion laser. La probabilité $P(n)$ de créer n paires électron-trou par impulsion suit une statistique poissonnienne soit $P(n) = \eta e^{-\eta} / n!$, (η la moyenne de la distribution). À la puissance de pompe μ choisie dans les expériences suivantes, nous obtenons $\sum_1^\infty P(n) = 10\%$. Cette mesure est effectuée sur une lame de verre : on ajuste μ pour obtenir une intensité d'émission égale à 10 % de l'intensité de saturation (on vérifie en parallèle que le niveau brillant à saturation correspond bien à l'émission de photons uniques, comme au chapitre 3). Comme $P(n) = \eta e^{-\eta} / n!$, et $\sum_1^\infty P(n) = 10\%$, nous en déduisons que $\eta = 0,105$. On a alors $P(1) = 9,5\%$ et $P(2) = 0,5\%$. La probabilité de créer plusieurs paires électron-trou est environ 20 fois plus faible que la probabilité de n'en créer une seule.

4.3.1 Modification de la durée de vie de fluorescence sur la couche désordonnée

Pour détecter à la caméra CCD les nanocristaux « petit-petit » déposés directement sur la couche d'or désordonnée ou sur le film d'or continu, la puissance d'excitation doit être très élevée par rapport au taux de pompage μ (typiquement 10x plus importante). Une grande partie de l'énergie des nanocristaux « petit-petit » déposés sur l'or directement est donc dissipée dans la couche d'or via des processus non radiatifs. Leur fluorescence est « quenchée ».

Contrairement aux nanocristaux « petit-petit », les nanocristaux « petit-gros » à la coquille plus épaisse peuvent être détectés au taux de pompage μ . La figure 4.6 montre la trace de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal de CdSe/CdS « petit-gros » déposé sur une couche d'or désordonnée (temps d'intégration = 10 ms) ainsi que l'histogramme en intensité correspondant (après soustraction du bruit de fond).

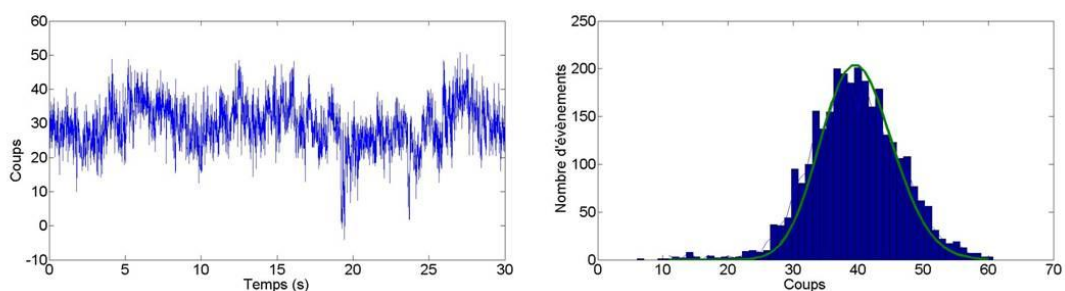


FIG. 4.6 : Intensité de fluorescence d'un nanocristal «petit-gros » (temps d'intégration de 10 ms). (b) L'histogramme en intensité correspondant à (a).

Nous avons utilisé notre dispositif confocal avec des photodiodes à avalanche plus rapides (PDM series, temps de résolution de 50 ps) branchées à la carte d'acquisition PicoHarp 300. Cette configuration permet d'atteindre une résolution de l'ordre de 200 ps. Pour déterminer les durées de vie, nous avons ajusté pour plusieurs nanocristaux « petit-gros »

les décroissances de la fluorescence par la somme de deux fonctions exponentielles. Pour l'état neutre (correspondant à la composante longue), on observe une forte réduction de la durée de vie : elle varie entre 0,3 ns (temps peu significatif étant donné la résolution de notre dispositif) et 4 ns. Dans la figure. 4.7, nous présenterons un exemple de déclin de fluorescence de trois nanocristaux « petit-gros » différents caractérisant la dispersion en durée de vie des mesures.

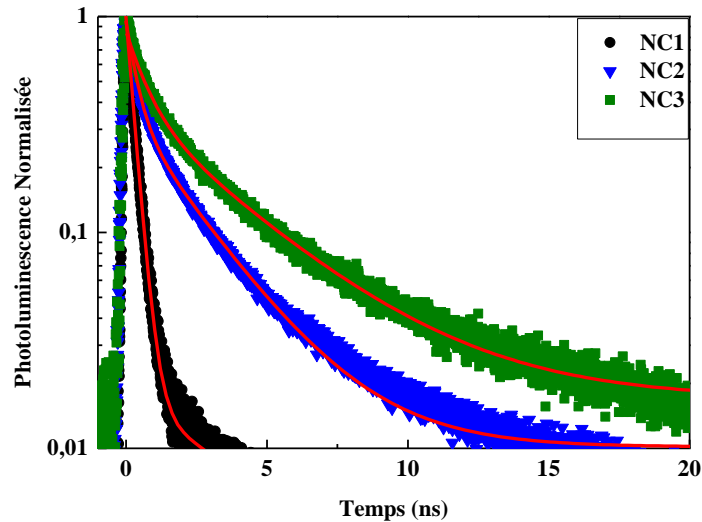


FIG. 4.7 : Courbes de déclin de fluorescence en échelle semi-logarithmique de trois nanocristaux différents « petit-gros » déposés sur un film d'or désordonné. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 4 | 0,02 | 0,3 | 0,98 |
| NC2 | 2 | 0,37 | 0,4 | 0,63 |
| NC3 | 3,7 | 0,44 | 0,7 | 0,56 |

Tableau 4.1 : Les poids respectifs des deux exponentielles A_b (« b » pour brillant) et A_g (« g » pour gris) des trois nanocristaux de la figure 4.7. τ_b et τ_g sont les durées de vie des deux états.

Pour les nanocristaux au « gros » cœur, au taux de pompage μ , l'émission est parfaitement visible à la caméra, et ce quelle que soit la taille de la coquille.

Pour les « gros-petit », nous observons aussi une forte diminution de la durée de vie de l'état neutre puisqu'elle varie entre 0,4 et 5 ns. Dans la figure 4.8, nous montrons un exemple de courbes de déclin de fluorescence de ces nanocristaux.

Pour ces nanocristaux, comme le montrent les amplitudes des décroissances exponentielles dans le tableau suivant, l'état ionisé est prépondérant. Le fait que l'on puisse détecter les nanocristaux « gros-petit » et pas les « petit-petit » peut avoir plusieurs causes. Soit le gros cœur permet une réduction de l'effet Auger qui rend l'état ionisé plus visible. Soit

les charges sont mieux confinées dans le cœur du nanocristal, ce qui réduit l'interaction nanocristal/structure métallique et le quenching de la fluorescence par la couche.

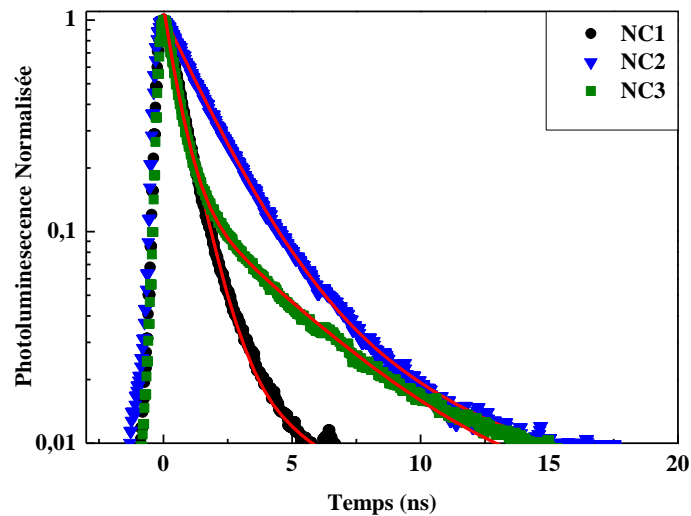


FIG. 4.8 : Courbes de déclin de fluorescence en échelle semi-logarithmique des nanocristaux « gros-petit » déposés directement sur une couche d'or désordonnée. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 5 | 0,02 | 0,7 | 0,98 |
| NC2 | 4,8 | 0,09 | 1,6 | 0,98 |
| NC3 | 3,7 | 0,14 | 0,5 | 0,86 |

Tableau 4.2 : Les poids respectifs des deux exponentielles A_b (« b » pour brillant) et A_g (« g » pour gris) des trois nanocristaux de la figure 4.8. τ_b et τ_g sont les durées de vie des deux états.

La durée de vie des nanocristaux « gros-gros » déposés directement sur la couche d'or désordonnée et dans l'état neutre varie quant à elle entre 0,6 et 4,7 ns. Dans la figure 4.9 nous montrons un exemple de courbe de déclin de fluorescence pour trois nanocristaux différents. On constate une ionisation plus faible du nanocristal. La coquille épaisse limite probablement l'ionisation du nanocristal.

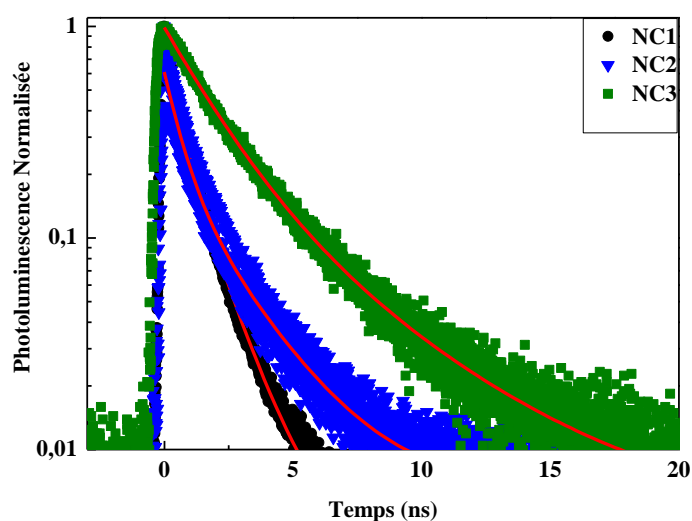


FIG. 4.9 : Courbes de déclin de fluorescence en échelle semi-logarithmique des nanocristaux «gros-gros» déposés directement sur la couche d'or désordonnée. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 1,3 | 0,43 | 0,5 | 0,57 |
| NC2 | 2,3 | 0,33 | 0,6 | 0,67 |
| NC3 | 4,7 | 0,22 | 1,8 | 0,78 |

Tableau 4.3 : Les poids respectifs des deux exponentielles A_b (« b » pour brillant) et A_g (« g » pour gris) des trois nanocristaux de la figure 4.9. τ_b et τ_g sont les durées de vie des deux états.

Enfin, dans la figure 4.10, nous présentons un exemple de durées de vie de nanocristaux « géants » lorsqu'ils sont déposés directement sur la couche d'or désordonnée. De même, nous trouvons une forte diminution de durée de vie de l'état neutre, de 1,7 à 5,3 ns. Moins importante, elle s'accompagne d'une ionisation assez réduite du nanocristal.

