



HAL
open science

Étude de nanostructures semiconductrices pour la photonique quantique : Polaritons de microcavité sous excitation à deux photons et sources de photons uniques avec des nanocristaux colloïdaux.

Godefroy Leménager

► To cite this version:

Godefroy Leménager. Étude de nanostructures semiconductrices pour la photonique quantique : Polaritons de microcavité sous excitation à deux photons et sources de photons uniques avec des nanocristaux colloïdaux.. Physique Quantique [quant-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT: . tel-00818662

HAL Id: tel-00818662

<https://theses.hal.science/tel-00818662>

Submitted on 28 Apr 2013

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 présentée en vue de l'obtention
du grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité
PHYSIQUE DE LA PARTICULE À LA MATIÈRE CONDENSÉE
par
Godefroy LEMÉNAGER

Étude de nanostructures semiconductrices pour la
photonique quantique :

Polaritons de microcavité sous excitation
à deux photons et sources de photons uniques
avec des nanocristaux colloïdaux.

Présentée et soutenue publiquement le 7 décembre 2012

Composition du jury :

Président

Jean-Marc FRIGERIO

Rapporteurs

Sara DUCCI

Jean-Michel GERARD

Examineurs

Natalia DEL FATTI

Alexey KAVOKIN

Christophe COUTEAU

Directeur de Thèse

Alberto BRAMATI



Remerciements

Tous les travaux que j'ai résumé dans ce manuscrit ne sont pas seulement le fruit de mon travail, mais le résultat de nombreuses interactions. Dans les prochaines lignes, j'aimerais remercier tous ceux qui, de près ou de loin, scientifiquement ou personnellement, m'ont accompagné et soutenu pendant cette aventure.

Comme c'est la coutume, j'aimerais adresser les premiers remerciements à Paul Indelicato, et Antoine Heidman qui se sont succédé à la tête du laboratoire.

Je remercie Prof. Alberto Bramati de m'avoir accepté dans son groupe. Tu as su me laisser une grande liberté de recherche et me soutenir pour chaque départ en conférence. Pendant presque 4 années, grâce à toi, j'ai pu travailler dans de très bonnes conditions matérielles, et obtenir tout les instruments nécessaires au bon déroulement de cette thèse. Pour tout cela, je t'en suis reconnaissant. Je pense aussi à Elisabeth Giacobino pour ses conseils, son enthousiasme pour les nanocristaux et sa franchise dans ses remarques.

Je tiens à remercier les membres de mon jury, à commencer par Jean-Michel Gerard et Sara Ducci pour avoir pris le temps de lire mon manuscrit et le commenter. Jean-Michel, nos quelques discussions ont été très riches d'enseignements. Je te remercie pour ta gentillesse et la précision de tes commentaires. Sara, après avoir suivi tes enseignements à Paris 7, et discuté de nombreuses fois lors des grèves, ce fut un plaisir de te compter parmi les membres de mon jury. Alexey Kavokin, Natalia DelFati, Christophe Couteau merci pour vos questions et vos encouragements lors de ma soutenance. Un dernier remerciement va naturellement à Jean-Marc Frigerio pour avoir assuré le rôle de président de mon jury.

Tout au long de ma thèse, j'ai profité de l'aide précieuse d'Alberto Amo pour mes travaux sur les polaritons. Sa constante motivation, sa simplicité mêlée à une exceptionnelle maîtrise des polaritons, ont été pour moi une grande source de motivation et un exemple à suivre. Mes échantillons de micro-piliers m'ont été donné par Jacqueline Bloch, que je remercie pour son attention et sa franchise lors des discussions autour des (trop?) nombreux brouillons d'articles. Ce fut très enrichissant de discuter avec elle et avoir son avis sur mes travaux.

Les nanocristaux m'ont donné l'occasion de discuter avec de nombreuses personnes que je remercie pour leurs investissements et leur écoute. Jean-Pierre Hermier et Louis Biadala m'ont permis de faire des mesures à basses températures sur les Dots-in-Rods, mesures préliminaires très intéressantes même si je n'en parle pas dans ce manuscrit. La compréhension de la polarisation des photons émis a pu être affinée avec l'aide d'Agnès Maître, Laurent Coolen et leur doctorante Clotilde

Lethiec. Échanger avec eux autour du diagramme d'émission d'un dipôle 1D ou 2D a été très enrichissant pour comprendre l'émission des rods. L'utilisation des cristaux liquides pour orienter les nanocristaux a pu s'effectuer avec le soutien d'Emmanuelle Lacaze, et ses deux doctorants Delphine Coursault et Laurent Pellisser. Étudier les cristaux liquides en leur compagnie a été un réel plaisir. Malgré un calendrier chargé, Delphine a su se montrer disponible quand nous souhaitions étudier les différentes mesures. J'ai pris plaisir à discuter (sauf de poneys) avec Laurent, un des rares geek trainant dans nos labos. Bon courage pour ta thèse !

Car entre deux manip' ou calculs, la vie du labo se compose aussi de (nombreux) cafés ou (nombreuses aussi) bières, j'ai une pensée affectueuse pour tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger. Dans un ordre aléatoire, je remercie pour leur présence Piernicola et Chiara qui rédigeaient leur thèse lors de mon arrivée. Claire, notre petite virée dans le Yucatan en compagnie d'Alberto, Fabrice, Elena, Esther et Lydie fut un vrai plaisir. Je pense aussi à Jean-François, Antoine, Lambert, Virginia, René, Vera, Roman, Dimitri, Olivier, Paolo, Marta (Connect Five power !), Etienne, Daria, Michael, Oxana, Panayotis, Ricardo, Alex. Je souhaite bon vent aux nouveaux, avec qui j'ai pu plus ou moins travailler Romain (cette virée à San-Francisco était super chouette), Matthieu (bon courage pour les mesures à froids, cela va être dur mais intéressant), Thomas et Emiliano (j'ai beaucoup aimé notre discussion en rentrant de Clermont-Ferrand).

J'ai une pensée pour Rym, qui a commencé sa thèse en même temps que moi, je regrette que l'on ait pas pu partir à New-York et merci pour ton soutien pendant ma rédaction. Giulia, ta bonne humeur et tes conseils musicaux m'ont beaucoup aidé en rédigeant. Pu, merci pour ta casserole et ta plaque de cuisson ;), je me demande comment j'aurai fait pour faire du vin chaud lors de mon pot de thèse sans elles. Adrien, dealer de café officiel du labo, nos conversations me laisseront un excellent souvenir.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance de rencontrer deux personnes extraordinaires : Ferruccio Pisanello et Lucile Vessier. Ferruccio, ta patience, ta gentillesse m'ont été précieuses en démarrant ma thèse. Discuter avec toi, à bâtons rompus de tous les aspects de nos travaux a été très stimulant, enrichissant et formateur. Le temps que l'on a passé à aligner encore et encore (et encore) le mira, l'OPO et les autres miroirs des manips, ont été à chaque instant un vrai plaisir. Après le déménagement, j'ai eu l'occasion de partager mon bureau avec Lucile. D'une grande attention, ouverture d'esprit et disponibilité, ta présence, ton éternel sourire et nos discussions ont été d'une grande aide lors de ma thèse.

En dehors de ma recherche, j'ai eu l'occasion de m'investir dans Doc'Up, l'association de doctorants de l'UPMC, devenu entre temps, celle des doctorants du

PRES Sorbonne université. Pendant ces trois années dans l'asso, j'ai eu l'occasion de rencontrer un certain nombre de personnes incroyable autour entre autre des activités de médiations scientifique. Floriane, Yann, Wilfried, Mathieu ce fut un plaisir d'encadrer les ateliers pour les enfants avec vous. J'ai aussi une pensée pour Iza (bon courage dans le grand nord), David, Sandra, Aveline (bon courage pour le festival 2013), Noémie (ça été un jeu d'enfant l'édition 2012 finalement !), Philippe, Elise, Sophie, Emmanuelle (on a finit par l'organiser ce concours A&S!), Claude, Marie, Violaine, Svletana, Antoine, Amal, Giacomo, Giulia, Karen, Cécile... Merci à toutes et tous, ce fut une aventure incroyable !

Car il y a aussi une vie en dehors du labo, je tiens aussi à remercier ceux qui m'ont rappelé que la recherche n'était pas tout. Tout d'abord, les anciens du *laby*, François, Aurore, Damien, Antoine et Elise, avec aussi Adrien et Thierry. Ensuite, il y a ceux de Paris 7, Chloé (unique par sa franchise), Marc (j'attend toujours ton invitation pour écouter tes vinyles) et P'tite Lou (ah... tes légumes!). Et car mes semaines n'auraient pas eu le même rythme sans le tango, j'ai une pensée pour Estelle, qui sait si bien écraser les pieds et Thomas, Caroline et Ana-Clara, Pauline, Cécile, Nouchka, Alexandra, Bénédicte, Veronica, Amandine...

J'ai une pensée particulière pour Elise et Pierre, qui ont toujours répondu présent. La vie en Italie pour mon Post-Doc sera bien différente sans vous. Et puisque j'en suis à parler de l'Italie, je tiens à remercier Raphaëlle, qui m'a accompagnée jusqu'à Lecce en voiture, slalomée entre les camions près de Genova, et aidée lors de mon installation dans mon nouvel appartement. Ta présence et ton sourire m'ont beaucoup aidé pour faire la transition depuis Paris vers Lecce.

J'adresse les derniers remerciements à mes parents. Voilà un vieux rêve qui se réalise.

Ami lecteur, je ne t'oublie pas. J'ai essayé tout au long de ce manuscrit d'être concis, sans pour autant mettre de côté trop de détails ou autre éléments importants. J'espère qu'il t'aidera et apportera une réponse ou un élément de réponse à tes questions. Bon courage pour ta lecture !

"Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté.
Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien :
il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent
comme des contes de fées."

Marie Curie

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	v
Introduction	1
1 Systèmes confinés et statistique de photons	5
1.1 Systèmes confinés	5
1.1.1 États excitoniques	5
1.1.2 Cavités optiques	10
1.1.3 Couplage entre mode excitonique et mode optique	13
1.2 Génération de photons uniques	15
1.2.1 Faisceaux atténués	15
1.2.2 Système à deux niveaux	17
1.2.3 Émetteurs fluorescents : Présentations de différentes sources existantes	18
1.2.4 Nanocristaux colloïdaux	19
1.3 Statistique du flux de photon	21
1.3.1 Cas d'un état cohérent et d'un état de Fock	21
1.3.2 Autocorrélation du second ordre et probabilité de détection de plusieurs photons	22
1.3.3 Cas de l'excitation pulsée d'une source de photons uniques	23
2 Les polaritons	25
2.1 Montage expérimental	25
2.1.1 Le laser d'excitation : Mira-OPO	26
2.1.2 Cryostat à circulation d'Hélium	27
2.1.3 Acquisition temporelle	28
2.1.4 Modification de la largeur spectrale de l'impulsion de l'OPO	30
2.1.5 Résumé du montage	32
2.2 Présentation des échantillons	33
2.2.1 Échantillons de microcavités planaires	33
2.2.2 Échantillons de micropiliers	33
2.3 Absorption à deux photons dans une microcavité planaire	37
2.3.1 Dépendance quadratique de l'émission d'une microcavité planaire sous excitations non résonante	37

2.3.2	Dépendance quadratique de l'émission d'une microcavité plane sous excitation quasi-résonante	40
2.3.3	Comparaison de deux matériaux différents	44
2.4	Absorption à deux photons dans des micropiliers	46
2.4.1	Dépendance quadratique de l'émission	47
2.4.2	Émission Laser	47
2.4.3	Comparaison entre excitation à 1 et 2 photons	51
2.5	Relaxation des polaritons dans un micro-piliers	54
2.5.1	Excitation picoseconde non filtrée spectralement	55
2.5.2	Excitation picoseconde filtrée spectralement	56
2.5.3	Discussion	61
2.6	Perspectives	62
2.6.1	Blocage de Coulomb de polariton	62
2.6.2	Étude de fluides quantiques	63
2.6.3	Émission térahertz	65
2.7	Conclusion	67
	Articles publiés dans des journaux à comité de lecture	67
	Polariton Superfluids Reveal Quantum Hydrodynamic Solitons	68
3	les nanocristaux	73
3.1	Système expérimental	74
3.1.1	Microscopie confocale	74
3.1.2	Montage d'Hanbury-Brown et Twiss	76
3.1.3	Mesure des temps de vie	77
3.1.4	Pertes du montage et bruit de mesure	78
3.2	Nano-bâtonnets ou Dot-in-Rods	80
3.2.1	Synthèse	80
3.2.2	Mécanismes multiexcitoniques dans les nanocristaux	82
3.2.3	Structure électronique : transition entre deux catégories de NCs	84
3.3	Dynamique d'émission : excitons, trions et multiexcitons	90
3.3.1	Présentation des acteurs : Excitons, trions, bi- et multi-excitons	91
3.3.2	Temps de vie en fonction de la géométrie des DRs	94
3.4	Statistique de l'émission : étude de nanocristaux ionisés et neutres	96
3.4.1	Réduction du clignotement	96
3.4.2	Effet Auger dans les NCs ionisés et origine du clignotement	101
3.4.3	Effet Auger : cas des nanocristaux neutres	106
3.5	Etude des propriétés des photons émis	108
3.5.1	Spectre	108
3.5.2	Émission polarisée	110

3.6 Manipulation des nanobâtonnets	115
3.6.1 Pointes électriques	115
3.6.2 Cristaux liquides	119
3.7 Conclusion	121
Articles publiés dans des journaux à comité de lecture	122
Room temperature-dipolelike single photon source with a colloidal dot-in-rod	123
Evaluation of oscillator strength in colloidal CdSe/CdS dots-in-rods	127
Non blinking single photon generation with anisotropic colloidal nanocrystals : towards room-temperature efficient colloidal quantum sources. <i>Soumis à Advanced Materials</i>	131
Conclusion	139
Liste des contributions à des conférences, publications et compte rendu de conférence	141
.1 Articles	141
.2 Conférences internationales	142
.3 Workshop, séminaires	143
Bibliographie	145
Abstract & Résumé	159

Introduction

Ce travail de thèse porte sur l'étude et la caractérisation de sources classiques et non-classiques de lumière dans des systèmes micro- et nanoscopiques composées de matériaux semiconducteurs. Le fonctionnement de ces sources de lumière repose sur le confinement et la manipulation des électrons et des photons. Dans ce manuscrit, une courte introduction présentera les notions de base et les concepts fondamentaux qui seront employés dans le reste du document. Les propriétés des puits quantiques semiconducteurs, des nanocristaux colloïdaux ainsi que la physique à la base du fonctionnement des microcavités semiconductrices à miroirs de Bragg sont ainsi détaillées. Puis, le régime de couplage fort est présenté et discuté. Les deux chapitres suivants présentent deux systèmes différents permettant de confiner les électrons et dans un cas les photons, afin de contrôler la lumière générée.

Confiner les électrons et les photons au sein d'un même système permet de exalter leurs interactions. Dans les structures semiconductrices, l'excitation fondamentale est composée d'un électron et un trou lié par une interactions coulombienne, formant un exciton. Cette particule peut être créée par l'absorption d'un ou plusieurs photons et peut se desexciter radiativement. Cet exciton interagit donc avec des photons qui eux-même peuvent être confinés dans une cavité.

En confinant excitons et photons dans un même système, il est possible d'augmenter leurs interactions mutuelles et observer le régime, de couplage fort, où l'interaction donne naissance à une quasi-particule nommée polariton. Le polariton est composé d'une partie photonique, le photon de la cavité, et d'une partie excitonique ; il est donc à la fois lumière et matière.

Dans le deuxième chapitre de ce manuscrit, nous présentons une nouvelle méthode d'injection de polaritons basée sur l'absorption à deux photons en régime d'impulsions ultra-courtes (femtosecondes, picosecondes). Tout d'abord nous démontrons la possibilité d'employer cette technique avec des impulsions femtosecondes pour créer des polaritons dans des microcavités planaires composées de puits en *InGaAs* et en *GaAs*. L'excitation quasi-résonante, centrée au milieu des deux branches polaritoniques, ainsi que celle hors résonance, révèle une dépendance quadratique de la photoluminescence en fonction de l'intensité de pompe, montrant l'efficacité du processus à deux photons.

Nous avons ensuite étudié l'émission des micropiliers avec un seul puits quantique sous excitation à deux photons en régime femtoseconde. L'émission des micropiliers en fonction de l'intensité d'excitation est d'abord étudiée avec des mesures intégrées dans le temps à l'aide d'un spectromètre, révélant la présence de deux seuils d'émission lorsque l'intensité d'excitation est augmentée. En analogie avec d'autres

observations reportées en littérature sur ces systèmes, ces résultats pourraient être interprétés en termes de seuil de laser à polariton et laser à photon. Pour vérifier cette hypothèse, une série de mesures résolues en temps ont été effectuées à l'aide d'une caméra à balayage de fente¹, permettant d'exclure l'observation du régime de laser à polariton et de confirmer celle de laser à photon.

Nous avons complété l'étude en régime de pompage femtoseconde par une comparaison détaillée entre excitation hors résonance à un photon et excitation à deux photons, ce qui a permis de mettre en évidence que dans ce dernier cas les phénomènes de chauffage sont moins importants.

Enfin les micropiliers sont étudiés en régime d'excitation picoseconde qui permet d'exciter de façon sélective un seul niveau quantifié de la structure. Une étude expérimentale des mécanismes de relaxation de différents niveaux est effectuée pour des valeurs différentes du désaccord cavité-exciton. Nous terminerons en discutant des perspectives intéressantes qui pourraient être ouvertes par la technique d'excitation à deux photons : le blocage de Coulomb de polariton, la génération d'émission THz cohérente avec une microcavité ou un micropilier semiconducteur, l'étude des propriétés des fluides quantiques polaritoniques.

Un autre exemple de nanostructures photoniques étudiées dans ce manuscrit est celui des nanocristaux colloïdaux. Ces objets, de taille nanométrique, sont composés d'une dizaine de milliers d'atomes organisés sous une forme cristalline analogue à celle du matériau massif. La taille caractéristique de ces objets, quelques nanomètres, permet de confiner fortement les charges au sein du nanocristal. Ainsi, les états d'énergie permis des électrons de la bande de valence et de conduction sont discrétisés et bien séparés en énergie. L'écart important entre les niveaux permet d'observer une émission de photons uniques à température ambiante, avec des efficacités quantiques d'émission très élevées. Leur principal inconvénient, si on les compare à d'autres sources de photons uniques comme les défauts dans le diamant, les boîtes quantiques épitaxiées ou encore les molécules organiques, est que la photoluminescence des nanocristaux présente de fortes fluctuations d'intensité, appelées clignotement.

Dans le troisième chapitre, je présente l'étude d'un nouveau type de nanocristaux, nommés dots-in-rods, présentant la particularité d'avoir autour d'un cœur sphérique, une coquille allongée. Grâce à une série de mesures systématiques de la fonction d'autocorrélation effectuées sur des dots-in-rods avec différents paramètres géométriques (taille du cœur, longueur et épaisseur de la coquille), nous avons identifié les mécanismes physiques responsables d'une émission de photons uniques très efficace : en particulier la compétition entre la recombinaison Auger et la recombinaison radiative de l'exciton. La compréhension de ces mécanismes est très importante en vue de l'optimisation des propriétés de ces sources.

1. streak camera en anglais

De plus, nous montrons qu'il est possible de réduire fortement le clignotement sans altérer les propriétés d'émission de photons uniques en choisissant soigneusement les paramètres géométriques des dots-in-rods. Ainsi nous pouvons obtenir des nanocristaux avec des états gris d'efficacité quantique comparable à celle de l'état brillant.

Enfin, nous avons effectué une étude détaillée des propriétés de polarisation de l'émission de rods. La structure asymétrique confère à ces émetteurs un dipôle linéaire bien défini, ce qui résulte en un taux de polarisation linéaire de l'émission atteignant 85%. L'emploi de la technique de microscopie défocalisée nous permet de déterminer l'orientation du dipôle.

Enfin, quelques perspectives concernant la possibilité d'orienter les nanocristaux en les déposant entre de pointes métalliques chargées ou en les disposant dans des défauts de croissance des cristaux liquides sont discutées.

Systemes confinés et statistique de photons

Dans ce première chapitre, j'aborderai les différents outils et définitions nécessaires à l'étude des polaritons de microcavité et des nanocristaux colloïdaux. Je rappellerai les bases du confinement des électrons et du champ électromagnétique dans une cavité et présenterai l'interaction lumière-matière abordée dans le deuxième chapitre portant sur les polaritons. Enfin, je présenterai la génération de photons uniques et la technique utilisée pour caractériser le flux de photons.

1.1 Systemes confinés

1.1.1 États excitoniques

Dans leur état fondamental, tous les électrons d'un semiconducteur sont dans la bande de valence, la bande de conduction est alors vide. Le premier état excité d'un semiconducteur à gap direct est constitué, en l'absence d'interaction coulombienne, d'un électron dans l'état $k = 0$ de la bande de conduction et d'un trou en $k = 0$. Avec les interactions coulombiennes, la paire électron-trou forme un état lié, nommé exciton, dont l'énergie est plus faible [1] que celle d'une paire électron-trou libre.

Matériau massif

Les bandes de valence et de conduction d'un semiconducteur massif peuvent être approximées par une parabole au voisinage de $k = 0$. Comme des particules libres, les électrons de valence et de conduction possèdent une masse effective inversement proportionnelle à la courbure de la bande à l'origine. La structure des bandes de conduction et de valence peut être décrite par les relations de dispersion suivantes :

$$E_c(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad (1.1)$$

$$E_v(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (1.2)$$

avec m_c^* et m_v^* les masses effectives de la bande de conduction et de valence et E_g l'énergie de la bande interdite.

Si l'on prend comme exemple les différents matériaux que nous étudions dans ce manuscrit, on peut constater des différences importantes dans cette bande interdite. La bande interdite du *GaAs* est égale à 1.424eV à température ambiante. Cependant, si l'on rajoute 10% d'*Al*, elle est égale à 1.549eV pour l'*Al_{0.1}Ga_{0.9}As* et avec 5% d'*In* elle est égale à 1.347eV pour l'*In_{0.05}Ga_{0.95}As*, toujours à température ambiante. Le *CdSe* a pour sa part une bande interdite de 1.68eV , inférieure à la bande interdite du *CdS* atteignant 2.46eV [2]. La bande interdite est une caractéristique du matériau employé.

L'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega > E_g$ par un électron de la bande de valence permet d'exciter optiquement celui-ci vers la bande de conduction. La place laissée par cet électron est considérée comme une quasi-particule appelée trou, avec une charge et une impulsion opposée à celle de l'électron excité. Une excitation optique résulte en la formation d'une paire libre électron-trou.

Comme évoqué précédemment, une paire électron-trou en interaction forme un exciton. Celui-ci a une énergie inférieure à l'énergie de la bande interdite. Lors d'excitation avec des photons d'énergie inférieur au gap, on observe en effet des résonances discrètes situées dans la bande interdite qui correspondent à l'excitation d'excitons. Ceux-ci sont décrit par l'Hamiltonien :

$$H = E_g + \frac{p_e^2}{2m_c^*} + \frac{p_h^2}{2m_v^*} - \frac{e^2}{\kappa\|r_e - r_h\|} \quad (1.3)$$

avec \vec{r}_e et \vec{p}_e (respectivement \vec{r}_h et \vec{p}_h) la position et l'impulsion de l'électron et du trou. κ est la constante diélectrique et tient compte de l'écrantage de l'interaction coulombienne par les autres électrons.

L'exciton est décrit par un Hamiltonien analogue à celui de l'atome d'hydrogène, et ses niveaux ont la même structure orbitale (1s, 2s, 2p...). Les énergies propres du système sont :

$$E_n^{Xmassif}(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{exc}^*} - \frac{R}{n} \quad (1.4)$$

où R/n définit l'énergie de liaison de l'exciton. Dans le cas des semiconducteurs en *GaAs* et *InGaAs*, ces énergies de liaison sont faibles, de l'ordre de quelques meV, et ne permettent l'existence d'excitons qu'à température cryogéniques.

Puits quantique

Dans un puits quantique, les excitons sont libres de se déplacer dans le plan du puits, alors que leur déplacement orthogonal au plan est interdit. Un puits quantique est composé de plusieurs couches semiconductrices de bandes interdites différentes. Des niveaux d'énergie discrets ont été observés pour la première fois par Dingle et al. [3] dans une structure composée d'*AlGaAs-GaAs-AlGaAs*. Les couches d'*AlGaAs*, de bande interdite supérieure à celle du *GaAs*, confinent les électrons dans le plan du puits comme l'illustre la figure 1.1.

L'Hamiltonien d'un tel système est alors donné, pour un puits de largeur L et de

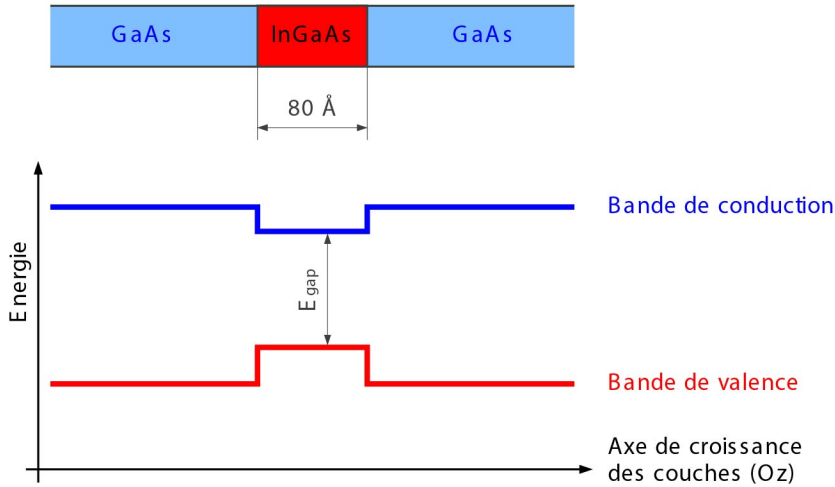


FIGURE 1.1 – Description schématique d'un puits quantique. Ici, un puits en *InGaAs* de 80 Å d'épaisseur est placé dans du *GaAs* (extrait de [4])

hauteur de barrière V_e pour l'électron et V_h pour le trou :

$$H = E_g + \frac{p_e^2}{2m_c^*} + \frac{p_h^2}{2m_v^*} - \frac{e^2}{\kappa \|r_e - r_h\|} + V_e Y(z_e^2 - \frac{L^2}{4}) + V_h Y(z_h^2 - \frac{L^2}{4}) \quad (1.5)$$

avec $Y(z)$ la fonction de Heaviside. Les énergies propres de l'exciton sont alors données par :

$$E_n^X \left(\vec{k}_{\parallel} \right) = E_g + \Delta_e + \Delta_h + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_{exc}^*} - \frac{R}{(n - 1/2)^2} \quad (1.6)$$

$$(1.7)$$

$E_g + \Delta_e + \Delta_h$ représente l'énergie de la bande interdite du puits quantique en négligeant l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. Δ_e et Δ_h sont respectivement l'énergie du premier niveau excité de l'électron et du trou.

L'énergie de l'exciton diffère donc en fonction du matériau utilisé, par exemple de l'*InGaAs* ou du *GaAs*, en raison de la variation de la bande interdite. Nous aurons par la suite l'occasion d'observer ces différences lors de la comparaison entre les microcavités planaires avec des puits en *InGaAs* et en *GaAs*.

Boîtes quantiques

Dans une boîte quantique, les charges ne sont plus libres de se déplacer et sont confinées dans les trois directions de l'espace. La description des excitons, notamment appliquée aux nanocristaux en *CdSe/CdS* est complexe. Alors que l'électron de la bande de conduction appartient à une unique bande parabolique, la présence de trois bandes distinctes pour les trous ne permet pas un traitement simple, comme le montre la figure 1.2.

En effet, la bande de valence du *CdSe* massif est dégénérée six fois. Cette dégénérescence est partiellement levée par l'importante interaction spin-orbite dans le sélénium. C'est alors le moment angulaire total J du trou, somme de son moment orbital et de son moment de spin, qui est le nombre quantique adéquat pour le décrire. J peut prendre les valeurs $1/2$ et $3/2$ auxquelles correspondent deux bandes séparées à $k = 0$ par la constante de couplage spin-orbite $\Delta_{SO} = 420\text{meV}$. La bande $J = 3/2$ se dédouble pour $k \neq 0$, donnant naissance à deux bandes de courbures différentes se distinguant par leur projection du moment angulaire total sur l'axe cristallin, formant les bandes des trous lourds et légers [5].

L'électron dans la bande de conduction peut être décrit comme une particule de masse effective m_e^* enfermée dans un puits de potentiel V_e de largeur L . L'Hamiltonien est alors simple :

$$H_e = \frac{-\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e^*} + V_e \quad (1.8)$$

Dans le cas simplifié d'un puits infini, l'énergie est :

$$E_e^n = E_g + \frac{h^2 \pi^2}{2L^2 m_e^*} n^2 \quad (1.9)$$

$$(1.10)$$

L'état $1s$, par analogie à l'atome d'hydrogène, correspond à un état à symétrie sphérique sans nœud, les états n sont dégénérés $2(2l+1)$ fois en tenant compte du moment orbital et du spin de l'électron. Ici, n est le nombre quantique radial et l et m les nombres quantiques correspondant au moment orbital.

La description des trous est plus délicate en raison de la présence de trois bandes distinctes. Un modèle a été développé à partir de l'Hamiltonien de Luttinger

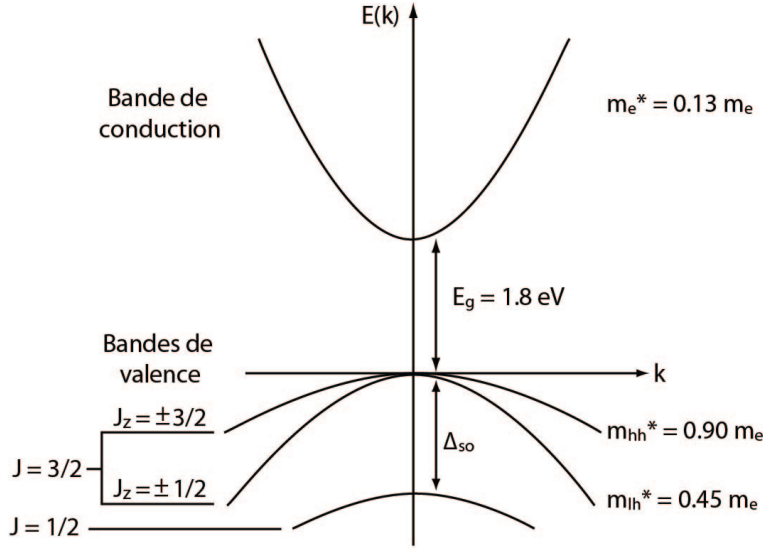


FIGURE 1.2 – Structure de bande du CdSe massif. Les masses effectives des différentes bandes sont indiquées dans la partie droite de la figure.

[6, 7, 8]. Sa complexité dépasse cette introduction. Le trou de plus haute énergie est dans un état $1s_{3/2}$ et son énergie est donnée par :

$$E_{3/2}(\beta) = \frac{\hbar^2 \phi^2(\beta)}{2m_{hh}L^2} \quad (1.11)$$

où $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ est le rapport des masses des trous lourds et légers et $\phi(\beta)$ un paramètre issu des fonctions employées pour résoudre l'hamiltonien dépendant de β .

Transition optique

Un exciton, comme une paire électron trou, peut être créé par absorption d'un photon. Inversement, en se désexcitant, la paire peut émettre un photon. Dans l'approximation dipolaire électrique, la probabilité d'absorption est proportionnelle à l'élément de matrice $\langle \vec{k} | \vec{p} \vec{A} | 0 \rangle$, avec \vec{A} le potentiel vecteur et \vec{p} l'opérateur impulsion, $|0\rangle$ l'état fondamental et $|\vec{k}\rangle$ l'état excitonique.

En calculant la probabilité d'absorption, nous pouvons en déduire certaines règles régissant les transitions optiques. Mes études sur les nanocristaux se sont faites avec une énergie d'excitation bien supérieure à celle des paires électron-trou et n'étaient pas sensibles aux règles de sélection. En revanche, pour les polaritons

avec une excitation résonante ou par une absorption à deux photons, les règles de sélection doivent être pris en comptes. On pourra mentionner les règles suivantes :

- Pour un puits ou une boîte quantique symétrique, la probabilité de transition est nulle si les fonctions d’onde des électrons et trous sont de parités opposées.
- Un exciton de puits quantique de vecteur d’onde dans le plan \vec{k} se couple avec des photons ayant le même vecteur d’onde dans le plan. L’état $|\vec{k}_{\parallel}\rangle$ de l’exciton est donc couplé à un continuum d’états photoniques.
- L’absorption ou l’émission d’un photon par l’exciton ou la paire électron-trou conserve l’énergie.
- Le spin, non évoqué jusqu’ici, ajoute des règles de sélections supplémentaires au couplage exciton-photon. Soit $J = j_e + j_h$ le moment angulaire de l’exciton avec $j_e = \pm 1/2$ et $j_h = \pm 3/2$ le moment angulaire de l’électron et du trou. Comme l’état fondamental possède un moment angulaire nul et que chaque photon apporte une projection du moment angulaire valant ± 1 , les états $J = 2$ peuvent seulement être excités par absorption de deux photons et ne sont pas directement couplés à la lumière. Ils sont appelés états noirs.

Mon étude des nanocristaux de *CdSe/CdS* a été effectuée sur des nanocristaux uniques ne nécessitant pas d’importante interaction avec la lumière. Pour l’étude des polaritons, il faut au contraire avoir une forte interaction entre le champ électromagnétique et les excitons du puits. Pour cela, le puits quantique est inséré dans une cavité optique, présenté dans le paragraphe suivant.

1.1.2 Cavités optiques

Miroirs de Bragg

Les miroirs de Bragg sont composés d’une succession de couches de matériaux d’indice de réfraction différents. Cet empilement se comporte comme un miroir de haute réflectivité sur une bande spectrale nommée bande interdite avec une absorption réduite centrée sur λ_0/n_c , où λ_0 est la longueur d’onde dans le vide d’un photon dans une cavité d’indice moyen n_c . L’élément de base de ces miroirs est une paire de couches d’indices différents n_1 et n_2 et de même épaisseur optique $\lambda_0/4$. La largeur d’une telle bande interdite est typiquement d’une centaine de nanomètres. La figure 1.3 représente la réflectivité en intensité d’un miroir de Bragg en fonction de la longueur d’onde du rayonnement. R est proche de 1 sur une large zone, la bande interdite. Au-delà de cette zone, R présente de grandes et rapides oscillations. Ces variations de réflectivité sont très utiles dans notre cas pour exciter le puits quantique.

Dans notre cas, les matériaux employés sont des semiconducteurs composés de $Ga_{1-x}Al_xAs$, dont les concentrations en aluminium (Al) changent pour modifier l'indice de l'alliage.

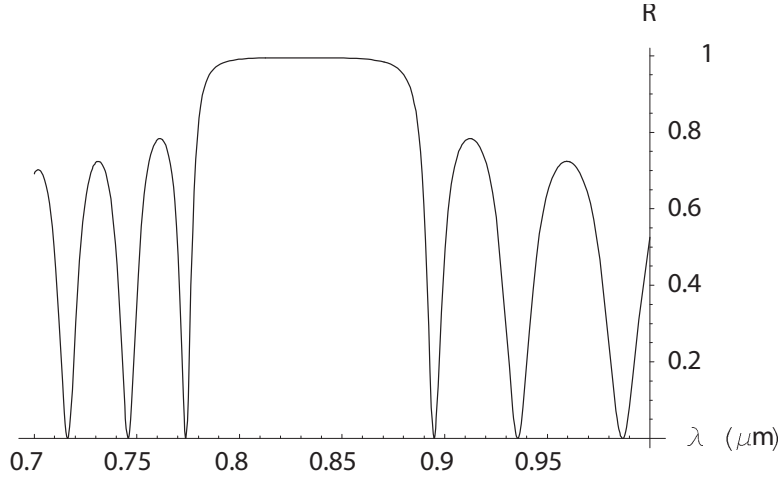


FIGURE 1.3 – Coefficient de réflexion en fonction de la longueur d'onde pour un miroir de Bragg centré en 830nm et composé de 20 paires $Ga_{0,9}Al_{0,1}As/AlAs$ (image extraite de [4])

Le calcul de la réponse optique d'une telle structure est effectué par la méthode des matrices de transfert [9, 10, 11, 12]. Le nombre de paires est un paramètre important pour déterminer la réflectivité de la bande interdite ainsi que sa largeur. Dans le cas où $n_1 < n_2$ et $N_{\text{paires}} \gg 1$, la réflectivité au centre de bande interdite en incidence normale est donnée par [9] :

$$R \approx 1 - 4 \frac{n_{\text{ext}}}{n_{\text{sub}}} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N_{\text{paires}}} \quad (1.12)$$

D'autre part, la gamme spectrale d'une bande interdite centrée sur E_{Bragg} est d'autant plus large que la différence d'indice entre les matériaux n_1 et n_2 est grande. Dans la limite d'un grand nombre de paires, pour un miroir placé entre un substrat d'indice n_{sub} et un milieu d'indice n_{ext} , la largeur à mi-hauteur de cette bande interdite est donnée par :

$$\Delta E = E_{\text{Bragg}} \frac{4(n_1 - n_2)}{\pi(n_1 + n_2)} \quad (1.13)$$

Cavité Fabry-Pérot

Deux miroirs de Bragg parallèles séparés d'une distance optique multiple de $L = \lambda_0/2n_{cavit}$, forment une cavité Fabry-Pérot dont la réflectivité est fonction de la longueur d'onde, comme montré dans la figure 1.4. On note la présence d'un creux étroit et très marqué au centre de la bande interdite, à la longueur d'onde de résonance λ_0/n_c , lorsque la cavité est excitée en incidence normale. En effet, à la résonance, la transmission de la cavité est maximale, la réflexion est par conséquent minimale. On retrouve en dehors de la bande interdite les oscillations du coefficient de réflexion typique du miroir de Bragg.

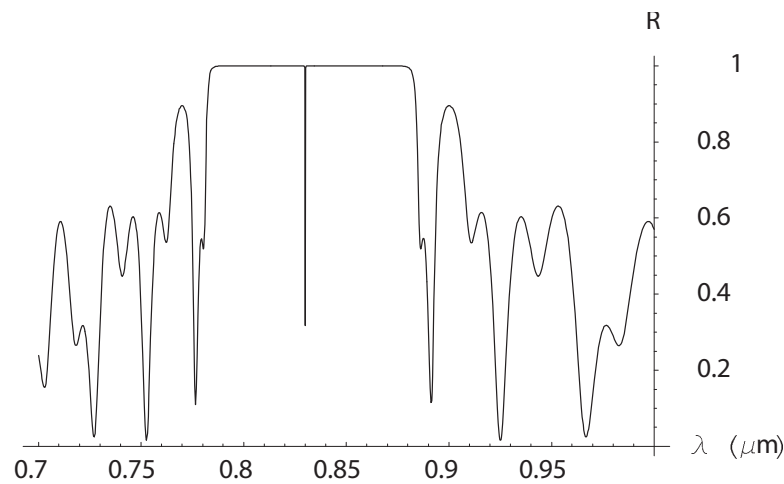


FIGURE 1.4 – Coefficient de réflexion d'une cavité vide composée de deux miroirs de Bragg séparés d'une distance λ en fonction de la longueur d'onde (image extraite de [4])

Les modes propres d'une telle cavité plane sont les ondes planes se propageant perpendiculairement au plan de la cavité, afin que les surfaces équiphases de ces ondes s'accordent aux miroirs plans d'entrée et de sortie de la cavité. La réflectivité d'une telle cavité est aussi fonction de l'angle d'incidence, et il est possible d'exciter une microcavité plane avec une incidence autre que normale. Notons que les microcavités employées dans cette étude ne sont pas symétriques. D'une part, la croissance des couches s'effectue sur un substrat de *GaAs* (non dopé). Le miroir inférieur est en contact avec le substrat et le miroir supérieur avec l'air. À nombre de couches identiques, le coefficient de réflexion du miroir inférieur est plus bas que celui du miroir supérieur à cause de l'indice du substrat, qui est plus proche de celui des couches que ne l'est celui de l'air. D'autre part, les cavités ne possèdent pas le même nombre de couches pour les deux miroirs, afin d'étudier aussi facilement l'échantillon en réflexion qu'en transmission.

1.1.3 Couplage entre mode excitonique et mode optique

En plaçant, au maximum du champ d'une cavité, un émetteur dont l'énergie de la résonance optique est proche de l'énergie du mode de cavité, nous augmentons l'interaction et donc le couplage lumière matière. Pour décrire le régime de couplage fort, nous pouvons employer plusieurs modèles. Un modèle semi-classique de dispersion linéaire, dans lequel le milieu actif est décrit par un oscillateur de Lorentz, peut être employé [13, 14, 15]. Ici, nous utiliserons une description quantique de l'interaction exciton-photon [16], en régime de couplage fort et en l'absence de dissipation.