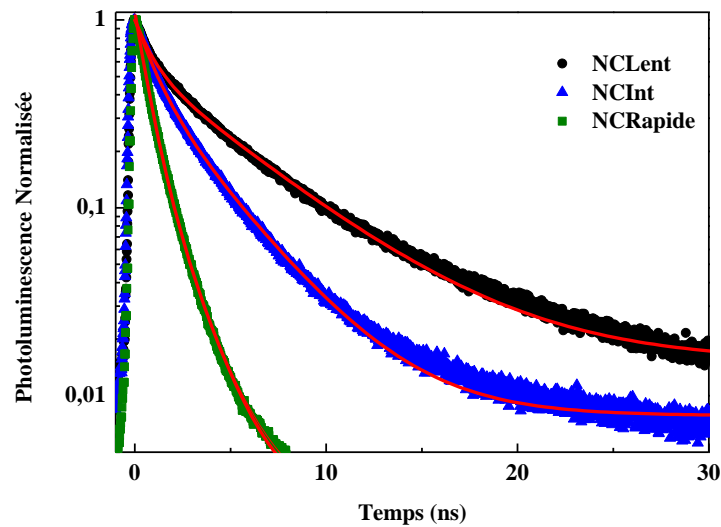


FIG. 4.10 : Courbes de déclin de fluorescence en échelle semi-logarithmique des nanocristaux « géants » déposés sur une couche d'or désordonnée. NC_{Rapide} pour un nanocristal ayant une durée de vie la plus courte ($\tau_b = 1,7$ ns). NC_{Lent} pour un nanocristal ayant une durée de vie la plus longue ($\tau_b = 5,3$ ns). Et NC_{Int} pour un nanocristal ayant une durée de vie intermédiaire. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----------|---------------|-------|---------------|-------|
| NC Lent | 5,3 | 0,57 | 0,9 | 0,43 |
| NC Int | 3,4 | 0,48 | 1 | 0,52 |
| NC Rapide | 1,7 | 0,19 | 0,7 | 0,89 |

Tableau 4.4 : Les poids respectifs des deux exponentielles A_b (« b » pour brillant) et A_g (« g » pour gris) des trois nanocristaux de la figure 4.10. τ_b et τ_g sont les durées de vie des deux états.

En conclusion, nous avons trouvé, pour l'état neutre, une très forte réduction de la durée de vie des nanocristaux à coquille épaisse déposés directement sur la couche d'or désordonnée. Nous avons, comme précédemment, trouvé une dispersion des durées de vie pour chaque type de nanocristaux. Ce résultat confirme celui trouvé dans le cas où nous avons utilisé un espaceur de silice (chapitre 3) : la durée de vie dépend d'une façon cruciale de la distance du nanocristal par rapport à la couche d'or et de sa position sur celle-ci. La durée de vie de fluorescence des nanocristaux est d'autant plus courte que la coquille a une faible épaisseur. De plus, l'ionisation est d'autant plus importante que la coquille est mince. La coquille se comporte bien comme un espaceur entre le cœur du nanocristal et la couche d'or et ce d'autant plus que la coquille est épaisse, la durée de vie de l'état brillant étant la plus longue pour les nanocristaux « géants ».

4.3.2 Coïncidences de photons aux délais proche de 0

Une conséquence importante de la réduction de la durée de vie dans l'état neutre et l'état gris est directement observable sur l'histogramme des délais. Pour les nanocristaux à la durée de vie la plus courte dans l'état neutre et l'état gris, l'histogramme des délais présente aux délais proches de 0 un pic élevé, de même hauteur que les autres (figure 4.11). Cet effet se manifeste pour tous les nanocristaux de « petit » et « gros » cœurs déposés directement sur la couche d'or désordonnée.

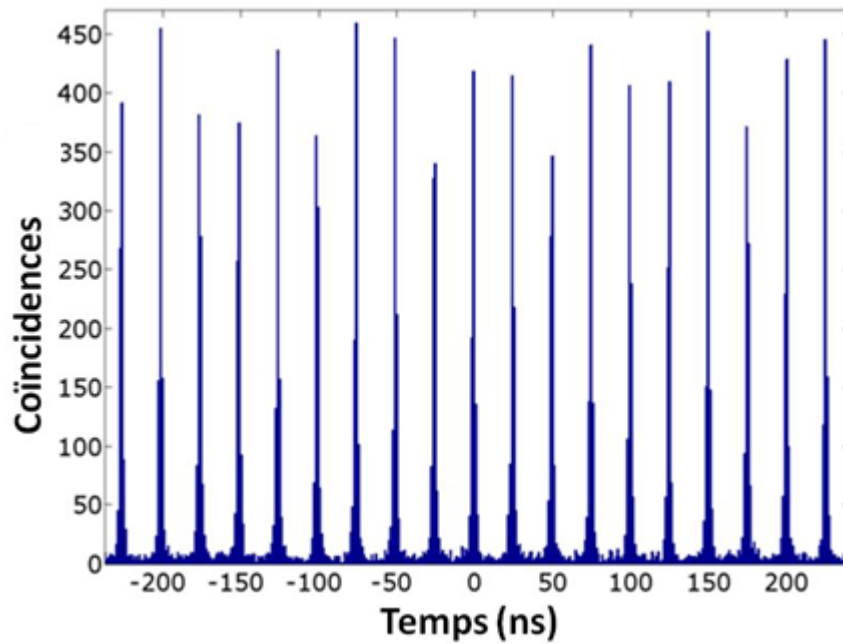


FIG. 4.11 : L'histogramme des délais pour un nanocristal « gros » cœur déposé sur une couche d'or désordonnée, montre un pic aux temps proches de 0.

Cette modification s'explique par l'accélération des processus radiatifs sur la couche d'or : ces processus deviennent plus rapides que les recombinaisons Auger [Cragg 10, Garcia-Santamaria 09] dans l'état neutre comme dans l'état ionisé. En effet, si on se reporte aux observations effectuées sur la lame de verre, le temps Auger du trion, du fait de la délocalisation de l'électron dans tout le nanocristal, est long (supérieur à 10 ns dans le cas d'un nanocristal déposé sur une lamelle de verre). Même si le temps de recombinaison Auger du biexciton neutre ou chargé n'est pas connu, le temps Auger du trion donne un ordre de grandeur du temps de recombinaison du biexciton neutre ou chargé (vu le faible taux de pompage, on peut négliger les créations multiexcitoniques d'ordre plus élevé). Si le temps de recombinaison du monoexciton ou du trion devient de l'ordre de la ns (cf mesure de la durée de vie), on comprend que les recombinaisons Auger peuvent devenir négligeables.

Pour expliquer quantitativement l'apparition de ce pic alors que le nanocristal n'est excité que faiblement et que la plupart des impulsions génèrent qu'une seule paire électron-trou, nous devons nous rappeler que le nombre de paires électron-trou excitées par une impulsion laser $P(n)$ suit une statistique poissonnienne. Dans le régime de pompage faible, nous avons trouvé pour notre dispositif une moyenne $\eta \ll 1$ ($\eta \sim 0,1$). Nous pouvons alors écrire $P(n) = \frac{\eta^n}{n!}$. On en déduit que la probabilité de créer une paire électron-trou est $P(1) = \eta$ et la probabilité de créer deux paires électron-trou est $P(2) = \eta^2/2$. Supposons

que chaque paire se recombine radiativement. Le pic aux délais proche de zéro correspond à la probabilité de détecter deux photons émis par le nanocristal après une excitation par une seule impulsion laser. Sa superficie est proportionnelle à $P(2)/2 = \eta^2/4$ (le facteur 2 tient compte de la configuration de Hanbury et Brown Twiss).

Soit T la durée entre deux impulsions laser successives. À faible excitation, le pic autour du délai T correspond à la probabilité de créer deux paires électron-trou par deux impulsions séparées par T . Sa superficie est proportionnelle à $P(1)/2 \times P(1)/2 = \eta^2/4$.

Malgré le taux de pompage peu élevé et le faible nombre de doubles paires électron-trou créées lors d'une impulsion, tous les pics ont donc la même hauteur dans ce cas.

Notre mesure démontre aussi que la probabilité pour l'état biexcitonique de se recombinaison radiativement en conduisant à deux photons collectés est la même que la probabilité pour l'état monoexcitonique de donner un photon collecté. Ceci montre que les états biexcitonique et monoexcitonique sont couplés de façon identique au film d'or. Cela est dû au fait que la largeur spectrale d'un mode plasmon (> 30 nm) est beaucoup plus grande que la largeur de raie d'émission totale du nanocristal (30 nm).

Dans le cas où le nanocristal passe beaucoup de temps dans l'état ionisé (ce qui est le cas dans la plupart des nanocristaux « gros-petit »), le pic à 0 est dû à la recombinaison radiative du biexciton chargé. Relativement probable pour un nanocristal déposé sur une lame de verre (cf section 1.6.4 du chapitre 1), elle devient prépondérante lorsque le nanocristal est déposé sur la couche d'or désordonnée comme le confirme les très faibles durées de vie observées pour l'état ionisé. Quand le nanocristal passe plus de temps dans l'état neutre, le pic à 0 dépend de la compétition entre la durée de vie radiative et la recombinaison Auger dans cet état. Dans le cas des nanocristaux « gros-gros », le pic à 0 très important montre que les processus radiatifs dominant. Pour les nanocristaux « géants », on peut observer des variations de la taille du pic centré sur le délai nul.

Pour les nanocristaux « géants », les durées de vie de l'état neutre observées sur la couche désordonnée sont plus grandes que celle des autres nanocristaux. Nous avons tracé les histogrammes des délais pour deux nanocristaux de la figure 4.10. Le premier est celui ayant la plus courte durée de vie de l'état neutre. L'autre présente la durée la plus longue pour l'état neutre.

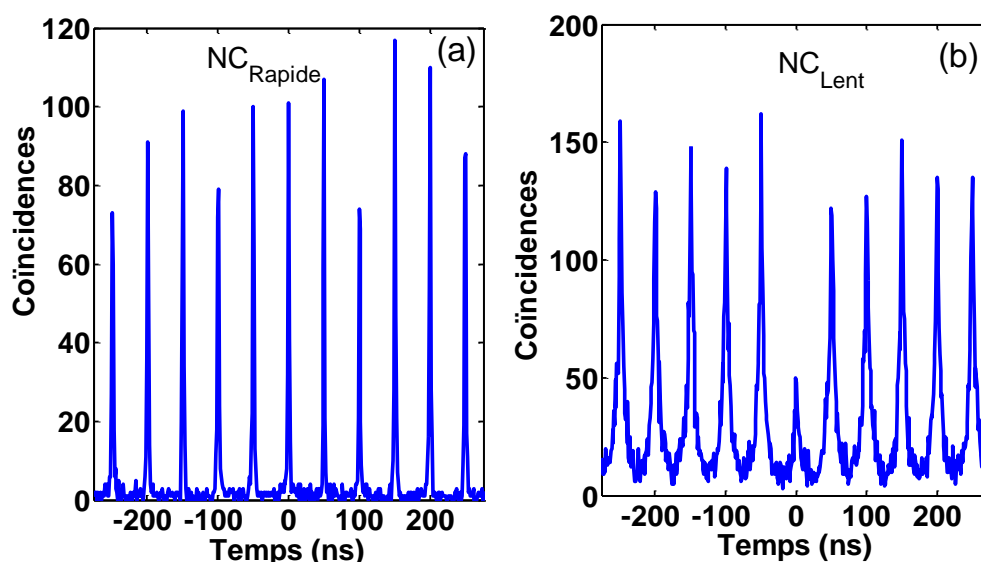


FIG. 4.12 : L'histogramme des délais : (a) pour le nanocrystal NC_{Rapide} et (b) pour le nanocrystal NC_{Lent} .

Si on considère le nanocrystal NC_{Rapide} de la figure 4.10, le pic aux délais proches de 0 est aussi élevé que les autres pics. La recombinaison radiative est alors toujours plus rapide que les processus Auger dans les deux états neutre et gris, comme pour les nanocristaux précédents. Le nanocrystal n'est plus un émetteur de photons uniques et l'état biexcitonique peut se recombiner de façon radiative.

Au contraire, pour le nanocrystal NC_{Lent} , le pic aux délais proches de zéro atteint seulement 36 % de la hauteur de celles des pics latéraux. Sa durée de vie radiative dans l'état neutre s'accompagne d'une compétition entre les processus radiatifs et Auger. Les processus Auger sont souvent plus rapides que les processus radiatifs dans l'état neutre et l'émission de photons uniques est conservée puisque la hauteur du pic à délai nul est inférieure à la moitié des pics latéraux.