Description quantique des polaritons

En employant le formalisme de la seconde quantification, l'hamiltonien du système non couplé est :

$$H_{n.c.} = \sum_{k_{\parallel}} E^X(k_{\parallel}) b_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}} + \sum_{k_{\parallel}} E^C(k_{\parallel}) a_{\vec{k}}^{\dagger} a_{\vec{k}} \quad (1.14)$$

avec $a_{\vec{k}}^{\dagger}$ et $b_{\vec{k}}^{\dagger}$ les opérateurs de création d'un photon dans la cavité de masse effective m_C et d'un exciton de vecteur d'onde k_{\parallel} et de masse effective m_X et où les relations de dispersion des modes excitoniques et photoniques sont donnés par les équations :

$$E^X(k_{\parallel}) = E_0^X + \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_X} \quad (1.15)$$

$$E^C(k_{\parallel}) = \sqrt{(E_0^C)^2 + \left(\frac{\hbar^2 c}{n_C} k_{\parallel}\right)^2} \quad (1.16)$$

Le couplage dipolaire électrique entre exciton et photon est décrit par l'Hamiltonien de couplage :

$$H_{couplage} = \sum_{\vec{k}} g (a_{\vec{k}}^{\dagger} b_{\vec{k}} + a_{\vec{k}} b_{\vec{k}}^{\dagger}) \quad (1.17)$$

L'Hamiltonien total $H_{polaritons} = H_{n.c.} + H_{couplage}$ s'écrit sous la forme d'un hamiltonien décrivant un système de deux quasi-particules libres. Les états propres du

systèmes sont alors obtenus en diagonalisant pour chaque k_{\parallel} la matrice $H_{polaritons}$. Il est alors possible de l'écrire :

$$H_{polariton} = \begin{pmatrix} E^C(k_{\parallel}) & g \\ g & E^X(k_{\parallel}) \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

Les particules sont alors des particules mixtes, données par une superposition linéaire d'un exciton et d'un photon, dont les opérateurs de créations $p_{k_{\parallel}}^{\dagger}$ et $q_{k_{\parallel}}^{\dagger}$ sont :

$$p_{k_{\parallel}}^{\dagger} = X_{k_{\parallel}} b_{k_{\parallel}}^{\dagger} + C_{k_{\parallel}} a_{k_{\parallel}}^{\dagger} \quad (1.19)$$

$$q_{k_{\parallel}}^{\dagger} = C_{k_{\parallel}} b_{k_{\parallel}}^{\dagger} - X_{k_{\parallel}} a_{k_{\parallel}}^{\dagger} \quad (1.20)$$

Ces deux particules, nommées polaritons, sont caractérisées par les coefficients de Hopfield $X_{k_{\parallel}}$ et $C_{k_{\parallel}}$. Les deux valeurs propres du système sont pour les polaritons hauts (d'énergie supérieure) et les polaritons bas (d'énergie inférieure) :

$$E_{UPB} = \frac{E^X(k_{\parallel}) + E^C(k_{\parallel})}{2} + \sqrt{\frac{\delta(k_{\parallel})^2 + 4g^2}{4}} \quad (1.21)$$

$$E_{LPB} = \frac{E^X(k_{\parallel}) + E^C(k_{\parallel})}{2} - \sqrt{\frac{\delta(k_{\parallel})^2 + 4g^2}{4}} \quad (1.22)$$

où $\delta(k_{\parallel}) = E^C(k_{\parallel}) - E^X(k_{\parallel})$ est le désaccord exciton-photon. L'Hamiltonien peut alors se réécrire comme une somme d'Hamiltoniens pour les polaritons du haut (créés par $q_{k_{\parallel}}^{\dagger}$) et ceux du bas (créés par $p_{k_{\parallel}}^{\dagger}$). Le coefficient $X_{k_{\parallel}}$ décrit alors la composante excitonique du polariton de basse énergie et $C_{k_{\parallel}}$ la composante photonique.

$$X_{k_{\parallel}} = -\sqrt{\frac{\Delta + \delta/2}{2\Delta}} \quad (1.23)$$

$$C_{k_{\parallel}} = -\sqrt{\frac{\Delta - \delta/2}{2\Delta}} \quad (1.24)$$

$$(1.25)$$

avec $\Delta = \sqrt{(\delta/2)^2 + g^2}$. La fraction de chaque composante est donnée par les quantités $|X_{k_{\parallel}}|^2$ et $|C_{k_{\parallel}}|^2$. A la résonance $\delta(k_{\parallel}) = 0$ les poids excitons et photons des deux branches sont égaux à 0.5. Les polaritons, alors moitié photon et moitié exciton, sont séparés par une énergie égale à $\Omega = 2g$ appelée dédoublement de

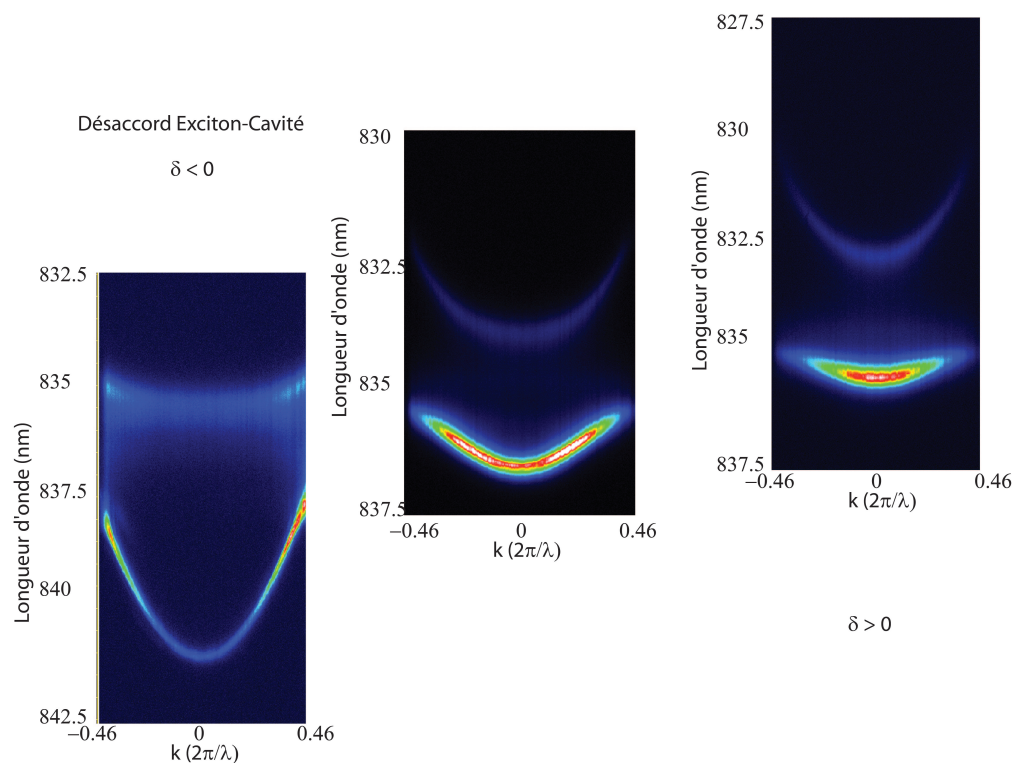


FIGURE 1.5 – Courbe de dispersion de polaritons hauts et bas pour différents désaccords cavité-exciton

Rabi du système.

La figure 1.5 montre trois courbes de dispersion typiques des polaritons haut et bas, pour trois désaccords (négatif, nul et positif). On observe que la dispersion des polaritons varie fortement en fonction du désaccord. Les coefficients $X_{k_{\parallel}}$ et $C_{k_{\parallel}}$ permettent de traduire cette dépendance en fonction du désaccord, et en fonction du vecteur d'onde dans le plan k_{\parallel} . La dépendance des coefficients en fonction du vecteur d'onde est représentée sur la figure 1.6 par le dégradé de couleurs. Cette fraction est très importante, puisqu'elle détermine une partie de la dynamique des polaritons.

1.2 Génération de photons uniques

1.2.1 Faisceaux atténués

Pour générer un faisceau de photons uniques, nous pourrions penser à atténuer un faisceau laser pulsé.

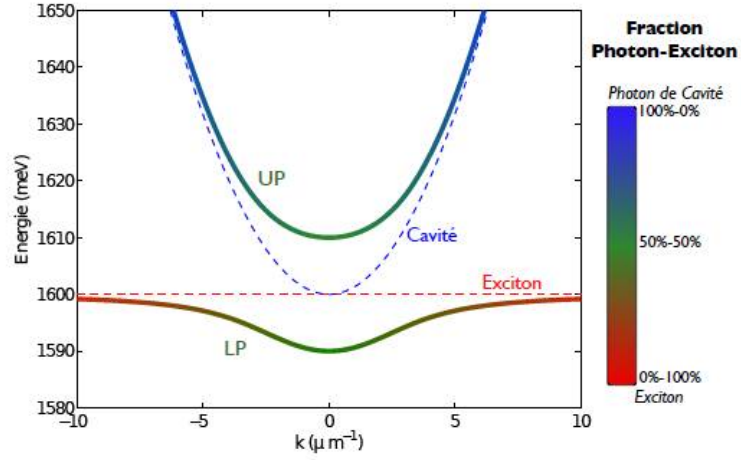


FIGURE 1.6 – Dispersion des polaritons hauts (notée UP) en bleu et vert, et des polaritons bas (notée LP) en rouge et vert. Le dégradé de couleurs représente en rouge la fraction excitonique (X_k^2) et en bleu la fraction photonique (C_k^2). Le vert correspond à des polaritons mi-photon mi-exciton. En pointillés rouges et bleus sont respectivement représentées la dispersion des excitons et celle de la cavité. Les paramètres utilisés ici sont : $\hbar\omega_C(0) = \hbar\omega_X(0) = 1600\text{meV}$, $\hbar\Omega_R = 10\text{meV}$, ainsi que $k_z = 25\mu\text{m}^{-1}$. Image extraite de [17]

Pour un tel état cohérent, une impulsion laser est décrite avec une statistique poissonnienne. La probabilité de trouver n photons dans une impulsion est :

$$P(n, \mu) = \frac{\mu^n}{n!} e^{-\mu} \quad (1.26)$$

avec μ le nombre moyen de photons dans une impulsion. Grâce au théorème de Bayes (ou Laplace), nous pouvons en déduire la probabilité d'avoir plus d'un photon par impulsion :

$$P_{2+} = P(n > 1 | n > 0, \mu) = \frac{P(n > 1 | n > 0, \mu)}{P(n > 0, \mu)} = \frac{1 - P(1, \mu) - P(0, \mu)}{1 - P(0, \mu)} \quad (1.27)$$

$$= \frac{1 - (1 + \mu)e^{-\mu}}{1 - e^{-\mu}} \approx \frac{\mu}{2} \quad (1.28)$$

Avec une telle source, obtenir une source de photons uniques revient à diminuer fortement le nombre moyen de photons émis. En cryptographie quantique, cette quantité P_{2+} est importante pour caractériser les sources de photons uniques et

est aussi appelée fuite d'information partielle [18] (*fractional information leakage* en anglais). Dans ce cas, pour obtenir une source efficace, il faut réduire μ à des valeurs très faibles. Ainsi, nous ne pouvons pas utiliser un laser pulsé afin de générer des photons uniques.

Il faut donc employer d'autres systèmes. C'est pourquoi la communauté s'est tournée vers d'autres candidats basés essentiellement sur des systèmes à deux niveaux.

1.2.2 Système à deux niveaux

Afin d'obtenir une source de photons uniques à la demande, nous pouvons utiliser un système à deux niveaux que l'on excite avec une impulsion laser. Une charge unique est ainsi placée dans un état excité $|1\rangle$ à l'aide d'une impulsion laser, et émet un photon unique en relaxant vers son niveau fondamental $|0\rangle$. Les photons sont alors émis séparément, on parle dans ce cas de dégroupement de photons.

De tels systèmes composés uniquement de deux niveaux n'existent pas. Il est toutefois possible de tendre vers ce schéma idéal. Par exemple, on peut se placer dans la situation de transitions atomiques où une transition seulement est optiquement autorisées. Ce fut le cas pour des atomes de sodium [19] en 1977 ou de manganèse [20] en 1987. Une autre possibilité est d'utiliser des particules fluorescentes comme des molécules, des défauts dans le diamant, des nanocristaux... Les particules fluorescentes ne sont pas des systèmes à deux niveaux mais des systèmes plus complexes. Il est toutefois possible qu'une seule relaxation radiative soit efficace, permettant de réduire le système à deux niveaux effectifs.

Un tel système doit toutefois répondre à certains impératifs :

- le temps de relaxation vers le niveau fondamental $\tau_{|1\rangle \rightarrow |0\rangle}$ doit être plus long que la durée de l'impulsion d'excitation pour n'avoir qu'un cycle d'absorption et d'émission,
- le taux de répétition doit être inférieur au taux d'émission maximal pour éviter d'exciter un système déjà excité,
- l'intensité d'excitation doit être suffisante pour stimuler la transition vers l'état excité $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$,
- la relaxation vers le fondamental $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ doit être uniquement radiative.

Ainsi, la transition de l'état excité vers le fondamental $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ offre la possibilité d'avoir une source de photons uniques, et dans ce cas, la probabilité $P_{2+} = P(n > 1 | n > 0, \mu)$ tend vers zéro. De plus, si ce système est excité par un laser pulsé, les photons uniques sont obtenus à la demande, suite à l'impulsion laser.

Pour décrire l'excitation et la relaxation radiative d'un tel système à deux niveaux, nous pouvons nous baser sur la règle d'or de Fermi. Les transitions $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ et $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ suivent alors des statistiques exponentielles, caractérisées par les paramètres γ_{abs} et γ_{rad} . La statistique d'émission peut être alors caractérisée par la distribution temporelle des cycles d'absorption et d'émission $d(\tau)$. Ici, $d(\tau)$ est la convolution entre les distributions temporelles données par la règle d'or de Fermi[21, 22, 23, 24], soit :

$$d(\tau) = \frac{\gamma_{abs}\gamma_{rad}}{\gamma_{abs} - \gamma_{rad}} [e^{-\gamma_{rad}\tau} - e^{-\gamma_{abs}\tau}] \quad (1.29)$$

Un exemple de distribution temporelle est montrée dans la figure 1.7 en échelle logarithmique pour différentes valeurs relatives de γ_{abs} et γ_{rad} .

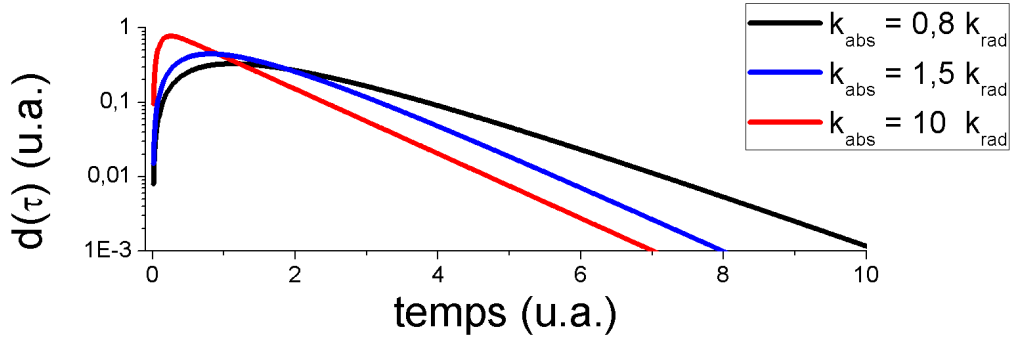


FIGURE 1.7 – Distributions temporelles pour différents rapports γ_{abs} et γ_{rad} .

1.2.3 Émetteurs fluorescents : Présentations de différentes sources existantes

L'utilisation d'atomes de sodium [19] ou de manganèse [20] a montré que l'émission de photons uniques était possible. Une nouvelle étape a ensuite été franchie en couplant des atomes à une cavité [25, 26, 27].

Une première alternative aux atomes est basée sur des molécules fluorescentes avec de nombreux travaux sur le sujet[28, 29, 30] Récemment en janvier 2011, K. G. Lee et al. [31] ont encapsulé une molécule de terrylène dans du PVA (image 1.8 (a)) afin de modifier son diagramme d'émission et augmenter sensiblement l'efficacité de collection. Avec un taux de $\approx 5 * 10^7$ photons/secondes, ils ont réussi à atteindre une efficacité de 94 %.

Parmi les autres systèmes fluorescents, les défauts dans le diamant, à l'état massif

ou nanocristallin, ont aussi montré d'excellentes propriétés d'émission de photons uniques[32, 33, 34, 35, 36]. De plus, il est possible de les manipuler[37] simplement ou de les intégrer dans des cristaux photoniques[38, 39]. Babinec et al. [40] ont de plus montré la possibilité d'intégrer des défauts dans des nanofils de diamants (image 1.8 (b)), atteignant ainsi des taux de détection de $\approx 2.5 * 10^5$ photons/secondes en excitation continue. Ce type de source a déjà vu ses premières commercialisations et applications en cryptographie quantique[41, 42].

Les boîtes quantiques épitaxiées, obtenues par croissance auto-organisée de type Stransky-Krastanov [43, 44, 45, 46], sont aussi d'intéressantes sources de photons uniques. Les boîtes quantiques fonctionnant à température cryogénique se basent sur la cascade bi-exciton exciton pour émettre des photons à différentes énergies[47]. Pour obtenir une source de photons uniques, un filtrage spectral du flux de photons est alors nécessaire. Les températures les plus élevées montrant encore une émission de photons uniques sont de $200K$ pour des boîtes quantiques de GaN/AlN [48] et $220K$ pour des boîtes de CdSe dans des nanofils de ZnSe [49]. Afin de contrôler et modifier les temps de vie d'émission d'une source de photons uniques, il est possible de l'intégrer dans une microcavité [50, 51], comme illustré par l'image 1.8 (d). Plusieurs systèmes basés sur des cristaux photoniques [52], des microdisques [53], des microcavités gravées [54, 55, 56, 57] ou des molécules photoniques [58] ont été proposés et/ou démontrés. Par exemple, J. Claudon et al. [59] ont introduit une boîte quantique d'InAs dans un nanofil photonique de GaAs (image 1.8 (c)) et atteint une efficacité de collection de $\approx 72\%$ avec un flux de photons de $5.5 * 10^7$ photons par seconde.

La principale difficulté des systèmes couplés à une cavité réside dans la réalisation d'un couplage déterministe entre la source et la cavité. En effet, il faut à la fois obtenir un accord spatial, à savoir placer la source à un ventre du mode de cavité, mais aussi faire correspondre l'énergie d'émission de la source avec le mode de cavité choisi (accord spectral).

1.2.4 Nanocristaux colloïdaux

Les nanocristaux colloïdaux sont un autre type de boîtes quantiques très prometteuses. Obtenus par synthèse chimique, les nanocristaux colloïdaux de type cœur/coquille présentent des niveaux d'énergie discrets, un coût de fabrication peu élevé, une large plage de longueur d'onde d'émission, du visible à l'infra-rouge, et une utilisation compatible avec les nanotechnologies actuelles [60, 61, 62, 51].

La fabrication de nanocristaux (métalliques) est très ancienne et l'on peut remonter au Moyen Age pour trouver les premières méthodes de synthèse. Les artisans utilisaient des nanoparticules d'argent ou d'or pour colorer le verre. Cependant, la production des nanocristaux semiconducteurs n'est arrivée qu'à la fin du siècle

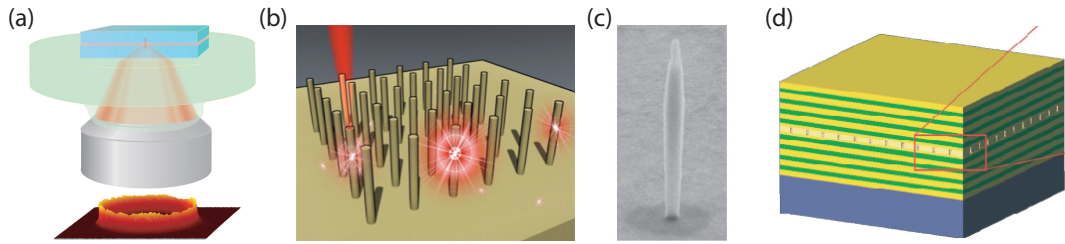


FIGURE 1.8 – différentes sources de photons uniques : (a) molécule fluorescente encapsulée (image extraite de [31]), (b) défaut dans des nanofils de diamants (image extraite de [40]) (c) boîte quantique de GaAs dans un pilier (image extraite de [59]) (d) nanocristaux introduits dans une microcavité (image extraite de [51])

dernier. Les différentes techniques de croissance des nanocristaux semiconducteurs sont décrites dans le chapitre 3 du livre de Gaponenko [63] ou le chapitre 1 du livre de Klimov [64].

La synthèse de nanoparticules métalliques est basée sur la diffusion d'atomes dans une matrice vitreuse. Obtenue à haute température, elle se déroule en trois étapes. La nucléation correspond à la formation initiale des noyaux. Ensuite ceux-ci croissent, puis finissent par coalescer. La dernière étape est la principale limite de cette technique, car elle engendre une forte dispersion en taille des particules. La synthèse dans des solutions organiques ou dans des polymères n'est apparue que très récemment. En 1980, Louis E. Brus développe la méthode de *décomposition de précurseurs organo-métalliques* aux Bell Labs. Cette technique va être ensuite reprise entre autre par P. Alivisatos, M.G. Bawendi et P. Guyot-Sionnest. Basée sur l'utilisation de précurseurs et d'agents stabilisants, elle permet d'obtenir des particules avec une dispersion en taille inférieure à 5%. Les premières nanoparticules ont d'abord été composées d'un même matériau, du CdSe, mais en raison des pièges de surfaces, qui ouvrent des canaux de relaxation non-radiative le rendement quantique de fluorescence ne dépassait pas 10%, même avec une surface passivée par des ligands (comme l'oxyde de trioctylphosphine ou TOPO). Pour diminuer l'influence des pièges de surface et augmenter le rendement quantique, une coquille de plus grande bande interdite a par la suite été déposée autour du cœur du nanocristal, formant ainsi les structures de type cœur/coquille.

Les techniques de croissance ont atteint une maturité qui permet d'obtenir une vaste variété de nanoparticules. Il est maintenant possible d'observer des nanocristaux avec des formes très variées (comme des bâtonnets[65], des multipods [66], étoiles [67], plaquettes [68]), ou composés de matériaux différents (comme le CdTe [69], ZnSe [66, 70, 71], PbS [67]). Lors de mon travail de thèse, je me suis intéressé à une géométrie particulière de nanocristaux. Composés d'un cœur de CdSe

sphérique, ces nanocristaux sont entourés d'une coquille allongée qui leur confère des propriétés particulières concernant la polarisation de l'émission que je décrirai dans le chapitre 3.

1.3 Statistique du flux de photon

Pour caractériser une source potentielle de photons uniques, la fonction d'autocorrélation d'ordre 2 du flux de photons est un moyen couramment utilisé. En effet, si le flux de photons est composé de photons uniques, alors ceux-ci sont dégroupés. Ils présentent alors une statistique particulière que la fonction d'autocorrélation d'ordre 2 permet de discerner. Cette fonction permet de sonder le champ à deux temps différents pour déterminer les corrélations correspondantes. Avec τ le délai entre deux détections, $g^{(2)}(\tau)$ est définie par :

$$g^{(2)}(t, \tau) = \frac{\langle \hat{E}^*(t)\hat{E}^*(t+\tau)\hat{E}(t+\tau)\hat{E}(t) \rangle}{\langle |\hat{E}(t)|^2 \rangle \langle |\hat{E}(t+\tau)|^2 \rangle} \quad (1.30)$$

Cette définition correspond à l'expression quantique de la fonction d'autocorrélation de l'intensité :

$$g^{(2)}(t, \tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (1.31)$$

En régime de comptage de photons, il suffit a priori de détecter les photons un par un et calculer l'histogramme des délais entre les photons. Aux délais courts, cette méthode n'est pas applicable, en raison d'un temps mort de quelques nanosecondes des photodiodes à avalanche que l'on utilise. Le montage expérimental proposé par Hanbury-Brown et Twiss [72] permet de dépasser cette limitation en sondant le champ à deux instants par deux photodiodes distinctes. Le principe repose sur la détection du flux de photons, une fois divisé en deux, par deux détecteurs. En s'intéressant aux coïncidences des détections, nous pouvons retrouver la fonction d'autocorrélation comme décrit dans la partie 3.1.2.

1.3.1 Cas d'un état cohérent et d'un état de Fock

Considérons quelques états remarquables du champ électro-magnétique pour illustrer l'intérêt de cette fonction. Pour un état cohérent, dont les fluctuations d'intensité sont poissonniennes, on trouve aisément que :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 \quad \forall \tau \quad (1.32)$$

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

Si l'on considère maintenant un état de Fock $|n\rangle$, la fonction d'autocorrélation vaut :

$$g^{(2)}(0) = \frac{n-1}{n} < 1 \text{ pour } n \geq 2 \quad (1.33)$$

$$= 0 \text{ pour } n = 1 \quad (1.34)$$

Dans le cas des photons uniques qui nous intéresse, à savoir $|n=1\rangle$, une détection d'un photon implique qu'elle ne soit pas accompagnée d'une autre. C'est pourquoi, on parle de dégroupement de photons.

1.3.2 Autocorrélation du second ordre et probabilité de détection de plusieurs photons

La fonction d'autocorrélation d'ordre 2 correspond aux corrélations entre les détections de deux photons successifs séparés d'un temps τ . Si l'on considère η l'efficacité de détection, la probabilité de détecter un photon à l'instant t_1 et un autre à l'instant t_2 peut être écrite comme :

$$P(t_1, t_2) = \eta^2 |E^+(t_2)E^+(t_1)|^2 \quad (1.35)$$

En reprenant l'équation 1.30, $g^{(2)}(\tau)$ peut alors s'écrire sous la forme :

$$g^{(2)}(t, \tau) = \frac{P(t, t+\tau)}{P(t)P(t+\tau)} = \frac{P(t+\tau|t)}{P(t+\tau)} \quad (1.36)$$

$g^{(2)}(\tau)$ est donc proportionnel à la probabilité de détecter deux photons séparés d'un intervalle de temps τ , normalisée par la probabilité de détecter un photon à l'instant t . Trois cas sont possibles :

- Si $g^{(2)}(0) > 1$, les photons arrivent par paquets et le flux de photon est super-poissonien. Ce type de groupement de photons peut être émis par un corps noir ou dans le cas d'émission stimulée.
- Si $g^{(2)}(0) = 1$, la probabilité de détecter deux photons en même temps la même que pour des intervalles de temps très longs où les champs sont décorrélés. Toutes les détections sont indépendantes et la source est considérée comme poissonnienne.

- Si $g^{(2)}(0) < 1$, les photons sont dégroupés et le flux de photons est alors sous-poissonien. Dans le cas d'une source idéale de photons uniques $g^{(2)}(0) = 0$.

1.3.3 Cas de l'excitation pulsée d'une source de photons uniques

Dans le cas d'une excitation pulsée, la probabilité de détecter un photon à un instant t_1 sachant que l'on a détecté un photon à l'instant t_2 permet d'obtenir $g^{(2)}(t_1, t_2)$ à l'aide de l'équation 1.36.

Considérons un système à deux niveaux émettant des photons un à un, P_1 la probabilité de détecter ce photon, $P_{2+} = 0$ la probabilité d'avoir deux photons (ou plus) en même temps et δ_{laser} la durée séparant deux impulsions laser. A délai nul, la fonction d'autocorrélation du second ordre est donc nulle :

$$g^{(2)}(0) = 0 \quad (1.37)$$

A tout instant, la fonction d'autocorrélation du second ordre admet deux valeurs :

$$g^{(2)}(\tau \neq 0) = 0 \quad \text{si } \tau \neq n\delta_{laser} \quad (1.38)$$

$$= 1 \quad \text{si } \tau = n\delta_{laser} \quad (1.39)$$

Dans ce cas, $g^{(2)}(\tau)$ est composé d'un peigne de Dirac séparés d'un temps δ_{laser} dont on a retiré le pic à délai nul comme illustré dans la figure 1.9.

Si l'on prend en compte les taux d'absorption γ_{abs} et d'émission γ_{rad} avec une du-

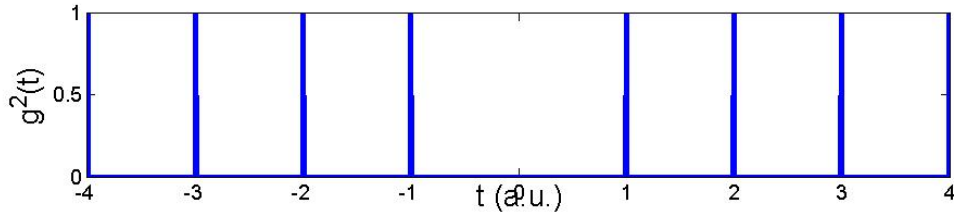


FIGURE 1.9 – Fonction d'autocorrélation du second d'ordre théorique d'une source de photon unique pour un système à deux niveaux parfait.

rée de l'impulsion égale à $\Delta t_{impulsion}$, alors la probabilité P_{abs} d'exciter le système devient :

$$P_{abs}(\gamma_{abs}, \gamma_{rad}) = \frac{\gamma_{abs}}{\gamma_{abs} + \gamma_{rad}} (1 - e^{-\Delta t_{impulsion}(\gamma_{abs} + \gamma_{rad})}) \quad (1.40)$$

$$\underset{\gamma_{abs} \gg \gamma_{rad}}{\approx} 1 - e^{-\Delta t_{impulsion} * \gamma_{abs}} \quad (1.41)$$

Ainsi, les pics de Dirac de la figure 1.9 deviennent des exponentielles fonction de γ_{rad} , comme montré sur la figure 1.10. L'absence de pic à délai nul indique que nous avons une source de photons uniques.

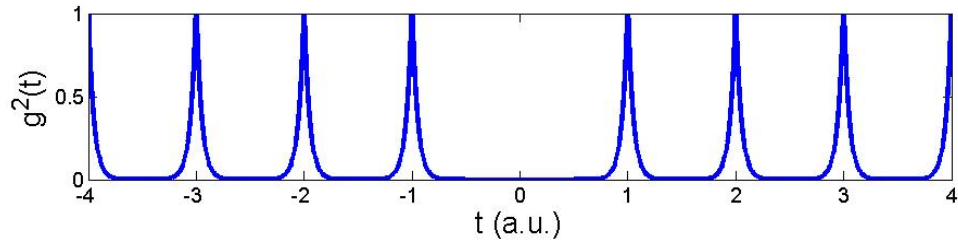


FIGURE 1.10 – Fonction d'autocorrélation du second d'ordre théorique d'une source de photons uniques pour un système à deux niveaux avec des temps de vie d'émission fini.

CHAPITRE 2

Les polaritons

L'étude des polaritons de cavité remonte à l'observation en 1992 du couplage fort par Weisbuch et al. [73] dans les microcavités planaires. En 1998, les polaritons ont aussi été observés dans des systèmes à dimensionalité réduite tels que les micropiliers [74]. Depuis cette époque, plusieurs techniques d'excitation ont été développées pour étudier les interactions entre polaritons.

La plus simple est d'exciter le puits hors résonance, ainsi on crée un plasma de charges qui en se thermalisant se couple au mode photonique de la cavité pour donner des polaritons. L'inconvénient de cette méthode est que l'on ne contrôle pas les relaxations intervenant dans le processus. Cette technique ne permet donc pas de contrôler le remplissage des différents états des branches haute et basse des polaritons. Une autre possibilité est d'exciter très près de la résonance afin de limiter les interactions nécessaires aux polaritons pour atteindre le niveau fondamental. Cette technique ne permet pas pour autant d'étudier certaines situations, car le laser de pompe peut saturer les instruments de détection. Une dernière possibilité est d'exciter avec un angle d'incidence particulièrement élevé et une énergie très proche des polaritons. Ce cas, appelé "excitation froide", offre la possibilité d'injecter des polaritons avec une énergie bien définie, mais sans contrôle de l'impulsion dans le plan transverse des polaritons.

2.1 Montage expérimental

Dans le cadre de mes travaux sur les polaritons de cavités, j'ai étudié des systèmes 2D avec le cas des microcavités planaires et des systèmes 0D avec les micropiliers. Comme expliqué dans le paragraphe 1.1.3, pour avoir accès aux résonances excitoniques et donc observer le régime de couplage fort entre le mode optique de la microcavité et les modes excitoniques du puits quantique, nous travaillons à température cryogénique. Pour cela, l'échantillon est placé dans un cryostat doté d'une circulation d'Hélium liquide (voir paragraphe 2.1.2). Un système optique (lentille ou objectif de microscope) est utilisé pour focaliser le laser de pompe -détaillé dans le paragraphe 2.1.1- sur la microcavité. Dans notre cas, nous allons travailler en réflexion, c'est à dire collecter les photons émis par la cavité par le même objectif de focalisation. Filtré de la pompe, le signal est analysé par une caméra à balayage

de fente¹ -décrite dans le paragraphe 2.1.3- couplée à un spectromètre pour obtenir des données résolues spectralement et temporellement, ou à une caméra CCD couplée à un spectromètre pour avoir accès à des spectres angulaires moyennés dans le temps. Dans le dernier cas, il nous sera possible d'étudier la luminescence des polaritons dans l'espace réel et des impulsions.

2.1.1 Le laser d'excitation : Mira-OPO

L'originalité de ces travaux se base sur une excitation à deux photons. Ils nous faut pour cela un laser dont l'énergie des photons est moitié de celle des polaritons. De plus, en raison des différents types d'échantillons observés, ils nous a paru important d'opter pour un laser accordable, permettant de changer aisément d'échantillon et de conditions d'excitation. Le choix de l'équipe s'est donc porté juste avant mon arrivée sur un OPO pompé par un Titane Saphir, les deux étant des produits commerciaux. De plus, avec un tel système, j'ai eu aussi à ma disposition un laser accordable dans la même gamme d'énergie que les polaritons, m'autorisant ainsi une étude sur les différentes relaxations en jeu lors d'excitations à un et à deux photons. Ce système fonctionne en régime pulsé femtoseconde permettant de plus une étude de la dynamique de polaritons.

Nous avons un laser Nd :Yag doublé de type Verdi V-10 pompant un Ti :Saph de type Mira. Le faisceau du Mira est envoyé vers un OPO, de type MIRA-OPO provenant de la société APE. Il s'agit d'une cavité optique linéaire construite autour d'un cristal de CTA où a lieu l'effet paramétrique. Le Mira possède une photodiode interne permettant de contrôler la puissance émise et vérifier le verrouillage de mode nécessaire au fonctionnement en pulsé. De son côté, l'OPO possède un spectromètre externe ainsi qu'un autocorrélateur permettant de mesurer la longueur d'onde des photons émis ainsi que la durée de l'impulsion. Une partie du faisceau de sortie est donc prélevée à la sortie de l'OPO pour être envoyé sur ces deux détecteurs. Le tableau 2.1 rassemble les caractéristiques des faisceaux laser émis par le Mira et l'OPO. En raison de la divergence des faisceaux de l'OPO et du Mira, j'ai placé directement à la sortie de ces deux lasers une lentille de longue focale afin de réduire la divergence et éviter de travailler avec des faisceaux trop larges lors de la focalisation sur l'échantillon.

1. *streak caméra* en anglais

Laser	Mira	OPO
longueur d'onde d'émission (nm)	780 – 850	1550 – 1900 (idler)
durée de l'impulsion (fs)	< 200	< 200
puissance maximum de sortie (moyenne)	1.3W	300mW
taux de répétition (MHz)	≈ 75.76	≈ 75.76
Mode spatial	TEM_{00}	TEM_{00}
Largeur de l'émission (nm)	10-15	20-30

TABLE 2.1 – Caractéristiques des lasers Mira et OPO

2.1.2 Cryostat à circulation d'Hélium

Pour abaisser la température de l'échantillon à des températures cryogéniques, nous plaçons l'échantillon sur un doigt froid dans lequel circule un flux d'hélium liquide (schéma 2.1). Celui-ci, transféré par une canne depuis une bouteille, peut être régulé à l'aide de deux vannes placées sur la canne de transfert et sur la pompe. À l'aide de ces deux vannes, nous contrôlons à la fois le débit d'Hélium traversant le doigt froid et la pression du gaz d'Hélium dans la canne. Avec ces deux paramètres nous pouvons ajuster la température en modifiant l'efficacité du refroidissement (plus la pression est importante plus le gaz froid est en contact avec le doigt et le refroidit) ainsi que la vitesse de refroidissement (plus nous consommons d'Hélium, plus vite nous atteignons de basses températures). Cependant ces deux paramètres ne sont pas complètement indépendants, et il faut parfois ajuster en début d'expérience ces deux vannes pour obtenir la température désirée.

Celle-ci est connue à l'aide d'un capteur de température placé directement dans le doigt froid. Il est important de noter que la température mesurée n'est jamais exactement la même que la température effective de l'échantillon. En effet, sur le doigt froid est placée une plaque de cuivre sur laquelle est collé l'échantillon. De plus, l'échantillon est chauffé par le laser d'excitation. Il y a donc toujours une légère différence entre la température mesurée et celle effective, estimée à quelques Kelvins. Les échantillons étant semiconducteurs et directement collés sur le doigt froid par de la laque d'argent ou de la graisse à vide, cette différence de température n'est pas très élevée. C'est pourquoi, j'indiquerai une température de 10K pour mes mesures, même si celle mesurée par le capteur était comprise entre 6 et 9K.

Lors de ma thèse, j'ai utilisé trois différents types de cryostats de caractéristiques similaires. Une pompe turbo-moléculaire (précédée d'une pompe primaire) nous permet d'atteindre des vides de $8 * 10^{-4} Torr$ soit quelques Pascal ($1 Torr = 133.3 Pa$). Le cryostat est placé sur deux platines de translation micrométrique *Newport* afin de pouvoir aisément choisir l'échantillon à observer.

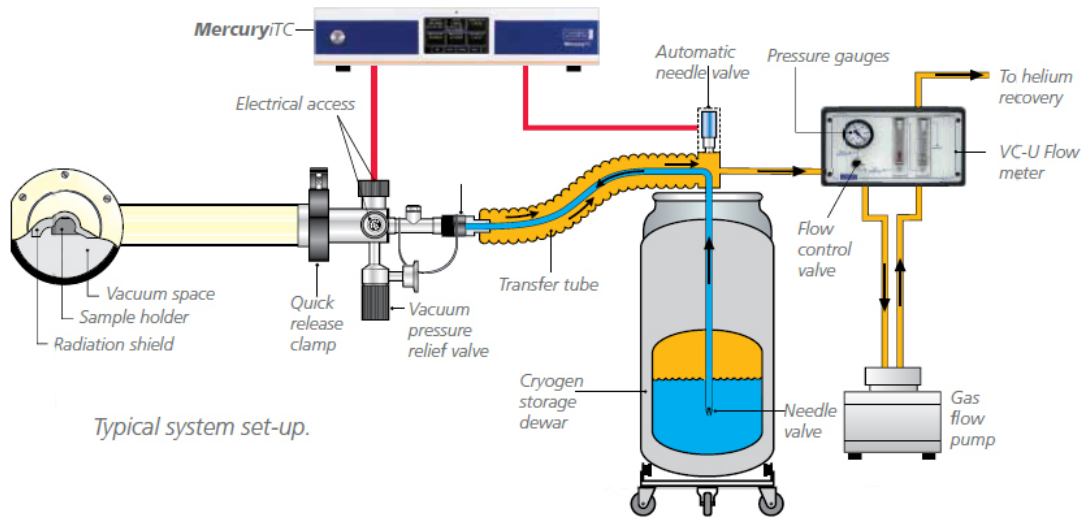


FIGURE 2.1 – Schéma de principe du fonctionnement du cryostat

2.1.3 Acquisition temporelle

Afin de comprendre la dynamique des polaritons injectés par les impulsions laser, nous avons utilisé, pour la première fois dans le groupe, une caméra à balayage de fente Hamamatsu. Ce type de caméra ultra-rapide, permet d'étudier des phénomènes avec une résolution temporelle jusqu'à $3ps$. Le fonctionnement est schématisé en figure 2.2. Dans notre cas la caméra à balayage de fente est couplée à un spectromètre (SP500 de Princeton Instrument). Le spectre réalisé par celui-ci est alors filtré par une fente horizontale, placée devant une photocathode qui transforme un certain nombre de photons en un certain nombre d'électrons (ce rapport nombre de photons/électrons est donné par l'efficacité de la photocathode). Le faisceau d'électrons est alors dévié dans un tube prolongeant la photocathode à l'aide de deux électrodes de déflexion (alignées sur la fente et représenté par Sweep electrode sur le schéma). En bout de tube est placé un photomultiplicateur puis un écran de phosphore qui reçoit les électrons déviés.

Dans notre cas, en raison du spectromètre placé devant, nous avons une résolution spectrale en abscisse et temporelle en ordonnées. La figure 2.3 montre un résultat typique où nous pouvons voir le spectre émis par un micropilier évoluer vers le rouge au cours du temps. Comme l'illustrent les deux coupes (traits jaunes) effectuées l'une le long de l'axe temporel (figure 2.3 (c)) et l'autre le long de l'axe

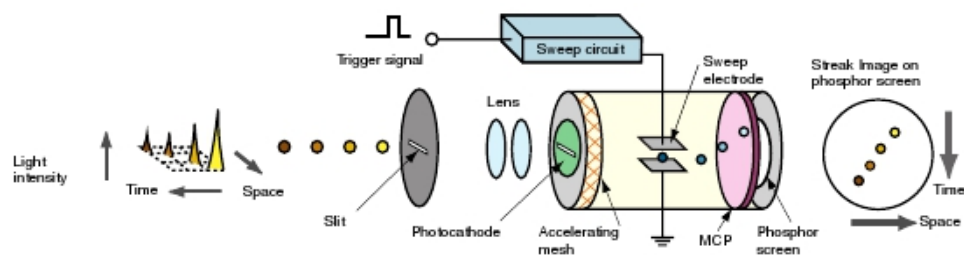


FIGURE 2.2 – Schéma décrivant le fonctionnement de la caméra à balayage de fente

des énergies (figure 2.3 (a)), il est possible d'extraire de telles mesures le spectre à différents instants, ou encore l'évolution temporelle d'une population de polaritons.

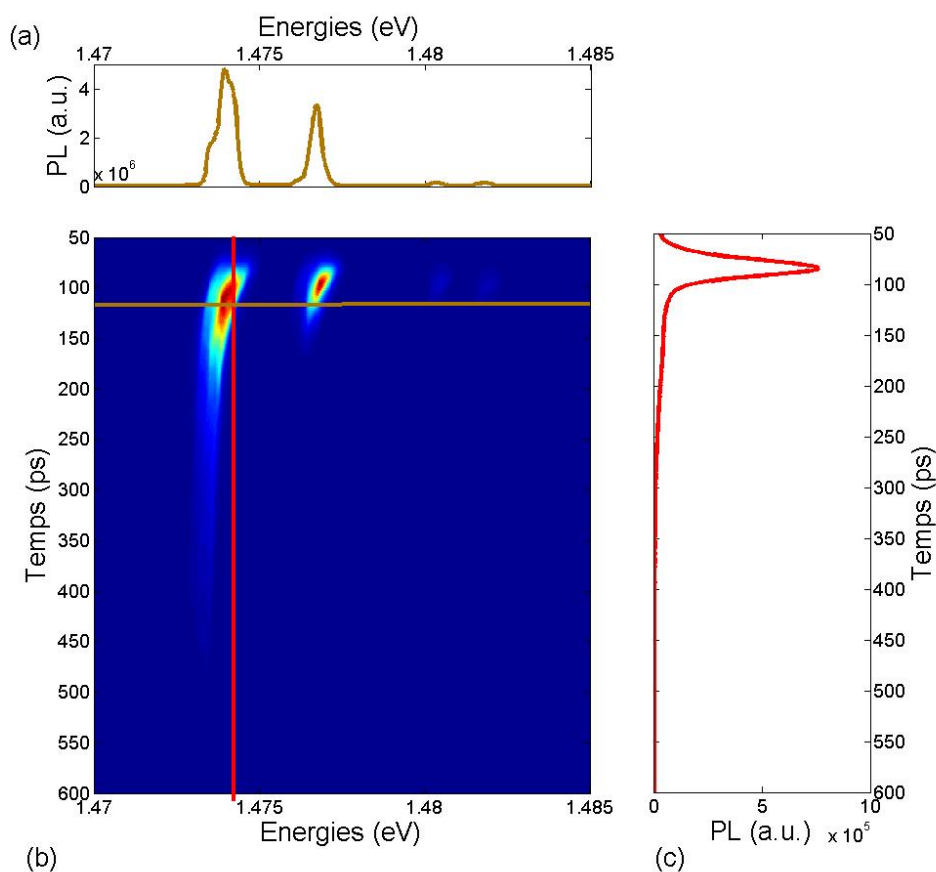


FIGURE 2.3 – (b) Résultat typique de la caméra à balayage de fente avec en ordonnée le temps et abscisse l'énergie. Les lignes rouge et marron permettent d'identifier les coupes spectrale (a) et temporelle (c).

2.1.4 Modification de la largeur spectrale de l'impulsion de l'OPO

L'impulsion de l'OPO a une largeur spectrale grande ($\approx 30nm$) devant l'écart entre les niveaux des micropiliers et même devant l'écart entre les branches haute et basse des polaritons. Pour étudier les interactions entre polaritons, il est intéressant de pouvoir exciter uniquement un niveau précis de polaritons, ce qui était impossible dans ces conditions. Nous avons donc développé une technique de filtrage des impulsions de l'OPO. Pour cela, nous avons mis en place un montage pour mettre en forme temporellement et spectralement (*pulse shaping* en anglais) chaque impulsion.

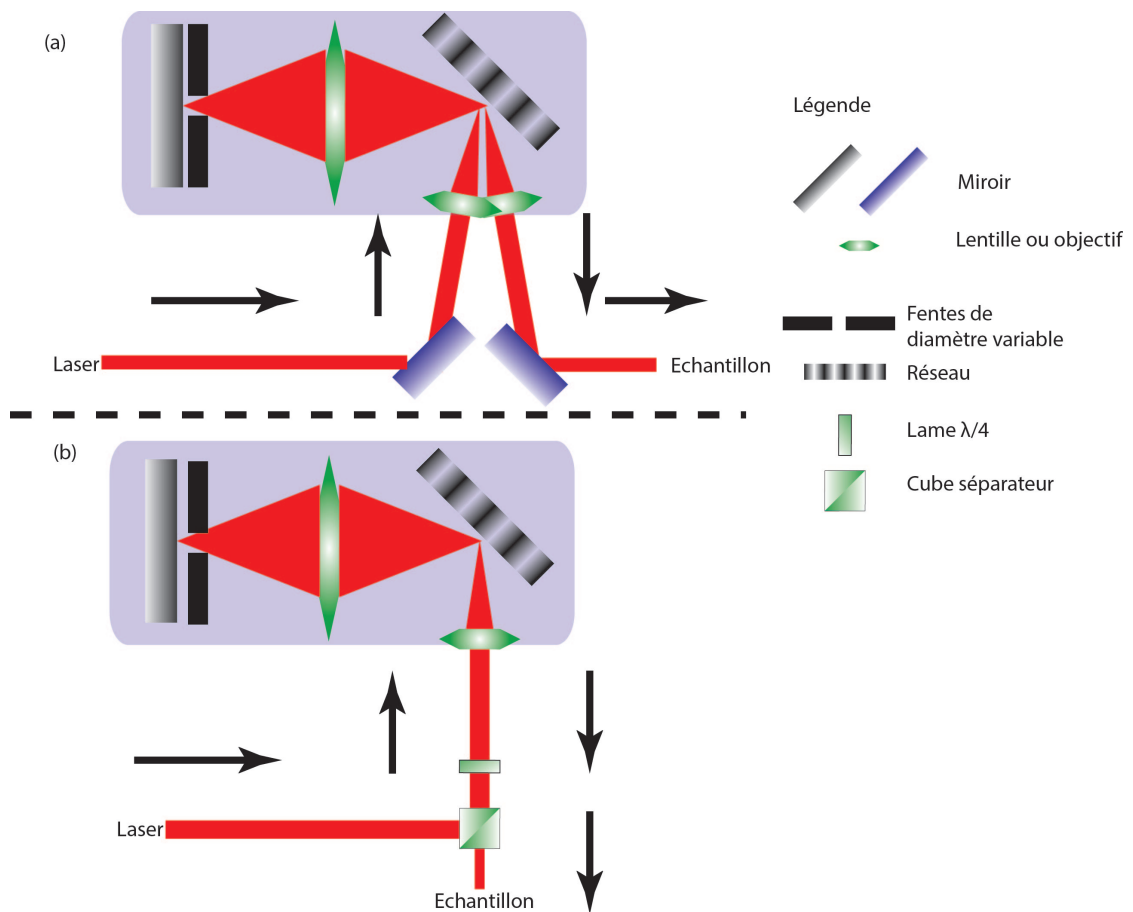


FIGURE 2.4 – Système d'allongement de l'impulsion

Comme montré dans la figure 2.4 (a), nous focalisons le faisceau laser sur un réseau de 600 lignes/mm blasé à $1600nm$. Le premier ordre de diffraction est en-

suite focalisé sur une fente composée de deux lames de rasoirs. Un miroir placé juste derrière les fentes renvoie le faisceau diffracté sur le réseau pour être diffracté une nouvelle fois. Le miroir n'est pas parfaitement orthogonal au faisceau, et le renvoie avec un léger angle. Ainsi le faisceau renvoyé ne suit pas exactement le même chemin que le faisceau incident et il est alors possible de séparer les deux faisceaux.

Un autre montage a aussi été testé pour séparer le faisceau incident du faisceau filtré comme illustré dans la figure 2.4 (b). Il est possible d'utiliser un cube séparateur de polarisation et une lame quart-d'onde tournée de 22.5 degrés. Les deux passages successifs à travers la lame quart-d'onde du faisceau polarisé linéairement font tourner de 90 degrés la polarisation et le faisceau filtré sera alors réfléchi et non transmis par le cube ou inversement.

Cette technique permet un meilleur contrôle de la durée de l'impulsion, mais entraîne plus de pertes. J'ai tout d'abord utilisé cette dernière méthode, mais ensuite j'ai opté pour la première méthode afin d'exciter l'échantillon avec plus de puissance. Il faut noter que notre montage ne permet pas de rester "Fourier limited", mais entraîne un "chirp" du faisceau. C'est pourquoi l'allongement temporel du faisceau n'est pas proportionnel à son affinement spectral.

durée de l'impulsion	fentes	largeur de raie	longueur temporelle de l'impulsion	puissance maximum
femtoseconde		$\approx 30nm$	$\approx 150fs$	250 – 300mW
picoseconde	ouvertes	$\approx 15nm$	$\approx 1ps$	60mW
	fermées	$\approx 1nm$	$\approx 3ps$	< 5mW

TABLE 2.2 – Largeur spectrale avec ou sans sélection spectrale

Quelle que soit la configuration employée, nous pouvons réduire la largeur spectrale de 15nm à seulement 1nm ce qui donne un allongement temporel de l'impulsion de 1ps à 3ps comme résumé dans le tableau 2.2. On remarquera aussi, une forte diminution de la puissance maximale disponible.

2.1.5 Résumé du montage

A l'aide de notre système, résumé dans la figure 2.5, nous pouvons exciter hors résonance ou par absorption à deux photons des polaritons dans notre échantillon. Nous avons un contrôle de la polarisation (par l'ajout de lame demi et quart d'onde sur le parcours optique), de la puissance et la longueur d'onde d'excitation. Il nous est possible aussi de contrôler la longueur temporelle de l'impulsion ainsi que sa largeur spectrale.

Le signal émis peut-être étudié soit avec un spectromètre couplé à une caméra CCD ou une caméra à balayage de fente. Il nous est aussi possible, avec une autre caméra CCD, d'observer l'échantillon.

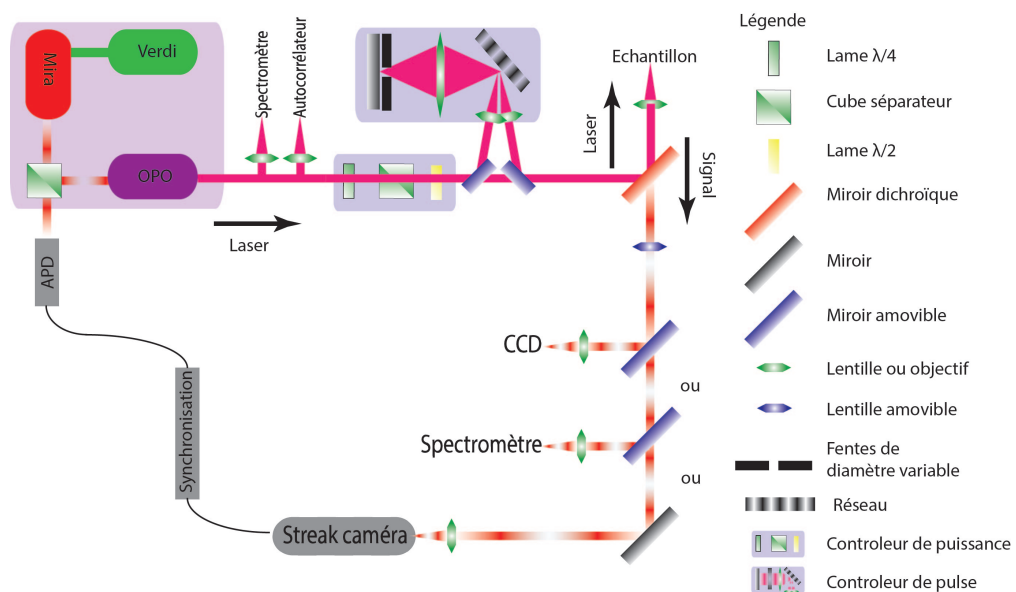


FIGURE 2.5 – Schéma global du montage expérimental

2.2 Présentation des échantillons

Lors de mon étude, j'ai eu l'occasion d'étudier quatre échantillons différents. Trois d'entre eux ont été fabriqués pour les besoins de notre expérience au Laboratoire de Photonique et Nanostructures (LPN à Marcoussis) dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe de Jacqueline Bloch. J'ai pu comparer deux microcavités composées de matériaux différents, ainsi que des échantillons de micro-piliers de diamètres différents. La dernière microcavité planaire est issue d'une ancienne collaboration avec l'école Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Suisse).

2.2.1 Échantillons de microcavités planaires

J'ai eu l'occasion de comparer deux échantillons de microcavités planaires. L'une des deux a été fabriquée à l'EPFL et est composée de 3 puits en *InGaAs* séparés par des barrières en *GaAs*, l'autre, fabriquée au LPN, est composée de 12 puits en *GaAs* avec des barrières en *AlGaAs*. Les dédoublements de Rabi sont différents dans les deux cas, principalement en raison du nombre de puits de chacune des microcavités. La première cavité est caractérisée par un dédoublement de Rabi de $\approx 5.8meV$, tandis que dans la seconde, il vaut $\approx 15meV$. Cette dernière microcavité est composée d'*AlGaAs* et de *GaAs*, comme détaillé dans la figure 2.6. Elle est composée de deux miroirs de Bragg, formés pour le miroir inférieur, de 25 paires et le miroir supérieur de 29 paires. Les douze puits, d'une épaisseur de 70\AA , sont répartis en trois groupes placés aux maxima du champ électromagnétiques de la cavité.

2.2.2 Échantillons de micropiliers

Pour réaliser des micropiliers, la première étape est de préparer une microcavité planaire. Ensuite, une gravure de cette cavité est réalisée respectant un masque précis afin de produire les micro-piliers proprement dits. La croissance des cavités à l'origine de mes deux échantillons de micropiliers a été faite selon le modèle montré dans la figure 2.7. La cavité est composée de deux miroirs de Bragg composé respectivement de 30 et 26 paires pour respectivement le miroir inférieur et supérieur. Entre les deux miroirs, la cavité est composée d'un unique puits d'*InGaAs* de 80\AA d'épaisseur entouré de deux barrières de *GaAs* de 1147\AA d'épaisseur.

Une première caractérisation a été faite au Laboratoire de Photonique et Nanostructures avec une excitation hors-résonance usuelle. Grâce à un léger angle entre les miroirs de Bragg, il est possible, en se déplaçant sur l'échantillon, de modifier la résonance de la cavité et ainsi le désaccord exciton-cavité. En raison de cet angle, nous pouvons voir sur la figure 2.8 un anti-croisement typique. Nous pouvons noter

	Matériaux	Epaisseur (Angström)	Répétition
Miroir supérieur	Ga _{0,8} Al _{0,2} As	566.0	} X 25
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	650.0	
	Ga _{0,8} Al _{0,2} As	566.0	
Cavité 3λ/2 3*4 puits	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	424.8	} X 4
	GaAs	70	
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	30	
	Ga _{0,8} Al _{0,2} As	369.5	
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	396	} X 4
	GaAs	70	
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	30	
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	366	
	Ga _{0,8} Al _{0,2} As	369.5	} X 4
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	30	
	GaAs	70	
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	424.8	
Miroir inférieur	Ga _{0,8} Al _{0,2} As	566	} X 29
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	650	
Substrat	GaAs		

FIGURE 2.6 – Structure de la microcavité planaire composée de 12 puits en *GaAs* d'épaisseur 70 Å

	Matériaux	Epaisseur (Angström)	Répétition
Miroir supérieur 26 paires	Ga _{0,9} Al _{0,1} As	604	} X 26
	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	703	
Cavité λ 1 puits	GaAs	1147	}
	InGaAs 5%	80	
	GaAs	1147	
Miroir inférieur 30 paires	Ga _{0,05} Al _{0,95} As	703	} X 30
	Ga _{0,9} Al _{0,1} As	604	
Substrat	GaAs		

FIGURE 2.7 – Structure et composition des différents matériaux de la microcavité utilisée pour fabriquer nos échantillons de micropiliers.

que l'exciton de la cavité planaire a une énergie $E_X \approx 1.477eV$ (soit $\lambda_X \approx 839nm$). On voit également que le dédoublement de Rabi est égal à $\hbar\Omega_{VRS} \approx 3.5meV$.

Cette structure a été utilisée pour obtenir deux jeux de micro-piliers. En effet, avec de la gravure, le confinement photonique augmente et les désaccords exciton-cavité sont modifiés. Dans notre premier échantillon, nous n'avons eu accès qu'à des désaccords négatifs, ce qui nous ne permettait pas une interprétation aisée des observations en raison de la proximité des états photoniques et polaritoniques.

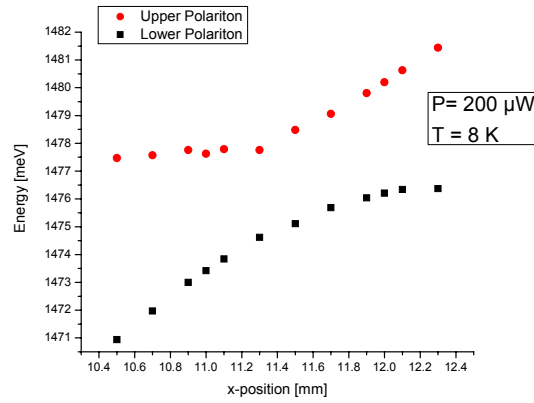


FIGURE 2.8 – Énergie des polaritons hauts et bas en fonction de la position sur l'échantillon. Le léger angle entre les miroirs de Bragg permet de modifier l'énergie de résonance de la cavité en changeant de position sur l'échantillon. L'anticroisement des branches hautes et basses des polaritons est caractéristique du régime de couplage fort.

En effet avec un désaccord négatif, la composante photonique des polaritons augmente. Nous avons donc testé un autre échantillon de micro-piliers avec la même structure, mais cette fois-ci avec des désaccords plus variés. Les masques employés sont légèrement différents dans les deux cas et sont montrés dans les figures 2.9 et 2.10.

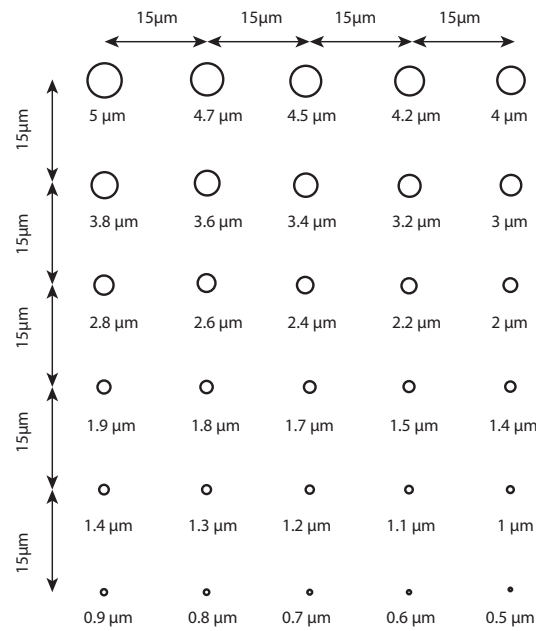


FIGURE 2.9 – Masque utilisé pour graver la première cavité

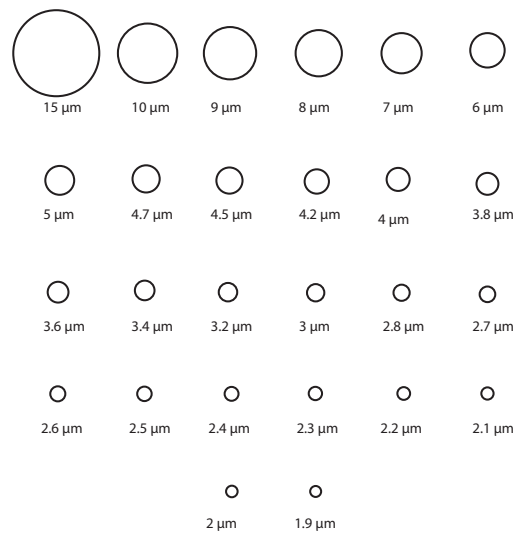


FIGURE 2.10 – Masque pour le second échantillon

2.3 Absorption à deux photons dans une microcavité planaire

L'absorption à deux photons permet par absorption simultanée d'une paire de photons d'exciter une transition électronique. Prédit dès 1931 par M. Göppert-Mayer [75], ce phénomène n'a été observé que 30 ans plus tard par W.Kaiser et C.G.B. Garret [76]. Pour cela, ils ont excité un cristal de CaF_2 contenant des ions Eu^{2+} avec un faisceau de laser à rubis. L'intensité de la lumière émise est proportionnelle au carré de l'énergie absorbée par le cristal [77]. L'excitation par absorption à deux photons a été étendue à de nombreux domaines, y compris à la biologie [78, 79, 80]. Cependant, même si la possibilité d'exciter des polaritons à deux photons a été étudiée théoriquement en 1973 par D. Boggett et R. Loudon [81], depuis cette proposition, peu de travaux se sont intéressés à l'excitation de polaritons via l'absorption à deux photons (aucun à ma connaissance). Un travail récent sur des cristaux de $ZnTe$ [82] s'est intéressé aux propriétés d'absorption TeraHertz des charges excitées à la suite d'une absorption à deux photons. Cependant, il n'existe aucun travail portant sur l'étude de la dynamique des polaritons comme celui abordé dans ce manuscrit.

2.3.1 Dépendance quadratique de l'émission d'une microcavité planaire sous excitations non résonante

Nous avons tout d'abord cherché à vérifier que l'injection de polaritons était bien induite par une absorption à deux photons et non par d'autres processus. Une méthode simple pour le vérifier consiste à s'assurer que la dépendance en puissance de l'émission est quadratique. Pour cela nous avons effectué plusieurs mesures sur la cavité en $InGaAs$. Je vais présenter des observations pour trois désaccords typiques (positif, nul et négatif). Les mesures présentées dans ce paragraphe ont été effectuées à l'aide du spectromètre. Pour chaque puissance, nous avons enregistré la courbe de dispersion des polaritons émis. De cette courbe de dispersion, nous en avons extrait le nombre de photons émis pour trois impulsions (K_- , K_0 et K_+) dans le plan transverse (symbolisée par les lignes pointillées jaunes sur les figures). Tout d'abord nous avons excité la cavité avec une énergie de pompe telle que $E_{pompe} \gg 1/2 E_{polaritons}$.

Désaccord positif

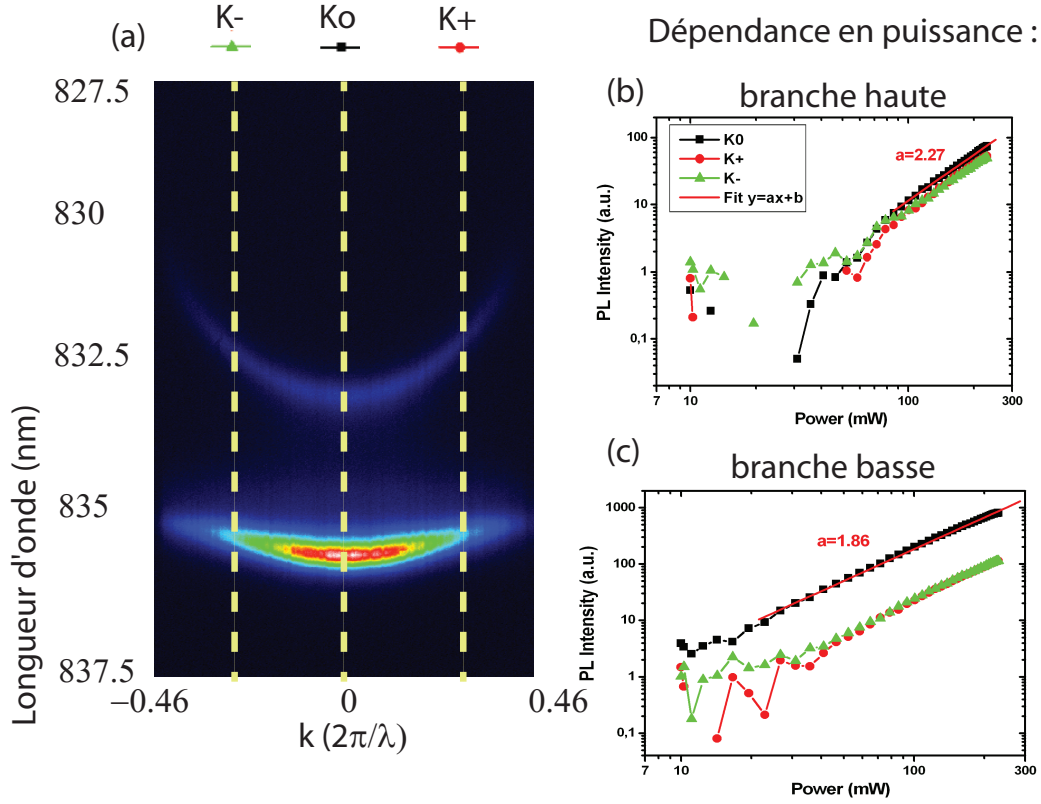


FIGURE 2.11 – (a) Courbe de dispersion d’une microcavité planaire avec un désaccord positif excitée à deux photons par une impulsion femtoseconde à $\lambda_{pompe} = 1630nm$ ($E_{pompe} = 0.76eV$) et d’une largeur $\Delta\lambda = 15nm$. (b-c) Dépendance en puissance des branches haute et basse pour trois impulsions différentes dans le plan transverse (montrées sur les courbes de dispersions par les droites pointillées jaunes)

La courbe de dispersion d’une microcavité planaire avec un désaccord légèrement positif est visible sur la figure 2.11 (a), ainsi que la dépendance de la photoluminescence en fonction de la puissance d’excitation 2.11 (b-c), pour trois valeurs de l’impulsions dans le plan transverse et pour chacune des deux branches. L’échelle logarithmique nous permet de relever rapidement la pente de la dépendance approximée dans les six cas par des droites de coefficient directeur 2.27 pour la branche haute, et 1.86 pour la branche basse. Les mesures à basse puissance reposent sur un faible flux de photons, le rapport signal/bruit n’est donc pas très élevé et engendre des fluctuations visibles à basse puissance.

Désaccord nul et négatif

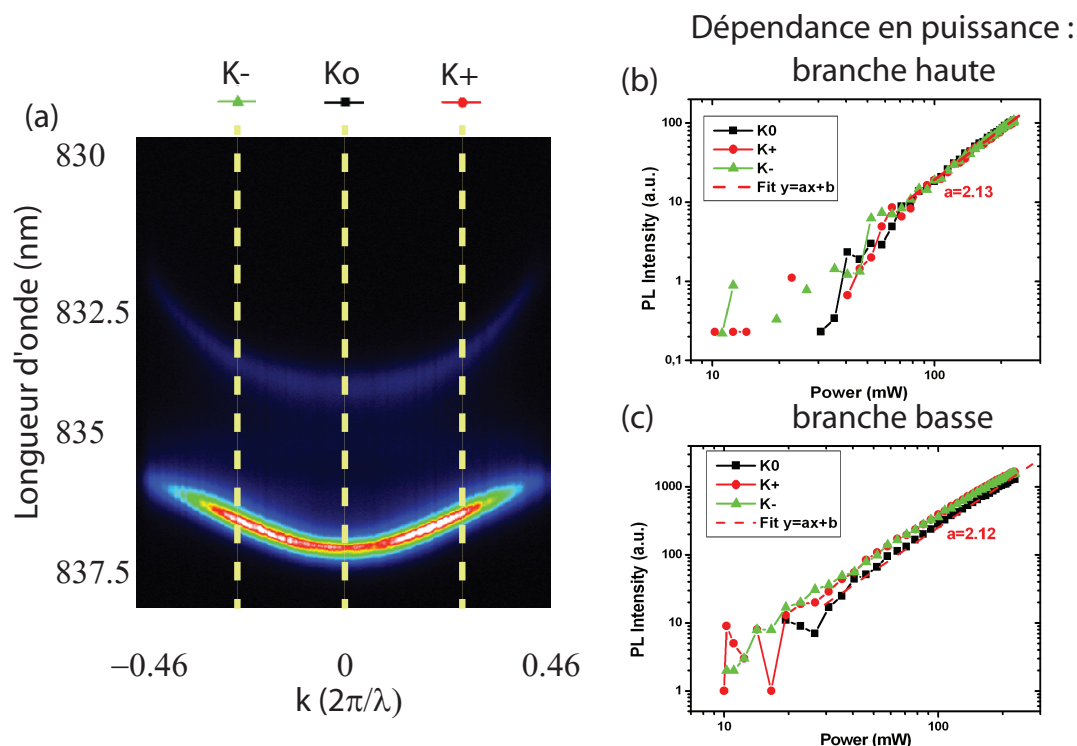


FIGURE 2.12 – (a) Courbe de dispersion d’une microcavité planaire avec un désaccord nul excitée à deux photons par une impulsion femtoseconde à $\lambda_{pompe} = 1630nm$ ($E_{pompe} = 0.76eV$) et d’une largeur $\Delta\lambda = 15nm$. (b-c) Dépendance en puissance des branches haute et basse pour trois impulsions différentes dans le plan transverse (montrées sur les courbes de dispersions par les droites pointillées jaunes)

Nous avons effectué ce même type de mesure pour des désaccords exciton cavité nul (figure 2.12) et négatifs (figure 2.13). Nous observons aussi une dépendance quadratique de l’émission des branches haute et basse en fonction de la puissance d’excitation, que le désaccord soit nul ou négatif. Ainsi, quelque soit le désaccord, nous pouvons valider l’absorption à deux photons comme méthode efficace pour exciter des polaritons dans une microcavité planaire.

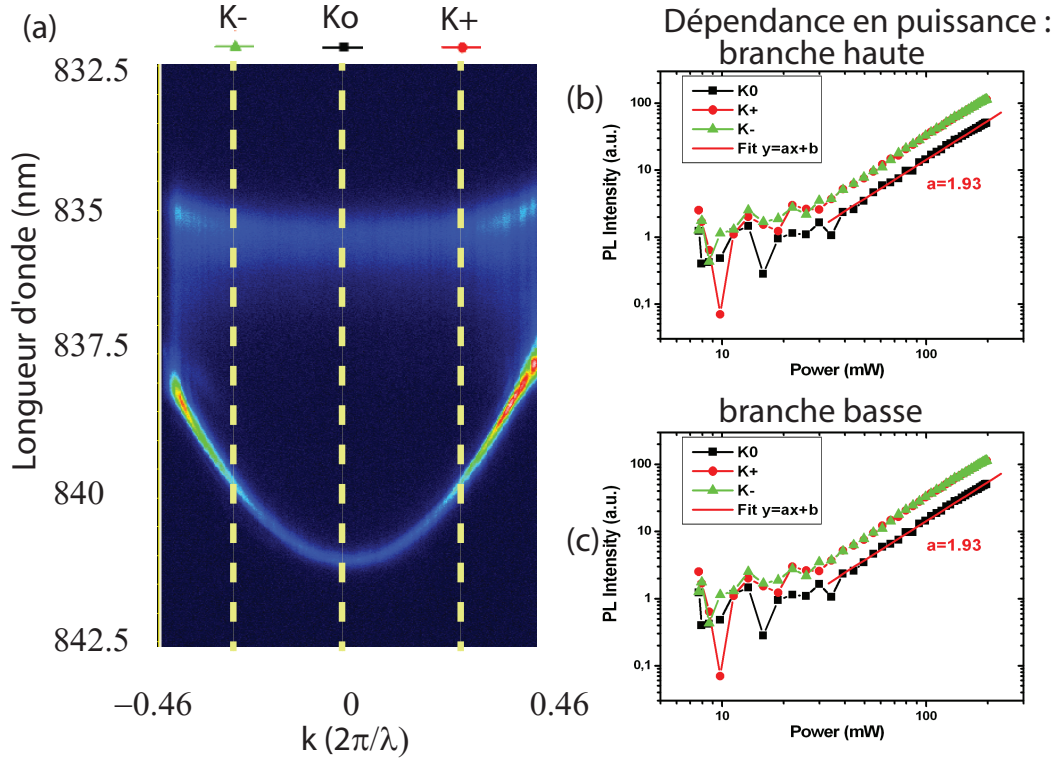


FIGURE 2.13 – (a) Courbe de dispersion d’une microcavité planaire avec un désaccord négatif excitée à deux photons par une impulsion femtoseconde à $\lambda_{pompe} = 1630nm$ ($E_{pompe} = 0.76eV$) et d’une largeur $\Delta\lambda = 15nm$. (b-c) Dépendance en puissance des branches haute et basse pour trois impulsions différentes dans le plan transverse (montrées sur les courbes de dispersions par les droites pointillées jaunes)

2.3.2 Dépendance quadratique de l’émission d’une microcavité planaire sous excitation quasi-résonante

Les mesures précédentes montrent une dépendance en puissance quadratique dans le cas d’excitation à deux photons bien au dessus de l’énergie des polaritons. Dans ce cas, les règles de sélections sont moins restrictives, car nous pouvons aussi exciter des charges dans le continuum d’énergie existant au dessus des barrières. Nous avons donc continué nos observations en excitant en résonance, c’est-à-dire quand $E_{pompe} = E_{polaritons}/2$ (à la largeur de l’impulsion près).

Désaccord nul

Nous avons aussi observé le comportement en fonction de la puissance pour un désaccord nul comme le montre la figure 2.14. On remarquera que la courbe de dispersion n'est pas peuplée complètement, mais deux populations sont nettement plus brillantes, et correspondent aux populations de polaritons dont l'impulsion dans le plan transverse correspond à celle de la pompe, puisque nous excitions à $k = 0$. Dans ce cas aussi, comme l'illustre les figures 2.14 (b-c), nous observons aussi un comportement quadratique de l'émission en fonction de l'excitation.

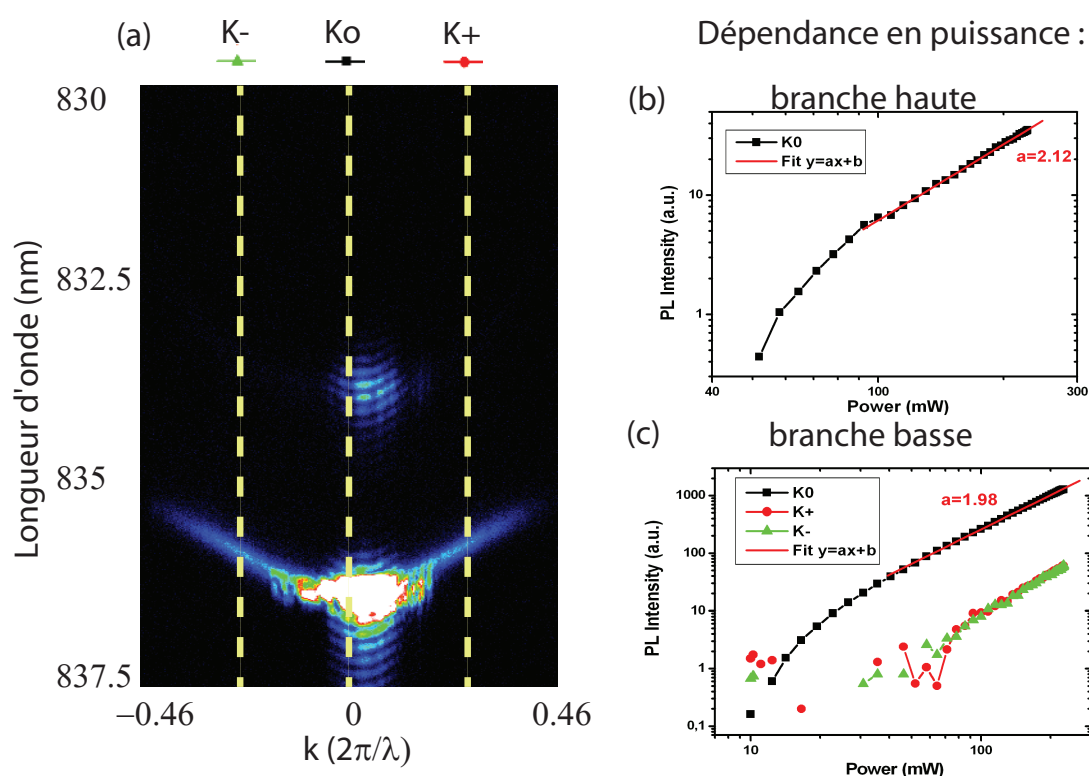


FIGURE 2.14 – (a) Courbe de dispersion d'une microcavité planaire avec un désaccord nul excitée à incidence normale par une impulsion femtoseconde à $\lambda_{pompe} = 1670nm$ ($E_{pompe} = 0.742eV$) et d'une largeur $\Delta\lambda = 15nm$. (b-c) Dépendance en puissance des branches haute et basse pour trois impulsions différentes dans le plan transverse (montrées sur les courbes de dispersions par les droites pointillées jaunes)

Désaccord positif et négatif

Si l'on excite la microcavité pour des désaccords négatifs et positifs, nous observons le même comportement. De nouveau, des population de polaritons avec des impulsions nulles sont plus importantes pour un désaccord positif comme le montre la figure 2.15 (b). Dans le cas d'un désaccord négatif, en raison de l'écart entre les deux branches, nous ne peuplons que le minimum de la branche basse des polaritons (figure 2.15 (a)).

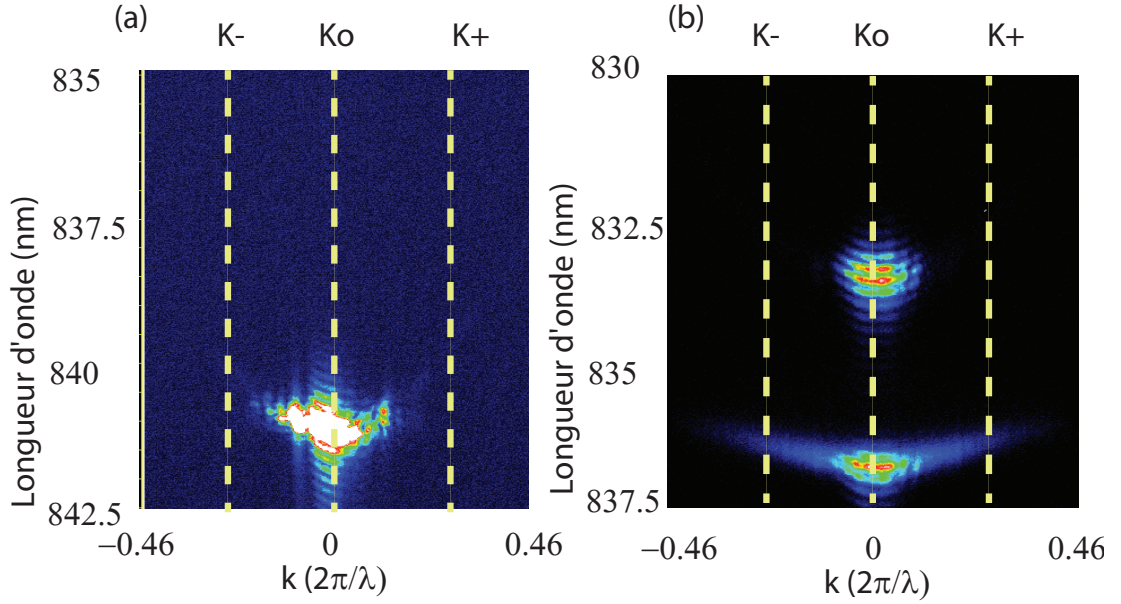


FIGURE 2.15 – (a) Courbe de dispersion d'une microcavité planaire avec un désaccord négatif excitée par une impulsion femtoseconde à $\lambda_{pompe} = 1680nm$ ($E_{pompe} = 0.738eV$) et d'une largeur $\Delta\lambda = 15nm$. (b) Courbe de dispersion d'une microcavité planaire avec un désaccord positif excitée par une impulsion femtoseconde à $\lambda_{pompe} = 1660nm$ ($E_{pompe} = 0.747eV$) et d'une largeur $\Delta\lambda = 15nm$.

L'apparition d'une forte émission centrée à $k = 0$ marque une nette différence entre l'excitation hors résonance et le cas de résonance à 2 photons. Ces résultats indiquent que lorsque la condition de résonance à 2 photons est satisfaite, il est possible d'injecter directement les polaritons sur l'état choisi, en conservant l'impulsion dans le plan transverse.

Le tableau 2.3 rassemble les observations des dépendances en puissance pour toutes conditions d'observations et de désaccords. Nous pouvons donc valider l'excitation à deux photons, comme méthode pour peupler des états polaritoniques.

désaccord exciton-cavité	positif		nul		négatif
Longueur d'onde excitation (nm)	1628	1670	1628	1675	1628
Longueur d'onde du minimum de la branche haute (nm)	832.5		834		835
coefficient	2.27	1.94	2.13	2.12	1.93
Longueur d'onde du minimum de la branche basse (nm)	835		837		842
coefficient	1.86	2.1	2.12	1.98	2.23

TABLE 2.3 – Récapitulatif des pentes des différentes dépendances en puissance observées.

Nous avons pu voir qu'il est possible d'exciter une microcavité planaire par une absorption à deux photons. Dans le cas d'une excitation hors-résonance avec :

$$2 * E_{pompe} \gg \frac{E_{LP} + E_{UP}}{2} \quad (2.1)$$

Quel que soit le désaccord cavité-exciton observé, nous constatons une dépendance quadratique de l'émission avec la puissance d'excitation. Nous peuplons les deux branches polaritoniques, sans sélectionner une impulsion dans le plan transverse.

Il est aussi possible d'injecter des polaritons par absorption à deux photons. Dans ce cas, l'énergie de la pompe est la moitié de celle des polariton :

$$2 * E_{pompe} = \frac{E_{LP} + E_{UP}}{2} \quad (2.2)$$

Dans ces conditions, nous observons encore une dépendance quadratique de l'émission en fonction de la puissance, signature de l'excitation à deux photons. De plus, il est possible de créer une population de polaritons avec une impulsion dans le plan défini par l'angle d'incidence du laser de pompe comme on peut le voir sur la figure 2.16.

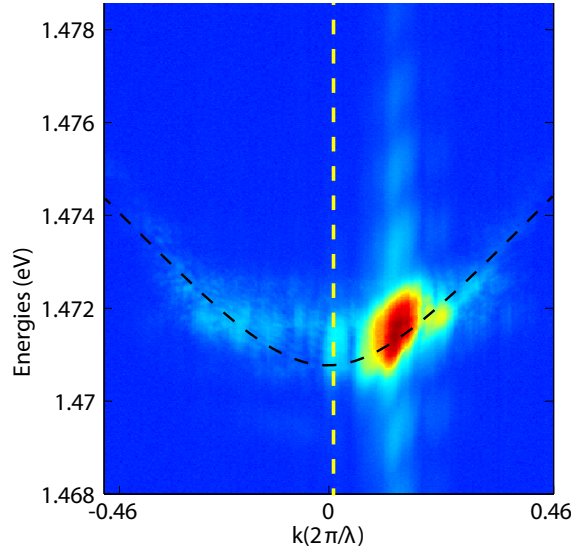


FIGURE 2.16 – Courbe de dispersion d’une microcavité planaire avec un désaccord négatif excitée par une impulsion femtoseconde à $\lambda_{pompe} = 1675nm$ ($E_{pompe} = 0.740eV$) et d’une largeur $\Delta\lambda = 15nm$. La ligne pointillée noire sert de guide pour repérer la courbe de dispersion, centrée autour de l’impulsion $k_{\parallel} = 0$, représentée par la ligne pointillée jaune verticale. Le faisceau de pompe arrive sur l’échantillon avec un angle non nul, ce qui donne une impulsion dans le plan transverse aux polaritons créés.

2.3.3 Comparaison de deux matériaux différents

Nous avons commencé par observer des cavités composées de puits en *InGaAs* dont nous disposons au laboratoire. Lors de ma thèse, nous avons cherché à observer des condensats de polaritons et des interactions en présence d’une grande densité de polaritons. Afin d’augmenter le signal observé, nous avons changé de cavité, et observé cette fois-ci une cavité composée de puits en *GaAs*. Le nombre de puits étant plus élevé (12 contre 3), nous nous attendons à une émission plus forte la cavité, puisque l’on peut exciter un plus grand nombre de polaritons avant de perdre le couplage fort.

Dans ce type de matériau, la branche basse des polaritons est située autour de $785nm$ (soit $1579.6eV$). Une fois excité par un faisceau à $1525nm$, je m’attendais à voir un signal très net de la courbe de dispersion. En effet, comme le montre la figure 2.17, la courbe de dispersion des polaritons est visible, cependant son intensité est très nettement en dessous de nos espérances.

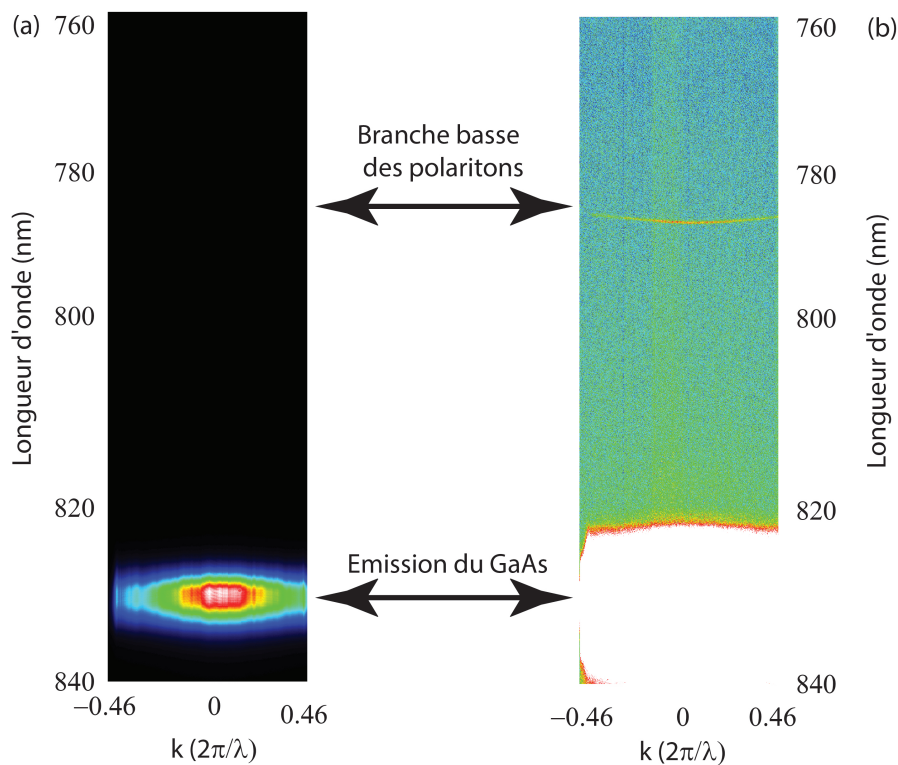


FIGURE 2.17 – Courbe de dispersion d’un microcavité planaire composée de puits en GaAs, excitée à $\lambda = 1525\text{nm}$ ($E = 0.813\text{eV}$). Les deux images diffèrent par leurs échelles de couleurs qui sont modifiées de telle sorte à montrer correctement :(a) l’émission de GaAs à $\lambda = 832\text{nm}$, et (b) la branche basse des polaritons à 785nm .

Nous avons observé l’émission de la cavité sur une plus grande largeur spectrale (figure 2.17) et avons constaté une émission très intense autour de 832nm (soit 1.490eV), légèrement au dessus du gap du *GaAs*. Dans cette cavité, le GaAs compose les puits et le substrat. Au sein même de la cavité, l’épaisseur totale de *GaAs* est très faible (12 puits de $70\text{\AA} \approx 840\text{\AA}$) comparée à l’autre cavité où le *GaAs* compose les barrières entre les 3 puits ($\approx 2374\text{\AA}$).

La microcavité avec des puits en *GaAs* ne semble donc pas adaptée au pompage à deux photons pour exciter un grand nombre de polaritons, contrairement à celle en *InGaAs*. L’origine de cette différence reste à éclairer.

2.4 Absorption à deux photons dans des micropiliers

Une fois la faisabilité de l'injection de polaritons par une absorption à deux photons démontrée, nous nous sommes intéressés aux interactions entre polaritons. Pour augmenter les interactions entre polaritons, une méthode simple est de réduire la dimensionalité du système et passer d'un système 2D (microcavité plane) à un système 0D (micropiliers). En raison du confinement, les interactions sont plus importantes et dépendent de la taille du micro-pilier. Le confinement se manifeste par la quantification de la courbe de dispersion des polaritons. En effet, lorsque la taille du pilier commence à devenir suffisamment petite, les modes optiques de la cavités deviennent quantifiés à leur tour. La figure 2.18 nous montre la courbe de dispersion de deux piliers de diamètres différents : $20\mu m$ et $4\mu m$. On remarque un début de quantification pour les piliers de grand diamètre ($\phi = 20\mu m$), où l'on reconnaît les deux courbes de dispersion haute et basse des polaritons. Sur la seconde, on observe distinctement des niveaux d'énergie discrets, caractéristiques d'un pilier de faible diamètre ($\phi = 4\mu m$). Le désaccord est dans ce cas très négatif et la branche haute n'est donc pas visible.