4.3.3 L'émission des nanocristaux

Nous allons maintenant examiner l'intensité de l'émission des nanocristaux déposés directement sur la structure métallique. Nous nous limitons toujours dans cette partie au régime de pompage faible. Examinons en détail l'histogramme de l'intensité. Contrairement aux observations réalisées sur une lame de verre (la fluorescence d'un nanocrystal présente deux bosses qui correspondent aux deux états d'émission), hormis dans le cas des nanocristaux « géants » déposés sur une couche d'or désordonnée, l'histogramme en intensité ne présente qu'une seule bosse (voir figure 4.13).

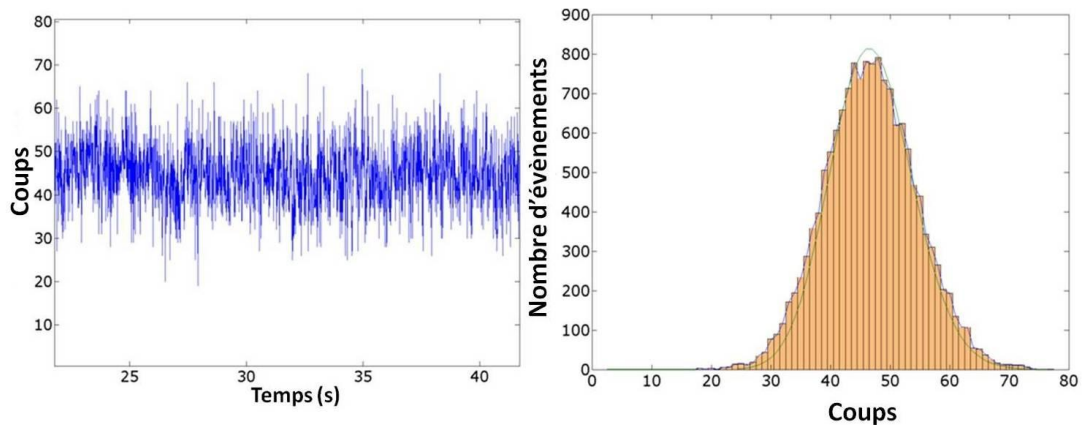


FIG. 4.13 : Intensité d'émission au cours du temps (trace sur 20 secondes avec un temps d'intégration de 10 ms) d'un nanocristal « gros-gros » déposé sur une couche d'or semi-continue. Il n'y a qu'un seul niveau d'intensité, ce que l'on peut vérifier sur l'histogramme de l'intensité. La distribution de l'émission de photons s'ajuste parfaitement à une distribution poissonnienne (en vert).

Deux explications sont alors possibles. La première est que, du fait de l'accélération des processus radiatifs, les processus Auger sont négligeables et qu'on a dans ce cas des états gris et neutre caractérisés par le même taux de collection des photons (le couplage des états gris et brillants de la couche étant identique). La deuxième explication est que le nanocristal échange des électrons avec la couche métallique et est en permanence ionisé. L'émission serait alors due à la recombinaison d'un unique état qui est le trion. Cependant, comme au chapitre 3, les ajustements des durées de vie font apparaître l'existence de deux exponentielles dans la décroissance de la photoluminescence ce qui implique que la première explication est alors la bonne. Pour les nanocristaux « gros-petit », on n'a constaté que l'état neutre était très minoritaire. Dans ce cas, le nanocristal est sans doute en permanence chargé.

Pour les nanocristaux « géants », nous avons étudié la fluorescence des deux nanocristaux NC_{Rapide} et NC_{Lent} (voir figure 4.14) et on trouve deux cas différents. Pour le NC_{Rapide} , on retrouve comme précédemment un histogramme en intensité parfaitement ajusté par une distribution poissonnienne (figure 4.14 (b)). Pour le NC_{Lent} , l'histogramme en intensité n'est plus ajusté par une distribution poissonnienne (figure 4.14 (d)). Ce résultat suggère qu'on est en présence de deux états d'efficacité de fluorescence en champ lointain proches mais distinctes. Dans ce cas, les processus radiatifs sont plus lents et les recombinaisons Auger sont donc parfois plus rapides que les radiatives. L'efficacité radiative du trion est inférieure à celle de l'état neutre de l'exciton. Cette dernière observation confirme que les états ionisés et neutres existent pour les différents nanocristaux à coquille très épaisse. Dans le cas du trion, lorsque la durée de vie radiative est réduite de façon à ce que le nanocristal ne se recombine jamais par effet Auger alors l'efficacité quantique de l'état chargé rejoint celle de l'état neutre.

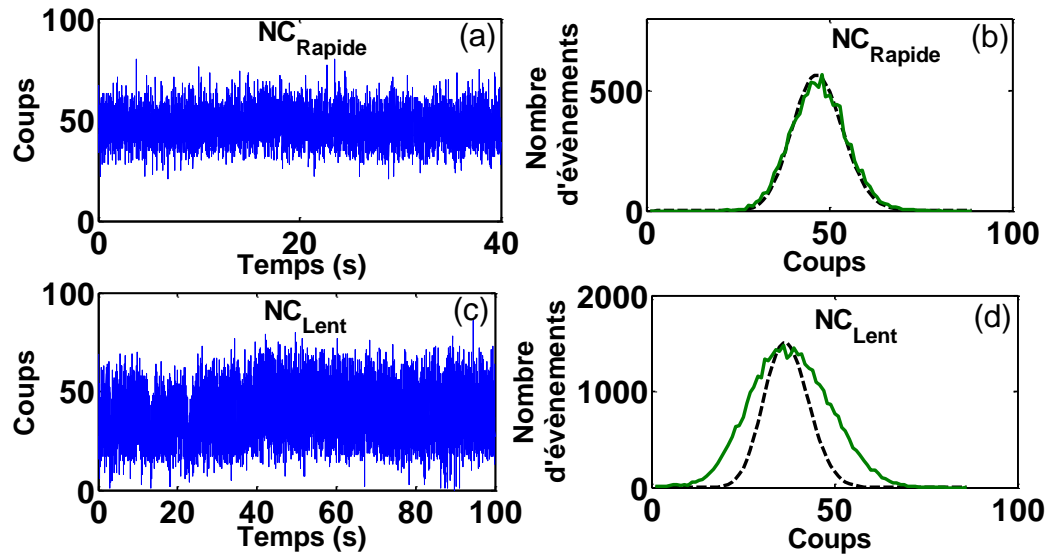


FIG. 4.14 : (a) L'intensité de fluorescence du nanocristal « géant » NC_{Rapide} (temps d'intégration de 10 ms). (b) L'histogramme en intensité correspondant à (a). La ligne continue représente les résultats expérimentaux et la ligne en pointillés représente l'ajustement par une distribution de Poisson. (c) L'intensité de fluorescence du nanocristal NC_{Lent} (temps d'intégration est de 2.5 ms). (d) L'histogramme en intensité correspondant à (c). La ligne continue représente les résultats expérimentaux et la ligne en pointillés représente l'ajustement par une distribution de Poisson.

4.3.4 Facteur de Purcell

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, le facteur de Purcell est défini comme le rapport entre la durée de vie radiative de référence (durée de vie d'un nanocristal déposé sur une lame de verre (τ_0), et la durée de vie radiative d'un nanocristal couplé à la couche d'or.

$$F_p = \frac{\tau_0}{\tau}$$

Pour les nanocristaux qui présentent systématiquement des cascades radiatives (« petit-gros », « gros-gros » et « gros-petit »), nos ajustements donnent des durées de vie de l'état neutre qui peuvent atteindre 1,3 ns ce qui correspond à un facteur de Purcell de l'ordre de 50. Dans le cas des nanocristaux « géants », dans l'état monoexcitonique, le facteur de Purcell peut atteindre une valeur aussi importante que 44 pour le nanocristal NC_{Rapide} , et 14 pour le nanocristal NC_{Lent} .

Cependant, cette accélération très prononcée du déclin de fluorescence pourrait correspondre à des processus dissipatifs. La fluorescence serait alors en partie quenchée ce qui impliquerait un intérêt limité pour ce type d'approche. Un autre mécanisme de désexcitation possible, beaucoup plus intéressant, est l'excitation de plasmons de surface des couches pouvant être diffractés de telle sorte que l'énergie est réémise en champ lointain. Pour évaluer l'efficacité des différents processus radiatifs et non-radiatifs, nous allons examiner précisément le taux de collection des photons. Nous nous limiterons dans cette partie aux nanocristaux « géants » à l'échelle individuelle car ils présentent la meilleure collection.

4.3.5 Le taux de collection des photons

Comme au chapitre précédent, pour étudier l'efficacité des différents processus radiatifs et non-radiatifs en champ lointain des nanocristaux « géants », nous avons besoin de déterminer plusieurs références. Pour calculer l'efficacité de collection de notre dispositif, nous avons utilisé la même méthode de calcul que celle présentée au chapitre 3. À saturation, nous avons trouvé dans le cas d'un nanocristal déposé sur une lamelle de verre une intensité de 2 kHz (pour un taux de répétition de 5 MHz). L'efficacité de collection pour l'état brillant d'un nanocristal individuel déposé sur une lame de verre est donc de 0,4 % c'est-à-dire que 0,4 % des impulsions laser génèrent un photon effectivement détecté. Si l'on tient compte des pertes optiques (98 %, elles sont plus importantes que dans le chapitre 3 à cause de l'efficacité quantique des photodiodes rapides), on en déduit que l'efficacité de collection de l'objectif est de l'ordre de 20 % ce qui est la valeur attendue pour un objectif à air [Brokmann 05].

Calculons maintenant le taux de collection par l'objectif pour le nanocristal lent. En tenant compte de la fréquence de répétition du laser (20 MHz), la transmission des différents éléments optiques (2%), et de la probabilité d'exciter un nanocristal par impulsion (10%) dans le cas d'un nanocristal couplé au film d'or désordonné, nous calculons que la fraction des photons collectés $\frac{k_{coll}}{k_{coll}+k_{ncoll}}$ est égale à $14,8 \times 10^3 / (20 \times 10^6 \times 0,02 \times 0,1) = 0,37$.

Dans le cas, de nanocristal NC_{Rapide} nous trouvons 12%. De cette fraction et du taux de recombinaison total k , nous déduisons k_{coll} et k_{ncoll} .

Dans le tableau 4.5 nous montrons la durée de vie, le déclin de fluorescence pour les 3 nanocristaux présentés dans la figure 4.10. La ligne de référence correspond aux résultats obtenus pour un nanocristal déposé sur une lame de verre.

| | Durée de vie (ns) | l (kHz) | $\frac{k_{coll}}{k_{coll}+k_{ncoll}}$ (%) | K (MHz) | k_{coll} (MHz) | k_{ncoll} (MHz) |
|----------------------|-------------------|---------|---|---------|------------------|-------------------|
| NC _{Lent} | 5,3 | 14,8 | 37 | 189 | 70 | 119 |
| NC _{Int} | 3,4 | 8,8 | 22 | 294 | 65 | 229 |
| NC _{Rapide} | 1,7 | 4,7 | 12 | 588 | 71 | 517 |
| Référence | 75 | 2 | 20 | 13 | 3 | 10 |

Tableau 4.5 : Durée de vie et différents taux de désexcitation des 3 nanocristaux présentés dans la figure 4.10. La ligne « Référence » correspond aux résultats obtenus pour un nanocristal déposé sur une lame de verre.

Même si l'émetteur n'est plus un émetteur de photons uniques, le nombre de paires de photons reste très faible du fait du taux de pompage réduit. On peut donc comparer les taux de collection obtenus avec ceux mesurés pour une lame de verre en comparant directement les intensités mesurées dans les deux configurations.