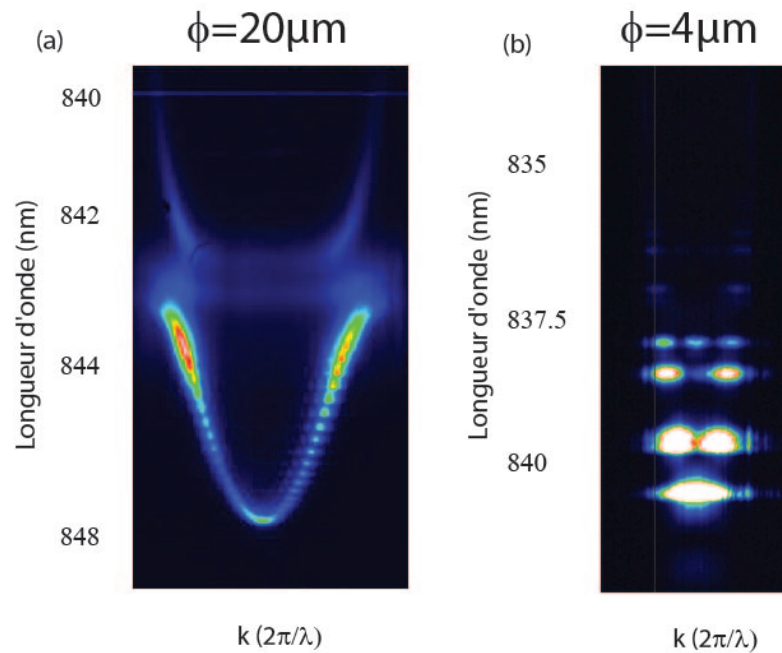


FIGURE 2.18 – Courbe de dispersion de polariton pour deux micropiliers de tailles différentes : (a) $\phi = 20\mu m$ (b) $\phi = 4\mu m$

2.4.1 Dépendance quadratique de l'émission

Nous avons donc étudié des piliers de différentes tailles. La figure 2.19 montre la dépendance en puissance de l'émission d'un pilier de diamètre égal à $5\mu m$ sous pompage à deux photons. Pour effectuer cette dépendance, j'ai mesuré plusieurs spectres pour différentes puissances d'excitation et relevé le nombre de photons émis par le niveau polaritonique avec l'énergie la plus faible. On observe pour les basses puissances un comportement quadratique de l'émission, puis un seuil en correspondance duquel l'émission augmente beaucoup plus rapidement. Si l'on observe le comportement à basse puissance pour différentes tailles de piliers, on remarque dans tous les cas un comportement quadratique. La signification du seuil nécessite une étude plus fine, avec une analyse en fonction du temps, qui sera effectuée dans le paragraphe suivant.

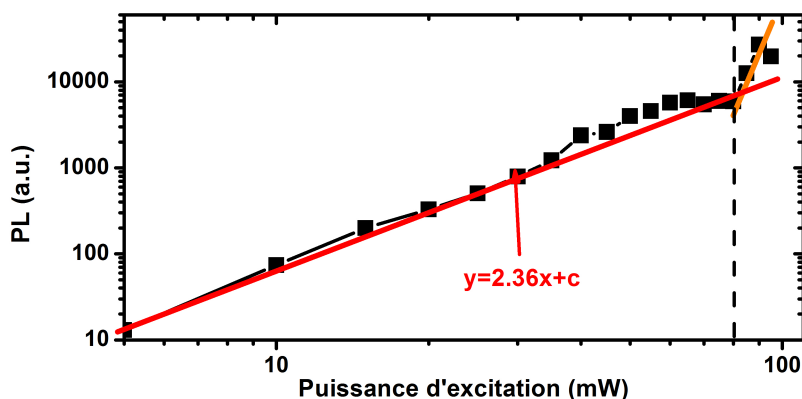


FIGURE 2.19 – Dépendance en puissance de l'émission d'un pilier d'un diamètre de $5\mu m$ excité à deux photons. À partir de 80mW (ligne pointillée verticale), on peut observer un net changement de pente.

2.4.2 Émission Laser

Pour comprendre l'origine de ce seuil, il est intéressant de le relier à la dimension du pilier. La dimension caractéristique du pilier étant son diamètre, nous avons représenté dans la figure 2.20 l'évolution du seuil en fonction du diamètre. Si l'on normalise la puissance par le carré du diamètre, donc par la densité de polaritons, les ronds rouges présentent des valeurs sensiblement constantes. Ainsi, quelle que soit la taille du micropilier, il faut atteindre la même densité de polari-

tons suffisante pour observer ce seuil.

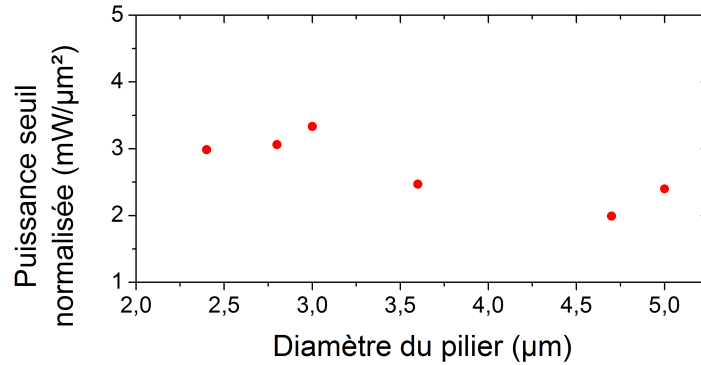


FIGURE 2.20 – Puissance seuil normalisée par le carré du diamètre fonction du diamètre du micro-pilier.

Il apparait que ce seuil est une manifestation d'un effet laser. Ce type de comportement a souvent été observé dans ce type de structures, appelée aussi dans ce cas VCSEL (pour *vertical-cavity surface-emitting laser* soit *diode laser à cavité verticale émettant par la surface* en français). Or, si l'on regarde plus précisément la dépendance en puissance de l'émission du niveau fondamental de la branche basse des polaritons sans résolution temporelle, nous observons (figure 2.21 (a)) deux seuils distincts. De plus, si l'on s'intéresse à la largeur à mi-hauteur de la raie d'émission, figure 2.21 (b), on observe au premier seuil un rétrécissement de la largeur de raie. Il a été observé dans des structures similaires en régime de couplage fort un phénomène laser particulier, celui de laser à polariton [83, 84, 85, 86, 87] : un niveau (pas obligatoirement le fondamental [88]) présente un nombre d'occupation supérieur à un, caractéristique de la condensation de Bose-Einstein [89, 90], ce qui se traduit par une émission cohérente et intense, similaire à un laser. Dans ce cas, en augmentant encore la densité de particules, on sort du régime de couplage fort pour atteindre le régime de couplage faible caractérisé par une émission laser standard. La photoluminescence est donc marquée par deux seuils, ce qui pourrait être le cas de notre structure.

Dans les travaux de Bajoni et al. [83, 84], les micropiliers employés possèdent plus de puits (12 au lieu d'un seul). Cette différence est importante, car il leur est possible d'injecter plus de polaritons avant de sortir du régime de couplage fort. Contrairement à eux, la largeur de raie de l'émission montrée dans la figure 2.21 (b), ne présente pas un second rétrécissement lors du deuxième seuil d'émission

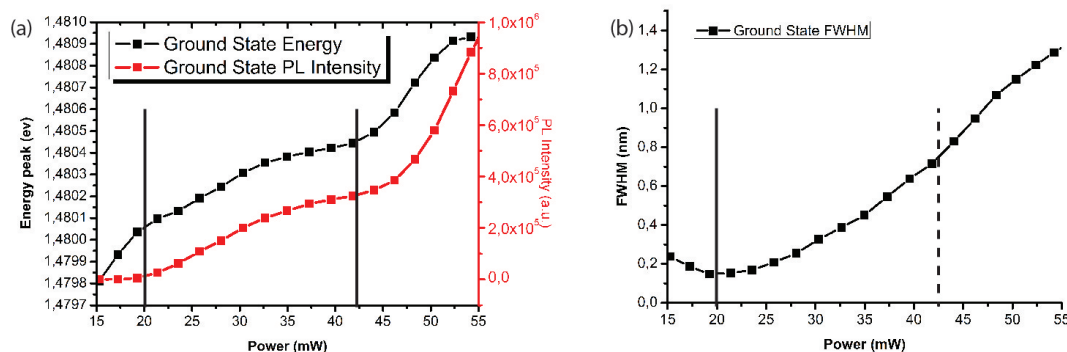


FIGURE 2.21 – (a) dépendance en puissance de l’émission (rouge) et de la l’énergie d’émission (noir) d’un micro-pilier de diamètre $2.4\mu m$ sous excitation femtoseconde à deux photons. Les lignes verticales soulignent les seuils visibles sur les deux dépendances en puissance. (b) dépendance en puissance de la largeur de raie. Une première ligne verticale souligne le seuil visible aussi sur la figure (a). La ligne pointillée permet de repérer l’emplacement du second seuil visible sur la figure (a)

(ligne pointillée). Cela pourrait être expliqué par le chauffage de la structure qui changerait l’indice du milieu et donc les propriétés optiques d’émission.

Pour effectuer une étude plus détaillée, il est nécessaire d’observer ce phénomène avec une caméra à balayage de fente pour étudier l’évolution de la dynamique d’émission avec la puissance d’excitation. En effet, lors de chaque impulsion, la densité de polaritons évolue au cours du temps. Une mesure moyennée dans le temps, nous révélera un émission large à la place d’une raie fine dont l’énergie change au cours du temps, en raison de la variation de densité de polaritons. Il est donc difficile de tirer des conclusions à partir des mesures non résolues en temps.

Nous avons donc utilisé notre caméra à balayage de fente afin de comparer et étudier la dynamique en fonction de la puissance d’excitation. Dans le cas d’un pilier de diamètre égal à $2.4\mu m$, le seuil est atteint pour de faibles puissances d’excitation. Or pour ces puissances d’excitation, le nombre de photons émis est faible, et la sensibilité de la caméra à balayage de fente ne permet pas d’étudier la dynamique d’émission correctement. Nous avons donc étudié un micropilier de diamètre $\phi = 4\mu m$ pour lequel le seuil est atteint pour de puissances d’excitation plus élevées.

La figure 2.22 montre l’évolution du spectre, compris entre $1.47eV$ et $1.485eV$, pour différentes puissances d’excitation pour un pilier de diamètre $\phi = 4\mu m$. L’étude avec la caméra à balayage de fente nous permet de mieux différencier

les différents niveaux d'énergie. Je vais donc pouvoir étudier la dépendance du pic d'émission en fonction de la puissance d'émission. Pour cela, pour chaque mesure, j'ai relevé le nombre maximum de photons émis par le niveau de plus basse énergie, la largeur de la raie d'émission ainsi que l'énergie des photons émis.

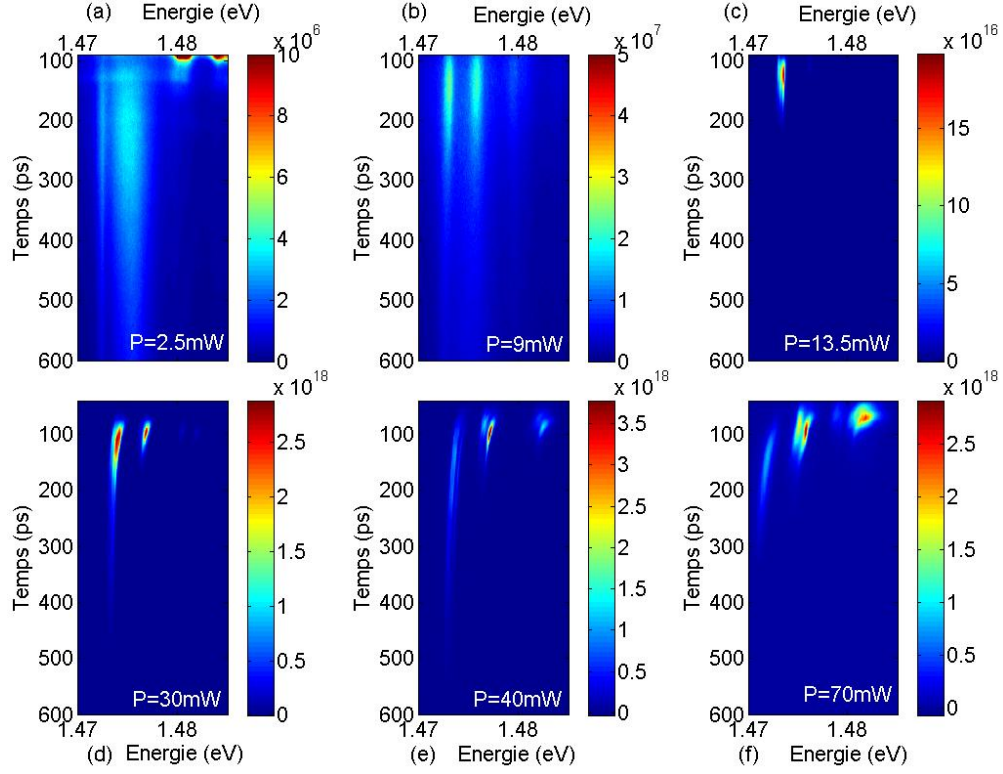


FIGURE 2.22 – (a-f) évolution temporelle de l'émission d'un micro-pilier de diamètre $4\mu\text{m}$ excité à deux photons pour différentes puissances croissantes de 2.5mW (a) à 70mW (f)

La figure 2.23 (a) rassemble ces trois dépendances dans le cas d'un pilier de diamètre $4\mu\text{m}$ pour un désaccord légèrement négatif ($\delta = -1.16\text{meV}$). L'énergie du laser de pompe est d'environ 738meV (soit 1680nm) qui correspond à la moitié de l'énergie de l'exciton $E_X \approx 1476\text{meV}$ (soit 840nm).

A faible puissance, un pilier de $\phi = 4\mu\text{m}$ présente un comportement quadratique en fonction de la puissance d'excitation, souligné sur la figure 2.23 (a) par un trait pointillé rouge. Ce comportement est attendu en raison de l'excitation à deux photons. On remarque un élargissement de la raie d'émission et un décalage vers le bleu résultant d'une augmentation de la densité de polaritons induisant une renormalisation vers des énergies plus élevées du système. Après le seuil, l'émission

augmente brutalement et s'affine en même temps, affinement caractéristique d'une émission laser. L'émission atteint ensuite un plateau puis décroît légèrement. Cette diminution est accompagnée par un décalage vers le rouge et un élargissement de la raie d'émission. Ce décalage vers le rouge est induit par le chauffage du pilier qui modifie l'indice optique du milieu et donc l'énergie de la cavité.

La comparaison des mesures résolues temporellement (figure 2.21 (a)) avec celles intégrées dans le temps (figure 2.21) révèle deux différences importantes : le deuxième seuil dans l'émission n'est plus observé dans les mesures avec la caméra à balayage de fente et l'on voit en revanche un fort décalage de l'émission vers le rouge, absent dans les mesures prises avec le spectromètre. L'argumentation de l'émission à haute puissance d'excitation sur la figure 2.21, vraisemblablement en correspondance du deuxième seuil, est due à la contribution provenant des niveaux supérieurs fortement décalés vers le rouge jusqu'à croiser le niveau fondamental, comme le suggère le comportement observable sur la figure 2.22.

Grâce aux mesures résolues en temps, on peut conclure que l'excitation à deux photons permet d'atteindre le régime laser ; en revanche, nous n'avons pas observé le régime de laser à polaritons dans des micropiliers contenant un seul puits.

2.4.3 Comparaison entre excitation à 1 et 2 photons

Dans ce paragraphe, toutes les mesures effectuées avec une excitation à deux photons ($E_{pompe} = 738meV$) seront tracées dans les graphiques avec des triangles rouges. Les mesures effectuées avec une excitation non résonante ($E_{pompe} = 1530meV$) à un photon seront tracées avec des carrés noirs.

Une fois l'efficacité de l'excitation à deux photons observée, nous avons comparé cette méthode d'excitation par absorption à deux photons avec l'excitation non-résonante standard. Il n'est pas possible d'exciter et observer en même temps l'émission de micropiliers avec une excitation quasi-résonante (E_{pompe} légèrement supérieure à $E_{polaritons}$) ou froide ($E_{pompe} = E_{polaritons}$ mais avec un angle d'excitation très élevé), c'est pourquoi nous n'avons pu les comparer à notre technique d'excitation.

La figure 2.23 présente le comportement d'un pilier (diamètre $4\mu m$) sous excitation non-résonante (figure (b), carrés noirs) et par absorption à deux photons (figure (a), triangles rouges). Les comportements en fonction de la puissance présentent des fortes similitudes avec un seuil laser caractérisé par une augmentation brutale de l'émission, un affinement de la raie d'émission et un décalage progres-

sif vers le bleu. Ensuite, une baisse de l'émission est observée, accompagnée par un élargissement de la raie et un décalage vers le rouge dû à des phénomènes de chauffage.

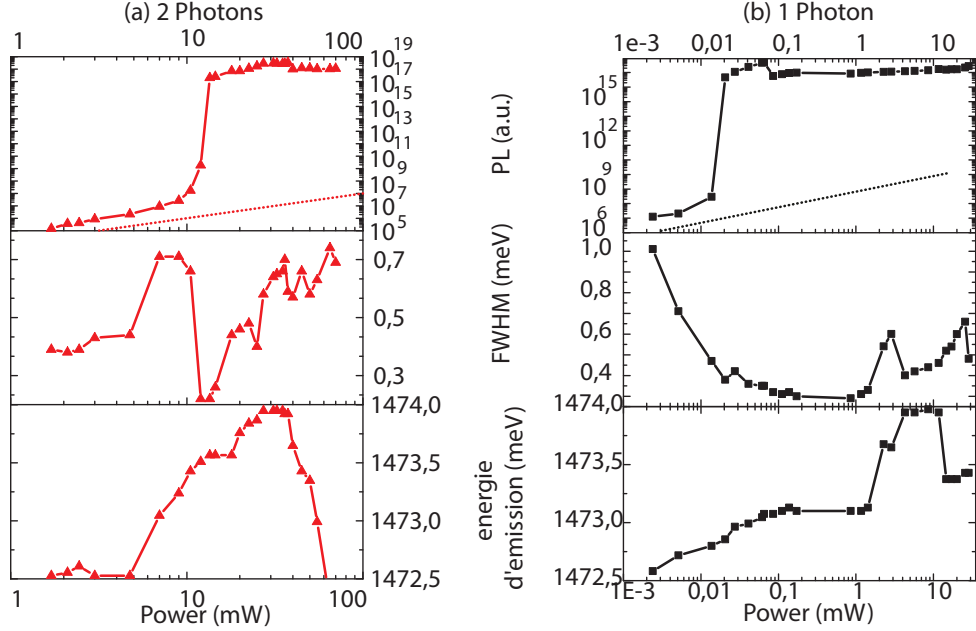


FIGURE 2.23 – Dépendance en puissance de la longueur d'émission, la largeur de raie et la puissance d'émission pour une excitation (a) à deux photons (triangle rouge) $E_{pompe} = 0.738eV$ et (b) non résonante (carré noir) $E_{pompe} = 1.530eV$. Mesures effectuées sur un micropilier de diamètre $\phi = 4\mu m$ présentant un désaccord cavité-exciton de $\delta = -1.16meV$.

Comparer les puissances d'excitation n'a pas de sens, car les faisceaux de pompe sont différents. Le laser de pompe non résonant est réfléchi en parti par le miroir supérieur de la cavité (même si nous avons cherché à nous placer dans un minimum de réflectivité). Par ailleurs le miroir de Bragg ne réfléchit pas le faisceau à deux photons, mais l'absorption de celui-ci est nettement plus faible. S'il n'est pas possible de comparer les puissances d'excitations, il est possible de comparer le nombre de polaritons dans la cavité, en comparant le nombre de photons détectés. En effet, le nombre de photons émis est proportionnel au nombre de polaritons dans la cavité.

La figure 2.24 montre l'énergie des photons émis en fonction de leur nombre (PL) pour une excitation non résonante ($E_{pompe} = 1530meV$, carrés noirs) et par absorption à deux photons ($E_{pompe} = 738meV$, triangles rouges).

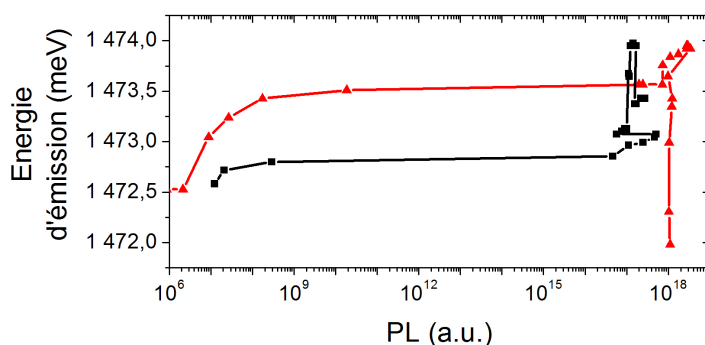


FIGURE 2.24 – Énergie des photons émis par un micropilier de diamètre $\phi = 4\mu m$ présentant un désaccord de $\delta = -1.16meV$ en fonctions de l'intensité de l'émission pour une excitation non résonante $E_{pompe} = 1.530eV$ (carré noir) et à deux photons $E_{pompe} = 738meV$ (triangle rouge)

En comparant l'excitation à deux photons à une excitation non résonante traditionnelle, nous observons qu'il est possible dans le cas à deux photons d'émettre plus de photon avant d'être sensibles au chauffage, ce qui se traduit par un décalage vers le rouge pour des puissances d'émission plus élevées. Il reste à comprendre l'origine de cette différence qui pourrait être due à un peuplement différent du réservoir excitonique où à la présence de canaux de relaxation spécifiques.

2.5 Relaxation des polaritons dans un micro-piliers

Après avoir observé des différences dans l'émission en fonction du type d'excitation utilisée, nous avons cherché à mieux comprendre les relaxations entre polaritons. En régime femtoseconde, en raison de la brièveté des impulsions, elles sont très larges spectralement et il ne nous est pas possible de contrôler finement l'énergie des polaritons que l'on injecte. Dans la partie 2.1.4, j'ai montré une méthode utilisée pour allonger temporellement chaque impulsion afin de pouvoir contrôler leur largeur spectrale.

Notre montage nous permet d'affiner spectralement l'impulsion d'excitation jusqu'à une largeur de $\Delta\lambda = 1nm$, largeur qui est alors comparable à celle des différents niveaux d'émissions des polaritons dans un micro-pilier. Il est donc possible d'exciter sélectivement avec le faisceau de pompe un niveau polaritonique, sans peupler d'autres niveaux.

Nous allons employer cette méthode afin d'étudier les mécanismes de relaxation du système. Une caractérisation détaillée des modes confinés des micropiliers que nous utilisons est présentée dans les références [91, 92]. Nous allons ici nous intéresser aux relaxations entre les différents niveaux polaritoniques. Cependant, le filtrage spectral introduit des pertes importantes et il ne sera pas possible d'observer le seuil laser dans ces conditions d'excitations.

2.5.1 Excitation picoseconde non filtrée spectralement

Dans le cas d'une excitation picoseconde sans filtrage, la largeur spectrale de l'excitation est d'une quinzaine de nanomètres, supérieure donc à l'écart entre les branches haute et basse des polaritons.

La figure 2.25 (a) montre un spectre typique d'un pilier d'un diamètre de $\phi = 3.4\mu m$, présentant un désaccord exciton cavité négatif, excité en résonance par absorption à deux photons ($2 * E_{pompe} = (E_{branche\ haute}/2 + E_{branche\ basse}/2)$). Nous observons plusieurs niveaux d'émission de la branche basse des polaritons (numérotés de 001 à 008), et apercevons faiblement quelques uns (en raison du désaccord négatif) de la branche haute (numéroté 007 et 008). Dans la suite du chapitre, la branche haute sera indiquée par un fond bleu sur les schémas et les figures expérimentales (voir figure 2.25 (a) et (c) pour un exemple).

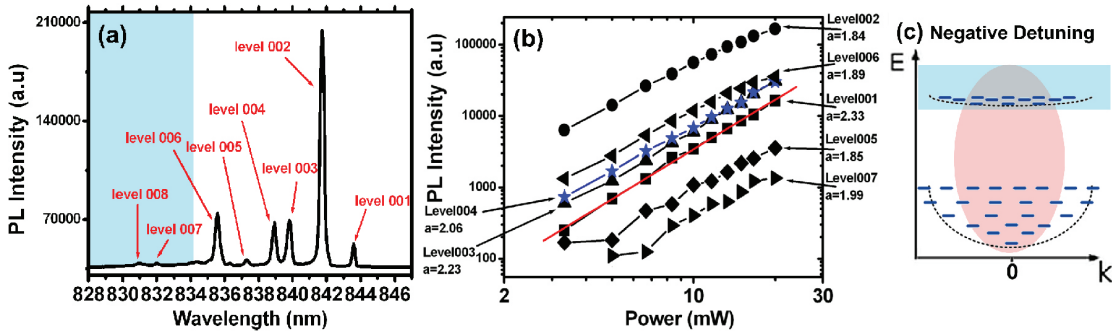


FIGURE 2.25 – (a) spectre d'émission d'un micropilier de diamètre $\phi = 3.4\mu m$ avec un désaccord négatif, excité en résonance $E_{pompe} = 0.738eV$ (soit $\lambda_{pompe} = 1680nm$) par une impulsion picoseconde et d'une largeur de raie de $\approx 15nm$. La partie bleue permet de mettre en évidence la branche haute des polaritons. (b) dépendance en puissance des niveaux indiqués sur le spectre précédent en fonction de la puissance. Les ajustements sont représentés par des courbes continues. (c) représentation schématique des branches haute (zone bleue) et basse des polaritons avec les différents niveaux polaritoniques représentés par des traits. L'ovale rose schématise l'extension en énergie et le vecteur d'onde du faisceau de pompe.

Sur le schéma 2.25 (c), chacune des deux branches est représenté symboliquement par les paraboles pointillées (une pour chaque branche), et les différents niveaux d'énergies sont représenté par les traits bleus. La région excitée par le faisceau de pompe est schématisée par l'ovale rose. Chacune des mesures présentées dans le paragraphe est effectuée à incidence normale. Comme attendu, chaque niveau d'émission présente un comportement quadratique en fonction de la puissance d'excitation.

La figure 2.25 (b) rassemble les dépendances quadratiques de tous les niveaux d'énergies, avec l'indication du coefficient de la pente. On remarque que tous les coefficients sont proches de deux, comme dans le cas d'une excitation femtoseconde. Il est donc possible d'exciter à deux photons des polaritons dans des micropiliers avec des impulsions femto ou pico secondes.

2.5.2 Excitation picoseconde filtrée spectralement

Une fois que nous avons vu qu'il était possible d'employer une impulsion picoseconde pour exciter des polaritons, nous avons réduit la largeur spectrale de chaque impulsion afin d'exciter un seul niveau. Nous avons donc étudié trois piliers d'un diamètre $\phi = 3.4\mu m$, avec trois désaccords différents.

Dans chaque cas, après avoir identifié les niveaux d'émission préalablement en excitant à faible puissance avec une impulsion femto- ou pico-seconde large spectralement, nous avons excité un niveau précis et observé le spectre d'émission. Ainsi, il nous est possible d'étudier les relaxations possibles entre les niveaux d'une même branche, ainsi qu'entre les branches.

Cas de désaccord négatif

Nous allons observer le micro-pilier précédent, de diamètre de $\phi = 3.4\mu m$ avec un désaccord négatif, en excitant sélectivement chaque niveau.

Les figures 2.26 (a-f) nous montrent le spectre d'émission du même pilier, lorsque l'on excite (f) un niveau de la branche haute (fond bleu) ou (a-e) différents niveaux de la branche basse. Les schémas 2.27 (a1-f1) permettent d'identifier quel est le niveau excité correspondant à l'aide de l'ovale rose. Il faut noter ici deux légers pics à $841nm$ et $843nm$, visible sur tous les spectres, qui ne sont que du bruit.

Lorsque l'on excite différents niveaux de la branche basse, comme le montrent les figures 2.26 (a-e), nous observons une émission claire du niveau excité, mais aucune émission provenant d'autres niveaux de la branche basse. Les relaxations intra-branche ne sont donc pas autorisées. L'excitation de la branche haute, figure 2.26 (f), ne permet pas de peupler pas les différents niveaux de la branche basse.

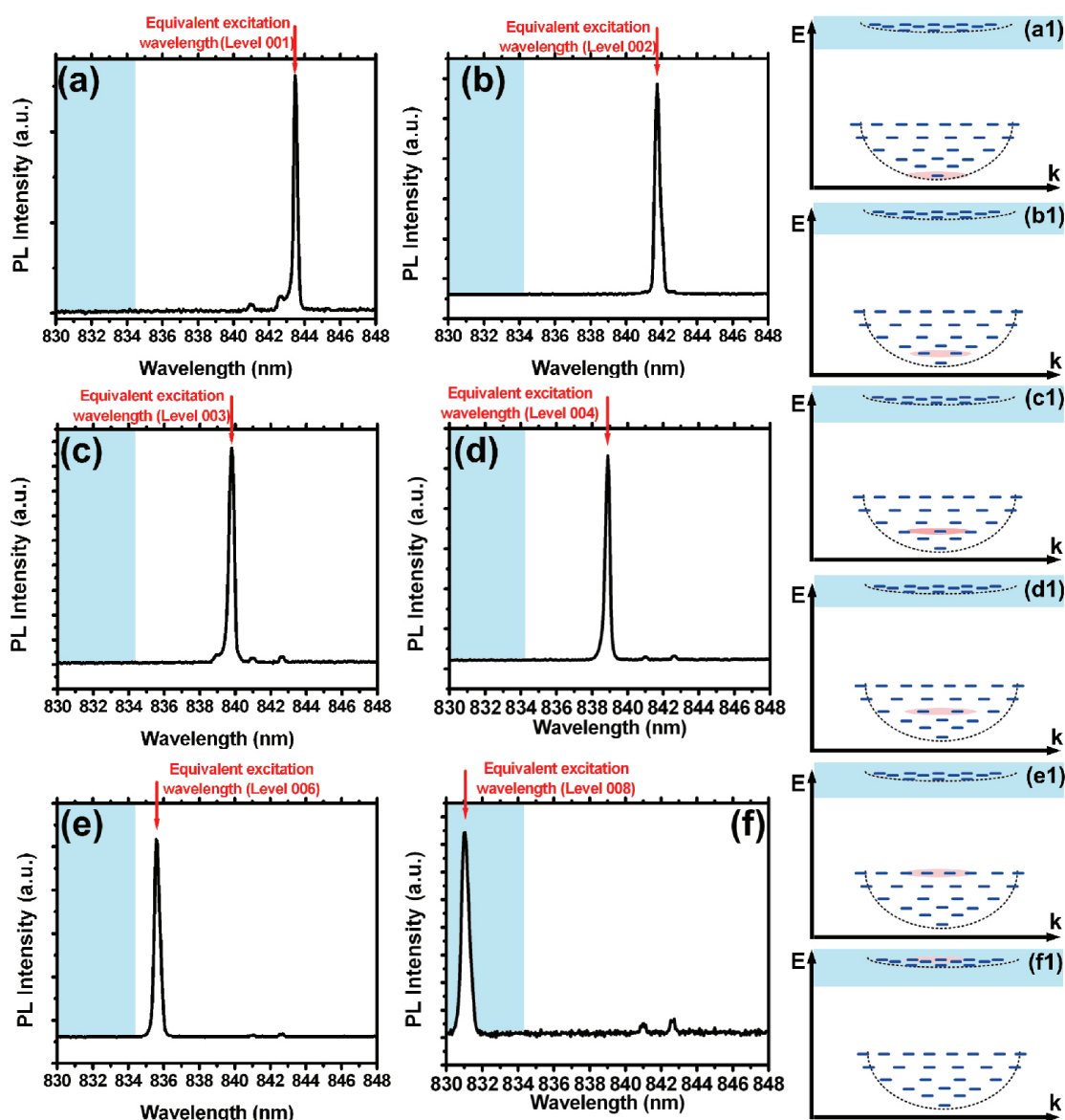


FIGURE 2.26 – (a-f) Spectre d'émission d'un micropilier de diamètre $\phi = 3.4\mu m$ et d'un désaccord négatif lorsque l'on excite à deux photons un niveau en particulier. On observe à chaque fois un pic brillant qui correspond à l'émission du niveau excité, et lorsque l'on excite un niveau de la branche haute (mise en valeur par la zone bleue) on observe aussi l'émission de niveau de la branche basse. Il faut noter sur les spectres (a) à (f) que, l'émission à $841nm$ et $843nm$, n'est que du bruit. (a1-f1) représentation schématique de l'excitation de différents niveaux polaritoniques. L'impulsion picoseconde, dont l'énergie est symbolisée par l'ovale rose sur les schémas de droite, présente une largeur de raie inférieure à l'écart entre les niveaux.

Cas de désaccord nul

Les figures 2.27 (a-f) nous montrent le spectre d'émission d'un pilier similaire, de diamètre de $\phi = 3.4\mu m$ présentant un désaccord nul. Les schémas 2.27 (a1-f1) permettent d'identifier les différents niveaux de la branche haute (fond bleu) ou de la branche basse excités par le faisceau de pompe (ovale rose).

Tous d'abord, nous excitons deux niveaux de la branche basse 2.27 (a-b), et observons une émission provenant uniquement du niveau excité.

Ensuite, nous excitons l'un après l'autre quatre niveaux de la branche haute 2.27 (c-f). Nous observons comme précédemment une émission provenant du niveau excité. Toutefois, cette fois-ci, en regardant en détail la branche basse, nous observons l'émission de trois niveaux de la branche basse. Cette émission est d'autant plus intense que l'on excite un niveau élevé de la branche haute. Comme on peut le voir sur les figures 2.27 (c-d), il est nécessaire d'agrandir fortement pour voir cette émission. Sur les figures 2.27 (e-f), où l'on excite des niveaux plus élevés, la branche basse est plus brillante. Sur toutes les figures 2.27 (c-f), une excitation d'un niveau de la branche haute ne s'accompagne pas d'une émission d'un autre niveau de cette branche.

Pour résumer, l'excitation d'un niveau de la branche haute est accompagné par l'émission des niveaux de la branche basse, montrant une relaxation de ce niveau vers la branche basse. En revanche, nous n'observons pas de relaxations d'un niveau de la branche haute vers d'autres niveaux de cette même branche. De même, l'excitation d'un niveau de la branche basse ne s'accompagne pas d'émission d'autres niveaux.

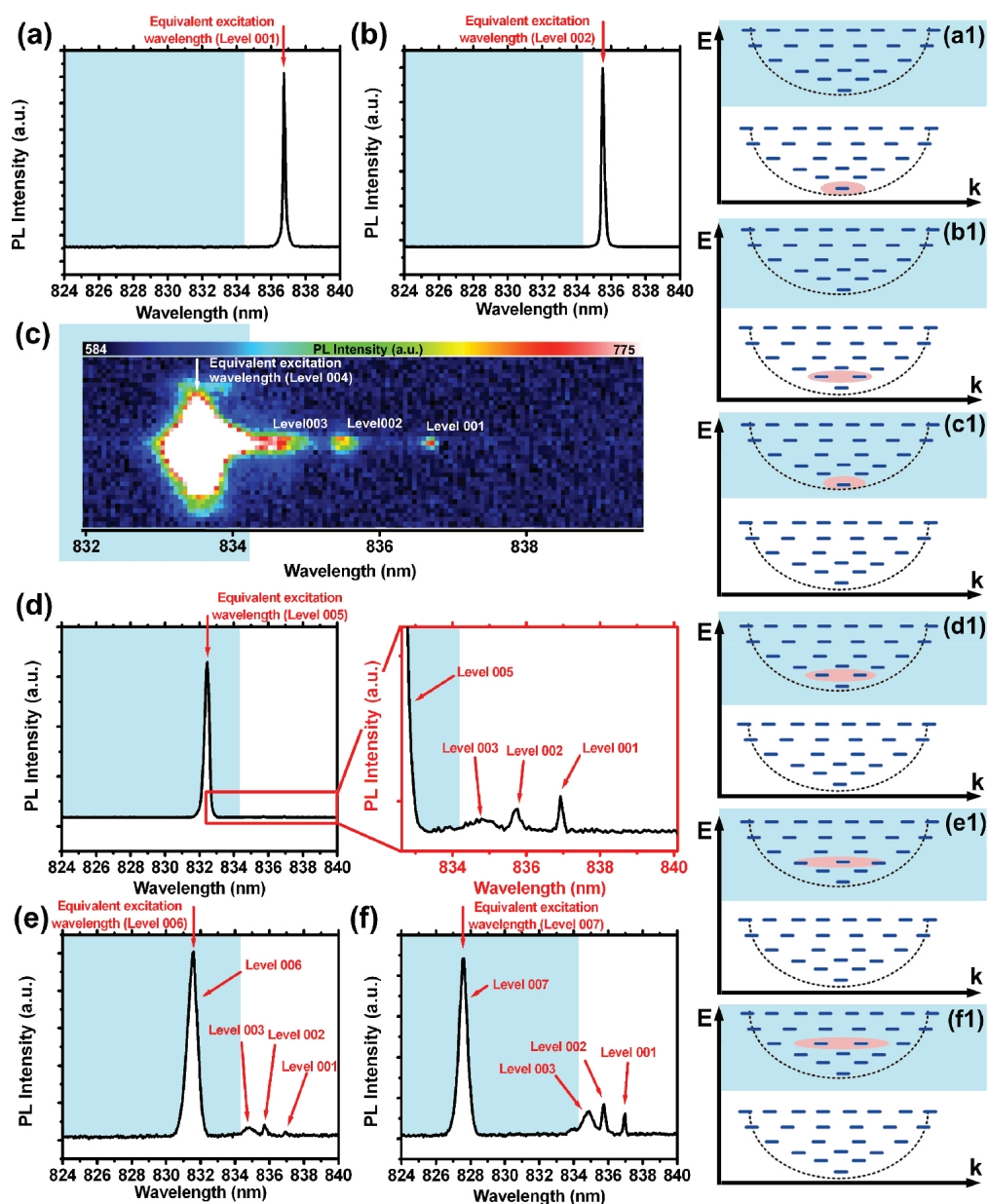


FIGURE 2.27 – (a-f) Spectre d'émission d'un micropilier de diamètre $\phi = 3.4\mu\text{m}$ et d'un désaccord nul. Chaque spectre est associé à l'excitation d'un niveau particulier. On observe à chaque fois un pic brillant qui correspond à l'émission du niveau excité. L'excitation d'un niveau de la branche haute est accompagnée par l'émission de niveau de la branche basse. (a1-f1) représentation schématique de l'excitation de différents niveaux polaritoniques. La branche haute est représentée en bleu, et l'excitation en rose.

Cas de désaccord positif

Les figures 2.28 (a-d) montrent le spectre d'émission d'un micropilier, de diamètre $\phi = 3.4\mu\text{m}$ avec un désaccord positif, lorsque l'on excite différents niveaux de la branche haute (fond bleu) ou de la branche basse. Les schémas 2.27 (a1-d1) permettent d'identifier quel est le niveau excité correspondant à l'aide de l'ovale rose.

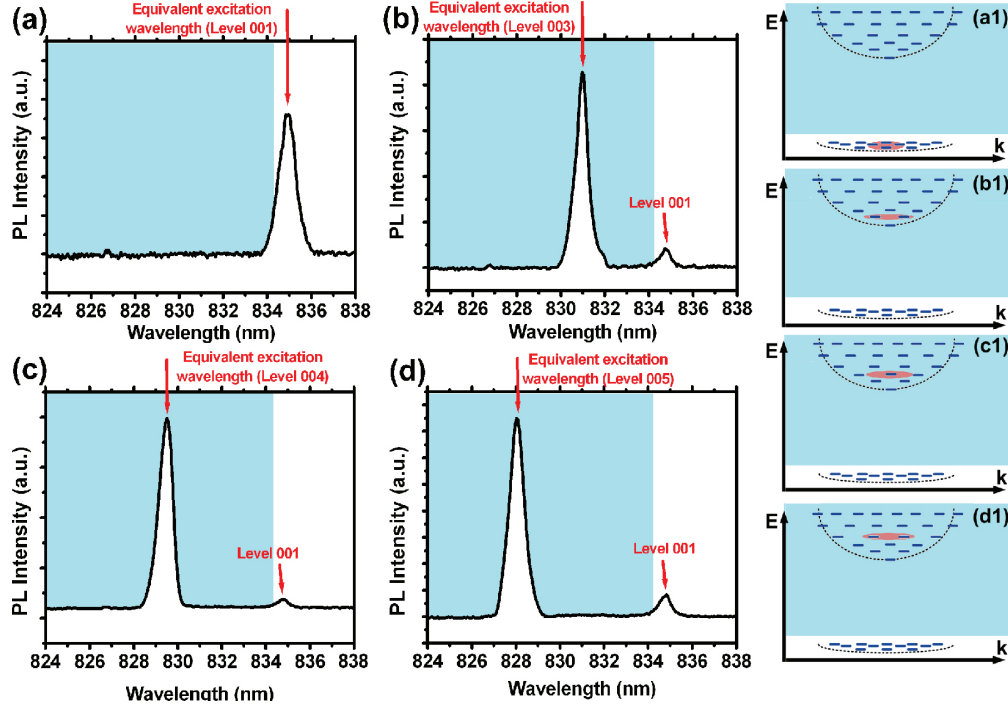


FIGURE 2.28 – (a-f) Spectre d'émission d'un micropilier de diamètre $\phi = 3.4\mu\text{m}$ à désaccord positif lorsque l'on excite à deux photons un seul niveau. On observe à chaque fois un pic brillant qui correspond à l'émission du niveau excité, et lorsque l'on excite un niveau de la branche haute (indiquée par la zone bleue) on observe aussi l'émission du niveau fondamental de la branche basse. (a1-f1) représentation schématique de l'excitation de différents niveaux polaritoniques. L'impulsion picoseconde présente une largeur de raie inférieure à l'écart entre les niveaux. (ovale rose)

Nous avons tout d'abord excité la branche basse comme le montre la figure 2.28 (a). En raison du désaccord positif de ce micro-pilier, les niveaux de la branche basse sont très proches en énergie. Le pic observé sur la branche basse est dû à la contribution de plusieurs niveaux qu'on ne peut résoudre spectralement.

Nous avons ensuite excité différents niveaux de la branche haute comme le montrent

les figures 2.28 (b-d). Pour chaque excitation de la branche haute, nous observons une émission provenant de la branche basse, mais aucune émission n'est visible sur d'autres niveaux de la branche haute.

Une nouvelle fois, nous observons des relaxations des niveaux de la branche haute vers la branche basse. Toutefois, nous ne voyons pas de relaxation au sein de la branche haute.

2.5.3 Discussion

En excitant sélectivement chaque niveau, il est possible d'observer et d'étudier les différentes relaxations intra- et inter- branches. A l'aide des trois mesures précédentes, nous pouvons constater qu'aucune relaxation intrabranche n'est permise. Quel que soit le désaccord, l'excitation d'un niveau ne peuple pas d'autre niveau de la même branche. En revanche, nous avons observé des relaxations interbranches pour des désaccords positifs ou nuls. L'excitation d'un niveau quelconque de la branche haute peuple les différents niveaux de la branche basse.

Une interprétation possible pour comprendre les relaxations de polaritons de la branche haute vers la branche basse repose sur les interactions entre les polaritons et les phonons. Ces interactions permettent de peupler indirectement le réservoir excitonique, et ainsi peupler toute la branche basse. Même si nous n'observons pas de relaxations intra-branches, d'autres résultats expérimentaux ont déjà observé ce type de relaxation dans des systèmes de polaritons [93]. Par exemple, Paraïso et al. [93] ont observé des relaxations inter-branches et intra-branches, haute et basse. Toutefois, la littérature souligne que les relaxations sont fortement dépendantes de la nature du confinement et de son efficacité.