Nos résultats montrent bien que le nombre de canaux radiatifs dans le cas nanocristal/couche d'or dépasse largement celui du cas nanocristal/lame de verre. Comme le taux de déclin, le nombre de canaux radiatifs dépend de la position du nanocristal sur la couche d'or désordonnée. Nous remarquons que la diminution de la durée de vie est liée à la diminution de la fraction des photons collectés. Plus l'émetteur est couplé, plus la fraction des canaux radiatifs est faible. Toutefois, dans la configuration nanocristaux « géants »/couche d'or, la fluorescence des nanocristaux n'est jamais « quenchée ». Cela s'explique par l'épaisseur de la coquille qui fait jouer à celle-ci le rôle d'un espaceur. Afin de confirmer ces

résultats et examiner le cas d'un couplage plus faible, nous avons étudié le couplage des nanocristaux à des surfaces d'or continues.

4.4 Caractérisation de fluorescence des nanocristaux déposés directement sur une couche d'or continue

Dans cette section, nous allons examiner l'effet d'une couche d'or continue sur les nanocristaux utilisés précédemment. Pour la même puissance de pompe μ , la fluorescence des nanocristaux « petit- petit » déposés directement sur la couche d'or continue est complètement « quenchée ». Quant aux nanocristaux de taille supérieure, la fluorescence subsiste. Ce qui confirme de nouveau l'effet de la distance à la couche d'or. Ce couplage se manifeste principalement sur la modification de la durée de vie radiative et l'intensité de fluorescence.

4.4.1 Modification de la durée de vie :

Pour l'état brillant, les nanocristaux « gros-gros » présentent des durées de vie comprise entre 17 et 30 ns (voir figure 4.16). Une légère dispersion est observée, sans doute due à la dispersion sur la taille de la coquille. Nous rappelons que ces nanocristaux, sur la couche d'or désordonnée présentent des durées de vie très courtes qui ne dépassent pas les 4 ns. La diminution de la durée de vie est donc bien moins importante que sur la couche d'or désordonnée.

Dans le cas de nanocristaux « gros-petit », nous avons un couplage plus important et cette même durée de vie est fortement réduite. Elle est de l'ordre de quelques ns, comme pour la couche fractale. Sur la couche d'or continue, nous trouvons également que, plus la coquille est épaisse plus la durée de vie est longue.

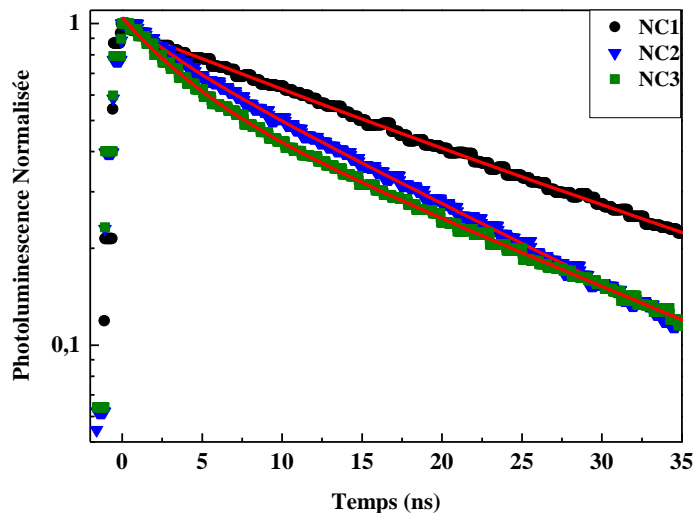


FIG 4.16 : Courbes de déclin de fluorescence en échelle semi-logarithmique des nanocristaux «gros-gros» déposés directement sur une couche d'or continue. Les courbes en rouge correspondent à des ajustements bi-exponentiels.

| | τ_b (ns) | A_b | τ_g (ns) | A_g |
|-----|---------------|-------|---------------|-------|
| NC1 | 30 | 0,55 | 17 | 0,45 |
| NC2 | 17 | 0,83 | 3,6 | 0,17 |
| NC3 | 21 | 0,62 | 3,9 | 0,38 |

Tableau 4.6 : Les poids respectifs des deux exponentielles A_b (« b » pour brillant) et A_g (« g » pour gris) des trois nanocristaux de la figure 4.16. τ_b et τ_g sont les durées de vie des deux états.

De même que dans le cas de la couche désordonnée, les ajustements des durées de vie font apparaître l'existence de deux exponentielles dans la décroissance de la photoluminescence ce qui implique l'existence d'un état neutre et d'un état ionisé.

4.4.2 Coïncidences de photons aux délais proche de 0

Pour les nanocristaux à la coquille épaisse, la durée de vie de l'état neutre est plus longue. Le pic aux délais proches de zéro, est moins élevé que les autres (voir figure 4.17).

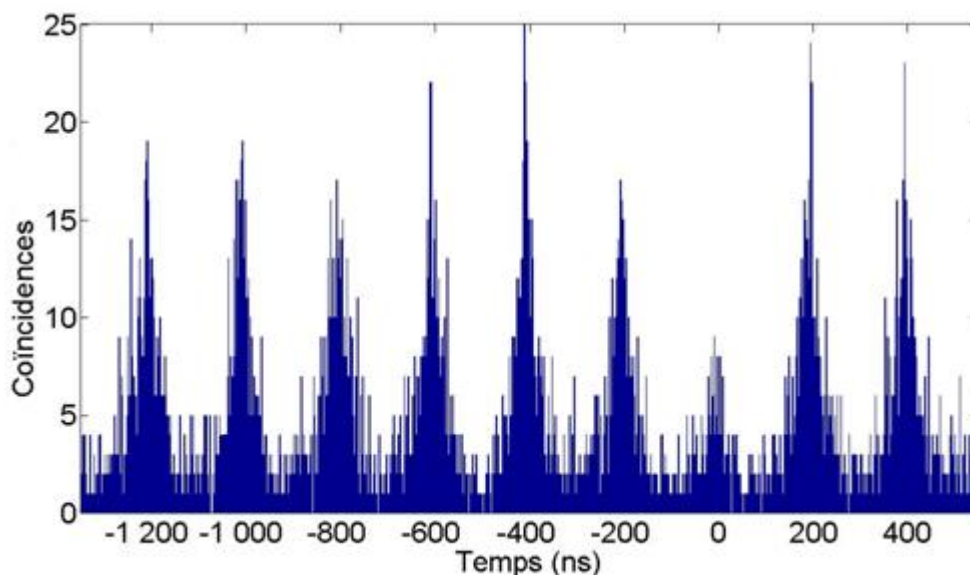


FIG. 4.17 : L'histogramme des délais pour le nanocristal NC3 « gros-gros » déposé directement sur le film d'or continu.

Dans le cas de nanocristaux « gros-petit », les durées de vie de l'état neutre sont de l'ordre de quelques ns. Les histogrammes des délais présentent dans ce cas des pics tous de hauteur équivalente (voir figure 4.18).

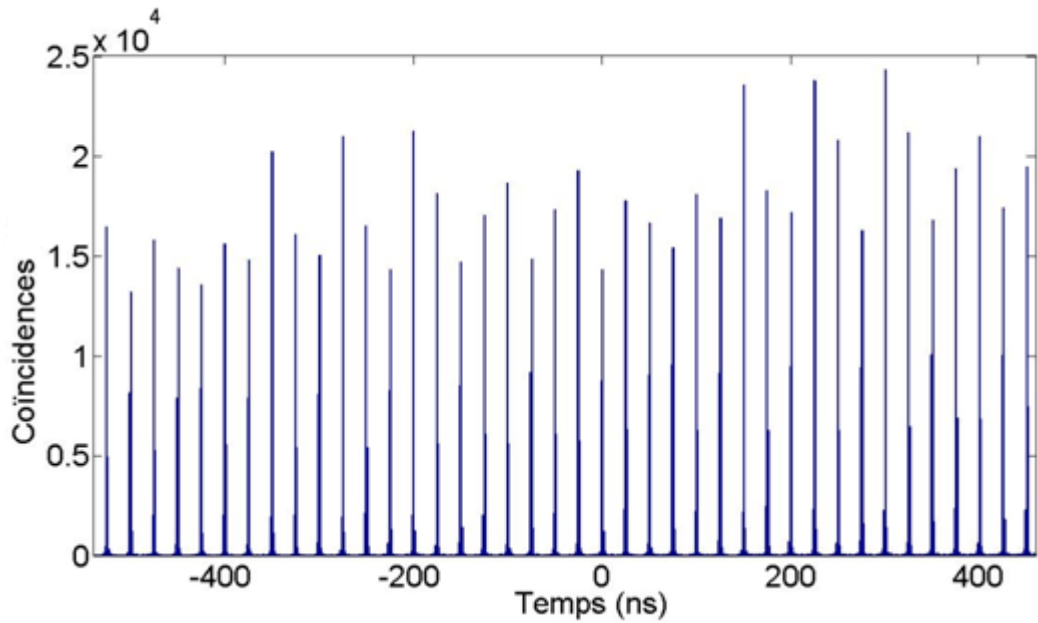


FIG. 4.18 : L’histogramme des délais pour un nanocristal « gros-petit » déposé directement sur le film d’or continu.

On retrouve la même observation que dans le cas de la couche désordonnée et les nanocristaux « géants ». Cela peut être expliqué, comme précédemment, par la compétition entre les processus Auger et les processus radiatifs. Lorsque la durée de vie est très courte, les processus radiatifs sont suffisamment accélérés pour observer des recombinaisons multiexcitoniques.

4.4.3 L’état d’émission de photons

Les figures 4.19 et 4.20 montrent les variations au cours du temps de l’intensité d’émission de deux types de nanocristaux : « gros-petit » et « gros-gros ». Nous observons une intensité plus forte dans le cas du nanocristal « gros-gros », ce qui démontre encore une fois l’effet de la coquille dans le couplage nanocristal/or continu. Ces nanocristaux sont moins couplés à la couche d’or et leur émission en champ lointain plus importante. De plus, ils présentent un scintillement résiduel et l’histogramme en intensité n’est pas ajusté par une distribution poissonnienne. Pour les nanocristaux « gros-petit », on n’observe pas de scintillement résiduel et l’ajustement par une distribution poissonnienne de l’histogramme de l’intensité est très bon.

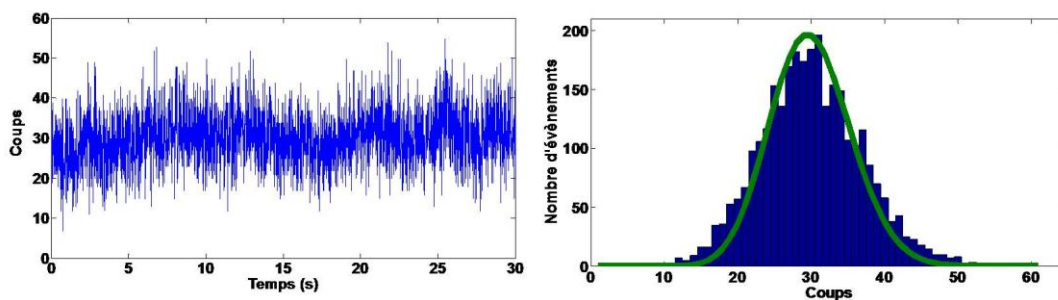


FIG. 4.19 : Émission (trace sur 30 secondes avec un pas de temps d'intégration de 10 ms) d'un nanocrystal « gros-petit » déposé sur une couche d'or continue. On observe un seul niveau d'émission ce que l'on peut vérifier sur l'histogramme de l'intensité. La distribution de l'émission de photon est bien ajustée par une distribution poissonnienne (en vert).