Ces dernières années, la possibilité de manipuler la diffusion de polaritons vers certains niveaux a conduit à des résultats intéressants, tels que l'oscillation paramétrique [94, 95], la condensation spontanée sur un état excité [88] ou encore la thermalisation de polaritons dans un état défini [93]. Cependant, comme le suggèrent [94, 93, 88], ces effets dépendent fortement de l'efficacité du confinement et de la durée de vie des polaritons. Par exemple, l'efficacité de l'interaction polariton-phonon dépend de la différence entre le temps de vie des polaritons et le temps moyen d'interaction entre les polaritons et les phonons. L'interaction est possible uniquement si le temps de vie des polaritons est supérieur au temps moyen d'interaction.

2.6 Perspectives

La technique d'excitation de polaritons par absorption à deux photons est très prometteuse. Nous avons vu qu'elle nous permet d'étudier des interactions entre polaritons. Ces interactions pourront être observées pour des densités extrêmement différentes, allant du polariton unique (dans le régime de blocage de Coulomb de polariton) aux fluides de polaritons. Je présente ici des observations préliminaires et des propositions que l'on pourrait étudier avec notre système d'excitation.

2.6.1 Blocage de Coulomb de polariton

Le blocage de polariton est l'équivalent du blocage de Coulomb appliqué à des systèmes en couplage fort, comme illustré dans la figure 2.29 (a). Au sein d'une cavité non-linéaire, l'idée est d'empêcher l'injection résonante de plus d'un photon à la fois par mode. Nous retrouvons ainsi le principe du blocage de photon afin d'émettre un unique photon.

Si un système à deux niveaux est fortement couplé à une cavité, le mécanisme du blocage de photon sous-jacent repose sur une anharmonicité des états propres de Jaynes-Cummings. Dans ce cas, les états propres sont groupés en deux états notés $|n, \pm\rangle$ dont les énergies sont données par $\hbar\omega_{n,\pm} = \hbar(n\omega_0 \pm g\sqrt{n})$ avec n le nombre de quanta d'énergie du système et $\hbar\omega_0$ l'énergie du système vide. Si un tel système est excité à une énergie $\hbar\omega_{pump} = \hbar(\omega_0 + g)$, la pompe est résonante avec le premier mode, mais pas avec les transitions d'ordre supérieur. Ce régime a été atteint avec des atomes uniques isolés dans des cavités optiques, et avec des boîtes quantiques dans des cristaux photoniques en 2005 et 2008 [96, 97].

Des travaux théoriques ont proposé d'étendre ce principe à des systèmes polaritoniques. Dans le cas du blocage de polariton, les interactions répulsives entre polaritons sont à l'origine de l'augmentation de l'énergie du système, qui se traduit par un décalage vers le bleu de l'émission des polaritons. Si le confinement (en utilisant un micropilier de faible diamètre) est suffisant, les interactions ne permettent l'excitation que d'un unique polariton dans la cavité [98, 99, 100]. Par cette méthode, il serait possible de réaliser une source de photons uniques, dont la polarisation est bien définie (grâce au spin du polariton), avec un taux de collection très élevé (émission dans le mode de cavité et un taux de répétition potentiellement très élevé en raison du très court temps de vie des polaritons).

Cependant, pour pouvoir observer un tel blocage, il faut être capable d'exciter en résonance un seul niveau et observer l'émission du système. Or, une excitation résonante traditionnelle, ne permet pas d'observer l'émission du système, quel que soit le système de détection, car celui-ci serait saturé par la pompe réfléchie. Notre système d'excitation nous permet au contraire d'exciter en résonance à deux

photons en étant capable d'étudier proprement les photons émis. Ainsi, il serait possible d'observer du blocage de polariton dans des micro-piliers avec une excitation à deux photons.

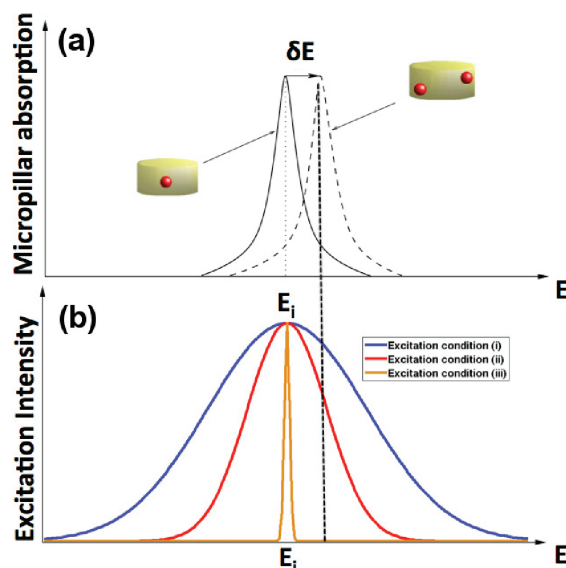


FIGURE 2.29 – Principe du blocage de Coulomb appliqué aux polaritons (a) les interactions entre polaritons font augmenter l'énergie du système d'une quantité δE (b) pour exciter un unique polariton il faut que la finesse de l'excitation soit plus faible que l'énergie δE . Avec une émission plus large en énergie, on risque d'exciter plus d'un polariton dans le système.

2.6.2 Étude de fluides quantiques

Lors de ma thèse, afin d'affiner ma compréhension des fluides de polaritons dans des microcavités planaires, j'ai eu l'occasion de participer à l'étude d'effet d'hydrodynamique quantique avec l'observation de solitons sombres dans des superfluides de polaritons [101] (article présenté en fin de chapitre). Nous avons étudié le comportement de fluides de polaritons et nous nous sommes intéressés au régime de superfluidité, pour lequel on devrait observer, une linéarisation de la courbe de dispersion pour de faibles impulsions dans le plan transverse.

Ce phénomène a été mis en évidence par Utsunomiya et al. [102] dans des condensats de polaritons en 2008. Dans leur étude, ils n'avaient pas la possibilité de mettre en mouvement le fluide. En effet, ils excitent leur cavité avec un angle très grand, et les polaritons relaxent ensuite pour alimenter un condensat à $\vec{k} = 0$. Or, dans notre cas, nous pouvons créer une population de polariton avec une impulsion dans le plan bien définie, il nous est donc possible de mettre en mouvement ce fluide

quantique sans pour autant être aveuglé par la pompe.

La figure 2.30 montre la courbe de dispersion d'une microcavité plane mesurée au même point sur l'échantillon pour deux excitations différentes. Dans le cas hors résonance 2.30 (a), on observe deux branches de polaritons paraboliques comme le souligne la parabole pointillée. En revanche, lorsque l'excitation devient résonante, la courbe de dispersion se déforme comme l'illustre la figure 2.30 (b), et la parabole (rappelée par la ligne pointillée) n'est plus visible. A sa place, on peut identifier une courbe linéaire autour de la pompe, comme le souligne les lignes pointillées noires. Cette linéarisation de la courbe de dispersion, encore à étudier, peut être la signature de régime comme la superfluidité [17, 103, 102].

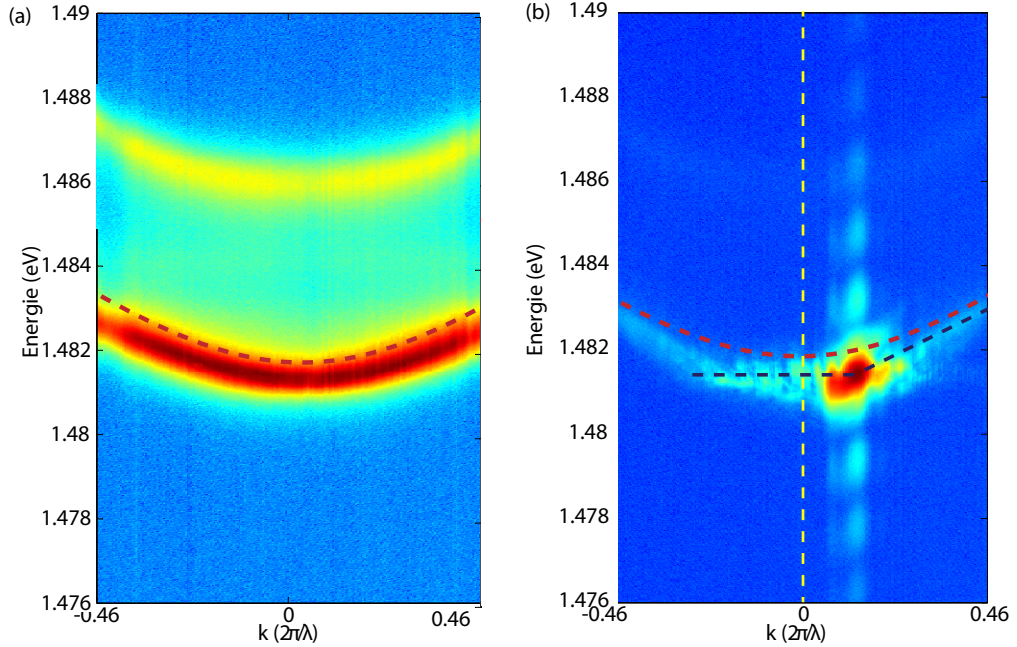


FIGURE 2.30 – Courbes de dispersions d'une microcavité plane avec un désaccord nul excitées par une impulsion femtoseconde à (a) $\lambda_{pompe} = 1630nm$ ($E_{pompe} = 0.76eV$) et (b) $\lambda_{pompe} = 1675nm$ ($E_{pompe} = 0.740eV$) et d'une largeur $\Delta\lambda = 15nm$. La parabole pointillée rouge visible sur les deux figures sert de guide visuel pour comparer les branches basses des polaritons dans les deux situations d'excitations. La ligne pointillée jaune sur l'image (b), centrée autour de $k_{\parallel} = 0$ représentée par la ligne pointillée jaune verticale. La ligne pointillée noire souligne la linéarisation de la courbe de dispersion visible sur (b) autour de l'état excité.

2.6.3 Émission térahertz

Le développement de sources de photons téraHertz (THz) est très importantes pour de nombreux domaines tels que le transfert d'information, les détecteurs biologiques, la sécurité...[104]. Le principal frein pour ces applications est l'absence de source efficaces et compactes. Le développement de celles-ci se heurte à la règle d'or de Fermi qui impose que le taux d'émission est proportionnel au cube de la fréquence [105, 106]. Pour contourner cet écueil, différentes stratégies ont été étudiées comme l'utilisation des laser à cascades quantiques (QCLs) ou l'insertion de l'échantillon dans une cavité THz [107, 108]. Cependant, dans la gamme de fréquences autour de 1THz, les meilleurs performances fournies par les QCL, avec une efficacité quantique atteignant 1%, restent limitées.

La relaxation d'un exciton $2p$ vers un exciton $1s$ peut se faire en émettant un photon THz, mais celle-ci est peu probable en général en raison de la présence d'un canal non-radiatif, créé par les interactions entre les excitons $2p$ et les phonons. Or il a été proposé récemment, que le taux d'émission de photons THz pouvait être stimulé par une stimulation bosonique si la relaxation THz alimentait un condensat de polaritons excitoniques [109, 110, 111]. L'excitation d'excitons $2p$ en présence d'un condensat de polaritons pourrait permettre d'observer de l'émission THz.

Comme expliquée dans le paragraphe 1.1.1, l'excitation à deux photons permet de créer des excitons $2p$ dit "noirs", en raison de leur spin $J = 2$. Ceux-ci ne peuvent se désexciter directement et doivent passer par un état intermédiaire de type exciton $2s$ ou $1s$, comme illustré dans la figure 2.31 (a). Or, comme étudié par Kavokin et al. [112], cette transition vers cet état intermédiaire peut se faire par le biais d'une émission d'un photon THz. J'ai eu l'occasion d'effectuer quelques observations préliminaires avec un système expérimental adapté (et détaillé dans la figure 2.31 (b)).

Pour stimuler les relaxations THz de $|3\rangle$ vers $|1\rangle$, nous créons dans une microcavité planaire un condensat sur la branche basse des polaritons à l'aide d'une diode laser continue en résonance ($\lambda_{diode} = 836.7nm$). La présence d'une forte densité de polaritons permet de stimuler l'émission THz [109]. Le laser de pompe à deux photons ($\lambda_{pompe} = 1670nm$) est focalisé sur l'échantillon pour une lentille de focale plus longue que pour les précédentes expériences ($12cm$ au lieu de $3.4cm$), afin de laisser de la place à un miroir parabolique qui collecte l'émission THz, et la focalise sur un bolomètre capable de détecter une émission entre 0.1 et $10THz$ (soit entre $3mm$ et $30\mu m$). En raison des temps de réponses lents du bolomètre et de la proximité entre l'émission THz et celle d'un corps noir à $10K$ ($0.3THz$), j'ai dû mettre en place une détection synchrone, permettant de soustraire l'émission induite par le chauffage de l'échantillon.

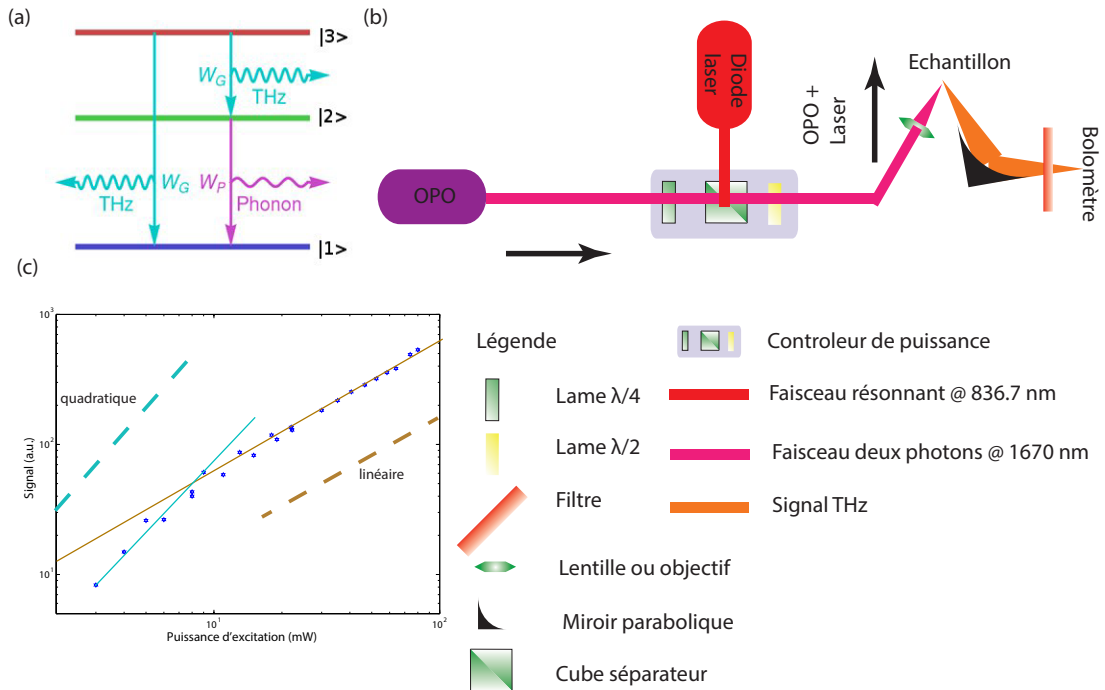


FIGURE 2.31 – (a) Schéma de principe d'émission de photon THz provenant d'une relaxation d'un exciton $2p$ représenté par l'état $|3\rangle$ vers un exciton $2s$ état $|2\rangle$ ou un exciton $1s$ état $|1\rangle$. (b) système expérimental employé pour la détection de photon THz. (c) Dépendance en puissance de la détection de photon THz provenant d'une microcavité plane (de l'EPFL) excitée à deux photons

Les excitons $2p$ sont excités à deux photons. La dépendance de leur population est donc quadratique avec la puissance d'excitation. Nous attendons donc une dépendance quadratique de l'émission THz si celle-ci vient bien de l'émission des excitons $2p$. La figure 2.31 (c) montre la dépendance en puissance de l'émission THz détectée. On observe un changement de pente passant d'une dépendance quadratique à une dépendance linéaire, qui suggère une possible émission THz due à l'excitation à deux photons de la cavité.

2.7 Conclusion

Les polaritons de microcavités permettent d'étudier de nombreux phénomènes allant des propriétés de fluides quantiques aux interactions entre particules uniques. Le système d'excitation développé dans le cadre de ma thèse permet d'aborder tous ces phénomènes et de les étudier avec une grande flexibilité.

Nous avons pu étudier les interactions entre polaritons dans des micropiliers et observer une émission laser. Il sera intéressant dans une prochaine étape, d'augmenter le nombre de puits de ces piliers et essayer d'observer du laser à polariton et comparer à nouveau dans ce régime cette méthode d'excitation avec une excitation non résonante traditionnelle.

D'autres perspectives comme l'émission de photons THz, l'émission de photons uniques par blocage de Coulomb de polariton ou encore l'étude de fluides quantiques, ouvrent de nouvelles possibilités pour les microcavités en régime de couplage fort.

Articles publiés dans des journaux à comité de lecture

Polariton Superfluids Reveal Quantum Hydrodynamic Solitons

A. Amo,^{1,2*} S. Pigeon,³ D. Sanvitto,⁴ V. G. Sala,¹ R. Hivet,¹ I. Carusotto,⁵ F. Pisanello,^{1,4,6} G. Leménager,¹ R. Houdré,⁷ E. Giacobino,¹ C. Ciuti,³ A. Bramati^{1*}

A quantum fluid passing an obstacle behaves differently from a classical one. When the flow is slow enough, the quantum gas enters a superfluid regime, and neither whirlpools nor waves form around the obstacle. For higher flow velocities, it has been predicted that the perturbation induced by the defect gives rise to the turbulent emission of quantized vortices and to the nucleation of solitons. Using an interacting Bose gas of exciton-polaritons in a semiconductor microcavity, we report the transition from superfluidity to the hydrodynamic formation of oblique dark solitons and vortex streets in the wake of a potential barrier. The direct observation of these topological excitations provides key information on the mechanisms of superflow and shows the potential of polariton condensates for quantum turbulence studies.

Superfluidity is the remarkable property of flow without friction (1). It is characterized by the absence of excitations when the fluid hits a localized static obstacle at flow speeds v_{flow} below some critical velocity v_c . For small potential barriers, the critical velocity is given by the Landau criterion as the minimum of $\omega(k)/k$, with $\omega(k)$ being the dispersion of elementary excitations in the fluid. In the case of dilute Bose-Einstein condensates (BECs), v_c corresponds to c_s , the speed of sound of the quantum gas. For supersonic flows ($v_{\text{flow}} > c_s$), small obstacles induce dissipation (drag) via the emission of sound waves (2, 3).

When the barrier is big, larger than the fluid's healing length—the minimum distance induced by particle interactions for changes in the density of the condensate—the density modulations caused by the barrier can generate topological excitations, such as vortices and solitons. These quantum hydrodynamic effects have been predicted to reduce the critical velocity (4, 5).

Despite the amount of theoretical work (4–6), few experimental studies have addressed hydrodynamic features in atomic condensates through the observation of the break-up of superfluidity at fluid velocities lower than the speed of sound (7, 8). Solitons in a quasi-one-dimensional (1D)

geometry (9) and the nucleation of vortex pairs in an oblate BEC have been reported (10, 11). Far from the hydrodynamic regime, formation of vortices and solitons has been shown by engineering the density and phase profile of the atomic condensate (12, 13), or by the collision of two condensates (14).

Polariton superfluids appear promising in view of quantitative studies of quantum hydrodynamics. Polaritons are 2D composite bosons arising from the strong coupling between quantum well excitons and photons confined in a monolithic semiconductor microcavity. They possess an extremely small mass m_{pol} on the order of 10^{-8} that of hydrogen, which allows for their Bose-Einstein condensation at temperatures ranging from a few kelvins (15) up to room temperature (16). All parameters of the system, such as the flow velocity, density, and shape and strength of the potential barriers, can be finely tuned with the use of just one (3) or two (17) resonant lasers, and by sample (18) or light-induced engineering (19). A crucial advantage with respect to atomic condensates is the possibility of fully reconstructing both the density and the phase pattern of the polariton condensate from the properties of the emitted light (20). This has been exploited in the recent observations of macroscopic coherence and long-range order (15, 18, 21), quantized vortices (20), superfluid flow past an obstacle (3, 17, 22), and persistent superfluid currents (23).

Here we use a polariton condensate to reveal quantum hydrodynamic features, whereby dark solitons and vortices are generated in the wake of a potential barrier. Following a recent theoretical proposal (24), we investigate different regimes at different flow speeds and densities, ranging from superfluidity to the turbulent emission of trains of vortices, and the formation of pairs of oblique dark solitons of high stability. For spatially large enough barriers, soliton quadruplets are also observed.

Our experiments are performed in an InGaAs-GaAs-AlGaAs microcavity at 10 K (25). We ex-

cite the system with a continuous-wave (cw) single-mode laser quasi-resonant with the lower polariton branch at an angle of incidence θ , resulting in the injection of a polariton fluid with a well-defined in-plane wave vector (3) ($k = k_0 \sin \theta$, where k_0 is the wave vector of the excitation laser field) and velocity $v_{\text{flow}} = \hbar k / m_{\text{pol}}$. The speed of sound of the fluid c_s is related to the polariton density $|\psi|^2$ via the relation (22) $c_s =$

$\sqrt{\hbar g |\psi|^2 / m_{\text{pol}}}$, where g is the polariton-polariton interaction constant.

Figure 1A shows the image of a polariton fluid with $k = 0.73 \mu\text{m}^{-1}$ and $v_{\text{flow}} = 1.7 \mu\text{m}/\text{ps}$, created with a Gaussian excitation spot $30 \mu\text{m}$ in diameter. The resonant pump is centered slightly upstream from a photonic defect of $4.5 \mu\text{m}$ present in the microcavity, in order not to lock the phase of the flowing condensate past the defect. Two oblique dark solitons with a width of 3 to $5 \mu\text{m}$ (Fig. 1B) are spontaneously generated in the wake of the barrier created by the defect and propagate within the polariton fluid in a straight line.

An unambiguous characteristic of solitons in BECs is the phase jump across the soliton (12, 13, 26). To reveal the phase variations in the polariton quantum fluid, we make the emission from the condensate interfere with a reference beam of homogeneous phase, with a given angle between the two beams (20). The result (Fig. 1C) shows a phase jump of up to π (half an interference period) as a discontinuity in the interference maxima along the soliton.

The 1D soliton relationships obtained from the solution of the Gross-Pitaevskii equation (13, 26) can be extended to two dimensions to relate the soliton velocity v_s in the reference frame of the fluid, the phase jump δ , and depth n_s with respect to the polariton density n away from the soliton:

$$\cos\left(\frac{\delta}{2}\right) = \left(1 - \frac{n_s}{n}\right)^{1/2} = \frac{v_s}{c_s} \quad (1)$$

In our geometry, a soliton standing in a straight line in the laboratory frame implies a constant $v_s = v_{\text{flow}} \sin \alpha$, where α is defined in Fig. 1A. As the soliton becomes darker (n_s approaching n), the phase jump saturates at $\delta = \pi$. Indeed, the solitons remain quite deep up to the first $40 \mu\text{m}$ of trajectory (Fig. 1, B and D), with a corresponding phase jump close to, but smaller than, π . At longer distances, the depth decreases along with the phase jump. Open triangles in Fig. 1D show the ratio n_s/n as obtained from the measured phase jump and Eq. 1. This confirms that the soliton relationships, which were derived for condensates without dissipation (26), are applicable locally to the case of polaritons under cw pumping, where the polariton density is stationary in time. The polariton density continuously decreases downstream from the barrier due to the finite polariton

¹Laboratoire Kastler Brossel, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, École Normale Supérieure et CNRS, UPMC Case 74, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France. ²CNRS-Laboratoire de Photonique et Nanostructures, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France. ³Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, UMR 7162, Université Paris Diderot-Paris 7 et CNRS, 75013 Paris, France. ⁴NNL, Istituto Nanoscienze-CNR, Via Arnesano, 73100 Lecce, Italy. ⁵INO-CNR BEC Center and Dipartimento di Fisica, Università di Trento, via Sommarive 14, I-38123 Povo, Italy. ⁶Scuola Superiore ISUFI, Università del Salento, Via Arnesano, 73100 Lecce, Italy. ⁷Institut de Physique de la Matière Condensée, Faculté des Sciences de Base, bâtiment de Physique, Station 3, EPFL, CH-1015 Lausanne, Switzerland.

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: alberto.amo@lbn.cnr.fr (A.A.); bramati@spectro.jussieu.fr (A.B.)

lifetime. This results in a decrease in the speed of sound (from $c_s = 3.5 \pm 1 \mu\text{m/ps}$ at $\Delta y = 14 \mu\text{m}$, to $c_s = 1.2 \pm 0.5 \mu\text{m/ps}$ at $\Delta y = 50 \mu\text{m}$ [see (25) for the estimation of c_s], which compensates the expected acceleration of the soliton when it becomes less deep (smaller n_s/n in Eq. 1). Consequently, the solitons present an almost rectilinear shape.

Simulations based on the Gross-Pitaevskii equation, with pumping and decay (25) according to the model described in (24) for the experimental parameters of Fig. 1, show the nucleation of a pair of solitons (Fig. 2A) with its associated phase jump (Fig. 2B). The model confirms that dark solitons nucleate hydrodynamically due to the gradient of flow speeds occurring around the potential barrier, which result in density variations on the order of the healing length. Once the soliton is formed, the repulsive interparticle interactions stabilize its shape as it propagates (6, 27–29). By contrast, no stable soliton was observed at low excitation density when polariton-polariton interactions are negligible (see fig. S3).

Other hydrodynamic regimes can be explored by varying the mean polariton density (i.e., the speed of sound) for a fixed flow speed (Fig. 3). Here, polaritons move slower than in Fig. 1 ($v_{\text{flow}} = 0.79 \mu\text{m/ps}$, $k = 0.34 \mu\text{m}^{-1}$), and due to their limited lifetime, they cannot propagate far away from the excitation spot. Hence, we have designed an excitation spot with the shape of half a Gaussian, with an abrupt intensity cut-off (fig. S1). Below the red line in Fig. 3, A to C, only polaritons propagating away from the pumped area are present, and their phase is not imposed by the resonant pump beam.

Figure 3A shows the polariton flow at subsonic speeds ($v_{\text{flow}} = 0.25\bar{c}_s$, where the bar indicates the mean speed of sound), at high excitation density. The condensate is in the superfluid regime, as evidenced by the absence of density modulations in the fluid hitting the barrier and from the homogeneous phase (Fig. 3D) and showing a high value of the zero time first-order coherence (25), $g^{(1)}$ (Fig. 3G). When the excitation density and, correspondingly, the sound speed is decreased to $v_{\text{flow}} = 0.4\bar{c}_s$ (Fig. 3B), the fluid enters into a regime of turbulence characterized by the appearance of two low-density channels in the wake created by the barrier, with extended phase dislocations (Fig. 3E). We interpret this regime as corresponding to the continuous emission of pairs of quantized vortices and antivortices moving through those channels (4–6, 24). Although a direct observation of the phase singularity of the emitted vortices is not possible under time-integrated cw experiments, the effects of the vortex flow are clearly seen when looking at $g^{(1)}$. Figure 3H shows a trace of low degree of coherence along each channel, due to the continuous passage of individual vortices. Finally, if the density is further decreased, we observe the formation of oblique dark solitons (Fig. 3C; $v_{\text{flow}} = 0.6\bar{c}_s$), with the characteristic phase jump along their trajectory (Fig. 3F), and a constant value of $g^{(1)}$ close to 1 (Fig. 3I).

The three regimes depicted in Fig. 3 have been anticipated by the nonequilibrium Gross-Pitaevskii model (24). We report a break-up of

the superfluid regime at $v_{\text{flow}} \sim 0.4\bar{c}_s$, a value consistent with predictions for the onset of drag in the presence of large circular barriers (4, 5). Our

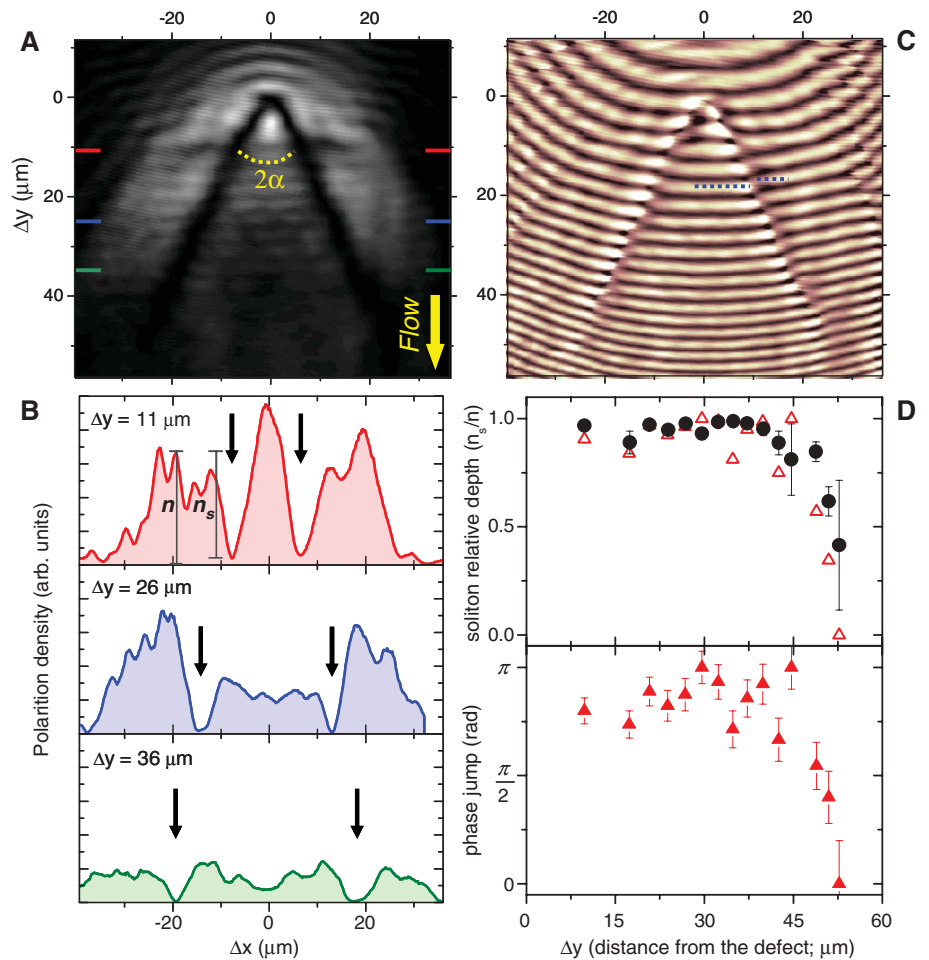


Fig. 1. (A) Real-space emission showing a soliton doublet nucleated in the wake of a photonic defect located at the origin. (B) Horizontal profiles at different downflow distances from the defect Δy . Arrows indicate the soliton position. (C) Interference between the emitted intensity and a constant-phase reference beam, showing phase jumps along the solitons (dashed lines). The curved shaped of the fringes and the decreasing interfringe distance arise from the geometry of the reference beam. (D) Soliton depth (black circles) and phase jump obtained from (C) (filled triangles; see fig. S4), showing a strong correlation. Open triangles: soliton depth obtained from the measured phase jump and Eq. 1.

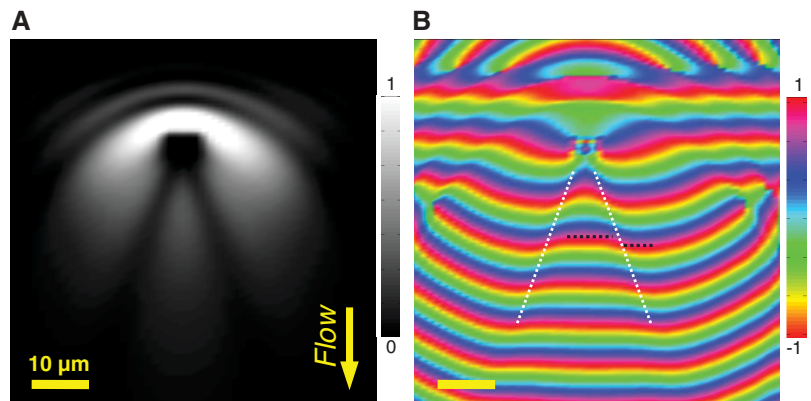


Fig. 2. (A) Real-space emission obtained from the solution of the nonequilibrium Gross-Pitaevskii equation for the parameters of the experiment depicted in Fig. 1. (B) Normalized real part of the polariton wave function, showing a phase jump (dark dashed lines) along the solitons (white dotted lines).

observations show that solitons in the polariton fluid can be stable down to subsonic speeds. This is in contrast to calculations for atomic condensates, in which oblique dark solitons are predicted

to be stable only at supersonic speeds (6, 27). Because our nonequilibrium simulations (Fig. 2) reproduce the observed nucleation at subsonic speeds, we infer that the additional damping in

the polariton system arising from the finite lifetime is responsible for the stabilization of the soliton at subsonic speeds.

Finally, we have explored the possibility of going beyond the generation of soliton doublets by using a large circular potential barrier (6). Figure 4A shows a polariton flow at low momentum ($k = 0.2 \mu\text{m}^{-1}$) injected in a Gaussian spot slightly above the obstacle, which nucleates a soliton doublet. If the momentum of the flow is increased above a certain value, the strong density mismatch before and after the defect can generate a soliton quadruplet (Fig. 4B, $k = 1.1 \mu\text{m}^{-1}$). In principle, it should be possible to access even higher-order solitons by increasing both the obstacle size and the ratio v_{flow}/c_s .

Our results demonstrate the potential of polariton superfluids for experimental studies of quantum hydrodynamics. Both the velocity and the density of the quantum fluid can be finely controlled by optical means, and simultaneous access to the condensate density, phase, and coherence is available from the emitted light. These features have been essential in the reported observation of hydrodynamic generation of oblique solitons in the wake of potential barriers, and offer the opportunity to probe more complex phenomena like Andreev reflections (30), nucleation and trapping of vortex lattices (24), and quantum turbulence (31).

References and Notes

1. A. J. Leggett, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 5318 (1999).
2. I. Carusotto, S. X. Hu, L. A. Collins, A. Smerzi, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 260403 (2006).
3. A. Amo *et al.*, *Nat. Phys.* **5**, 805 (2009).
4. T. Frisch, Y. Pomeau, S. Rica, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1644 (1992).
5. T. Winiacki, B. Jackson, J. F. McCann, C. S. Adams, *J. Phys. At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 4069 (2000).
6. G. A. El, A. Gammal, A. M. Kamchatnov, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 180405 (2006).
7. C. Raman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2502 (1999).
8. R. Onofrio *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2228 (2000).
9. P. Engels, C. Atherton, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 160405 (2007).
10. S. Inouye *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 080402 (2001).
11. T. W. Neely, E. C. Samson, A. S. Bradley, M. J. Davis, B. P. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 160401 (2010).
12. S. Burger, K. Bongs, S. Dettmer, W. Ertmer, K. Sengstock, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5198 (1999).
13. J. Denschlag *et al.*, *Science* **287**, 97 (2000).
14. J. J. Chang, P. Engels, M. A. Hoefer, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 170404 (2008).
15. J. Kasprzak *et al.*, *Nature* **443**, 409 (2006).
16. S. Christopoulos *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 126405 (2007).
17. A. Amo *et al.*, *Nature* **457**, 291 (2009).
18. E. Wertz *et al.*, *Nat. Phys.* **6**, 860 (2010).
19. A. Amo *et al.*, *Phys. Rev. B* **82**, 081301 (2010).
20. K. G. Lagoudakis *et al.*, *Nat. Phys.* **4**, 706 (2008).
21. C. W. Lai *et al.*, *Nature* **450**, 529 (2007).
22. I. Carusotto, C. Ciuti, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 166401 (2004).
23. D. Sanvitto *et al.*, *Nat. Phys.* **6**, 527 (2010).
24. S. Pigeon, I. Carusotto, C. Ciuti, *Phys. Rev. B* **83**, 144513 (2011).
25. Materials and methods are available on Science Online.
26. A. D. Jackson, G. M. Kavoulakis, C. J. Pethick, *Phys. Rev. A* **58**, 2417 (1998).
27. A. M. Kamchatnov, L. P. Pitaevskii, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 160402 (2008).
28. A. V. Yulin, O. A. Egorov, F. Lederer, D. V. Skryabin, *Phys. Rev. A* **78**, 061801 (2008).

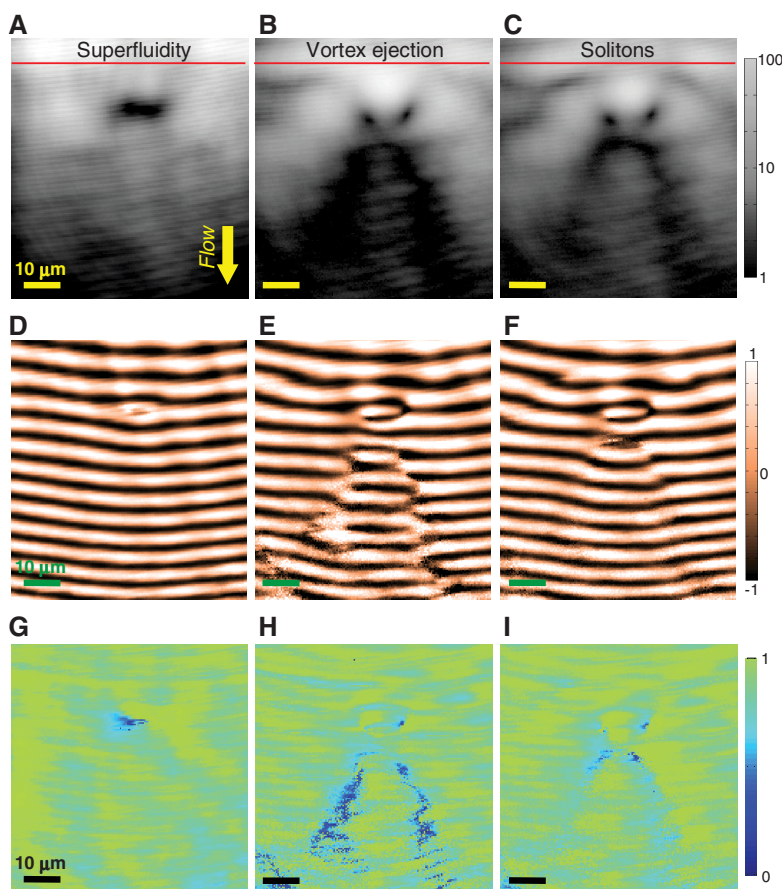


Fig. 3. (A to C) Real-space images of the polariton gas flowing downward at different excitation densities in the presence of a double defect (total width: $15 \mu\text{m}$). The gas is injected above the red line (25). At high density (A) (117 mW), the fluid is subsonic ($v_{\text{flow}} = 0.25\bar{c}_s$) and flows in a superfluid fashion around the defect. At lower densities (B) (36 mW; $v_{\text{flow}} = 0.4\bar{c}_s$), a turbulent pattern appears in the wake of the defect, eventually giving rise to the formation of two oblique dark solitons (C) ($v_{\text{flow}} = 0.6\bar{c}_s$; 27 mW). (D to F) Interferograms corresponding to (A) to (C), respectively. (G to I) show the corresponding degree of first-order coherence [$g^{(1)}$, see (25)]. Saturated values of $g^{(1)}$ are due to the uncertainty in the measurements.

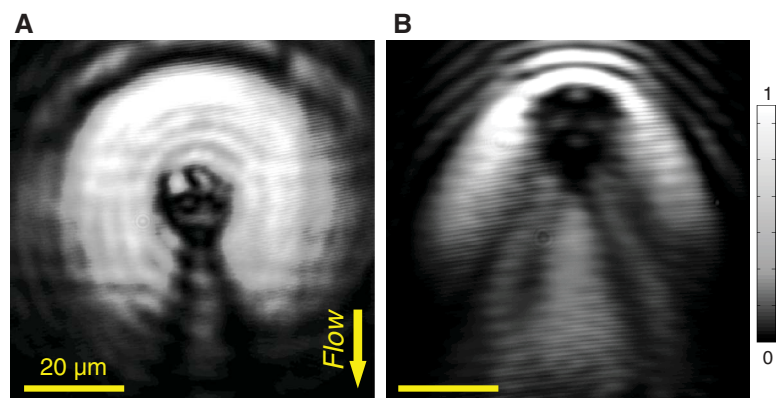


Fig. 4. Real-space images of the polariton flow around a large defect ($17 \mu\text{m}$ in diameter) at low (A) ($k = 0.2 \mu\text{m}^{-1}$) and high (B) ($k = 1.1 \mu\text{m}^{-1}$) injected wave vectors showing, respectively, the formation of a soliton doublet and quadruplet.

REPORTS

29. Y. Larionova, W. Stolz, C. O. Weiss, *Opt. Lett.* **33**, 321 (2008).
30. A. J. Daley, P. Zoller, B. Trauzettel, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 110404 (2008).
31. N. G. Berloff, Turbulence in exciton-polariton condensates. Preprint available at <http://arxiv.org/abs/1010.5225> (2010).

Acknowledgments We thank S. Barbay, J. Bloch, R. Kuszelewicz, W. D. Phillips, L. P. Pitaevskii, and M. Wouters for useful discussions, and L. Martiradonna for the confocal masks. This work was supported by the IFRAF, CLERMONT4, and the Agence Nationale de la Recherche. A.B. and C.C. are members of the Institut Universitaire de France.

Supporting Online Material www.sciencemag.org/cgi/content/full/332/6034/1167/DC1 Materials and Methods Figs. S1 to S4

28 December 2010; accepted 11 April 2011
10.1126/science.1202307

CHAPITRE 3

les nanocristaux

La synthèse de nanostructures a été marquée lors des deux dernières décennies par des progrès importants aboutissant à la création de structures cristallines parfaitement contrôlées et de formes variées (bâtonnets, tetra/octo-pods, plaquettes...). Il s'agit d'objets cristallins d'une taille caractéristique inférieure à la centaine de nanomètres. En raison de cette faible taille, leurs propriétés optiques et électroniques sont dominées par les effets du confinement quantique. Par exemple, en jouant sur la taille du cœur de ces objets, on peut modifier la longueur d'onde des photons émis sur une large gamme spectrale. La compréhension des interactions entre les charges au sein de ces particules a permis de développer une nouvelle génération de sources de lumière capable d'émettre des photons à la demande.

Pour de telles sources de lumière, les applications sont nombreuses. En raison de leur faible taille, il est envisageable de les employer comme marqueurs pour suivre le déplacement de molécules dans des tissus biologiques. La cryptographie quantique est aussi un domaine d'application de sources des photons uniques. Dans l'équipe, nous nous sommes intéressés à une catégorie très particulière et prometteuse de sources de photons uniques. Quelques mois avant le début de ma thèse, l'équipe a développé une collaboration avec le National Nanotechnology Laboratory (NNL) à Lecce (Italie). Dans le cadre de cette collaboration, nous avons eu à disposition des nanocristaux de différentes tailles en forme de nanobâtonnets.

Peu après leur première réalisation, les nanocristaux ont montré un fort potentiel en permettant une utilisation à température ambiante, et une grande souplesse dans la fabrication. Grâce à la synthèse chimique, il est possible de choisir la longueur d'onde des photons émis en ajustant la taille et le matériau choisi. Cependant, les nanocristaux présentent des inconvénients longuement étudiés ces dernières années. Notamment, il a été observé que les nanocristaux arrêtaient subitement d'émettre des photons, puis recommençaient à émettre tout aussi aléatoirement sans aucune modification de l'excitation. Ce phénomène nommé clignotement ou scintillement, très handicapant pour les applications, est observé aussi avec d'autres systèmes tels que des molécules organiques [113, 114], des protéines fluorescentes [115], des nanocristaux de silice [116] ou de CdSe [117]. Comme de

nombreux groupes [118, 119, 120, 121], nous avons montré qu'il était possible de limiter ce désagrément.

Dans ce chapitre, je vais décrire l'étude que j'ai effectuée sur ces nanobâtonnets. Après une courte présentation des méthodes de synthèse et d'étude de ces particules, je décrirai la structure électronique de ces nano-objets et montrerai comment nous pouvons contrôler l'émission des photons émis en contrôlant les paramètres géométriques des nanocristaux. Enfin, je présenterai deux propositions étudiées au laboratoire pour manipuler ces particules pour d'éventuelles applications.