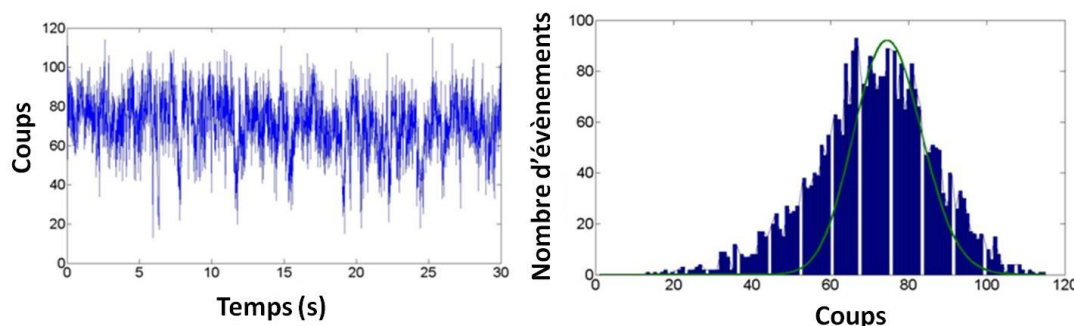


FIG. 4.20 : Émission (trace sur 30 secondes avec un temps d'intégration de 10 ms) d'un nanocrystal « gros-gros » déposé sur une couche d'or continue. On observe un scintillement résiduel ce que l'on peut vérifier sur l'histogramme de l'intensité. La distribution de l'émission de photon ne s'ajuste pas à une distribution poissonnienne (en vert).

On retrouve donc les mêmes observations que précédemment avec les nanocristaux « géants ». Soit le déclin est très rapide et les deux états neutres et ionisés ont la même intensité d'émission car les recombinaisons Auger sont négligeables. Soit le déclin est relativement lent et l'intensité de l'état ionisé est plus faible que celle de l'état neutre à cause des recombinaisons Auger.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les propriétés de fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS de tailles différentes déposés directement sur des couches d'or. Sur une lame de verre, les nanocristaux à la coquille très épaisse présentent à température ambiante, une quasi-suppression du scintillement avec des durées de vie longues et des efficacités quantiques importantes. Ces propriétés nous ont suggéré l'idée de les coupler directement à des films d'or désordonnés qui présentent des localisations très fortes du champ électromagnétique.

Ce couplage modifie d'une façon drastique les caractéristiques de fluorescence des différents nanocristaux. Nous avons trouvé une forte diminution de la durée de vie de l'état neutre, plus importante que dans le cas où on utilise un espaceur de silice, et par la suite des facteurs de Purcell très importants. Ce résultat est en accord avec l'idée d'un couplage de plus en plus fort lorsqu'on approche l'émetteur de la surface métallique.

Nous avons aussi observé une émission très souvent multiexcitonique suite aux accélérations des processus radiatifs qui deviennent prédominants par rapport aux processus Auger. Les niveaux d'émission des nanocristaux déposés sur les couches désordonnées ne présentent plus les deux niveaux habituels brillant et gris. On trouve la plupart du temps un seul niveau d'émission. Cela signifie très souvent que les deux états, brillant et gris, sont couplés de la même façon à la couche d'or et on ne peut distinguer les deux états sur le plan de l'intensité d'émission.

Avec les nanocristaux à la coquille la plus épaisse (les nanocristaux « géants »), nous avons trouvé des durées de vie très réduites mais plus longues que celles trouvées avec les nanocristaux de tailles inférieures (les nanocristaux au « petit » ou « gros » cœur). Dans ce cas, les processus radiatifs sont plus lents et les processus Auger sont donc parfois plus rapides. Pour ces nanocristaux, nous avons démontré la possibilité d'obtenir des photons uniques ou des cascades radiatives avec des collections de l'émission très importantes.

Enfin, nous avons comparé ces observations aux résultats obtenus en couplant les nanocristaux « gros-petit » et « gros-gros » sur des films d'or continus pour lesquels le couplage est moins fort. Les ajustements des traces d'intensité par une distribution poissonnienne nous ont permis de démontrer l'existence d'états d'émission neutre ou ionisé pour chaque type du nanocristal.

Les travaux de ce chapitre sur les nanocristaux « géants » ont donné lieu à la rédaction d'un article soumis à Phys. Rev. Lett. Un autre article faisant le bilan des résultats sur l'ensemble des nanocristaux est en cours de rédaction.

Bibliographie

[[Brokmann 05](#)] X. Brokmann, L. Coolen, J. P. Hermier, and M. Dahan. Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface. *Chem. Phys.* 318, issues 1-2, 91 (2005)

[[Chen 08](#)] X. W. Chen, S. He, and W. C. H. Choy. Highly efficient and tunable fluorescence of a nanofluorophore in silica/ metal dual shells with plasmonic resonance. *J. of. App. Phys.*, 103, 024301 (2008)

[[Cragg 10](#)] G. E. Craig, and A. L. Efros. Suppression of Auger Processes in Confined Structures. *Nano. Lett.* 10, 313-317 (2010)

[[Efros 97](#)] AL. L. Efros, and M. Rosen. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.* Vol 78, N° 6, 1110-1113 (1997)

[[Fisher 05](#)] B. Fisher, J-M. Caruge, D. Zehnder, and M. Bawendi. Room-Temperature Ordered Photon Emission from Multiexciton States in Single CdSe Core-Shell Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* 94, 087403 (2005)

[[Garcia-Santamaria 09](#)] F. Garcia-Santamaria, Y. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov. Suppressed Auger Recombination in “Giant” Nanocrystals Boosts Optical Gain Performance. *Nano. Lett.* Vol. 9, N° 10, 3482-3488 (2010)

[[Gueroui 04](#)] Z. Gueroui and A. Libchaber. Single-Molecule Measurements of Gold-Quenched Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* Vol 93, N° 16, 166108 (2004)

[[Htoon 10](#)] H. Htoon, A. V. Malko, D. Bussian, J. Vela, Y. Chen, J. A. Hollingsworth and V. I. Klimov. Highly Emissive Multiexcitons in Steady-State Photoluminescence of Individual “Giant” CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals. *Nano. Lett.* 10, 2401-2407 (2010)

[[Ma 10](#)] X. Ma, H. Tan, T. Kipp, and A. Mews. Fluorescence Enhancement, Blinking Suppression, and Gray States of Individual Semiconductor Nanocrystals Close to Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* 10, 4166–4174 (2010)

[[Mahler 09](#)] B. Mahler. Synthèse et caractérisation de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs II-VI à structure cœur/coque. Contrôle de la cristallinité et des propriétés d'émission. 179 p. Thèse : Physico-Chimie des matériaux : Université Pierre et Marie Curie : Paris 6, (2009)

[[Mallek-Zouari 10](#)] I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier. Plasmon assisted single photon emission of CdSe/CdS nanocrystals deposited on random gold film. *App. Phys. Lett.* 97, 053109 (2010)

[[Moreau 01](#)] E. Moreau, I. Robert, L. Manin, V. Thierry-Mieg, J. M. Gérard, and I. Abram. Quantum Cascade of Photons in Semiconductor Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* 87, 1183601 (2001)

[[Nedyalkov 06](#)] N. Nedyalkov, T. Sakai, T. Miyayoshi and M. Obara. Near field properties in the vicinity of gold nanoparticles placed on various substrates for precise nanostructuring. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39, 5037–5042 (2006)

[Osovsky 09] R. Osovsky, D. Cheskis, V. Kloper, A. Sashchiuk, M. Kroner, and E. Lifshitz. Continuous –Wave Pumping of Multiexciton bands in the Photoluminescence Spectrum of a Single CdTe-CdSe Core-Shell Colloidal Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.* 102, 197401 (2009)

[Peterson 09] J. J. Peterson and D.J. Nesbitt. Modified Power Law Behavior in Quantum Dot Blinking: A Novel Role for Biexcitons and Auger Ionization. *Nano Lett*, Vol. 9, N° 1, 338-345 (2009)

[Piryatinski 07] A. Piryatinski, S. A. Ivanov, S. Tretiak, and V. I. Klimov. Effect of Quantum and Dielectric Confinement on the Exciton-Exciton Interaction Energy in Type II Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Nano. Lett.* 7,108-115 (2007)

[Shabaev 06] A. Shabaev, Al. L. Efros, and A. J. Nozik. Multiexciton Generation by a Single Photon in Nanocrystals. *Nano. Lett.* Vol. 6, N° 12. 2856-2863 (2006)

[Shimizu 02] K.T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler, and M.G. Bawendi. Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* Vol 89, N° 11, 117401, (2002)

[Spinicelli 09] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret and J.-P. Hermier. Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking. *Phys. Rev. Lett*, 102, 136801 (2009)

[Vion 09] C. Vion. Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques (Contrôle de l'émission spontanée). 209 p. Thèse : La physique, de la particule à la matière condensée : Université Pierre et Marie Curie, (2009)

[Wang 09] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. M. Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, Al. L. Efros and T. D. Krauss. Non-blinking semiconductor nanocrystals. *Nature* 459, 686-689 (2009)

Giant Purcell effect observed in single thick shell CdSe/CdS nanocrystals coupled to localized surface plasmons

D. Canneson[‡], I. Mallek-Zouari[‡], S. Buil[‡], X. Quélin[‡], C. Javaux[◇], B. Mahler[◇], B. Dubertret[◇], and J.-P. Hermier^{‡,◎}
Groupe d'Étude de la Matière Condensée, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines,
CNRS UMR8635, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles, France
[◇]*Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux ,*
CNRS UMR8213, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France and
[◎]*Institut Universitaire de France*

High quality factor dielectric cavities designed with a nanoscale accuracy are mostly used to increase the spontaneous emission rate of a single emitter. Here we show that the coupling between thick shell CdSe/CdS nanocrystals and random metallic films at room temperature offers a very promising alternative approach. Optical modes confined at the nanoscale induces large Purcell factors reaching a value as high as 60. Moreover the quantum emission properties can be tailored: single photon or perfect radiative biexcitonic cascades can be obtained with high photon collection efficiency and extremely reduced blinking.

Colloidal core-shell nanocrystals (NCs) are very promising emitters for a wide range of applications such as quantum information [1], optoelectronics [2] and biological labeling [3]. They are photostable at room temperature and present high quantum efficiency. Recently, the synthesis of novel CdSe/CdS NCs characterized by a very thick shell has offered the opportunity to drastically reduce their blinking [4, 5].

This result also illustrates the first way to modify the fluorescence of a single emitter. Besides the modification of the fluorophore itself, one can place it in a controlled electromagnetic environment. This strategy has been widely implemented using cavities. In particular, the spontaneous emission rate can be controlled following the Purcell approach [6], with large implications in the field of quantum optics.

Dielectric cavities exhibiting high quality factor Q are widely investigated [7–9]. Indeed, for a dielectric cavity without losses, when the width of the emitter resonance is much smaller than that of the cavity, the Purcell factor F_P , defined as the increase of the spontaneous decay rate, is proportional to Q/V where V is the modal volume. The optimization of optical cavities then consists in decreasing V and increasing Q . However, when Q_e , the quality factor of the emitter ($Q_e = \lambda/\Delta\lambda$ where λ is the emission wavelength and $\Delta\lambda$ is the linewidth) is very much lower than Q , it replaces Q in F_P formula. Increasing Q has thus no effect. In order to obtain a large F_P factor with a large bandwidth, plasmonic structures are very promising. In this case, even if F_P cannot be rigorously defined from Q and V [10], light confinement and low quality factor are then the key [11–13].

The most common approach to improve cavities consists in making well ordered structures which require nanoscale engineering [7–9]. However, an alternative strategy based on Anderson localized modes obtained by a controlled disorder in a photonic crystal [14] enabled to obtain simultaneously high Q value as well as very low V value, of the order of λ^3 . In metallic surfaces, disorder

leads to even stronger confinement, at the nanometer scale [15–17].

Here, we demonstrate the very promising opportunities opened by the coupling of thick shell NCs with disordered metallic structures exhibiting very localized plasmon modes. We first show a strong enhancement of the spontaneous emission, F_P reaching values as high as 60. The analysis of the time statistics of the photons demonstrates that single photon emission or biexcitonic cascades can be achieved. This result is related to the modification of the Auger processes induced by the CdS thick shell and to the very high F_P value reflecting the acceleration of radiative processes. Complete suppression of the blinking is also reported. Finally, we show that a very high photon collection efficiency is obtained. A fraction as high as 37 % (a value 2 times higher than for a glass coverslip) of the decay processes can lead to propagative photons collected by our microscope objective.

The CdSe/CdS NCs ($\lambda=660$ nm) are composed of a CdSe core (3 nm radius) and a giant crystalline CdS shell (10 nm, rms ~ 1 nm). Their synthesis is described in [4]. In CdSe/CdS NCs, the electron is partially delocalized in the shell. Coulomb interactions are reduced resulting in an increase of Auger processes lifetimes. Since these processes control the quantum properties of the emission, this increase has strong consequences. In contrast with standard CdSe/ZnS NCs, the fluorescence of charged CdSe/CdS NCs is not quenched by Auger processes. Under low power pulse excitation, when the probability to generate one electron-hole (e-h) pair per pulse is much higher than the probability to create several ones, CdSe/CdS NCs oscillate between two states [18]: a bright state corresponding to a monoexciton always recombining radiatively, and a grey state corresponding to a trion that decays with a lower radiative quantum efficiency.

The random gold film is prepared just below the percolation threshold [15]. It is characterized by a wide distribution of plasmon resonances covering the visible spectrum above 550 nm, which includes the NCs emis-

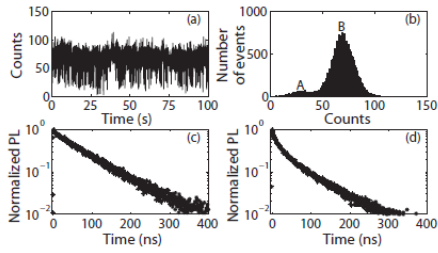


FIG. 1. (a) Fluorescence intensity of a single CdSe/CdS NC on a glass coverslip ($t_b = 10$ ms). (b) Intensity histogram corresponding to (a). (c) PL decay of the "bright" state (peak B). The line is a monoexponential decay (with an offset, lifetime of 75 ns). (d) PL decay of the low emitting periods (bump A). The line is a bi-exponential fit (lifetimes of 69 ns and 12 ns).

sion [19]. In these disordered films, high localization of plasmon modes has been identified. The electromagnetic energy can be confined in subwavelength-sized regions called "hot spots" [15] exhibiting strong intensity enhancement theoretically predicted and experimentally observed [19]. These localized surface plasmon resonances have also recently been evidenced through the fluctuations of the local density of optical states [17].

The fluorescence of individual NCs is analysed with a confocal microscope associated with a Hanbury-Brown and Twiss setup (PDM photodiodes, time resolution = 50 ps, Picoquant PicoHarp300). A pulsed laser diode (Picoquant, $\lambda = 485$ nm, pulses duration = 100 ps) provides the optical excitation. Our setup gives the time detection of each photon with a 64 ps accuracy. We can analyze the time evolution of the intensity, the histogram of the delays between photons and the photoluminescence (PL) decay. The photons corresponding to an arbitrary range of intensity can also be selected in order to extract these properties for a given state [18].

First, we characterized the emission of individual NCs on a glass coverslip (oil immersion objective, N.A. = 1.4). Selecting the photons of the bright state, we find that the radiative lifetime is typically $\tau_{ref} = 75$ ns (Fig. 1c). The intensity histogram shows that the grey state occurrence is very rare (Fig. 1b) and that its radiative quantum efficiency is about 40 %. The PL decay of grey periods is well adjusted by a bi-exponential, the short component providing the trion lifetime (12 ns). Due to finite duration of the time bin (t_b), photons emitted during bright states contribute to the low emitting periods intensity and gives rise to a component at 69 ns, a value very close to τ_{ref} . We also deduce the Auger lifetime (~ 20 ns) and the radiative lifetime (~ 30 ns) of the trion state.

When an emitter is coupled to a metallic structure, radiative and non radiative channels are strongly modified. Their relative weight depends on the distance be-

tween the fluorophore and the metal. Intensity enhancement as well as quenching have been observed [20]. The metal-emitter distance can be controlled through various approaches such as the use of a silica spacer [21] or biomolecules [22]. A work also related results concerning NCs directly deposited on the metal itself [23]. Here, we demonstrate that the thick shell of the NC plays the crucial role of spacer.

The contributions of radiative and non radiative processes can be studied through the collection efficiency of far field photons. To determine this crucial parameter, we need several references. With an air objective (N.A. = 0.95, always used in the following experiments), we collect the emission of individual NCs on a glass coverslip. At saturation, the single photon collection efficiency for the bright state is equal to 0.4 % i.e. 0.4 % of the laser pulses generate a photon detected by our optical setup. Considering the transmission of the optical setup except the objective (2 %), we calculate a collection efficiency of the air objective of about 20 %, a value consistent with theoretical predictions [24]. In the following, we set the pump power to a value μ for which the intensity is equal to 10 % of the saturation intensity, which corresponds to a low probability to excite several e-h pairs by one pulse. More quantitatively, the probability $P(n)$ to generate n e-h pairs per pulse follows a poissonian statistics [18], we have $P(n) = \eta^n \exp(-\eta)/n!$ (η is the average of the distribution). From the value $\sum_1^\infty P(n) = 10\%$, we deduce $\eta = 10.5\%$, $P(1) = 9.5\%$ and $P(2) = 0.5\%$. The probability to excite several e-h pairs is about 20 times lower than the probability to excite one. A critical point is that the random gold film does not modify the probability to excite the NC. Indeed, the reflectivity of the film at the laser wavelength is very low (13 %). No plasmon resonances can be excited and the fluctuations of the near-field intensity at 485 nm are lower than 10 % [19]. The control of the excitation power will be a key point to infer the collection efficiency.

We now investigate the fluorescence of NCs directly deposited on the metal film. We first report a drastic change in the decrease of the NCs PL. For more than 50 NCs, the PL decay at $1/e$ ranges from 0.8 to 2.9 ns. These values are very low in comparison with τ_{ref} which shows that a strong Purcell effect occurs. Fig. 2 represents the results corresponding to 3 NCs. The NC labeled NC_{FAST} is a typical NC exhibiting a very fast decay (~ 0.8 ns) while the NC labeled NC_{SLOW} is representative of NCs exhibiting a relatively slow decay (~ 2.9 ns). NC_{INT} corresponds to an intermediate case. As expected, we observe a dispersion in the decay rates which can be attributed to the random spatial localization of the plasmon resonances on the gold surface. This dispersion has already been observed for NCs deposited on these surfaces with a 30 nm silica spacer [21].

A crucial consequence of the strong increase of the decay rate can be seen on the histogram of the delays be-

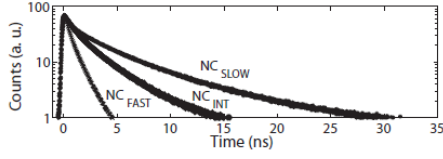


FIG. 2. PL decay of three NCs illustrating the range of decay rates. The PL decay of NC_{FAST} is very fast. NC_{INT} corresponds to an intermediate case. For the NC labeled NC_{SLOW} , the decay is relatively slow.

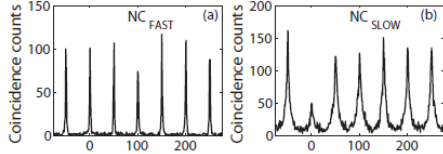


FIG. 3. Coincidence counts for NC_{FAST} (a) and NC_{SLOW} (b).

tween photons. For the NC_{FAST} (Fig. 3a), the peak at zero delay is as high as the other ones. This NC is no more a single photon emitter. The biexcitonic state recombines radiatively (due to low pumping, we can neglect multiexcitonic states of higher order). The drastically accelerated radiative recombination is always faster than the Auger recombination.

As underlined before, the pump power μ corresponds to a low probability to create several e-h pairs. Nevertheless the peak at zero delay has the same height as the other ones. This can be deduced from the poissonian statistics $P(n)$ to create n e-h pairs per pulse. Since $\eta = 0.105 \ll 1$, we can approximate $P(n)$ by $P(n) = \eta^n/n!$. $P(1) = \eta$ and $P(2) = \eta^2/2$. Let us suppose that all pairs recombine radiatively. The peak at zero delay corresponds to the probability to detect two photons emitted by the NC after a single laser pulse excitation. Its height is proportional to $P(2)/2 = \eta^2/4$ (the divider 2 accounts for the Hanbury-Brown and Twiss setup). At low excitation, the peak at the non-zero delay T corresponds to the probability to create two single e-h pairs by two pulses separated by T . Its area is proportional to $P(1)/2 \times P(1)/2 = \eta^2/4$. Despite the weak number of two e-h pairs created, the peak at zero delay is as high as the other ones. Our measurement then demonstrates that for NC_{FAST} , the probability for the biexcitonic state to decay radiatively and to lead to two collected photons is the same as the probability for the monoexcitonic state to give a collected photon. In addition to the Auger processes suppression, Fig. 3a shows that the biexcitonic and monoexcitonic states are equally coupled to the gold film. This is due to the spectral width of a plasmon mode (> 30 nm [15]) that is much larger than the total linewidth of the NC emission (15 nm). For NC_{FAST} , perfect biexcitonic cascades are observed.

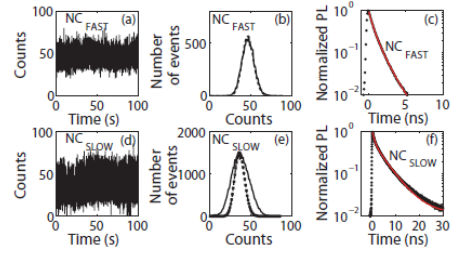


FIG. 4. (a) Fluorescence intensity of NC_{FAST} ($t_b = 10$ ms). (b) Intensity histogram corresponding to (a). The continuous line represents the experimental results. The dashed line is a poissonian distribution fit (mean value of 47). (c) PL decay of NC_{FAST} . The red line corresponds to a bi-exponential decay (lifetimes of 0.49 ns and 1.28 ns). (d) Fluorescence intensity of NC_{SLOW} ($t_b = 2.5$ ms). (e) Intensity histogram corresponding to (d). The continuous line represents the experimental results. The dashed line is a poissonian distribution fit (mean value of 37). (f) PL decay of NC_{SLOW} . The red line is a bi-exponential fit (lifetimes of 0.9 ns and 5.49 ns).

In strong contrast, for NC_{SLOW} , the peak at zero delay reaches only 36 % of the height of the other ones (Fig. 3b). The value of 36 % is far below 50 %, which unambiguously confirms that the NC is a single photon emitter. The radiative lifetime being longer, the Auger process dominates.

Fig. 4 shows the fluorescence intensity of NC_{FAST} and NC_{SLOW} and its corresponding histogram. For a NC on a glass coverslip, the histogram shows up two bumps corresponding to the grey and bright states (Fig. 1b). On the random gold film, this double peak structure completely disappears. Moreover, for NC_{FAST} , no blinking nor grey states are observed. More quantitatively, the intensity histogram is very well fitted with a poissonian distribution. The NC_{FAST} no more oscillates between two states of different quantum efficiency. Two explanations are then possible. First, due to the acceleration of the radiative recombination compared to the Auger one, the quantum efficiency of the trion state could be equal to the neutral state one. Second, NC_{FAST} could have exchanged electrons with the metallic surface and would be always ionized. The emission would always be due to the trion recombination and would always come from only one state.