3.1 Système expérimental

Je vais décrire ici les moyens à notre disposition pour caractériser nos échantillons. L'observation des nanocristaux se fait à l'aide d'un microscope confocal, qui sera présenté dans le paragraphe 3.1.1. Pour étudier la fluorescence, nous utilisons au choix une caméra CCD, qui nous permet d'observer une grande zone de l'échantillon, ou un interféromètre de Michelson (présenté en section 3.1.2), qui est aussi utilisé en configuration dite de Hanbury-Brown et Twiss [72] pour étudier les corrélations de photons, la cohérence des photons émis ou encore la dynamique d'émission en mesurant les temps de vie caractéristiques (voir paragraphe 3.1.3). Nous pouvons aussi envoyer le faisceau de photons sur un spectromètre couplé à une caméra CCD (Pixis 400 de Princeton Instruments, 95% d'efficacité quantique à 600nm) pour étudier le spectre émis moyenné dans le temps.

Selon l'étude que nous souhaitons effectuer, nous pouvons ajouter sur le parcours optique un système résolu en polarisation. Composé d'une lame demi-onde et d'un cube séparateur de polarisation, il nous permet ainsi de sélectionner la polarisation des photons envoyés sur les détecteurs.

Lors de mon travail de thèse j'ai concentré mon travail sur l'étude de la statistique des photons émis. Je me suis donc principalement servi de la configuration dite d'Hanbury-Brown et Twiss.

3.1.1 Microscopie confocale

L'étude de la fluorescence des nanocristaux est réalisée à l'aide d'un microscope inversé (Olympus IX70), utilisé en configuration confocale, voir schéma 3.1. L'excitation est focalisée sur l'échantillon à l'aide d'un objectif, qui collecte aussi la fluorescence du ou des nanocristal(aux) observé(s). La lumière collectée est filtrée

successivement par un dichroïque, qui sépare spectralement le faisceau de pompe du signal, puis spatialement par un diaphragme (OPS-TUX) pour réduire le bruit parasite et s'affranchir de la luminescence d'éventuels émetteurs situés près de l'objet étudié.

Les échantillons peuvent être illuminés au choix par une lampe UV à mercure, qui permet d'observer une grande partie de l'échantillon, ou une source externe qui est dans notre cas une diode laser (PicoQuant PDL-800-B) pulsée à 404nm, à un taux de répétition multiple de 2.5MHz (jusqu'à 40MHz) et d'une durée comprise entre 80 et 300 ps (la durée des impulsions augmente avec l'intensité d'émission du laser et diminue avec le taux de répétition).

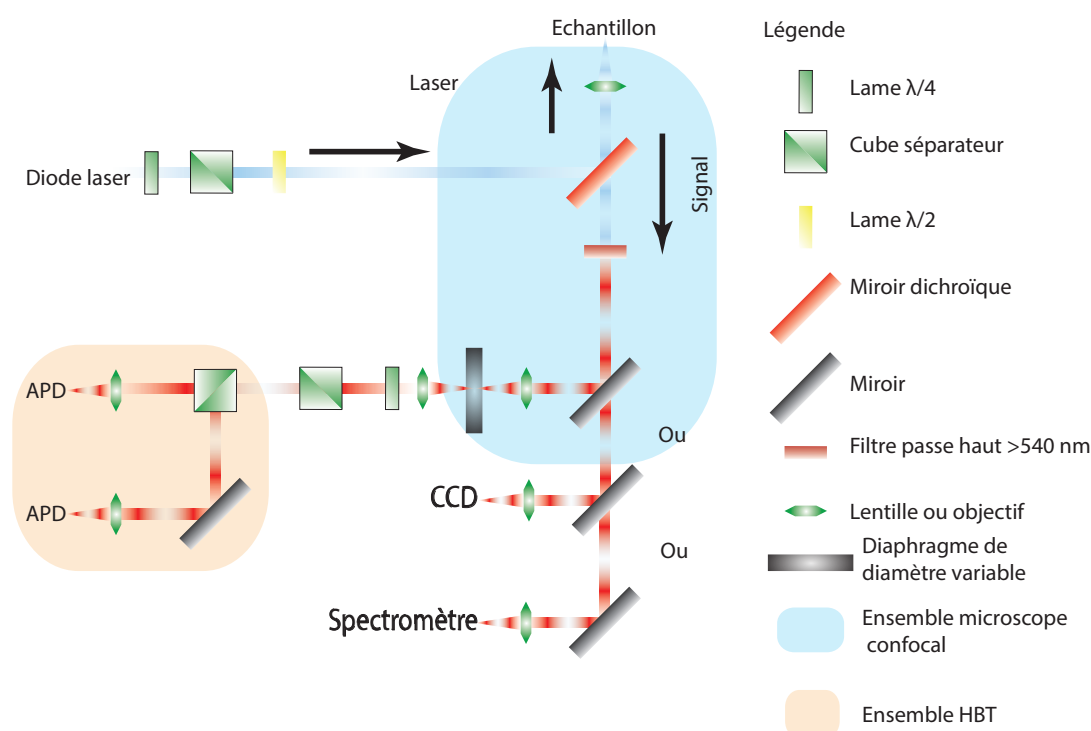


FIGURE 3.1 – Schéma du montage expérimental

Afin d'étudier plus efficacement l'émission des nanocristaux, nous utilisons des objectifs à grande ouverture numérique et fort grossissement. Ceux-ci nous permettent de collecter la plus grande partie des photons émis par un émetteur unique. Nous avons pour cela deux objectifs à notre disposition. Le premier, à immersion (ApoChromat, Olympus), présente une ouverture numérique de 1,4 et un grossissement 100x. Le second est un objectif à air (ApoChromat, Olympus), d'ouverture 0,95 et de grossissement 100x.

L'objectif est positionné sur un dispositif de trois cales piézo-électriques (Tritor3D-102, Piezosystem Jena), contrôlé par une carte de sortie analogique (DAQ 6713, National Instruments) et un programme Labview développé au laboratoire. Le déplacement dans le plan parallèle à l'échantillon (course = $80\mu m$) permet de cartographier une zone de l'échantillon et de se placer précisément sur un nanocristal. Le déplacement suivant l'axe optique peut-être utilisé pour affiner la focalisation. Le faisceau est ainsi focalisé sur l'échantillon en un point dont la taille est celle de la tache de diffraction : $1,22 * \frac{\lambda}{NA}$. La résolution spatiale du dispositif est donc pour la diode laser de $350nm$ avec l'objectif à immersion et de $520nm$ avec l'objectif à air.

Le signal collecté est séparé de l'excitation par un miroir dichroïque transmettant les longueurs d'ondes supérieures à $525nm$. Afin de supprimer complètement le faisceau laser de pompe, un filtre passe haut supplémentaire de longueur d'onde de coupure $530nm$ est utilisé. Ainsi, il ne nous reste que la fluorescence de l'échantillon qui est collimatée et envoyée vers le système de détection.

3.1.2 Montage d'Hanbury-Brown et Twiss

Pour caractériser la fluorescence et déterminer l'unicité des photons émis, nous mesurons la fonction d'auto-corrélation du second ordre du flux de photons. Une source de photons uniques peut se caractériser simplement par le dégroupement de photons que l'on peut observer. Cependant il n'existe pas de détecteurs capable de compter parfaitement les photons. Un tel détecteur devrait en effet pouvoir détecter deux photons successifs. Les détecteurs à notre disposition, des photodiodes à avalanches (noté APD¹), présentent tous un « temps noir » après chaque détection pendant lequel ils sont aveugles. Si deux photons incidents séparés par un temps inférieur à ce temps noir arrivent sur ce détecteur, celui-ci ne verra qu'un unique évènement. Il est donc incapable d'identifier du dégroupement de photons en raison de ce temps aveugle. De plus, si deux photons arrivent au même instant sur un même détecteur, celui-ci émettra le même signal que pour un unique photon. Robert Hanbury Brown et Richard Q. Twiss [72] ont développé une technique permettant de mesurer la fonction d'autocorrélation du second ordre à partir de deux détecteurs. Nous allons donc employer cette technique pour mesurer la fonction d'autocorrélation du flux de photons et caractériser les propriétés d'émission de photons uniques des nanocristaux.

Comme représenté sur le schéma 3.2, le flux de photons est divisé en deux par une lame séparatrice puis envoyé sur deux détecteurs. Ces deux détecteurs

1. APD pour Avalanche PhotoDiode, acronyme anglais

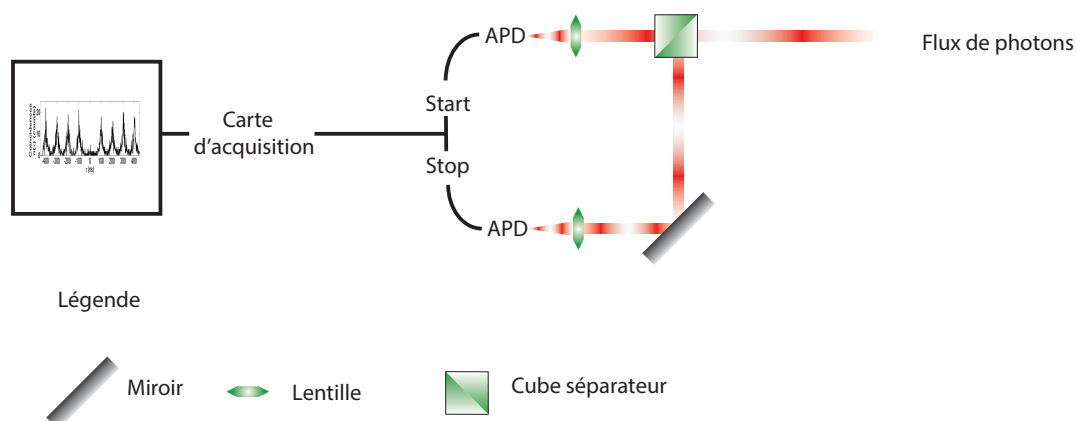


FIGURE 3.2 – Schéma de principe d'un interféromètre d'Hanbury-Brown et Twiss

nous permettent de mesurer le temps τ séparant les photons incidents. Lorsqu'un premier photon est détecté sur une APD, celui déclenche une horloge qui est interrompue par la détection d'un autre photon sur l'autre APD. Nous enregistrons donc les temps relatifs d'arrivée des photons. En répétant cette opération un grand nombre de fois, on peut construire l'histogramme de coïncidence $h(\tau)$ des délais séparant la détection de deux photons. $h(\tau)$ représente alors une estimation stochastique non-normalisée de la probabilité $P(t + \tau | t)$ de détecter un photon au temps $t + \tau$ sachant qu'un photon a été détecté au temps t . $P(t + \tau | t)$ est proportionnel à la fonction d'autocorrélation du second ordre et $h(\tau)$ peut donc être utilisé comme une estimation directe de $g^{(2)}(\tau)$.

Les APD sont des Perkin Elmer de type SPCM-AQR-13 présentant un nombre de coups noirs inférieur à 250 Hz et une efficacité quantique à 600nm de 65%. La carte d'acquisition utilisée dans cette configuration est une Time Harp couplée à un routeur PRT 400 de PicoQuant. La résolution temporelle de ce système est de 0.5 ns. La carte d'acquisition enregistre le temps séparant deux événements, si celui-ci est inférieur à $4.6\mu s$. Si l'horloge est amenée à dépasser cette limite, la carte ignore l'évènement déclencheur. Nous perdons donc un photon dans la statistique. Toutefois, nous obtenons directement l'histogramme de coïncidences.

3.1.3 Mesure des temps de vie

Pour connaître la dynamique d'émission des photons détectés, nous pouvons changer légèrement le système d'acquisition afin de mesurer le temps séparant une impulsion laser, et donc la création des paires électrons-trou, de la détection d'un photon. Comme représenté sur la figure 3.3, dans cette configuration, les APD

sont reliées à un routeur, lui-même relié à une carte d'acquisition. Dans ce mode, dit « t3r », la carte d'acquisition (Pico Harp 300 couplée au routeur PHR 800 de PicoQuant) enregistre les temps absolus d'arrivée des photons et les temps d'émission des impulsions laser.

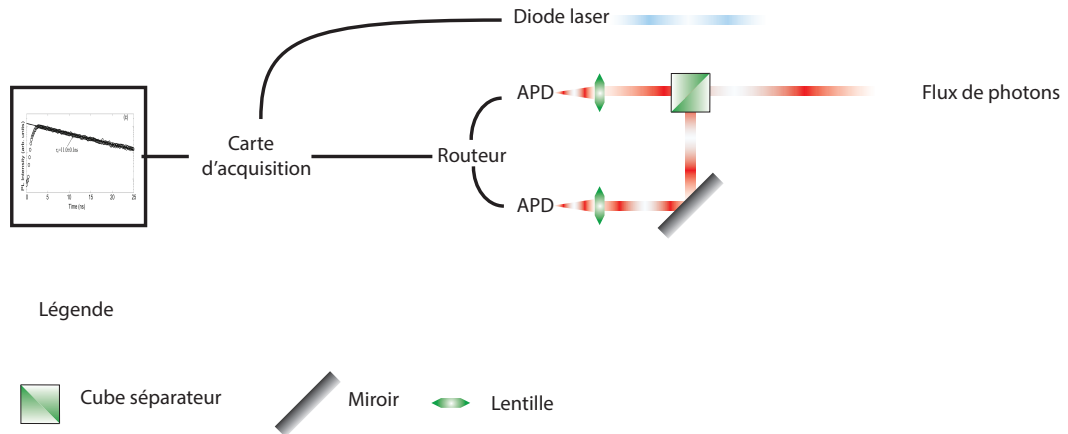


FIGURE 3.3 – Schéma de principe de la mesure du temps de vie des paires électrons-trous.

Dans cette configuration, contrairement à la précédente, nous enregistrons tous les photons détectés. Nous avons donc accès à un plus grand nombre d'évènements pour l'étude de la dynamique d'émission. Un autre point important est qu'il est possible de sélectionner par cette méthode d'enregistrement les photons à analyser en fonction des intensités d'émissions. L'inconvénient ici est qu'il est seulement possible d'obtenir l'histogramme de coïncidence en post-traitement.

Au début de ma thèse, nous ne disposions que de la carte Time Harp, et alternions les configurations. Une première mesure de l'histogramme de coïncidence nous permettait de nous assurer que nous observions bien un nanocristal unique, puis une seconde mesure dans le dernier mode était nécessaire pour étudier tous les photons émis par le nanocristal. C'est pourquoi, lors des expériences, les deux méthodes étaient utilisées en alternance. Elles ont ensuite été utilisées en parallèle (après l'achat d'une seconde carte d'acquisition).

3.1.4 Pertes du montage et bruit de mesure

Afin de mesurer l'efficacité quantique des différents nanocristaux, nous avons mesuré les différentes pertes tout au long du parcours optique. Celles-ci sont importantes à prendre en compte si l'on souhaite estimer le nombre de photons émis

par le nanocristal. La figure 3.4 montre l'estimation de toutes les pertes mesurées à l'aide d'un laser hélium néon continu. Compte tenu de tous les éléments optiques, nous obtenons une estimation de l'efficacité de détection égale à 2.8%.

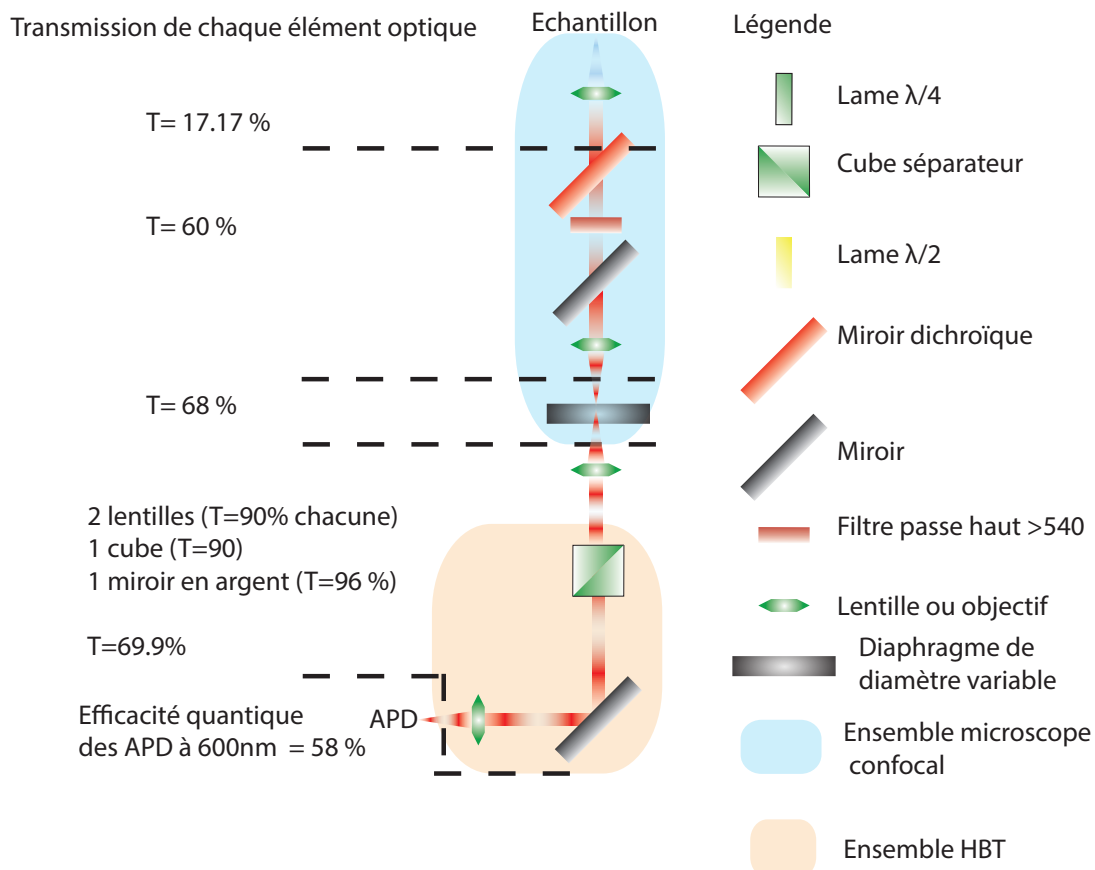


FIGURE 3.4 – Schéma de principe du microscope confocal détaillant toutes les sources de pertes mesurées

Il est important de noter que les mesures d'autocorrélation montrées dans ce manuscrit sont exemptes de soustraction du bruit.

3.2 Nano-bâtonnets ou Dot-in-Rods

3.2.1 Synthèse

Les nanocristaux semiconducteurs sont obtenus par synthèse chimique, c'est-à-dire réaction chimique de précurseurs, ce qui permet une fabrication par croissance² contrôlée. Jusqu'en 2007, les nanocristaux produits présentaient un rapport d'aspect (longueur/diamètre) faible (le plus grand rapporté est de 4 :1). Cette année là, une nouvelle approche basée sur une croissance « ensemencée »³ (figure 3.5 a), proposée par L. Carbone et ses collaborateurs [65], permet d'obtenir des nanocristaux asymétriques en partant d'un cœur sphérique déjà préparé. Employée pour synthétiser des nanocristaux de *CdSe/CdS*, cette technique offre de nombreux avantages par rapport à d'autres techniques de croissance de nanocristaux de type cœur/coquille. Les nanocristaux, que nous avons utilisés, sont des nano-bâtonnets (ou Dot-in-Rods⁴) qui présentent les avantages suivants :

- un rapport d'aspect (longueur/diamètre de la coquille) important, jusqu'à 30 pour 1, au lieu de 4 pour 1 dans les NCs traditionnels
- la température de synthèse étant plus élevée, la forme des nanocristaux est bien conservée, et la probabilité d'obtenir des agrégats est plus faible [65].
- la température de synthèse permet une migration des atomes à l'interface entre le cœur et la coquille diminuant d'autant les contraintes sur la structure et les risques de défauts.

L'image 3.5 b au microscope électronique à transmission (ou TEM) de ces DRs montre un résultat typique de ce type de croissance. Après chaque synthèse, une mesure au TEM à haute résolution (noté HRTEM) comme montrée dans la figure 3.5 c, nous offre la possibilité de mesurer les tailles du cœur et de la coquille. Afin de mieux visualiser les différents éléments de l'hétérostructure, une représentation en fausses couleurs est visible sur l'image 3.5 d. Cette représentation est basée sur la variation de la périodicité du contraste au HRTEM. La zone rouge correspondant au cœur en CdSe montre un décalage entre les réseaux cristallins de 4.2% par rapport à la zone en vert correspondant à la coquille de CdS. On notera que l'écart entre le paramètre de maille des deux réseaux cristallins de CdSe et CdS dans le massif n'est que de 4%. Ce faible écart, couplé à la température élevée de croissance, permet la synthèse de nanocristaux avec d'excellentes propriétés optiques.

2. de type bottom-up

3. Seeded-Growth en anglais

4. noté DRs dans la suite du manuscrit

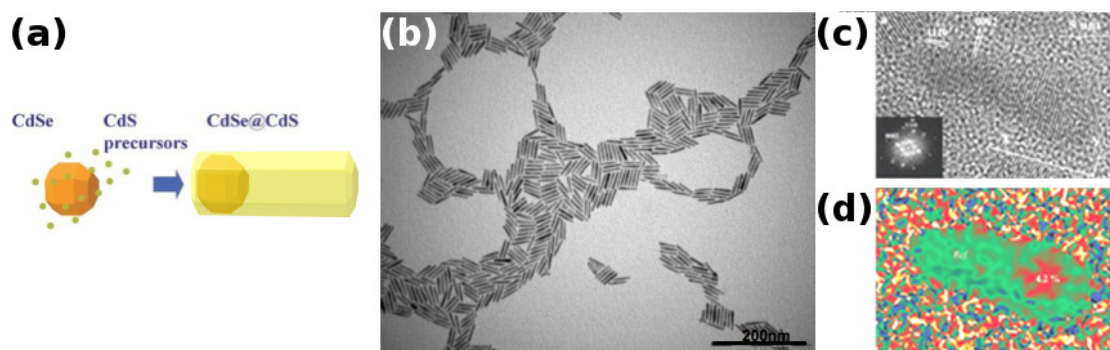


FIGURE 3.5 – (a) Principe de croissance des DRs. (b) Image au TEM d'un ensemble de DRs (c) Image au HRTEM d'un unique DR (d) Représentation en fausse couleur de l'écart de maille. (c et d) reproduit de [65]

Lors de ma thèse, j'ai étudié différents nanocristaux, toujours de type cœur/coquille composés de $CdSe/CdS$, mais de dimensions différentes. Le tableau 3.1 récapitule les caractéristiques de l'ensemble des nanocristaux étudiés. Nous avons pu comparer l'influence de la taille du cœur, de l'épaisseur de la coquille ainsi que de la longueur du bâtonnet sur les propriétés des photons émis.

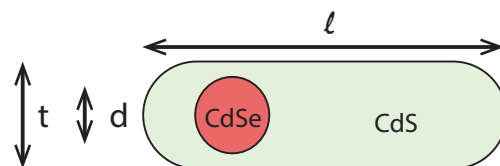


FIGURE 3.6 – Schéma d'un Dot-in-Rod et ses paramètres géométriques. Dans tout le manuscrit, nous utiliserons les mêmes notations : l =longueur, d =diamètre du cœur et t =épaisseur

Les nanocristaux sont synthétisés dans du chloroforme ($CHCl_3$); cependant pour des raisons de simplicité d'usage en raison des effets du chloroforme, nous préférons les utiliser après un transfert dans une solution de toluène (C_7H_8). Nous avons eu l'occasion de comparer l'influence du solvant sur nos NCs, et constaté qu'entre le chloroforme et le toluène, la seule variation notable était due à la vitesse d'évaporation. L'évaporation du chloroforme à température ambiante est plus rapide que celle du toluène. En s'évaporant, le solvant entraîne et agrège les nanocristaux sur une zone plus petite. Mis à part un nombre plus élevé d'agrégats, lors de nos observations, nous n'avons vu aucune modification des propriétés d'émission après un dépôt issu d'une solution de toluène ou de chloroforme.

n °échantillon	diamètre du cœur	épaisseur du bâtonnet	longueur du bâtonnet
DRT 74	1.8 (nm)	?? (nm)	80 (nm)
ARDRT 31	2.7 (nm)	?? (nm)	50 (nm)
DRT 42	2,9 (nm)	4 (nm)	22 (nm)
DRT 46	2,9 (nm)	4 (nm)	72 (nm)
DRT 22	2,7 (nm)	7 (nm)	22 (nm)
DRT 20	2,7 (nm)	7 (nm)	35 (nm)
DRT 23	2.7 (nm)	7 (nm)	35 (nm)
DRT 26	2.7 (nm)	7 (nm)	58 (nm)
DRT 21	4.2 (nm)	7.5 (nm)	42 (nm)

TABLE 3.1 – Récapitulatif des nanocristaux étudiés

3.2.2 Mécanismes multiexcitoniques dans les nanocristaux

Nous excitons les électrons bien au dessus de la bande interdite. Les relaxations intrabandes jouent alors un rôle majeur pour que les charges relaxent vers l'état fondamental avant l'émission des photons.

En raison de la taille nanométrique de nos structures, l'écart entre les niveaux d'énergie (100 meV) est nettement supérieur à l'énergie des phonons (25 meV). On pourrait alors s'attendre un ralentissement des processus de relaxations intrabandes et de décohérence car un seul phonon ne serait pas suffisant pour permettre une transition, mais expérimentalement on constate que ces relaxations se produisent sur des temps très courts.

En effet, les trous présentent une densité d'états très importante du fait de la dégénérescence de la bande de valence et de la faible courbure de la bande de valence pour les trous lourds. Les électrons peuvent alors transférer leur énergie aux trous par interaction coulombienne par un processus, nommé effet Auger. Représentés dans la figure 3.7, ces effets sont exaltés dans les nanocristaux du fait du très fort confinement des charges.

Les processus de relaxation intrabande sont beaucoup plus rapides que les processus d'émission radiative dont les temps de vie caractéristiques sont, nous le verrons, de quelques nanosecondes.

Lorsque l'on excite plusieurs paires électron-trou avec une impulsion laser intense, ces interactions coulombiennes permettent une désexcitation non radiative des états multi-excitoniques. L'énergie de recombinaison est transférée à une autre charge. Seule la dernière paire se recombine en émettant un photon. La fluorescence d'un nanocristal peut donc être comparée à celle d'un système à deux niveaux.

Dans le cas de nanocristaux de taille plus élevée, il est possible d'observer des cascades radiatives multi-excitoniques [122, 123] analogue à celles vues dans les

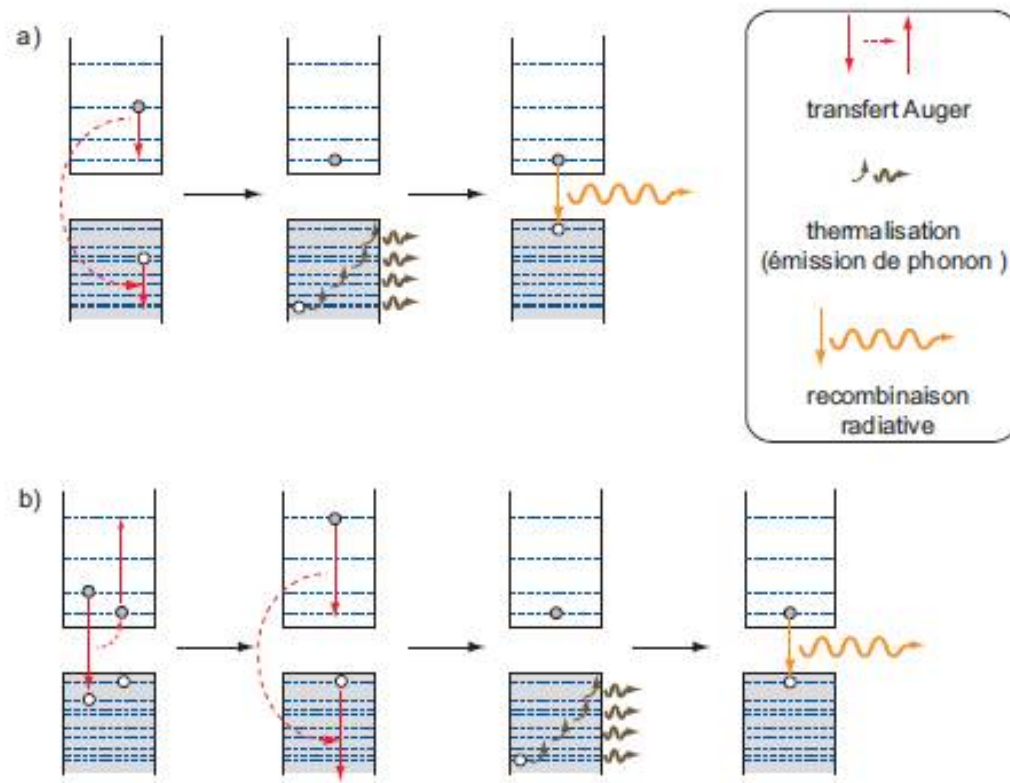


FIGURE 3.7 – Représentation schématique de différents processus Auger pouvant se produire dans un nanocristal. (a) Avec une paire électron-trou, on observe la relaxation de l'électron vers son niveau fondamental en même temps que l'excitation d'un trou. Celui-ci relaxe par la suite par émission de phonons. Enfin un photon est émis alors que la paire électron-trou se trouve dans son niveau fondamental. La figure (b) représente la désexcitation non radiative d'un biexciton. L'énergie de recombinaison de la première paire est transférée à la paire restante. Après relaxation vers son état fondamental, celle-ci se recombine radiativement pour émettre un photon unique.

boîtes quantiques épitaxiées. Ces cascades sont visibles car les interactions coulombiennes sont moins efficaces que dans des structures plus petites.

La quantification des niveaux d'énergie et l'efficacité des processus Auger d'interaction coulombienne nous permettent de considérer les nanocristaux comme des systèmes à deux niveaux qui peuvent émettre des photons uniques.

3.2.3 Structure électronique : transition entre deux catégories de NCs

Avec le développement de nanocristaux de tailles et matériaux variées, la communauté scientifique a longuement étudié la structure électronique de tels systèmes, et de nombreux travaux décrivent la grande variété des structures observées [124, 125, 126, 127, 128]. Si l'on s'intéresse aux porteurs de charges au sein de ces structures, deux grands familles de NCs se distinguent. Dans le type α (figure 3.8a), les trous ainsi que les électrons sont confinés dans le cœur de la structure. Leurs fonctions d'onde sont ainsi localisées au sein de l'hétérostructure. Au contraire, dans le type β (figure 3.8b), seule une charge est localisée, alors que l'autre est délocalisée dans la coquille. A ces deux grandes familles de nanocristaux appartiennent les nanocristaux sphériques traditionnels de CdSe/ZnS et CdSe/CdS (figure 3.8c et d).

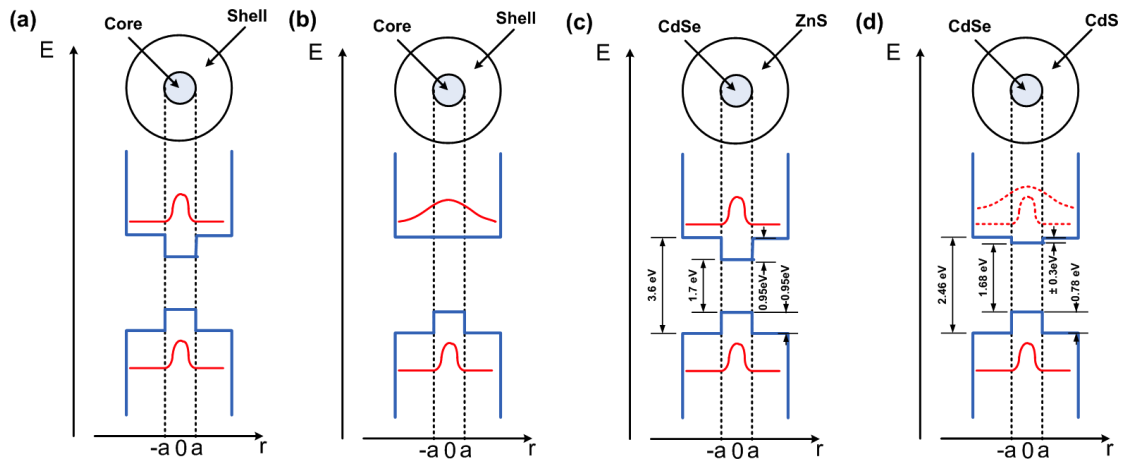


FIGURE 3.8 – Les principales structures de bandes de NCs : (a) Type α : les deux porteurs de charges sont confinés, (b) Type β : seul un porteur de charge est confiné, (c) Structure de bande des nanocristaux de CdSe/ZnS exemple classique de Type α , (d) Structure de bande des nanocristaux de CdSe/CdS tendant vers le type β .

Examinons en détail le cas des nanocristaux de *CdSe/CdS*. En raison de l'écart entre les bandes interdites du CdSe et du CdS (respectivement 1.68eV et 2.46eV [2]) et de l'alignement des bandes, les bandes de valence sont décalées l'une par rapport à l'autre de $\Delta_v = 0.78\text{eV}$. Ce décalage induit un fort confinement pour les trous dans le CdSe. En revanche, le décalage entre les bandes de conduction n'est pas une donnée clairement établie dans la littérature [129, 130], et est compris entre $[-0.3, 0.3\text{eV}]$. Le comportement des électrons n'est donc pas très bien défini

et selon les cas est localisé ou délocalisé.

Une technique usuelle pour déterminer le confinement des charges est basée sur l'étude des temps de vie des états excités pour différentes épaisseurs de coquilles. Par exemple, en 2008 Malher [121] montre qu'avec un cœur de $2.5nm$, les temps de vie radiatifs augmentent de $25ns$ à $60ns$ lorsque l'épaisseur de la coquille varie de 1 à 9 couches atomiques. Ce résultat est aisément compréhensible pour les nanocristaux de type β , lorsque l'on examine le comportement de la fonction d'onde des électrons. Ceux-ci, délocalisés dans la coquille, voient leurs fonctions d'ondes étalées sur un plus grand volume au fur et à mesure que l'épaisseur augmente, ce qui en diminue la superposition entre les fonctions d'onde des électrons et trous, réduit leur interaction et augmente par la même occasion le temps de vie des charges au sein du nanocristal.

L'absence de consensus autour du décalage entre les bandes de conduction dans les nanocristaux sphériques se retrouve aussi pour les nano-bâtonnets. Certaines expériences montrent que les DRs sont de type α [131] alors que d'autres expériences montrent l'opposé, de type β [131]. L'incertitude est alimentée par la différence entre, d'un côté, les mesures sur l'écart entre les bandes confirmant les prédictions théoriques, et de l'autre côté les mesures directes de spectroscopie indiquant une délocalisation des charges sur l'ensemble de la structure [124, 125, 126, 127, 128].

Sitt et ses collaborateurs [122] suggèrent dès 2009 que le confinement des électrons est fortement dépendant du diamètre du cœur. Leur étude de l'émission des multiexcitons montre une variation à la fois pour l'énergie des liaisons biexcitoniques (Δ_{BX}) et pour l'émission du tri-exciton en fonction du diamètre du cœur. A partir du signe de l'énergie des bi- et tri-excitons, ils en déduisent la nature de l'interaction (attractive ou répulsive), et ainsi ils en déduisent le type de localisation respective des charges.

Ils relèvent qu'avec un diamètre de cœur inférieur à $2.8nm$, Δ_{BX} est positif, l'interaction est répulsive, traduisant le fait que les charges ne présentent pas le même type de localisation (électron délocalisé dans la coquille et trou localisé dans le cœur) ainsi que l'émission du tri-exciton est fortement réduite, contrairement aux cas avec un cœur supérieur à $2.8nm$. Ainsi, il est possible d'observer pour une même espèce de nanocristaux une transition de la structure électronique d'un type α vers un type β . Les cœurs d'un diamètre supérieur à $2.8nm$ ont une interaction entre excitons attractive, en raison de la localisation des deux porteurs de charges, et sont donc de type α . Les cœurs d'un diamètre inférieur à $2.8nm$ ont

une interaction entre excitons répulsive et sont de type β .

La structure électronique des nanocristaux en $CdSe/CdS$ est donc fortement dépendante de la taille des particules observées. En conséquence, il est possible de contrôler la fonction d'onde des électrons dans ce type d'hétérostructure.

Dès le début de ma thèse, nous nous sommes intéressés à la structure électronique des DRs, et pour cela, nous avons développé une technique originale pour étudier le confinement des charges. Nous avons utilisé pour cela sur la fonction d'autocorrélation du second ordre du signal émis à délai nul. Comme évoqué précédemment (section 1.3), cette fonction est directement liée à la probabilité d'émission de deux photons au même instant. Cette probabilité est une manifestation de la dynamique des charges au sein du nanocristal, qui est fortement contrôlée par l'effet Auger. L'étude de la fonction d'autocorrélation, nous permet de comparer l'efficacité de l'effet Auger dans différents nanocristaux.

Le taux de recombinaison Auger (γ_A) est directement proportionnel au confinement des charges. Plus les charges sont confinées, plus le canal non-radiatif est efficace, autrement dit, en présence d'une paire de charges supplémentaires, la probabilité de voir cette paire se désexciter par effet Auger augmente avec le confinement. Ainsi, lorsque les charges sont très confinées, le canal non-radiatif de désexcitation sera plus efficace que le canal radiatif, et dominera donc la dynamique tant qu'il y aura plus d'une paire électron-trou. L'effet Auger contrôle donc directement le nombre de photons émis. Si celui-ci n'est pas efficace (c'est-à-dire $\gamma_A \leq \gamma_{rad}$) la probabilité d'émettre plusieurs photons est non nulle, ce qui se traduira lors de notre expérience par $g^2(0) \neq 0$. Dans le cas contraire, avec un effet Auger efficace (c'est-à-dire $\gamma_A \gg \gamma_{rad}$), la probabilité d'avoir deux photons au même instant est très faible, donc nous attendons $g^2(0) \approx 0$.

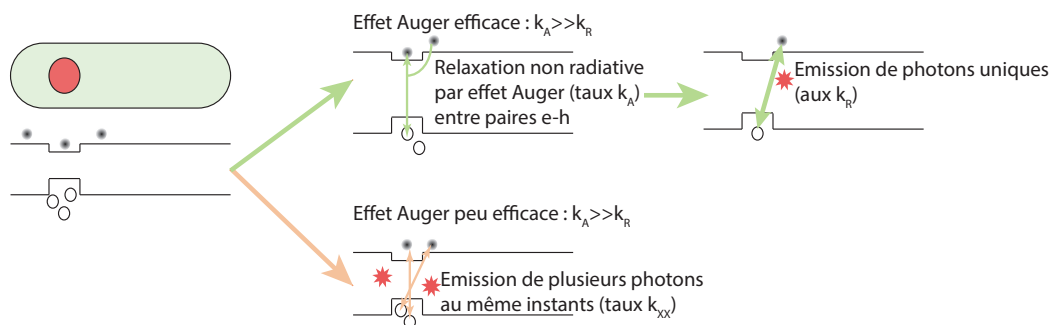


FIGURE 3.9 – Canaux de désexcitation d'un DR neutre

Pour confirmer cette assertion, nous avons comparé différents DRs avec des cœurs de tailles différentes et autant que possible, des épaisseurs et longueurs similaires comme récapitulé dans le tableau 3.1. En augmentant la puissance d'excitation, nous augmentons le nombre moyen de charges excitées dans le système, et par cette méthode, nous pouvons comparer l'efficacité Auger dans différentes conditions.

Afin de comparer les mesures entre différents nanocristaux, nous avons exprimé l'évolution du $g^2(0)$ en fonction du nombre moyen de paires électron-trou injectées dans la structure. Pour cela, nous avons déterminé le nombre moyen de paires excitées grâce à des mesures de saturation. En effet, la photoluminescence (notée PL) présente une saturation lorsque l'on augmente la puissance. L'évolution de la PL peut alors être approximée par la fonction [123] :

$$I(P) = \sum_{N=1}^{\infty} P(N, \langle N \rangle) \sum_{m=1}^N Q_{mX} \quad (3.1)$$

où $P(N, \langle N \rangle)$ est la probabilité poissonnienne d'exciter N excitons, $\langle N \rangle$ le nombre moyen de paires électron-trou et Q_{mX} l'efficacité quantique d'émission du m -ième état excitonique. On peut réécrire cette expression en séparant l'émission de l'exciton de celle des multi-excitons.

$$I(P) = I_X(P) + I_{mX}(P) \quad (3.2)$$

$$I_X(P) = \sum_{N=1}^{\infty} P(N, \langle N \rangle) Q_X = Q_X (1 - e^{-\langle N \rangle}) \quad (3.3)$$

$$I_{mX}(P) = \sum_{N=2}^{\infty} P(N, \langle N \rangle) \sum_{m=2}^N Q_{mX} \quad (3.4)$$

La figure théorique 3.10 montre la variation de la PL en fonction du nombre de paires électron-trous avec et sans effet Auger, et avec une émission de multi-excitons. La courbe noire, linéaire, représente l'évolution de la photoluminescence émise, en l'absence d'effet Auger. Dans ce cas, il est possible d'exciter de nombreux multi-excitons qui émettent un grand nombre de photons. Avec un effet Auger très efficace, seul les excitons peuvent émettre des photons, on observe donc un saturation de l'émission, comme le montre la courbe rouge. La courbe bleue montre ce que l'on s'attend avec un effet Auger efficace, mais laissant une faible probabilité d'émission multi-excitonique. Dans ce cas, on n'observe pas de saturation parfaite, mais le nombre de photons émis augmente nettement moins rapidement qu'en l'absence d'effet Auger. Cette simple méthode nous permet d'estimer directement le nombre moyen de charges excitées à partir de l'évolution de la PL. Il

sera aussi possible à partir de cette dépendance, d'en déduire l'efficacité quantique d'émission de l'exciton.

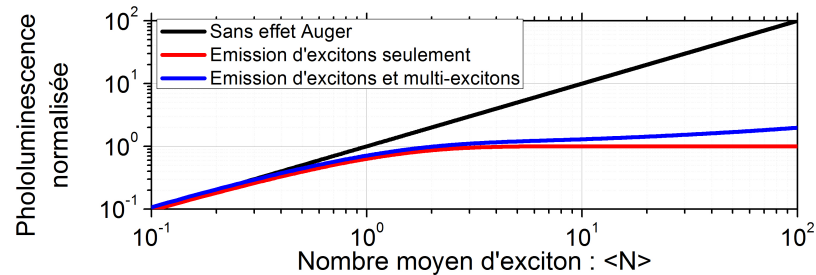


FIGURE 3.10 – Comportement théorique de la photoluminescence en fonction du nombre moyen $\langle N \rangle$ de paires électrons-trous injectées dans le nanocristal par impulsion laser sans effet Auger (courbe noire), avec l'émission d'excitons (courbe rouge continue) et avec l'émission de multi-excitons (courbe bleue).

La figure 3.11 montre les histogrammes de coïncidences $h(t)$ de deux DRs à différentes puissances. Ils diffèrent principalement par la taille du cœur ($2.7nm$ vs $4.2nm$). Nous pouvons remarquer qu'à délai nul, le pic $h(0)$ croît de manière différente avec la puissance d'excitation selon la taille du cœur de la structure. Nous avons répété, comme le montrent les multiples symboles sur la figure 3.12, cette mesure sur plusieurs DRs, une trentaine environ, afin d'avoir une statistique du comportement du $g^2(0)$ en fonction du nombre des paires électron-trou.

La figure 3.12 rassemble les dépendances en fonction du nombre moyen de paires électron-trou du $g^2(0)$ mesurées sur les nanocristaux présentés dans la figure 3.11. Dans le cas d'un cœur de diamètre important, nous nous attendons à observer une forte localisation des charges au sein du cœur, donc un effet Auger très efficace. De ce fait, ce type de bâtonnet sera une excellente source de photons uniques avec une très faible probabilité d'émettre plusieurs photons au même instant, de plus indépendante de la puissance d'excitation. Le $g^2(0)$ mesuré pour une particule de diamètre $d \approx 4.2nm$, (figure 3.12 (a)) reste inférieur à 0.12 pour toutes les puissances d'excitation, bien au delà de la saturation. La probabilité d'émettre plus d'un photon n'est donc pas dépendante du nombre de charges excitées dans le système. L'effet Auger est très efficace dans ce cas et indépendant du nombre de charges, celles-ci sont par conséquent bien localisées. Les DRs avec un cœur de $4.2nm$ sont donc de type α .