Let us now consider the intensity histogram for NC_{SLOW} (Fig. 4e). It is no more well fitted by a poissonian distribution. The ionized and neutral states have then close but different quantum efficiencies. As radiative processes are slower for NC_{SLOW} than for NC_{FAST} , Auger recombination is sometimes faster than the radiative one and the trion has a lower quantum efficiency than the neutral exciton. The fit of the PL decays for NC_{FAST} and NC_{SLOW} (Fig. 4c and Fig. 4f) reinforces the interpretation assuming two states. For the two NCs, it is

perfectly fitted by two exponentials. Their decay rates can be interpreted as the neutral and ionized states ones.

This fit also enables to calculate the F_P factor for the neutral state. In the following, F_P is defined as $\tau_{ref}k_n$ [13] (k_n is the total decay rate of the bright state, including radiative and non radiative contributions). For NC_{SLOW}, we find a F_P factor as high as 14 while, for NC_{FAST}, F_P reaches the very high value of 60. These values demonstrate the drastic increase of the decay rate of the monoexcitonic state. This increase could mainly correspond to the opening of non radiative channels: the energy would be transferred to the gold film and dissipated, resulting in a strong quenching of the NC fluorescence. On the contrary, the results concerning the collection efficiency will show that plasmons are excited and efficiently coupled to the far field by the film structure.

Investigating the photon collection efficiency, we now determine the different processes leading to the desexcitation of the monoexcitonic state (the collection of the trion state being nearly the same). The intensity histogram gives a value of 4.7 kHz for NC_{FAST} and 14.8 kHz for NC_{SLOW} (pulse repetition rate = 20 MHz). For a NC on a glass coverslip, the intensity is 2 kHz (laser repetition rate = 5 MHz), corresponding to an objective collection efficiency of 20 %. Since the probability to excite the NC per pulse is equal in the two configurations, we can make a precise assessment of collected photons. The total decay rate k_n is the sum of $k_{rad,coll}$ and k_{other} ($k_{rad,coll}$ is the decay rate corresponding to far field photons collected by our objective, k_{other} is the decay rate leading to other processes - photons not collected, non radiative processes, non scattered plasmons). The fraction of photons collected is calculated considering the probability to excite the NC (10 %), the repetition rate (20 MHz) and the total optical transmission (2 %). Due to low power excitation, the probability to collect two photons generated by one pulse is negligible (even in the case of NC_{FAST}). For NC_{SLOW}, the fraction of collected photons is equal to $14.8 \times 10^3 / (20 \times 10^6 \times 0.02 \times 0.1) = 37$ %. For NC_{FAST}, we find 12 %. These fractions are of the order or higher than in the case of a glass coverslip.

From the total decay rate $k_{rad,coll} + k_{other}$ and the fraction of collected photons $k_{rad,coll} / (k_{rad,coll} + k_{other})$, we can infer each decay rate for a NC deposited on a glass coverslip or on the random gold film (Tab. I). Our results show that a large number of radiative channels are opened by the NC/gold film coupling. It largely exceeds the number of radiative channels for a NC on a glass coverslip. As the total decay rate, the number of radiative channels depends on the NC position. The fraction of collected photons appears to be correlated to the decay rate: the increase of the NC/gold film coupling induces a decrease of the fraction of collected photons. However, the NC emission is never quenched and we can assume that the giant shell acts as a spacer. The shell thickness (10 nm) is large enough to avoid quenching as theoret-

cally predicted [25, 26]. This is another crucial interest of this kind of NCs.

TABLE I. PL lifetime and decay rates of the 3 NCs corresponding to Fig. 2. The line "Reference" corresponds to the mean results obtained for NCs deposited on a glass coverslip.

| | Lifetime (ns) | I (kHz) | Objective collection (%) | $k_{rad,coll}$ (MHz) | k_{other} (MHz) |
|--------------------|------------------|------------|-----------------------------|-------------------------|----------------------|
| NC _{SLOW} | 5.49 | 14.8 | 37 | 68 | 115 |
| NC _{INT} | 3.47 | 8.8 | 22 | 65 | 231 |
| NC _{FAST} | 1.28 | 4.7 | 12 | 92 | 689 |
| Reference | 75 | 2 | 20 | 2.7 | 10.7 |

In conclusion, we have studied in detail the fluorescence of giant shell CdSe/CdS NCs directly deposited on a random gold film. The "hot spots" generated by the disorder induces strong Purcell effect. This results in a nearly complete suppression of blinking. The quantum properties of the emission are determined by the NC/random film coupling strength. Single photon emission or perfect biexcitonic radiative cascades are observed with a very high collection efficiency. Our work underlines the great interest of coupling giant shell NCs to metallic structures in terms of quantum plasmonics.

Acknowledgement: B. D. and J.-P. H. thank Région Ile de France and Agence nationale de la recherche fundings.

-
- [1] X. Brokmann et al., *New J. Phys.*, **6**, 99 (2004).
 - [2] D. V. Talapin et al., *Chem. Rev.* **110**, 389 (2010).
 - [3] X. Michalet et al., *Science* **307**, 538 (2005).
 - [4] B. Mahler et al., *Nat. Mat.* **7**, 659 (2008).
 - [5] Y. Chen et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5026 (2008).
 - [6] E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
 - [7] J. M. Gérard, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1110 (1998).
 - [8] A. Badolato et al., *Science* **308**, 1158 (2005).
 - [9] K. Hennessy et al., *Nature* **445**, 896 (2007).
 - [10] A. F. Koenderink, *Opt. Lett.*, **35**, 4208 (2010).
 - [11] A. V. Akimov et al., *Nature* **450**, 402 (2007).
 - [12] M. Orrit, *Nat. Phys.*, **3**, 755 (2007).
 - [13] R. Esteban et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 026802 (2010).
 - [14] L. Sapienza et al., *Science* **327**, 1352 (2010).
 - [15] S. Ducourtieux et al., *Phys. Rev. B* **64**, 165403 (2001).
 - [16] M. I. Stockman et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167401 (2001).
 - [17] V. Krachmalnicoff et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 183901 (2010).
 - [18] P. Spinicelli et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136801 (2009).
 - [19] S. Buil et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 063530 (2006).
 - [20] K. Matsuda et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211911 (2008).
 - [21] I. Mallek-Zouari et al., *Appl. Phys. Lett.* **97**, 053109 (2010).
 - [22] Z. Gueroui et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 166108 (2004).
 - [23] Y. Ito et al., *Phys. Rev. B* **75**, 033309 (2007).
 - [24] X. Brokmann et al., *Chem. Phys.* **318**, 91 (2005).
 - [25] J. R. Lakowicz, *An. Biochem.* **337**, 171 (2005).
 - [26] H. Mertens et al., *Phys. Rev. B* **76**, 115123 (2007).

Conclusion et perspectives

Au cours de mon travail de thèse, je me suis intéressée aux propriétés quantiques de la fluorescence de nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS individuels déposés sur des nanostructures métalliques désordonnées. Comparés aux nanocristaux standards, ils présentent une coquille qui peut être particulièrement épaisse (elle peut dépasser 10 nm). Cette coquille influe de façon cruciale sur les propriétés d'émission des nanocristaux. Elle implique tout d'abord une quasi-suppression du phénomène de scintillement qui représentait jusqu'à peu le principal défaut des nanocristaux colloïdaux. Un autre point crucial est la délocalisation partielle de l'électron dans la coquille qui entraîne un décalage spectral de l'émission vers le rouge, et une augmentation des temps de désexcitation des paires électrons-trous que ce soit par recombinaison Auger ou par recombinaison radiative. Les périodes de faible émission ne sont alors plus des états éteints mais des états « gris ». À forte excitation, on observe aussi l'apparition de cascades radiatives de photons.

Ces émetteurs dont la synthèse n'a été réussie que par très peu d'équipes dans le monde n'ont en outre jamais été étudiés dans le contexte du couplage avec des structures plasmoniques. À l'aide d'un dispositif de microscopie confocale associé à un système de comptage de photons à la résolution temporelle de l'ordre de quelques centaines de ps, j'ai étudié en détail l'émission de ces nanocristaux en champ lointain à l'échelle individuelle, à température ambiante alors qu'ils étaient couplés à des structures métalliques aux résonances très particulières. Les couches d'or désordonnées au seuil de percolation que nous avons utilisées présentent des zones très exaltées du champ électromagnétique confiné sur des zones largement sub-longueur d'onde. Dans un premier temps, mon étude a porté sur des nanocristaux de CdSe/CdS déposés à une distance contrôlée de la couche semi-continue grâce à un film de silice. En faisant varier l'épaisseur de la couche de silice entre 10 et 120 nm, nous avons pu vérifier la dépendance de l'intensité du couplage nanocristal/couche d'or avec la distance entre les deux nanostructures. C'est pour une distance de l'ordre de 30 nm que nous avons pu obtenir le meilleur compromis entre augmentation du nombre de canaux de désexcitation et couplage au champ lointain. Dans ce régime, nous avons observé l'émission de photons uniques et une réduction de la durée de vie correspondant à un facteur de Purcell pouvant atteindre la valeur 10. Nous avons aussi vérifié que le couplage dépendait bien de la position du nanocristal ce qui confirme le caractère localisé des résonances plasmons. De plus, en contrôlant la probabilité d'excitation du nanocristal, nous avons pu réaliser un bilan précis de l'efficacité des différents processus de désexcitation. Nous avons en particulier montré que le taux de collection des photons par notre objectif pouvait atteindre 25 % : du fait de la structure diffractante de la couche semi-continue, on observe un couplage important au champ lointain.

Au cours de ma thèse, l'équipe de Benoît Dubertret est parvenue à synthétiser des nouveaux nanocristaux à la coquille encore plus épaisse que celle des nanocristaux utilisés dans la première partie de ce travail. Nous avons tout d'abord caractérisé leur fluorescence alors qu'ils étaient déposés sur une lame de verre. Ces coquilles géantes engendrent un allongement supplémentaire de la durée de vie radiative du monoexciton neutre qui atteint 75

ns et du temps de vie Auger du trion (20 ns). Nous avons pu obtenir des efficacités quantiques des états gris très grandes pouvant atteindre la valeur de 40%.

Ces nanocristaux se révèlent de très bonne qualité et particulièrement photostables. Notre idée a alors été de les coupler directement sur les films d'or désordonnés, la coquille particulièrement épaisse pouvant jouer le rôle d'espaceur rempli précédemment par la couche de silice. Nous avons observé une quasi-suppression de scintillement et une forte diminution de durée de vie plus importante que dans le cas de l'espaceur de silice. Dans ce cas, le facteur de Purcell atteint fréquemment 50. L'accélération des processus radiatifs est telle que les processus Auger peuvent devenir négligeables. Des cascades radiatives parfaites sont alors observées. Nous avons aussi étudié en détail les états d'émission des nanocristaux. À l'échelle individuelle, l'ajustement par des distributions poissonniennes de l'histogramme des intensités nous a permis d'interpréter les différents états d'émission du nanocristal (ionisé ou neutre) et de comparer leur efficacité radiative. Pour renforcer notre interprétation, nous avons ajusté le déclin de fluorescence par des bi-exponentielles, la composante lente correspondant à l'émission monoexcitonique et la rapide au trion.

Nous avons enfin couplé par la suite des nanocristaux à des films d'or continus pour lesquels on s'attend à un couplage plus faible. On a retrouvé les mêmes interprétations. Pour les coquilles les plus fines, les taux de désexcitation sont très importants et l'émission du nanocristal est multiexcitonique. L'ajustement des histogrammes d'intensité nous a permis de montrer que les processus Auger sont alors négligeables : les deux états neutres et ionisés ont la même intensité d'émission. Pour les coquilles plus épaisses, le déclin dû à des processus radiatifs est relativement lent et l'intensité de l'état ionisé est plus faible que celle de l'état neutre. On observe alors l'émission de photons uniques.

Les perspectives ouvertes par ces travaux sont multiples. La première concerne la cohérence de l'émission des photons uniques émis par les nanocristaux. Sur ce plan, la synthèse de nanocristaux au scintillement très faible a ouvert en elle-même des perspectives en termes d'augmentation de la cohérence de leur émission. En effet, le scintillement est lié à un autre phénomène bien connu pour les nanocristaux : la diffusion spectrale. La longueur d'onde d'émission d'un nanocristal varie par sauts à des échelles de temps courtes (on parle de diffusion spectrale), inférieures aux temps d'intégration typique d'une expérience de spectroscopie standard (100 ms). La largeur de raie mesurée (inversement proportionnelle à la cohérence temporelle de l'émission) correspond alors à l'amplitude de la diffusion spectrale pendant la durée d'acquisition et est d'autant plus grande que cette durée d'acquisition est importante. Comme le scintillement, la diffusion spectrale traduit l'interaction du nanocristal avec son environnement. La suppression quasi-complète du scintillement a été obtenue par le dépôt sur le cœur de CdSe d'une coque épaisse de CdS (4nm) parfaitement cristalline. La diffusion spectrale résultant de mouvement de charges à l'extérieur du nanocristal qui modifient par effet Stark la longueur d'onde d'émission, cette possibilité d'isoler en partie le nanocristal de son environnement laisse espérer une augmentation de la cohérence de l'émission.

En 2006, L. Coolen a montré à l'aide d'une méthode originale de Spectroscopie de Fourier (SFCF), que la cohérence des photons uniques émis par les nanocristaux de CdSe/ZnS est caractérisée par une diffusion spectrale importante mais que sur des intervalles courts la largeur de raie d'émission pouvait atteindre une valeur aussi basse que 6 μeV . Ces travaux ont consisté à mesurer la cohérence temporelle de l'émission d'un nanocristal de CdSe/ZnS à 10 K en utilisant un interféromètre de Michelson. La SFCF utilise les fonctions de corrélation temporelle des intensités détectées aux deux sorties du Michelson. On peut

montrer que ces corrélations pour un délai τ donné traduisent directement l'amplitude de la diffusion spectrale pendant la durée τ . Son avantage décisif provient du fait que, contrairement aux méthodes standard, la résolution temporelle sur la mesure de la largeur de raie augmente avec le temps d'intégration. En effet, dans le cas de la SFCP, un temps d'intégration long permet d'augmenter le nombre de paires de photons détectées aux délais τ courts et de connaître ainsi la largeur de raie de l'émission sur des échelles de temps très rapides pendant lesquelles la diffusion spectrale est faible. Les mesures réalisées jusqu'à présent ont permis de caractériser la dynamique de la diffusion spectrale jusqu'à 20 μ s. Sur des intervalles de temps plus courts, l'intensité de fluorescence d'un nanocristal est trop faible pour que l'on puisse détecter suffisamment de paires de photons uniques et calculer les corrélations correspondantes. À cette échelle de 20 μ s, le temps de cohérence mesuré par SFCP atteint des valeurs aussi grandes que 200 ps (soit une largeur de raie de 6 μ eV), une valeur bien meilleure que le temps de 1 ps que l'on trouve par des mesures spectrales standard. Ces mesures ont aussi montré que la diffusion spectrale était encore active à l'échelle de 20 μ s. 200 ps n'est donc pas une valeur asymptotique. Grâce à l'augmentation du taux de fluorescence détectée, on pourra explorer l'effet d'élargissement de la largeur de raie dû à la diffusion spectrale sur des intervalles de temps plus courts que 20 μ s. Étant donné que nos mesures portent sur des corrélations d'intensité, un gain d'un facteur N sur l'intensité collectée apporte un gain d'un facteur N^2 sur le temps de mesure nécessaire pour obtenir un même nombre de paires de photons pendant un délai donné. On pourra alors explorer la variation de la cohérence temporelle de l'émission des nanocristaux sur des délais inférieurs à 100 ns. Sur ces échelles de temps courtes, de l'ordre de la durée de vie radiative, on pourra étudier les processus de décohérence du dipôle qui sont encore très mal compris.

Nos travaux ont porté sur des films d'or désordonnés. Ce désordre qui est à l'origine de la très forte localisation et de la très forte exaltation du champ électromagnétique nous a permis d'obtenir des facteurs de Purcell extrêmement élevés. Cependant, sur le plan des applications, le caractère aléatoire du facteur d'exaltation de la fluorescence d'un nanocristal représente une limitation. C'est pourquoi notre équipe s'intéresse aussi au couplage des nanocristaux à des structures ordonnées. Une collaboration avec l'équipe de Jean-Claude Weeber du laboratoire LICB Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, nous a permis de tester un premier échantillon composé de plusieurs types de structures (figure.1) : des miroirs de Bragg de période (\sim 600 nm) destinée à recoupler efficacement au champ propagatif les plasmons excités par les nanocristaux, des réseaux linéaires ou « Bull-eyes » et une structure « damier » qui présentent des réseaux suivant les deux directions du plan de l'échantillon. Dans une première expérience préliminaire, nous avons déposé des nanocristaux de façon aléatoire. Les premières mesures ont montré une réduction de durée de vie pouvant atteindre un facteur 10. Ces résultats sont encourageants pour continuer dans cette voie de recherche et voir le couplage de nanocristaux de CdSe avec d'autres structures plasmoniques. L'objectif est maintenant de fonctionnaliser la surface des nanocristaux et la structure plasmonique de façon à réaliser un accrochage contrôlé des nanocristaux sur la structure. À plus long termes, on peut envisager de coupler les nanocristaux à des modes plasmoniques complexes, résultant par exemple de l'hybridation de modes plasmons. Sur ce sujet, un projet d'ANR a été déposé impliquant l'équipe de Jean-Claude Weeber, celle de Benoît Dubertret et la nôtre.

Pour conclure sur les perspectives ouvertes par nos travaux, il faut noter que les propriétés quantiques de fluorescence de ces nano-émetteurs ont été observées en champ lointain. La réduction de scintillement et la bonne qualité des nanocristaux de CdSe/CdS offre la possibilité de mener des études de leur émission en champ proche optique. À l'aide d'un

SNOM, on pourrait en particulier visualiser les nanocristaux non détectables en champ lointain.

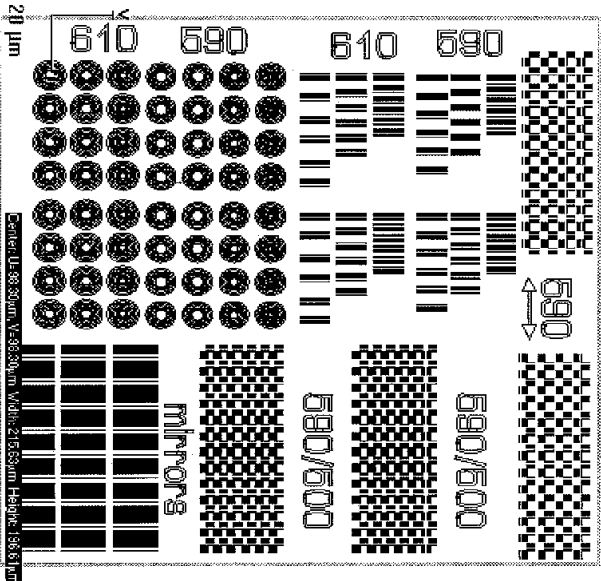


FIG. 1 : Images de microscopie électronique à balayage de micro-réseaux d'or sur un film.

Bibliographie

[Gragg 10] G. E. Craig, and A. L. Efros. Suppression of Auger Processes in Confined Structures. *Nano. Lett.* 10, 313-317 (2010)

[Htoon 10] H. Htoon, A. V. Malko, D. Bussian, J. Vela, Y. Chen, J. A. Hollingsworth and V. I. Klimov. Highly Emissive Multiexcitons in Steady-State Photoluminescence of Individual “Giant” CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals. *Nano. Lett.* 10, 2401-2407 (2010)

[Santamaria 11] F. García-Santamaría, S. Brovelli, R. Viswanatha, J. A. Hollingsworth, Han Htoon, S. A. Crooker, and V. I. Klimov. Breakdown of Volume Scaling in Auger Recombination in CdSe/CdS Heteronanocrystals: The Role of the Core-Shell Interface. *Nano. Lett.* DOI: 10.1021/ nl103801e (2011)

Résumé

Nous présentons les principales propriétés quantiques de la fluorescence de nanocristaux colloïdaux de CdSe individuels à température ambiante. Nous montrons la quasi-suppression de scintillement et l'allongement des durées de vie radiative de ces nanocristaux à la coquille épaisse et de leur rendement quantique. Nous prouvons expérimentalement, par microscopie confocale en champ lointain, que l'interaction d'un nanocristal avec des nanostructures métalliques, réduit sa durée de vie radiative et modifie les efficacités des processus radiatifs et non-radiatifs. En effet, ces nanostructures sont des couches d'or désordonnée au seuil de percolation, qui présentent des modes plasmoniques très spécifiques qui couvre une large bande spectrale du visible jusque dans l'infrarouge. Nous étudions en premier le couplage des nanocristaux à une distance contrôlée du film par un espaceur de silice. Ensuite, des nanocristaux de tailles différentes sont déposés directement sur la couche d'or. Grâce au contrôle de la probabilité d'excitation du nanocristal et l'utilisation d'une excitation impulsionnelle, nous calculons les différents processus. Nous montrons que, le couplage dépend bien de la position du nanocristal et que pour certains nanocristaux une large fraction des plasmons est diffractée par la structure spatiale de la couche. Le nombre de canaux radiatifs dans ce cas, dépasse celui obtenu pour un nanocristal déposé sur une lame de verre. Nous obtenons des facteurs de Purcell très importants. Nous observons soit l'émission de photons uniques soit des cascades radiatives. Enfin, nous expliquons la relation entre les états d'émission et la compétition entre processus Auger et radiatifs.

Mots clés : nanocristaux, plasmons, couplage, photons uniques, effet Purcell, effet Auger.

Abstract

We study the quantum properties of the fluorescence of single CdSe nanocrystals at room temperature. We demonstrate the nearly suppression of their fluorescence and the increase of the radiative lifetime and their quantum efficiency with a thick shell. Using a confocal microscope, we demonstrate the efficiency of the coupling between nanocrystals and metallic nanostructures. We show the decrease of the lifetime and the modification of radiative and non-radiative processes efficiency. Indeed, the metallic structure are a gold random structures prepared just below the percolation threshold. They present a broad spectrum of resonances which cover the visible and the near- infrared. We first study, the coupling between nanocrystals and the gold film covered with a silica controlled thickness layer. Second, we deposited different size of nanocrystals directly on the gold film. Using pulsed excitation and controlling the probability to excite a single nanocrystal per pulse, we were also able to distinguish the respective contributions of processes leading to radiative and non-radiative desexcitation. We demonstrate that the decay rate depends on the nanocrystal location and a large fraction of the plasmons are converted in far field single photons. The number of radiative channels in this case exceeds the number of radiative channels corresponding to a nanocrystal deposited on a glass coverslip. We obtained a strong Purcell enhancement of the nanocrystals emission. Single photon emission or radiative multiexcitonic cascades can be observed. Finally, we explain the relation between emission states and the competition between Auger and radiative processes.

Keywords : nanocrystals, plasmons, coupling, single photons, Purcell effect, Auger effect.