Avec des échantillons dont le cœur est petit, nous attendons une faible localisa-

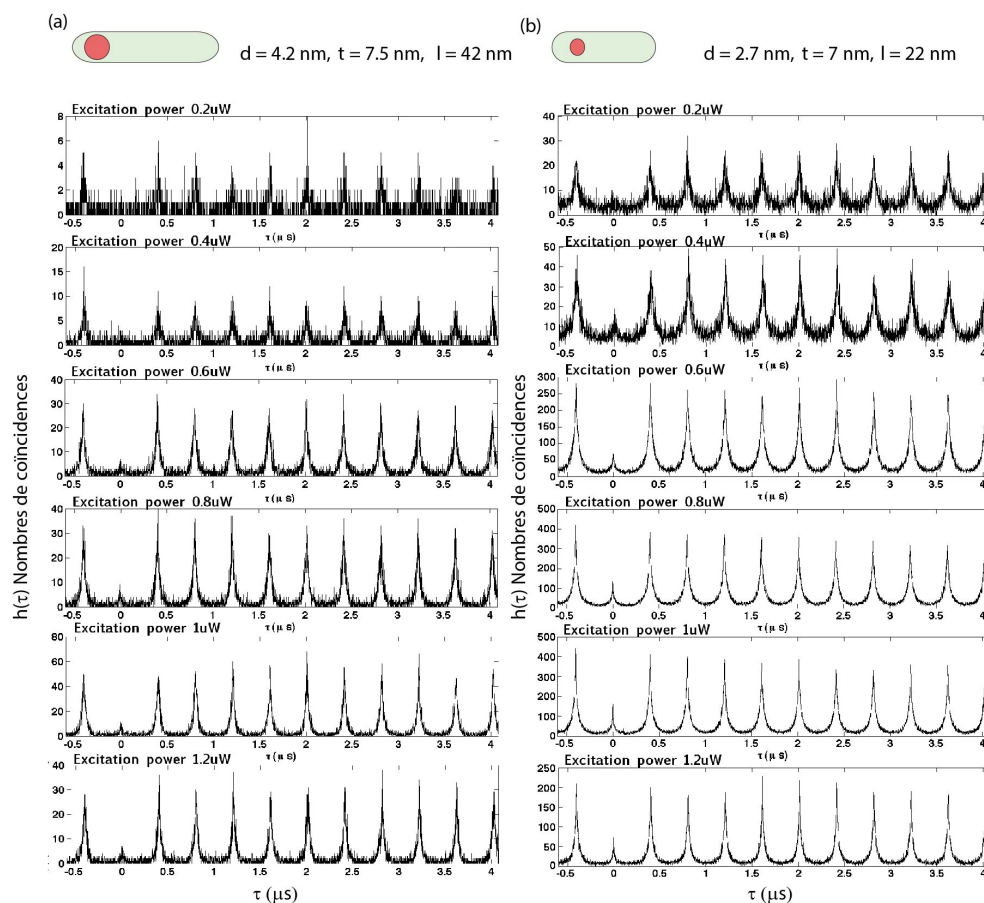


FIGURE 3.11 – Histogramme de coïncidences obtenus pour des DRs de tailles de cœur différentes ((a) $d=4,2$ nm ; (b) $d=2,7$ nm) et excités à différentes puissances.

tion qui se traduira par une émission de plusieurs photons au même instant à forte puissance d'excitation, donc un $g^2(0)$ dépendant du nombre de paires e-h excitées. La figure 3.12 (b) montre l'évolution du $g^2(0)$ pour des particules possédant un cœur de $2,7\text{nm}$. A faible puissance, celui-ci reste très faible, autour de $0,06 \pm 0,02\%$. Cependant, au fur et à mesure que l'on augmente le nombre de charges, on voit la probabilité d'émission multiple augmenter, pour atteindre un régime à haute puissance où $g^2(0) \approx 0,30$. L'effet Auger n'est pas suffisamment efficace pour compenser l'augmentation du nombre de charges dans le système. Les charges ne sont donc pas autant localisées que précédemment. Avec des petits cœurs, les DRs présentent donc les caractéristiques des nanocristaux de type β .

Compte tenu du nombre de nanocristaux observés, nous voyons que ces résultats sont bien reproductibles pour des nanocristaux de même taille de cœur et de coquille.

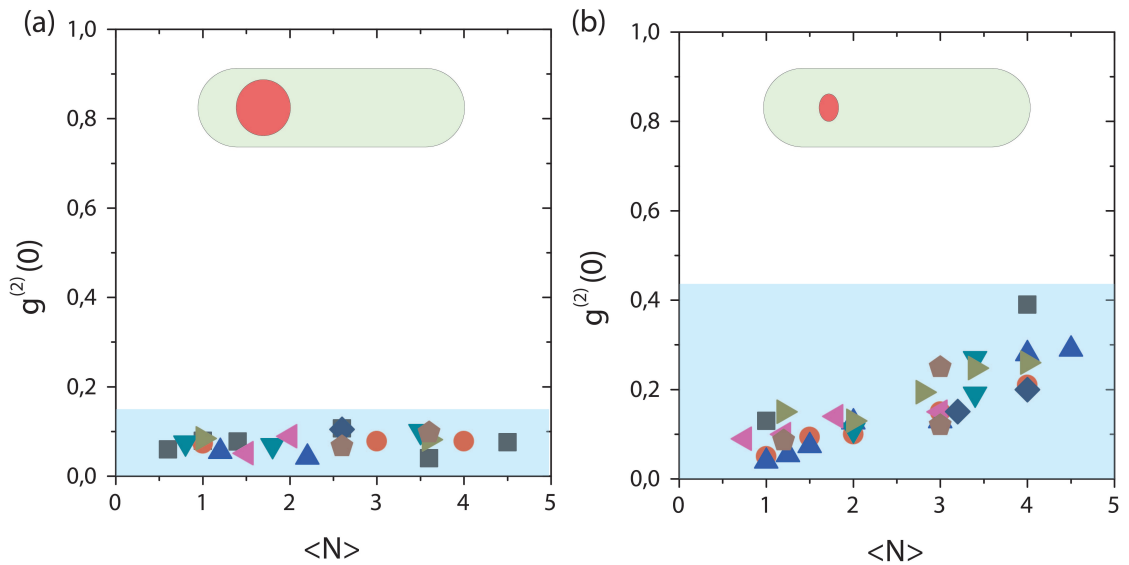


FIGURE 3.12 – Fonction d'autocorrélation $g^2(t)$ en fonction du nombre de paires électron-trou $\langle N \rangle$ pour des DRs ayant des tailles de cœur différentes : (a) $d=4,2$ nm ; (b) $d=2,7$ nm. Chaque symbole, représente une mesure sur un DR différent. Les autres paramètres géométriques sont : (a) $t=7.5$ nm, $l=42$ nm ; (b) $t=7$ nm, $l=35$ nm

Nous pouvons donc conclure que la géométrie du nanocrystal contrôle les fonctions d'onde des porteurs de charges : un changement de la forme du nanocrystal se traduit par une modification de la fonction d'onde des électrons (principalement) et des trous. Le diamètre du cœur est donc un paramètre important pour déterminer les propriétés électroniques du DR. Une transition nette entre nanocristaux de type α et β existe donc pour les DRs.

3.3 Dynamique d'émission : excitons, trions et multiexcitons

Les processus à l'origine de l'émission de photons sont variés et dépendent non seulement des excitons et multiexcitons présents mais de charges supplémentaires éventuelles portées par le nanocristal. S'il est possible d'estimer l'efficacité des processus multi-excitoniques ou mono-excitoniques à l'aide des mesures de g^2 , il est impossible par cette méthode de comparer les processus radiatifs de nanocristaux

neutres ou chargés. Dans la suite du manuscrit, nous allons montrer qu'un nanocristal voit sa statistique d'émission changer lorsqu'il s'ionise. Dans cette partie, j'étudie la dynamique d'émission, afin de comprendre s'il est possible d'identifier des processus particuliers menant à l'émission de photons et comment nous pouvons les caractériser.

Notre système expérimental nous permet de mesurer le temps séparant l'impulsion laser d'excitation et la détection d'un photon. Dans le cas simple d'un système à deux niveaux, comme expliqué dans le paragraphe 1.2.2, la distribution temporelle des temps d'arrivée de ces photons est, pour un grand nombre d'occurrences, une exponentielle décroissante dont le paramètre est le temps de vie du mécanisme d'émission.

Dans le cas de nos DRs, plusieurs mécanismes d'émission sont en compétition, et la distribution sera alors composée d'une somme d'exponentielles chacune caractérisée par un temps de vie et un poids. Afin d'extraire les temps de vie et comprendre la dynamique d'émission, nous ajustons les distributions temporelles des temps d'arrivée des photons par plusieurs exponentielles.

3.3.1 Présentation des acteurs : Excitons, trions, bi- et multi-excitons

Après une impulsion laser, de nombreuses charges sont excitées. Selon leur nombre et leur nature, celles-ci peuvent s'apparier de plusieurs manières. Il est possible d'envisager un grand nombre de combinaisons selon le nombre de paires électron-trou que nous considérons, ainsi que l'ionisation du nanocristal envisagée. La combinaison la plus simple, formée par une simple paire électron-trou, est l'exciton. En raison des différents états de spins accessibles, il existe quatre états distincts, 2 sombres et 2 brillants [132, 133]. Ces deux derniers ont les énergies les plus élevées et sont activés thermiquement. L'existence d'états sombres pour l'exciton est une différence importante avec le trion, qui ne possède pas de tels états. Il en résulte un temps de vie beaucoup plus long des excitons brillants comparés aux trions. Toutefois, nous utilisons ici un autre modèle pour décrire la dynamique des charges dans le nanocristal.

Le modèle employé est identique à celui développé par Galland et al. [134]. Illustré dans le schéma 3.13, il permet de modéliser les taux d'émission de différents états de charges en calculant le nombre de canaux non-radiatifs (a-b) et radiatif (c), ainsi que le nombre de combinaisons de chacun. Il permet de rapporter le taux de relaxation de chaque état de charge aux taux de relaxation radiative γ_r

de l'exciton, ainsi qu'aux taux de relaxation non radiatif par effet Auger avec des électrons γ_{A-} et des trous γ_{A+} .

Dans cette étude, nous considérerons uniquement quatre états de charges. En plus

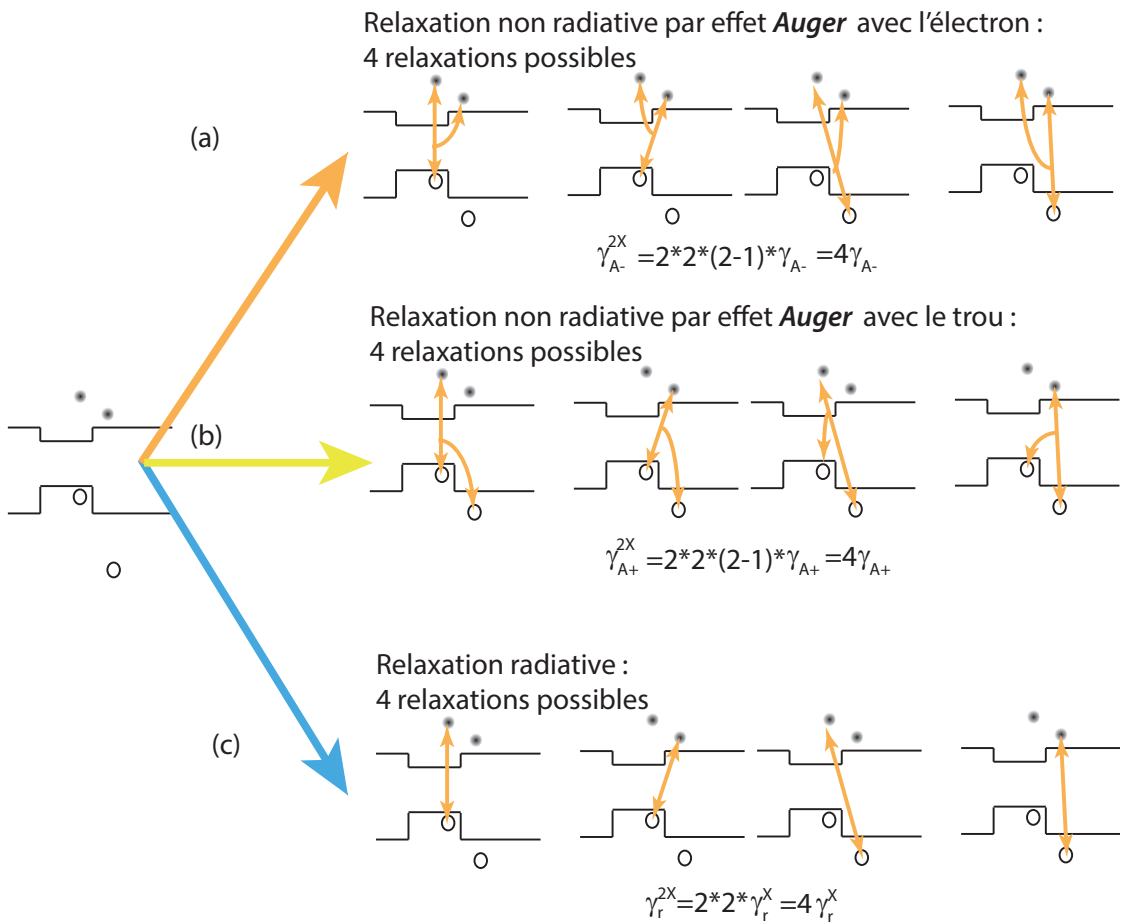


FIGURE 3.13 – Schéma résumant les différents canaux de désexcitation d'un bi-exciton par effet Auger (a-b) ainsi que par voie radiative (c).

des excitons et bi-excitons, nous prenons en compte les trions, des excitons chargés une fois, et aussi les excitons chargés deux fois négativement. Nous négligerons les biexcitons chargés, et les autres multiexcitons, car ces quasi-particules sont peu présentes dans ces types de nanocristaux comme le montrent les mesures de g^2 . Cette hypothèse est confirmée par les mesures de temps de vie. Ces particules seraient en effet caractérisées par des temps de vie plus rapides que ceux observés.

En plus des multiexcitons, comme nous allons voir par la suite, le nanocristal peut s'ioniser et on observe la formation d'excitons chargés une (X^\pm) ou plusieurs

fois ($X^{M\pm}$). Cette auto-ionisation est induite par effet Auger et entraîne l'éjection d'une charge. On peut s'attendre à l'apparition de trions positifs et négatifs. Toutefois, les taux de relaxations par effet Auger avec des électrons γ_{A-} (figure 3.13 (a)) et des trous γ_{A+} (figure 3.13 (b)) ne sont pas identiques. Les interactions par effet Auger avec des électrons sont négligeables comparés aux interactions avec les trous, c'est pourquoi on observe une excitation des trous menant à une ionisation négative des nanocristaux [135]. Dans la suite du manuscrit, nous négligerons γ_{A-} , et ne considérerons que les effets Auger avec des trous : $\gamma_A = \gamma_{A+}$

Considérons dans le reste du paragraphe une efficacité quantique d'émission de l'exciton (QY^X) égale à 1, et son taux d'émission radiatif γ_r^X constant. Pour simplifier le modèle, au lieu de le considérer comme fonction du nombre de particules et donc d'interactions, nous allons aussi considérer un taux Auger constant γ_A . Les taux radiatifs des différents états sont directement proportionnels à celui de l'exciton car proportionnels au nombre de canaux radiatifs existants. Pour les estimer, nous pouvons prendre en compte le nombre de configurations et canaux de recombinaison dans l'état α qui comprend n_e électrons et n_h trous [134]. Le taux radiatif est donné par :

$$\gamma_r^\alpha = n_e n_h \gamma_r^X \quad (3.5)$$

$$\gamma_A^\alpha = n_e n_h (n_h - 1) \gamma_A \quad (3.6)$$

Avec ce modèle appliqué au bi-exciton, nous avons quatre fois plus de recombinaison possible, car chacune des deux charges peut se recombiner avec deux autres charges complémentaires, donc :

$$\gamma_r^{2X} = 4\gamma_r^X \quad (3.7)$$

$$\gamma_A^{2X} = 4\gamma_A \quad (3.8)$$

Si l'on considère la présence d'électrons supplémentaires, on peut en déduire pour les excitons chargés une ou deux fois :

$$\gamma_r^{X^-} = 2\gamma_r^X \quad (3.9)$$

$$\gamma_r^{X^{2-}} = 3\gamma_r^X \quad (3.10)$$

Expérimentalement, le taux d'émission ($\gamma_{PL}^\alpha = 1/\tau_{PL}^\alpha$) mesuré n'est pas égal au taux radiatif, mais à la somme des taux radiatifs et non radiatifs. En posant γ_{NR} les taux d'émission liés à des processus non radiatifs autres qu'Auger :

$$\frac{1}{\tau_{PL}^X} = \gamma_{PL}^X = \gamma_r^X + (\gamma_A + \gamma_{NR}) \quad (3.11)$$

Ou plus généralement pour un état α qui comprend n_e électrons et n_h trous :

$$\frac{1}{\tau_{PL}^\alpha} = \gamma_{PL}^\alpha = \gamma_r^\alpha + (\gamma_A^\alpha + \gamma_{NR}) \quad (3.12)$$

Et reprenant les équations 3.5 et 3.6, nous pouvons relier le taux d'émission du bi-exciton aux taux radiatif et Auger de l'exciton :

$$\frac{1}{\tau_{PL}^{2X}} = \gamma_{PL}^{2X} = \gamma_r^{2X} + (\gamma_A^{2X} + \gamma_{NR}) \quad (3.13)$$

$$= 4\gamma_r^X + 8\gamma_A + \gamma_{NR} \quad (3.14)$$

Si l'on observe une émission caractérisée par plusieurs temps de vie, une fois l'exciton connu, il est donc possible d'identifier différents processus d'émission. Toutefois, pour identifier ces processus, ils doivent émettre suffisamment de photons, c'est à dire que leurs efficacités quantiques doivent être suffisamment élevée.

A partir de toutes ces données, taux d'émission de l'exciton neutre, chargé une fois, deux fois et du biexciton couplé aux mesures d'efficacité quantique, il sera possible d'identifier les différents processus émetteurs.

3.3.2 Temps de vie en fonction de la géométrie des DRs

Après une mesure, il nous est possible d'ajuster les courbes de déclin par une ou plusieurs exponentielles. La figure 3.14 montre un déclin typique d'émission de DRs approximé par une, deux et trois exponentielles. Nous observons une meilleure correspondance entre l'approximation et les données expérimentales pour deux ou trois exponentielles. Pour une même géométrie de DRs, nous observerons des comportements différents d'un nanocristal à l'autre. Dans de nombreux cas, trois exponentielles permettent de mieux représenter les données expérimentales que deux, c'est pourquoi les données seront ajustées désormais par trois exponentielles.

Pour comparer différentes géométries, nous avons effectué des mesures sur une trentaine de nanocristaux de chaque type. Nous avons pour chaque mesure, extrait trois temps de vie et le poids de chacun des temps de vie. Le tableau 3.2 rassemble les valeurs moyennes obtenues pour chaque géométrie, ainsi que les valeurs de g^2 à délai nul observées pour ces mesures.

L'exciton a le temps de vie radiatif le plus long et il paraît raisonnable de supposer en comparant avec la littérature [136] que le temps de vie de 70ns lui correspond. Les temps ne changent guère entre les différents types de nanocristaux. Cependant, les poids respectifs de ces temps changent beaucoup en fonction des paramètres géométriques. Par exemple, si l'on réduit l'épaisseur de 7nm vers

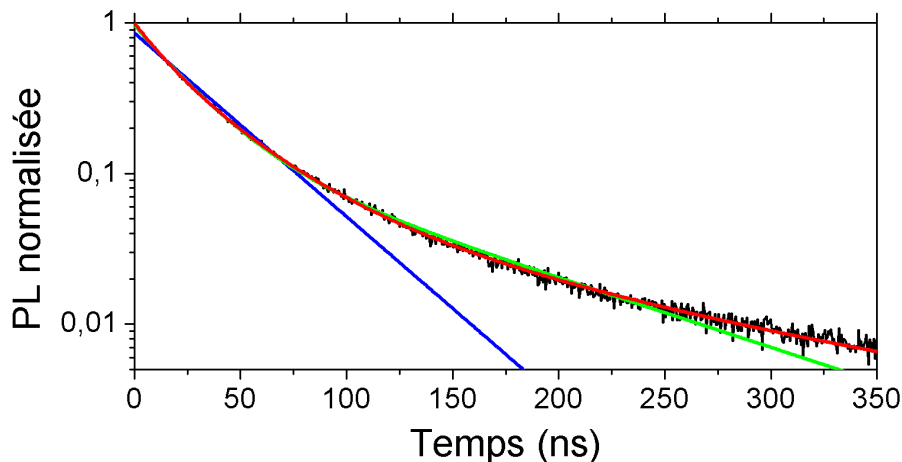


FIGURE 3.14 – Décroissance de la fluorescence d'un nanocrystal (courbe noire) et son ajustement avec une (courbe rouge), deux (courbe verte) ou trois (courbe bleue) exponentielle

dimensions			temps 1		temps 2		temps 3		$g^2(0)$
d	t	l	temps	poids	temps	poids	temps	poids	
4.2	7.5	42	82	0.41	27.7	0.48	7.9	0.11	0.11
2.7	4	22	58.7	0.07	24.45	0.73	7.7	0.19	0.13
			81	0.43	27	0.5	10	0.06	0.04
	7	35	56	0.35	22	0.53	7	0.09	0.26
			58	70	0.24	21	0.61	11	0.13

TABLE 3.2 – Tableau rassemblant la moyenne des temps de vie mesuré et $g^2(0)$ moyen pour différentes géométries de DRs.

$4nm$, la part dans l'émission de l'exciton diminue. Comme nous le verrons par la suite, une réduction de la coquille est associée à une augmentation de l'ionisation. Si l'on ne considère pas les effets non radiatifs, le trion doit avoir un temps radiatif deux fois plus rapide que l'exciton (soit $35ns$). Il paraît donc logique d'attribuer le second temps de vie (autour de $25ns$) au trion.

Le troisième temps de vie est très court et peut correspondre vraisemblablement à plusieurs processus, l'exciton deux fois chargé et le biexciton. D'un point de vue purement radiatif, l'exciton chargé deux fois doit décroître trois fois plus rapidement que l'exciton, alors que le bi-exciton doit décroître quatre fois plus rapidement. En nous concentrant sur les deux temps les plus longs, nous pouvons clairement

identifier l'exciton neutre et les trions et aussi d'étudier l'importance des différents phénomènes en fonction de la géométrie.

3.4 Statistique de l'émission : étude de nanocristaux ionisés et neutres

3.4.1 Réduction du clignotement

Évoqué en début de chapitre, un des principaux freins à l'utilisation des nanocristaux est l'apparition de fluctuations importantes de la photoluminescence, comme illustré par la figure 3.15. Ces fluctuations sont désignées indifféremment par les termes de clignotement ou scintillement. Dans la suite du manuscrit, nous verrons que ce phénomène est la manifestation de plusieurs interactions différentes, et avec des dynamiques différentes.

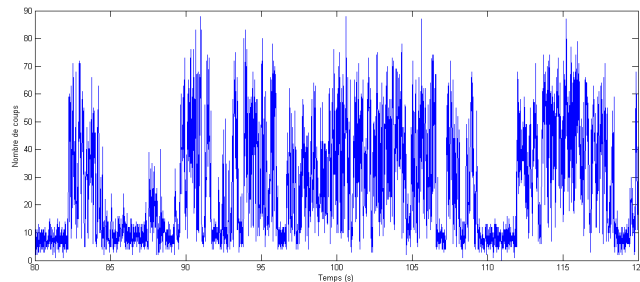


FIGURE 3.15 – Évolution temporelle de la photoluminescence montrant une alternance entre des états allumés et éteints. $d= 2.7\text{nm}$, $t=4\text{nm}$, $l=50\text{nm}$

Pour caractériser le clignotement, la communauté s'est intéressée à la statistique des états allumés et éteints. La mesure de la probabilité d'être dans un état éteint pendant une durée supérieure à une certaine valeur $P_{off}(\tau_{off} > \tau)$, ou distribution cumulative, s'est avérée un moyen efficace pour étudier le clignotement. Kuno et al. [137] ont montré que P_{off} suit une distribution en loi de puissance, c'est à dire $P_{off}(\tau_{off} > \tau) \approx 1/\tau^\mu$. Ici, le paramètre μ joue un rôle clef pour distinguer le type de statistique que nous rencontrons. En effet :

- Si $\mu < 1$, nous sommes dans le cas de lois larges dites de Levi et les paramètres de la distribution $1/\tau^\mu$ divergent, à commencer par la moyenne et la variance.
- Si $\mu > 2$, les moyennes, les variances et autres paramètres de la distribution sont bien définis et celle-ci respecte le théorème de la limite centrale.

- Si μ est entre ces deux valeurs, la statistique change et certains paramètres convergent comme la moyenne et la variance.

A partir des distributions cumulatives des temps allumés et éteints, nous pouvons extraire les valeurs de μ . Par exemple [138], dans le cas des nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS (représenté par des triangles dans la figure 3.16) Spini-celli et al. [138] obtiennent $\mu \approx 0.73$, puis pour des valeurs de τ plus élevées (au delà de $1\mu s$) on observe un effondrement de la distribution (que l'on étudiera dans le paragraphe 3.4.2). Le cas des nanocristaux sphériques de CdSe/CdS ne montre pas cet effondrement et donne $\mu \approx 2.4$. Cette modification majeure de la statistique, montrée par Mahler et al. [121], a été obtenue en augmentant sensiblement la taille de la coquille. Les interactions avec l'environnement jouent donc un rôle essentiel dans le clignotement.

Nous nous sommes intéressés à réduire le clignotement de nos DRs en modifiant

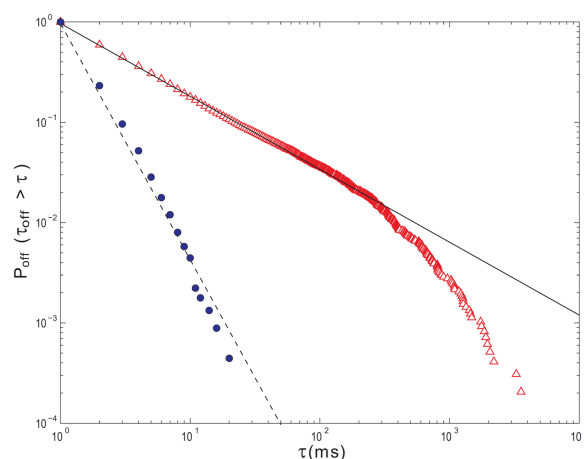


FIGURE 3.16 – Comparaison des distributions cumulatives des durées des périodes d'extinction obtenues pour les deux types de nanocristaux. Les disques bleus correspondent aux nanocristaux sphériques en CdSe/CdS tandis que les triangles rouges correspondent aux résultats obtenus pour les nanocristaux sphériques CdSe/ZnS. (figure extraite de [138])

la géométrie de la coquille. Nous avons donc pour cela observé un grand nombre de DRs, et comparé les distributions cumulatives en fonctions des différentes géométries. Nous sommes partis de nanocristaux avec une coquille fine ($t=4\text{nm}$), qui présentaient un clignotement assez prononcé comme nous pouvons le voir sur la trace temporelle montrée sur la figure 3.17a. Ce clignotement se manifeste donc dans la distribution cumulative des états éteints montrée en figure 3.17b avec le paramètre $\mu < 1$.

Afin de réduire le clignotement, nous avons observé des nanocristaux plus épais,

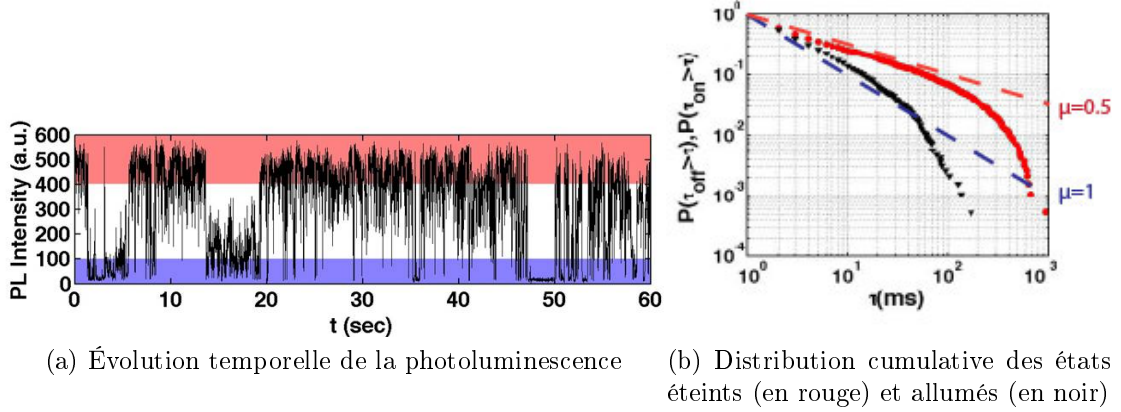


FIGURE 3.17 – Évolution temporelle et statistique de la photoluminescence d'un DR [$d=2.9\text{nm}$, $t=4\text{nm}$, $l=22\text{nm}$]

et comparé différents nanocristaux d'une même épaisseur, mais avec d'autres caractéristiques géométriques (cœur, épaisseur, longueur). Pour une même longueur, et un cœur identique, le clignotement est pratiquement supprimé en augmentant de quelques nanomètres l'épaisseur de la coquille. La figure 3.18 (b) montre des traces temporelles de la PL pour différentes puissances d'excitation : le nombre moyen de paires électron-trou injectées est déduit de la figure 3.18 (a). La saturation moyenne est atteinte pour des puissances supérieures à $0.8\mu\text{W}$ soit 3 paires électron-trous excitées en moyenne. Au delà de cette valeur, nous détectons en moyenne 50000 photons par seconde. En prenant en compte l'efficacité de collection du système expérimental présentée dans le paragraphe 3.1.4 ($\approx 2.8\%$), nous pouvons ainsi estimer le nombre de photons émis par seconde à $1.8 * 10^6$ pour un taux de répétition de 2.5MHz . Nous avons donc une source de photons uniques offrant une efficacité d'émetteur de photons uniques supérieure à 70% à température ambiante.

Au dessous de la saturation, la probabilité de ne pas exciter le nano-cristal est non nulle. Les périodes de temps off prennent alors un autre sens. La valeur de μ ne caractérise plus uniquement le clignotement, mais est aussi modifiée par la probabilité de ne pas exciter le nanocristal pour une puissance donnée. C'est pourquoi, mon étude porte sur le clignotement au dessus de la saturation. Nous remarquons que les longues périodes de clignotement n'apparaissent plus, notamment à partir de $\langle N \rangle > 1$. Ce comportement est confirmée par les distributions cumulatives des états éteints montrées dans la figure 3.19. Sous la saturation, soit $\langle N \rangle \approx 1$, le coefficient μ est compris entre 1 et 2. Au delà, il reste au dessus de 2, montrant ainsi que le clignotement est significativement réduit, mais aussi que la

3.4. STATISTIQUE DE L'ÉMISSION : ÉTUDE DE NANOCRISTAUX IONISÉS ET NEUTRES⁹⁹

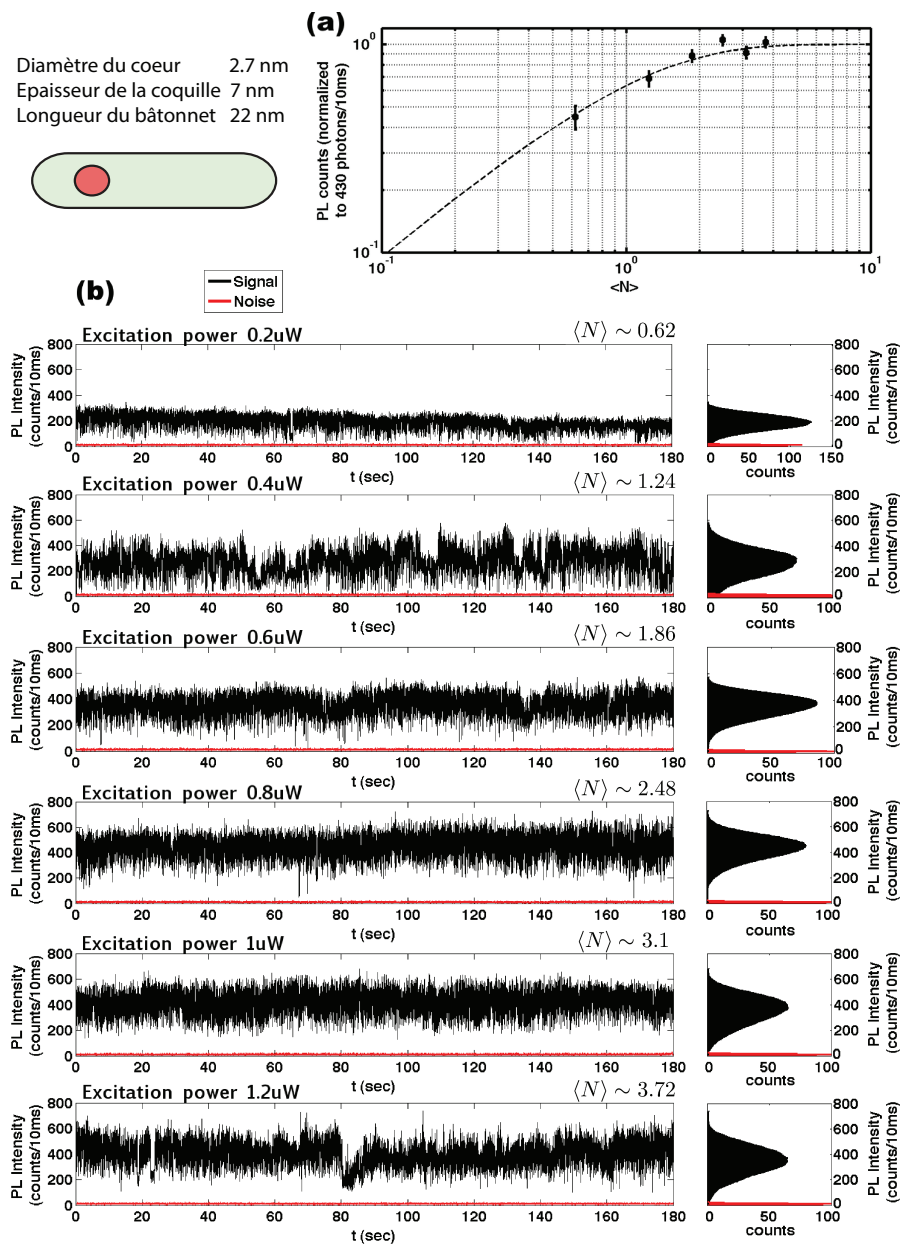


FIGURE 3.18 – (a) Nombre moyen de paire électron-trou dans le DR en fonction de la PL émise. (b) évolution temporelle de la PL pour différentes puissance avec en regard l'histogramme d'intensité correspondant à droite. [$d=2.7\text{nm}$, $t=7\text{nm}$, $l=22\text{nm}$]

statistique converge, rendant le nanocrystal utile pour des applications.

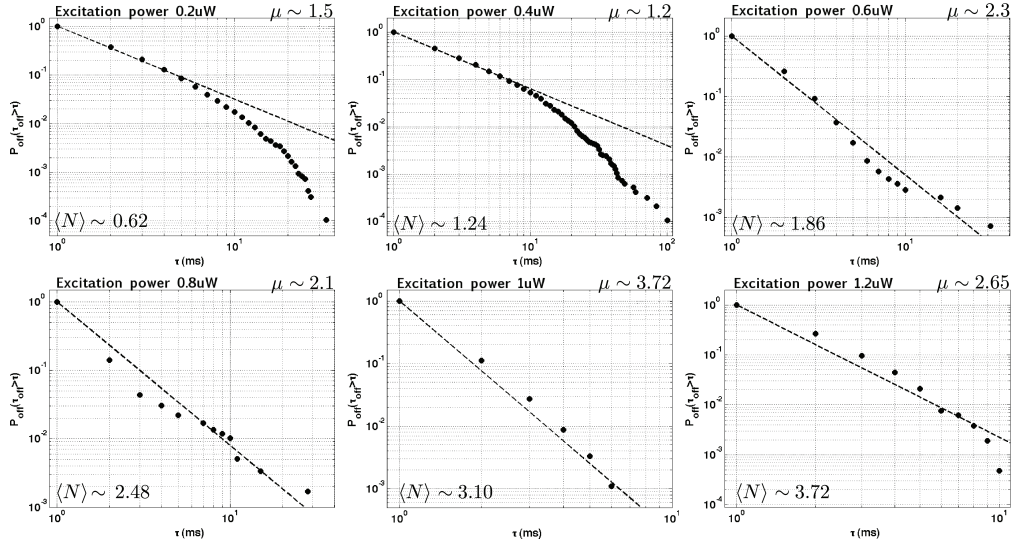


FIGURE 3.19 – Distribution cumulative des temps éteints pour différentes puissances. On notera le paramètre μ obtenu de chacune de ces dépendances. [$d = 2.7nm$, $t = 7nm$, $l = 22nm$]

Augmenter l'épaisseur de la coquille permet donc de diminuer le clignotement. Il nous est paru important de vérifier si cette réduction était aussi valable pour des nanobâtonnets plus longs, et si la longueur de la coquille jouait un rôle. Nous avons pour cela observé des nanocristaux ayant une coquille plus longue de $13nm$ (soit $l = 35nm$ au lieu de $l = 22nm$). La figure 3.20 rassemble des distributions cumulatives typiques pour différentes puissances de la photoluminescence d'un tel nanobâtonnet. On notera de même que le paramètre μ reste inférieur à 2 pour $\langle N \rangle < 1$, et dépasse 2 au dessus de la saturation. Les nanocristaux longs ont donc un comportement semblables à ceux des nanocristaux plus courts, ce qui indique que la longueur de la coquille n'est pas un paramètre critique pour le clignotement.

Nous avons montré que l'épaisseur joue donc un rôle crucial dans la statistique de clignotement de la PL, indépendamment de la longueur de la coquille. Pour confirmer une nouvelle fois l'importance de l'épaisseur de la coquille, nous avons étudié des DRs ayant la même coquille mais un cœur plus gros. Dans les cas précédent, l'épaisseur autour du cœur était de $(7 - 2.9)/2 = 2.05nm$. Cette fois, l'épaisseur autour du cœur n'est que de $(7.5 - 4)/2 = 1.75nm$. On remarquera dans la figure 3.21 que le paramètre μ est certes supérieur à 1, mais au dessus de la saturation reste en dessous de 2. Cela montre une nouvelle fois, que le nombre de couches atomiques autour du cœur joue un rôle crucial dans le clignotement. En augmentant le nombre de couches atomiques autour du cœur, le clignotement

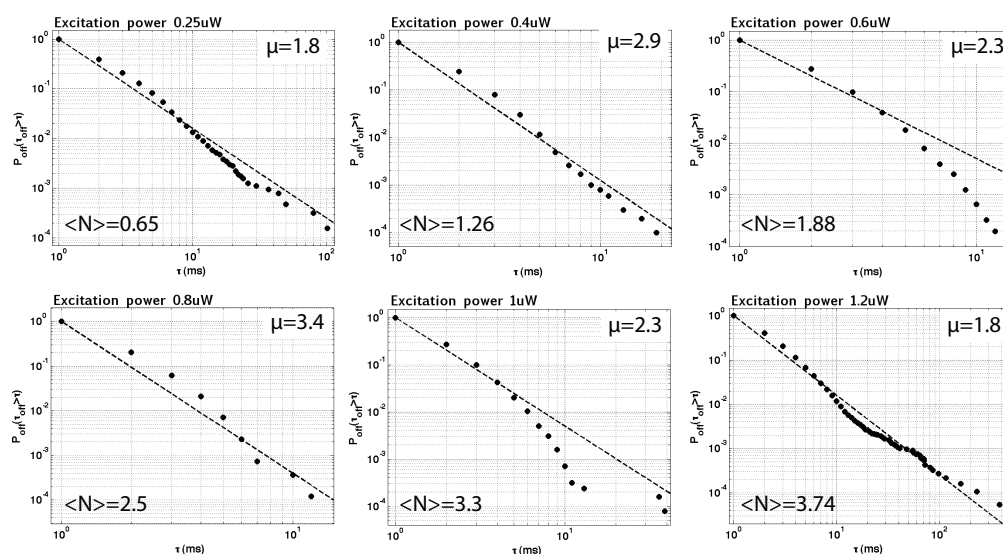


FIGURE 3.20 – Distribution cumulative des temps éteints pour différentes puissances. On notera que le paramètre μ obtenu de chacune de ces dépendances est supérieur à 2 au dessus de la saturation $\langle N \rangle > 1$. [d=2.9nm, t=7nm, l=35nm]

est fortement réduit.

Sur les figures 3.20 et 3.21, on remarque que le paramètre μ augmente avec la puissance d'excitation, puis diminue. A forte puissance, la probabilité d'auto-ionisation des nanocristaux est élevée, c'est pourquoi ils clignotent plus à forte puissance qu'à basse puissance. Cette auto-ionisation peut être confirmée en étudiant les temps de vie des photons émis. En effet, à forte puissance, le poids des excitons chargés (une et deux fois) sont plus importantes qu'à basse puissance [135].

3.4.2 Effet Auger dans les NCs ionisés et origine du clignotement

Cette alternance entre des états brillants et éteints (figure 3.15) a été reliée dans un premier temps à une charge supplémentaire présente dans le nanocristal. Nous verrons par la suite qu'il existe aussi une autre origine à ce phénomène. En présence d'une charge, un canal non-radiatif s'ouvre pour les paires électron-trou créées par l'impulsion laser. Par effet Auger, elles peuvent transférer leur énergie à la charge supplémentaire. C'est pourquoi on observe une suppression de l'émission, le canal non-radiatif étant plus rapide que le canal radiatif. Le clignotement est

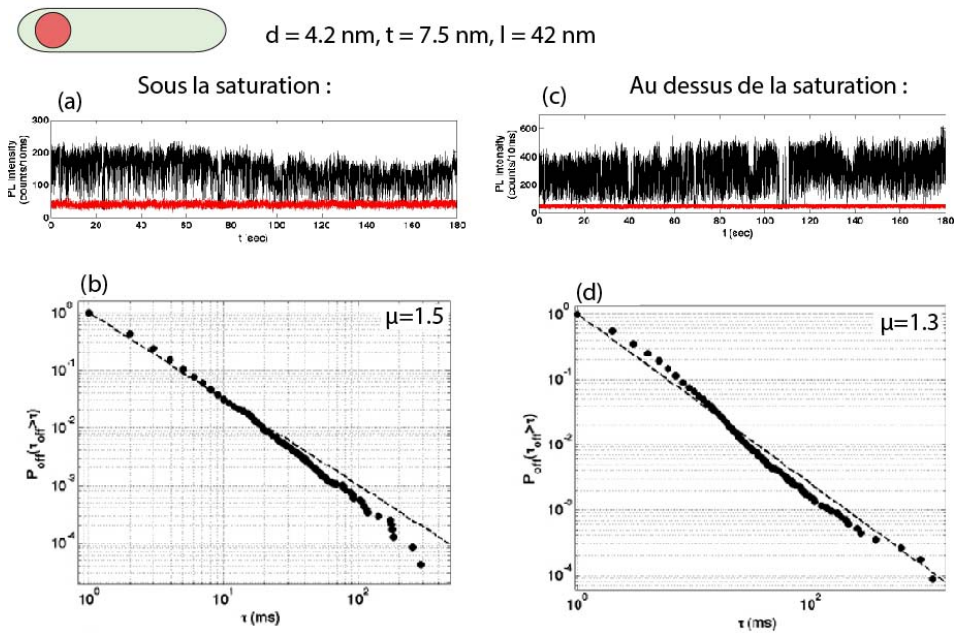


FIGURE 3.21 – Traces temporelles et distribution cumulative sous et au dessus de la saturation. On notera dans ce cas le paramètre $\mu > 1$ mais reste < 2

donc dû dans ce cas à une alternance entre des états allumés où le nanocrystal est neutre et des états éteints où le nanocrystal est ionisé. Si l'émission montre des états allumés et éteints bien définis, nous pouvons les étudier séparément afin de comprendre leur dynamique. Dans certaines conditions, les canaux radiatifs et non-radiatifs ont des efficacités quantiques d'émission similaires, et la photoluminescence est marquée par une alternance entre trois états : brillant, gris et éteint. Le niveau gris est généré par un nanocrystal ionisé ayant une efficacité quantique d'émission non nulle. Ces différents comportements de l'intensité de la photoluminescence (schématisés dans la figure 3.22) soulignent l'importance des interactions Auger entre les charges dans un nanocrystal.

L'effondrement de la statistique dans la figure 3.16, visible dans le cas des nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS a été attribué à la durée finie de l'expérience [139]. Or les nanocristaux de CdSe/CdS ne montrent pas tous cet effondrement. Ces deux comportements sont une manifestation de deux types de clignotement montrés par Galland et al. [134]. A l'aide d'un système d'électrodes, ils peuvent contrôler le niveau de Fermi des nanocristaux en solution, et imposer par cette méthode une ionisation du nanocrystal. En contrôlant le nombre de charges supplémentaires dans le nanocrystal, ils ont mis en évidence l'existence de deux phé-

nomènes à l'origine du clignotement.

Le premier phénomène de clignotement (montré dans la figure 3.22), noté de type

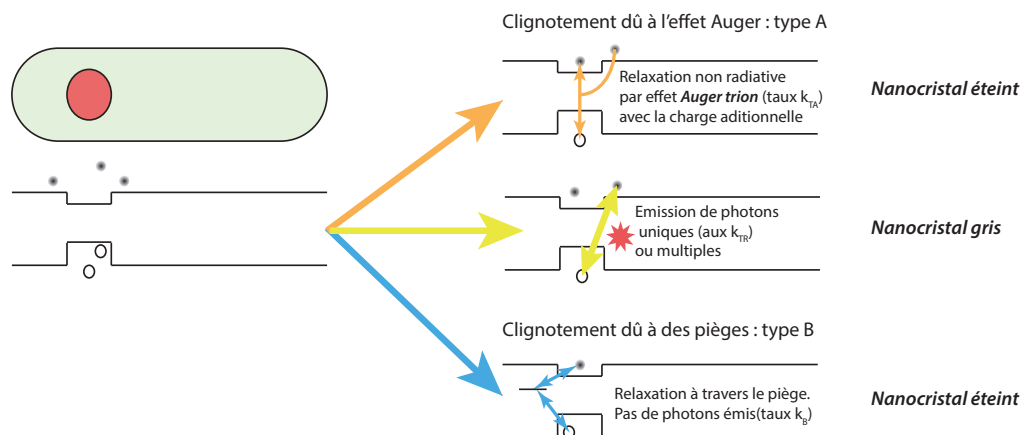


FIGURE 3.22 – Les différents types de perturbations de la photoluminescences pouvant engendrer des états off ou gris

A, déjà connu et présenté précédemment, est contrôlé par des mécanismes Auger dus à la présence de charges au sein du nanocrystal. Le second mis en évidence, dit de type B, est gouverné par des pièges pour électrons chauds (ou excités) [134]. Ces deux phénomènes diffèrent fortement par leurs statistiques de clignotement. la figure 3.23 montre que le type A est caractérisé par une coupure exponentielle de la distribution cumulative, contrairement au type B qui montre une distribution en loi de puissance.

Dans le cas du clignotement de type A, il faut prendre en compte la dynamique d'ionisation et neutralisation pour comprendre l'origine de la coupure dans la distribution. Une fois ionisé, un mécanisme de neutralisation du nanocrystal lui permet de se libérer de sa charge. Ce mécanisme réduit ainsi la probabilité d'avoir des temps éteints longs et se manifeste par une coupure dans la distribution cumulative des temps éteints. En revanche, dans le clignotement de type B, les pièges pour électrons chauds sont caractéristiques de chaque nanocrystal, leur statistique ne présente alors pas de coupure.

Pour distinguer les deux phénomènes, il est aussi possible de comparer les temps de vie d'émission. Le clignotement de type A est issu d'une compétition entre le canal radiatif et non radiatif, et chaque canal est caractérisé par un temps de vie unique. Pour le clignotement de type B, les charges sont directement piégées après excitation et la compétition avec le canal radiatif n'existe pas. On observe donc un seul temps de vie dans ce cas : le temps de vie radiatif de l'exciton. Ainsi, une fluctuation de l'émission accompagnée d'une modification du temps de vie est

typique du clignotement de type A associé aux mécanismes Auger. Une absence de changement des temps de vie lors du clignotement est associé au clignotement de type B attribué aux pièges pour électrons chauds.

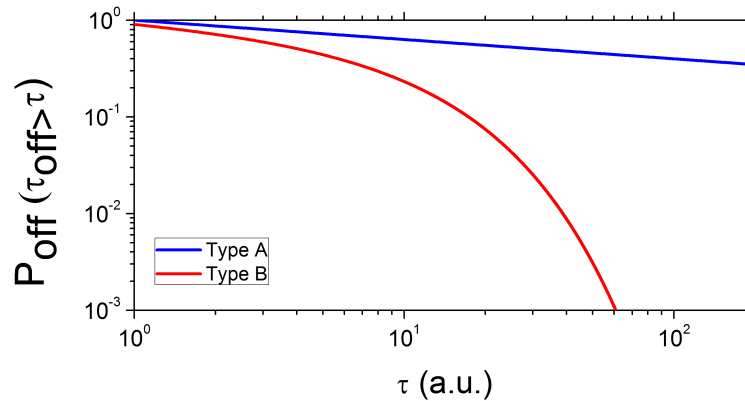


FIGURE 3.23 – Distribution cumulatives attendues pour les différents type de clignotement. Représenté en échelle log-log, la courbe rouge -avec une coupure exponentielle- est caractéristique du clignotement de type A, la courbe bleue - linéaire - est caractéristique d'un clignotement de type B

Nous avons montré qu'il était possible de réduire le clignotement en jouant sur la géométrie de la coquille. La figure 3.24 rassemble différentes distributions cumulatives pour 3 géométries de DRs. On notera un changement des distributions cumulatives en fonctions de l'épaisseur de la coquille. Pour les coquilles fines, la distribution est plus proche d'une loi de puissance montrant l'importance des pièges dans ce type de configuration. Il est important de rappeler, que les DRs sont synthétisés à des températures plus élevées que les nanocristaux usuels. Il en résulte une migration des atomes à l'interface cœur/coquille, créant ainsi un gradient de concentration minimisant les contraintes sur la structure à cet endroit. En raison de ce gradient, il est raisonnable de penser que les pièges ne sont pas présent à l'interface cœur/coquille, mais à la surface de la coquille. C'est pourquoi, pour des coquilles fines, les interactions des charges avec les pièges de surfaces sont plus importantes.

Pour les coquilles plus épaisses, on remarque l'apparition d'une coupure montrant que le clignotement de type A devient majoritaire pour ces structures. L'interaction entre les pièges et les électrons devient négligeable et le clignotement de type B est supprimé. Il faut toutefois relativiser ici le terme de clignotement, car au regard de la valeur prise par $\mu \approx 3$, bien supérieure à 2, l'émission des nanocristaux épais

est très stable et il est difficile de parler de clignotement.

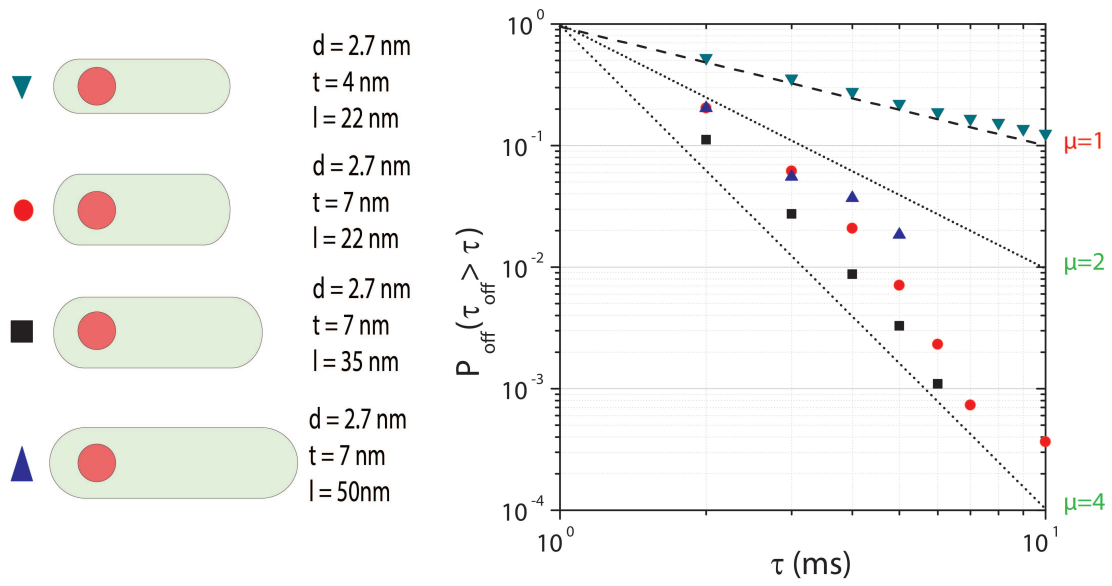


FIGURE 3.24 – Distribution cumulative de différents DRs.

3.4.3 Effet Auger : cas des nanocristaux neutres

Nous avons vu dans le paragraphe 3.4.2 qu'il est possible de modifier la fonction d'onde Ψ_e des électrons excités en modifiant les paramètres géométriques de nos nanobâtonnets. En utilisant des DRs de type β , avec des petits cœurs, les électrons sont en partie délocalisés dans la coquille. Dans ce cas, nous pouvons changer Ψ_e en modifiant l'épaisseur et la longueur de la coquille. Les relaxations vont alors s'en trouver modifiées. Nous discutons dans cette partie la possibilité de contrôler l'effet Auger du trion, responsable du clignotement, et l'effet Auger neutre, à l'origine du dégroupement de photon.

Un nanocristal ionisé se traduit par une diminution voir une suppression (paragraphe 3.4.2) de la photoluminescence. Il est donc possible d'étudier un DR neutre, en s'intéressant uniquement aux périodes où celui-ci émet beaucoup de photons (état brillant). Je m'intéresserai ici à la possibilité de contrôler l'efficacité de l'effet Auger dans un nanocristal neutre en modifiant la longueur de la coquille. Pour cela nous avons étudié la fonction d'autocorrélation du second ordre du flux de photons émis $g^2(\tau)$ par le DR.

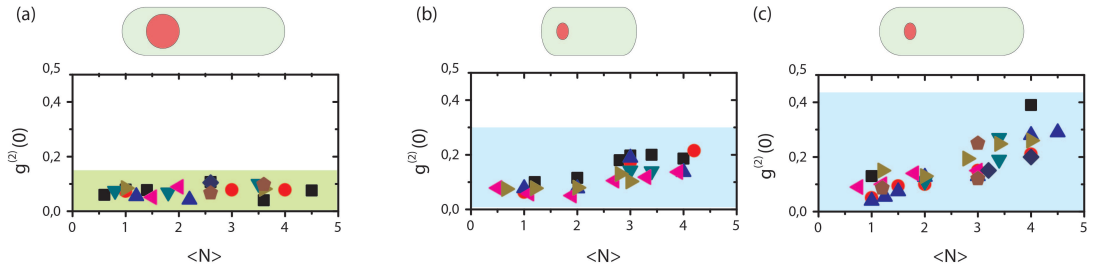


FIGURE 3.25 – $g^2(0)$ en fonction du nombre d'exciton pour différents DRs (a) référence structure de type α : $d = 4.2nm$, $t = 7.5nm$ et $l = 42nm$. (b-c) cœur de $d = 2.7nm$ et une épaisseur $t = 7nm$ avec différentes longueurs (b) $l = 22nm$, (c) $l = 35nm$ chaque point représente une mesure sur un DRs.

Dans le cas de DRs de type β , les valeurs atteintes par le $g^2(0)$, ne sont pas uniquement fonction de la géométrie du cœur. Nous avons donc cherché à modifier la géométrie de la coquille pour contrôler l'effet Auger dans un nanocristal neutre. La figure 3.25 rassemble l'évolution du $g^2(0)$ en fonction du nombre de paires électron trou excitées dans le nanocristal pour différentes géométries de DRs, avec à titre de comparaison le DR de type α dans la figure 3.25(a). Nous pouvons ainsi comparer l'influence de la longueur de la coquille sur l'émission des photons uniques, qui est une manifestation de l'efficacité de l'effet Auger dans un nanocristal. Pour de faibles longueurs de coquille $l = 22nm$ (figure 3.25 b), nous pouvons observer

une faible augmentation du $g^2(0)$, depuis $g^2(0) \approx 0.12$ pour de faibles excitations à $g^2(0) \approx 0.2$ pour de fortes excitations. Or dans le cas d'un DR ayant une coquille plus longue $l = 35nm$, on peut noter une augmentation significativement plus importante du $g^2(0)$, atteignant cette fois-ci $g^2(0) \approx 0.4$.

En modifiant uniquement la géométrie d'un DR, il est donc possible de contrôler indépendamment l'efficacité Auger neutre et l'efficacité Auger du trion. Comme le résume la figure 3.26 (c), allonger la coquille (figure 3.26 (a)) , revient à diminuer l'efficacité Auger neutre ce qui se traduit par une augmentation du $g^2(0)$ à forte puissance. Augmenter l'épaisseur de la coquille (figure 3.26 (b)) permet de réduire l'efficacité de l'effet Auger du trion, réduisant ainsi le clignotement.

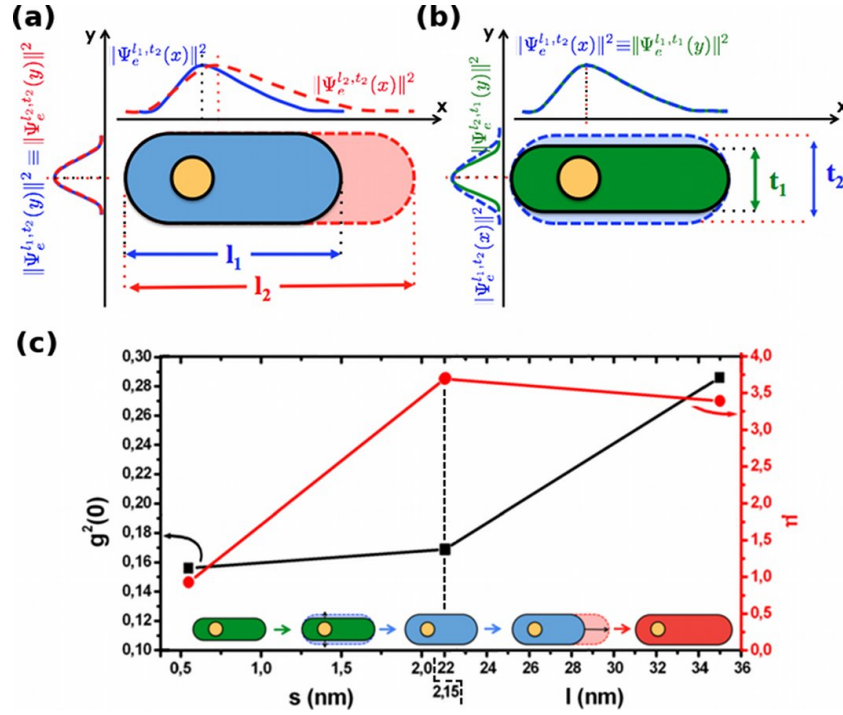


FIGURE 3.26 – Représentation schématique de l’effet de la géométrie des DRs sur les fonctions d’ondes des électrons. (a) Augmenter la longueur de la coquille de l_1 (bleu) à l_2 (rouge) en conservant l’épaisseur constante, modifie la fonction d’onde de l’électron en l’élargissant sur l’axe x et déplace sa position moyenne (traits pointillés) par rapport au trou. (b) Augmenter l’épaisseur de la coquille de t_1 (vert) à t_2 (bleu), ne modifie pas la position moyenne de l’électron, mais élargit sa fonction d’onde sur l’axe y . (c) A longueur constante ($l=22\text{nm}$), quand l’épaisseur de la coquille autour du cœur $s = (d - t)/2$ est augmentée de $s_1 = 0.65\text{nm}$ ($d=2.9\text{nm}$, $t=4\text{nm}$) à $s_2 = 2.15\text{nm}$ ($d=2.7\text{nm}$, $t=7\text{nm}$), $g^2(0)$ reste constant mais μ augmente de $\mu_1 = 0.93$ à $\mu_2 = 2.37$. A épaisseur constante ($d=2.7\text{nm}$, $t=7\text{nm}$), quand on allonge la coquille de $l_2 = 22\text{nm}$ à $l_3 = 35\text{nm}$, $g^2(0)$ augmente de 0.16 ± 0.04 à 0.29 ± 0.04 avec un paramètre μ constant ($\mu_1 = 0.34, \mu_2 = 0.37$)

3.5 Etude des propriétés des photons émis

3.5.1 Spectre

Notre étude s’est faite avec des nanocristaux dont les diamètres de cœur ne sont pas très différentes, entre 2.7nm et 4.2nm . Les variations de longueurs d’onde mesurées pour ces types de nanocristaux sont donc faibles. A l’aide de notre spectromètre, j’ai mesuré le spectre d’émission de différents nanocristaux. J’ajoute ici, les mesures d’absorptions effectuées pour ces mêmes nanocristaux, mesures effec-

tuées au NNL, juste après les synthèses.

La figure 3.27 montre les spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) pour trois types de DRs. L'absorption à faible énergie ou grande longueur d'onde est associée à des transitions entre les bandes de valence et de conduction dans le cœur de $CdSe$. L'absorption à grande énergie ou petite longueur d'onde est autorisée pour sa part, grâce à la présence d'un continuum d'états d'énergie élevée dans le cœur et la coquille.

L'écart d'énergie entre l'émission et l'absorption à faible énergie, appelé décalage de Stokes, varie selon le type de nanocristaux de $35meV$ à $49meV$. On remarque aussi, que l'absorption et l'émission ne sont pas uniquement gouvernées par la géométrie du cœur, mais aussi par celle de la coquille. Les courbes bleue et rouge montrent l'absorption et l'émission de DRs ayant comme unique différence la longueur de leur coquille $22nm$ pour la courbe bleue, contre $35nm$ pour la courbe rouge. En augmentant la longueur de la coquille (ce raisonnement est aussi valable pour l'épaisseur de la coquille), l'énergie des photons émis augmente, traduisant un écartement des niveaux dû à un rétrécissement du paramètre de maille induit par une augmentation de la pression au niveau du cœur.

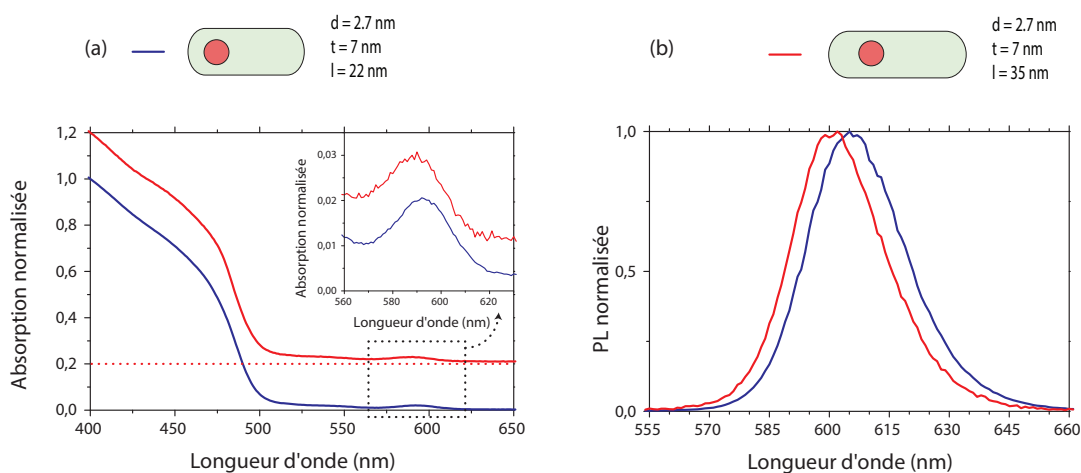


FIGURE 3.27 – Spectre d'absorption (a) et d'émission (b) de deux types de nanocristaux de longueurs différentes. (a) L'incrustation est un agrandissement du spectre d'absorption autour de $590nm$. Les courbes d'absorptions sont normalisées par rapport à l'absorption à $400nm$, et décalée les unes des autres verticalement pour les distinguer. La ligne pointillée permet de repérer l'origine pour la seconde courbe.

A température ambiante, l'émission des nanocristaux est autour de $600nm$, avec des variations dépendant de la géométrie de l'échantillon. La largeur à mi-

hauteur est d'une quinzaine de nanomètres pour des nanocristaux uniques, et d'une vingtaine de nanomètres pour des ensembles de particules. La différence de largeur d'émission entre particules uniques et ensembles de particules est due à la dispersion de l'échantillon.

3.5.2 Émission polarisée

L'intérêt que nous portons aux nanobâtonnets pour l'émission de photons ne se résume pas à une émission de photons uniques. Contrairement aux nanocristaux sphériques, l'asymétrie de la structure, due dans notre cas à la forme en bâtonnet de la coquille, permet une forte polarisation de l'émission lumineuse. La cryptographie quantique, application nécessitant des sources de photons uniques polarisés, est un exemple d'utilisation possible de ce type de sources.

Nous avons montré en section 3.2.3 que nous pouvons modifier la probabilité d'émission de plusieurs photons au même instant, mais que celle-ci reste toutefois très faible, à la fois pour les nanocristaux de type α et d'un diamètre de $d \approx 4.2nm$ ou pour les nanocristaux de type β et d'un diamètre plus faible $d \approx 2.7nm$. Dans cette section, je vais étudier l'influence de la géométrie de la coquille sur la polarisation des photons émis par les DRs. Pour cette étude, nous avons utilisé un montage doté d'une sélection en polarisation comme décrit dans le paragraphe 3.1.

Taux de polarisation

La figure 3.28 (a) montre la variation de la photoluminescence détectée en fonction de la polarisation imposée. Cette variation est bien approximée par une loi de Malus de type $\delta \cos^2(\theta) + (1 - \delta)$, avec $\delta = |I_{\parallel} - I_{\perp}| / |I_{\parallel} + I_{\perp}|$ le taux de polarisation linéaire.

Les figures 3.28 (b,c,d) montrent les histogrammes des coïncidences pour différentes polarisations. Il est en effet important de vérifier si les propriétés de l'émission ne dépendent pas de la polarisation. Nous observons bien ici que l'émission de photons uniques ne dépend pas de la polarisation détectée. De plus, sur la figure 3.28 (e), nous observons que le temps de vie caractéristique de l'émission n'est pas non plus dépendant de la polarisation. Le taux de polarisation ici de 80% est donc uniquement déterminée par la forme du nanocristal et provenant d'un seul type d'émission.

L'origine de la polarisation provient, si l'on compare nos résultats avec ceux des nanocristaux sphériques non polarisés, de l'asymétrie de notre système. Nous pouvons décrire simplement ce phénomène en nous intéressant à la fonction d'onde

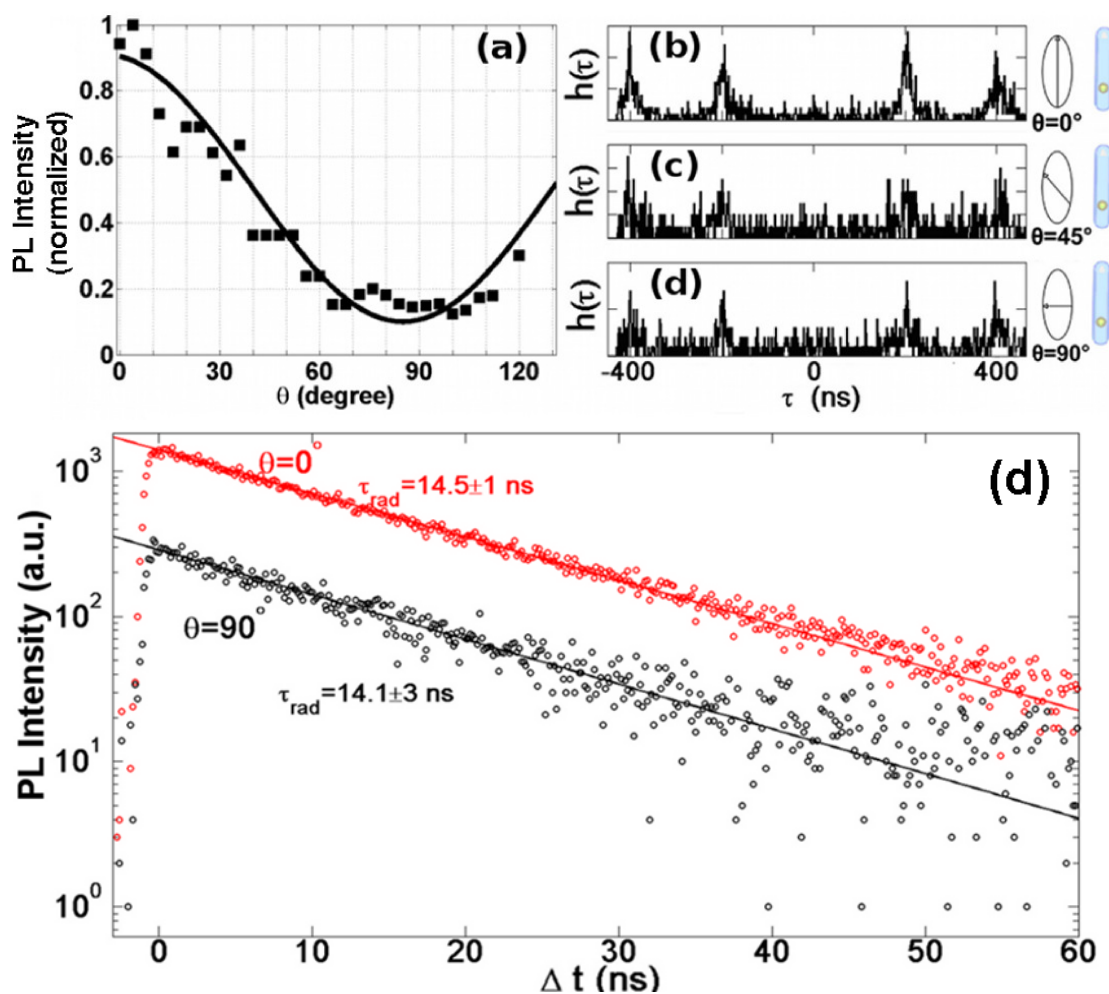


FIGURE 3.28 – (a) PL en fonction de la polarisation (b, c et d) Histogramme de coincidence pour différentes polarisation. (e) Déclin de la PL pour deux polarisations différentes. Chaque déclin est caractérisé par le même temps de vie $\tau_{\text{rad}} \approx 14\text{ns}$, qui correspond à celui du trion. DRs : $d = 2.7$, $t = 4\text{nm}$, $l = 50\text{nm}$

des électrons. Dans le cas des nanobâtonnets avec un cœur petit ($d=2.7\text{nm}$), la fonction d'onde des électrons est délocalisée. Cette délocalisation de l'électron, opposée à la localisation des trous dans le cœur, crée un dipôle dans le système à l'origine de la polarisation. Afin de confirmer cette hypothèse, nous pouvons comparer l'influence de la géométrie de la coquille sur la polarisation. En augmentant la localisation de l'électron, avec la taille du cœur, nous devrions observer une diminution de la polarisation due à une réduction du dipôle. Dans le cas d'électrons délocalisés, une augmentation de la longueur de la coquille, devrait se traduire par une augmentation de la polarisation. Ici, nous présentons l'étude de l'influence de

la longueur de la coquille et du rapport d'aspect ($= l/t$) sur la polarisation.

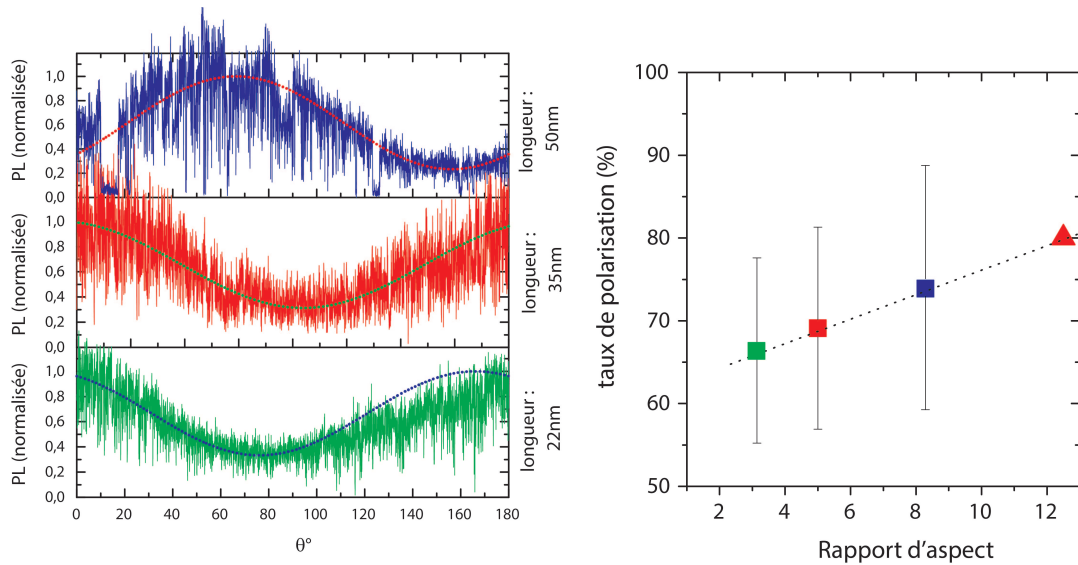


FIGURE 3.29 – (a) Photoluminescence en fonction de la polarisation θ . pour trois longueurs de coquille différentes (vert : $l = 22nm$, rouge : $l = 35nm$, bleu : $l = 50nm$). Les autres paramètres géométriques sont : $d = 2.7nm$, $t = 7nm$. (b) Taux de polarisation moyen en fonction du rapport d'aspect ($= l/t$). les carrés représentent les trois DRs précédents avec $t = 7nm$, le triangle les DRs $d = 2.7nm$, $t = 4nm$ et $l = 22nm$

Sur la figure 3.29 (a), nous pouvons comparer la photoluminescence en fonction de la polarisation pour différentes longueurs de nanocristaux. En augmentant la longueur de la coquille, nous augmentons le taux de polarisation. Nous avons observé trois types de DRs ayant en commun un cœur de 2.7 nm, et une épaisseur de 7 nm. En augmentant la longueur de la coquille de 22 nm à 50 nm, nous voyons augmenter les taux de polarisation de 65% à 75%. La figure 3.29 (b) montre les taux de polarisation d'une dizaine de nanocristaux brillants pour différents rapports d'aspect de DRs. Les symboles carrés permettent d'identifier les DRs d'épaisseur 7 nm. Les mesures sur les DRs d'épaisseur 4nm sont représenté par le triangle rouge. Le lien entre rapport d'aspect et taux de polarisation de nanocristaux brillant est très net.

Le taux de polarisation change d'un nanocristal à l'autre. C'est pourquoi, il nous a paru important d'effectuer une étude statistique sur une trentaine de DRs de chaque longueur sans effectuer une quelconque sélection. A la suite de cette étude statistique du taux de polarisation, nous observons une certaine dispersion,

qui peut s'expliquer par une variation de l'orientation des DRs sur la surface de l'échantillon. En effet, lorsque nous déposons les DRs sur la lame de verre, ceux-ci ne se déposent pas parfaitement horizontalement. Clotilde Lethiec de l'équipe d'Agnès Maitre à l'INSP, en collaboration avec nous, étudie le lien entre les variations du taux de polarisation et l'orientation d'un type de DRs sur la surface.

Polarisation et orientation des DRs

Pour affiner notre compréhension des mécanismes engendrant une polarisation de l'émission, nous avons entamé une étude du diagramme de rayonnement de nos nanosources. Des études précédentes en microscopie défocalisée[21] ont mis en évidence le lien entre les types d'émetteurs et les diagrammes d'émission qui les caractérisaient. Nous avons donc utilisé ces méthodes de microscopie défocalisée pour déterminer la nature du dipôle et l'orientation de nos nanocristaux. Ainsi, en défocalisant notre système optique, nous observons directement le diagramme de rayonnement.

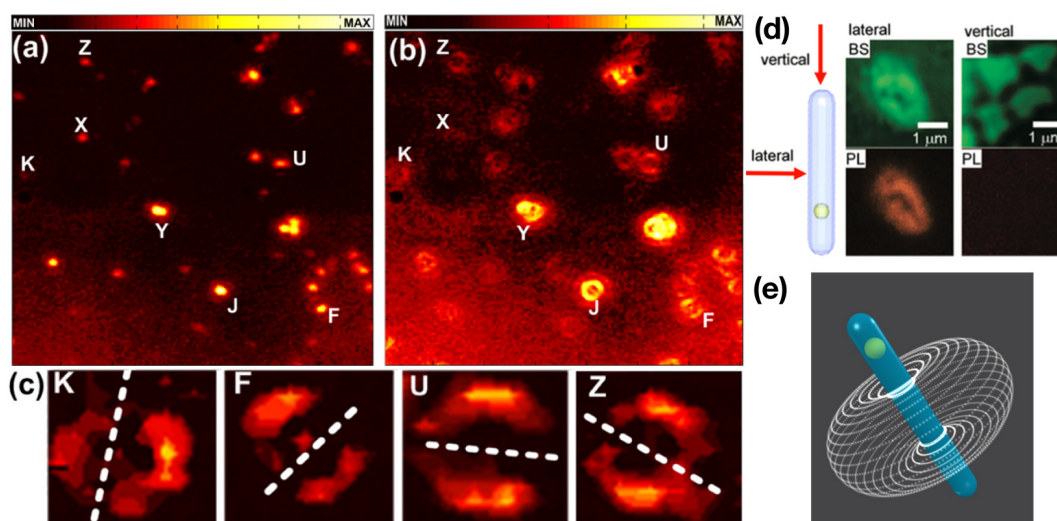


FIGURE 3.30 – (a-b-c) Images de l'échantillon : (a) focalisée, (b) défocalisée de 500nm, (c) détail de quatre nanobâtonnets montrant différentes orientations; (d) observation orthogonalement (gauche) ou colinéairement (droite) des nanobâtonnets par rétrodiffusion (haut) ou photoluminescence (bas); (e) schéma du diagramme de radiation. (d-e) sont reproduits de [65]

Lors de nos observations avec la caméra CCD, nous observons un certain nombre de sources lumineuses réparties à la surface de notre échantillon, comme le

montre l'image 3.30 (a). Défocaliser notre système ,figure 3.30 (b), est équivalent à effectuer une coupe du diagramme d'émission dans un plan parallèle à l'échantillon.

Ainsi, nous pouvons distinguer les émetteurs omnidirectionnels (figure 3.31 (a)) des dipôles (figure 3.31 (c)). Dans le cas d'un émetteur omnidirectionnel, s'éloigner du point focal modifie le point d'émission en cercles concentriques grossissant autour de ce point en microscopie défocalisée (figure 3.31 (a1)). Au contraire, un dipôle -orthogonal à l'axe optique de l'objectif- peut être distingué par les deux lobes s'éloignant du point d'émission (figure 3.31 (c1)). Dans la figure 3.30 (c) nous pouvons observer quatre exemples de diagrammes de nanobâtonnets (K, F, U et Z) exhibant deux lobes orientés de manière aléatoire sur l'échantillon. Si l'on observe les sources Y et J, celles-ci présentent des diagrammes beaucoup plus complexes qui sont en réalité composés de diagrammes de nanocristaux orientés différemment. Il s'agit en effet d'un agrégat de nanocristaux, ce qui a été confirmé avec une mesure de $g^2 > 0.5$.

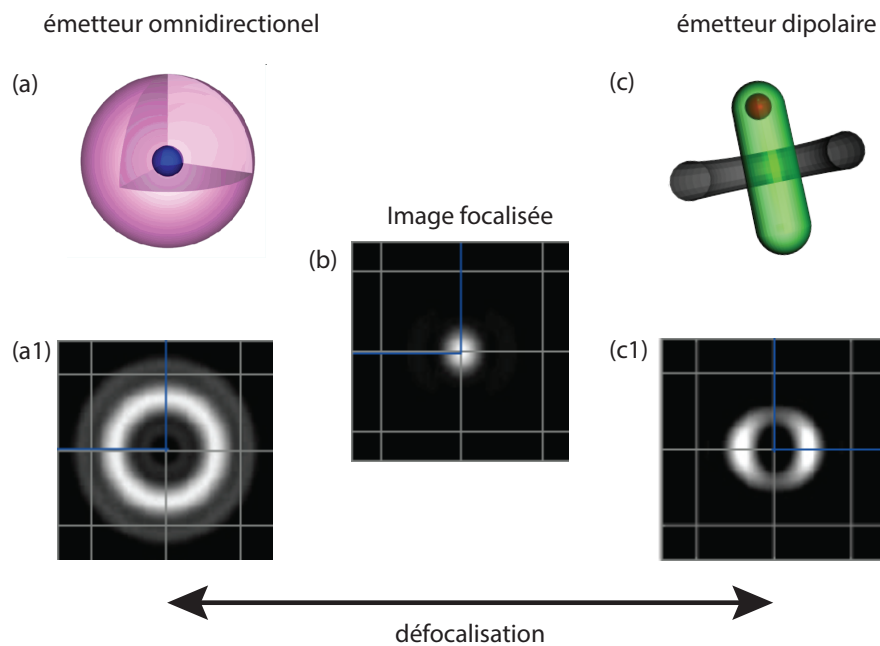


FIGURE 3.31 – Représentation schématique du diagramme de rayonnement (a) d'un émetteur omnidirectionnel et (c) dipolaire. (b) Focalisé, nous observons un point dans les deux cas. En défocalisant, (a1) le diagramme de l'émetteur omnidirectionnel est caractérisé par un cercle, contrairement au dipôle (c1) qui présente deux lobes séparés par un axe noir.

Si le dipôle est colinéaire à l'axe optique de l'objectif, l'émission sera quasi nulle et il ne sera pas détecté comme ce fut montré par L. Carbone et al. [65] (voir la figure 3.30 (d)). Il sera toutefois possible, avec des objectifs à grande ouverture numérique (dans notre cas, avec l'objectif à huile), d'observer l'émission de ces dipôles, et nous pouvons observer un cercle, qui est la projection du tore sur un plan. L. Carbone et al. [65] ont observés des ensembles de nanobâtonnets parallèlement et orthogonalement à leur axe. Une observation de la diffusion du laser à la surface de l'échantillon leur permettaient d'identifier les nanocristaux, et l'observation directe de la photoluminescence leur a permis de révéler que celle-ci s'effectuait sur les côtés et non dans l'axe du bâtonnet comme représenté dans le schéma 3.30 (e).

Tous ces différents éléments, nous permettent de confirmer l'existence d'un dipôle linéaire orienté selon le grand axe du nanocristal. Celui-ci peut être contrôlé en modifiant la structure de la coquille, et donc la fonction d'onde des électrons. De plus, la technique de microscopie défocalisée permet d'identifier l'orientation du nanocristal sur le substrat.

3.6 Manipulation des nanobâtonnets

L'utilisation des nanobâtonnets serait plus aisée, s'il existait une méthode simple et intégrable pour manipuler leur orientation au sein d'un dispositif. Il serait alors envisageable de développer des applications pour l'information quantique. A cette fin, nous avons réfléchi à deux possibilités permettant de manipuler dans un cas un nanocristal unique, puis dans un second cas un ensemble de nanocristaux. L. Carbone et al. [65] ont observé l'alignement de nanobâtonnets sur des lignes de champ électrique. On pourrait utiliser cette propriété pour aligner et éventuellement tourner un nanocristal placé dans un champ électrique.

3.6.1 Pointes électriques

Pour contrôler l'orientation d'un nanocristal unique, on peut le placer entre quatre contacts électriques. Ainsi, il est possible de modifier les lignes de champ électrique en changeant les contacts mis sous tensions (par exemple en inversant les contacts verts et rouges sur l'image 3.32).

Placer un nanocristal au centre de ces pointes n'est pas une tâche aisée. Dans un premier temps nous avons observé le comportement de ce système, ou plutôt d'une version simplifiée avec seulement deux pointes, pour orienter un ensemble de

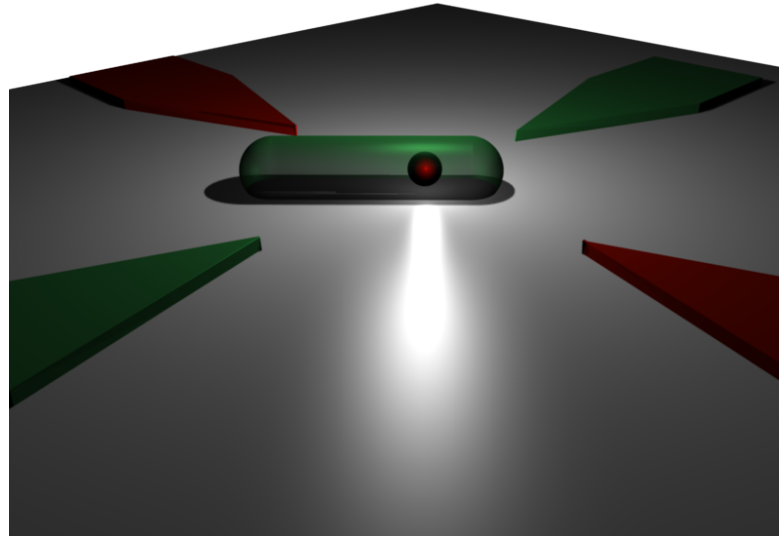


FIGURE 3.32 – Représentation idéalisée d'un nanobâtonnet placé entre quatre contacts électriques

nanocristaux. Nous avons pour cela dessiné un ensemble de pointes en or, d'une épaisseur de 200nm , déposée par une méthode de gravure (ou *lift-off* en anglais) sur un substrat de SiO_2 . Différents types de contacts que l'on peut observer sur l'image 3.33, pointus (c) et rectangulaires (g) ont été fabriqués pour comparer le comportement des nanocristaux dans le champs électrique créé entre les deux contacts. Dans les deux cas, l'écart entre les contacts est de l'ordre de 200nm . Sur les images 3.33 (b) et (f), nous pouvons voir que nous avons dessiné une structure en étoile qui nous permet à partir d'un contact (placé en haut et en bas de la figure (a) et (e)), d'appliquer un champ électrique entre plusieurs pointes. Les figures (d) et (h) permettent d'estimer la distance entre les pointes à 200nm . Lors du dépôt d'une goutte de solution de nanocristaux, d'une concentration nanomolaire, un champ électrique d'environ $\approx 2.5 * 10^5 \text{V/cm}$ a été appliqué pendant l'évaporation du solvant. Les premiers tests visibles sur les images 3.34 montrent une accumulation sur le contact positif et entre les contacts. L'émission verte entre les contacts, sur les figures 3.34 (b) et (d), montre qu'il est possible de déposer des nanocristaux entre des pointes. Ce premier essai a montré la possibilité d'utiliser des contacts électriques pour aligner dans différentes directions des nanocristaux au sein d'un même dispositif. L'étape à venir est d'utiliser des concentrations nettement plus faibles afin de piéger un nanocristal unique entre des pointes.

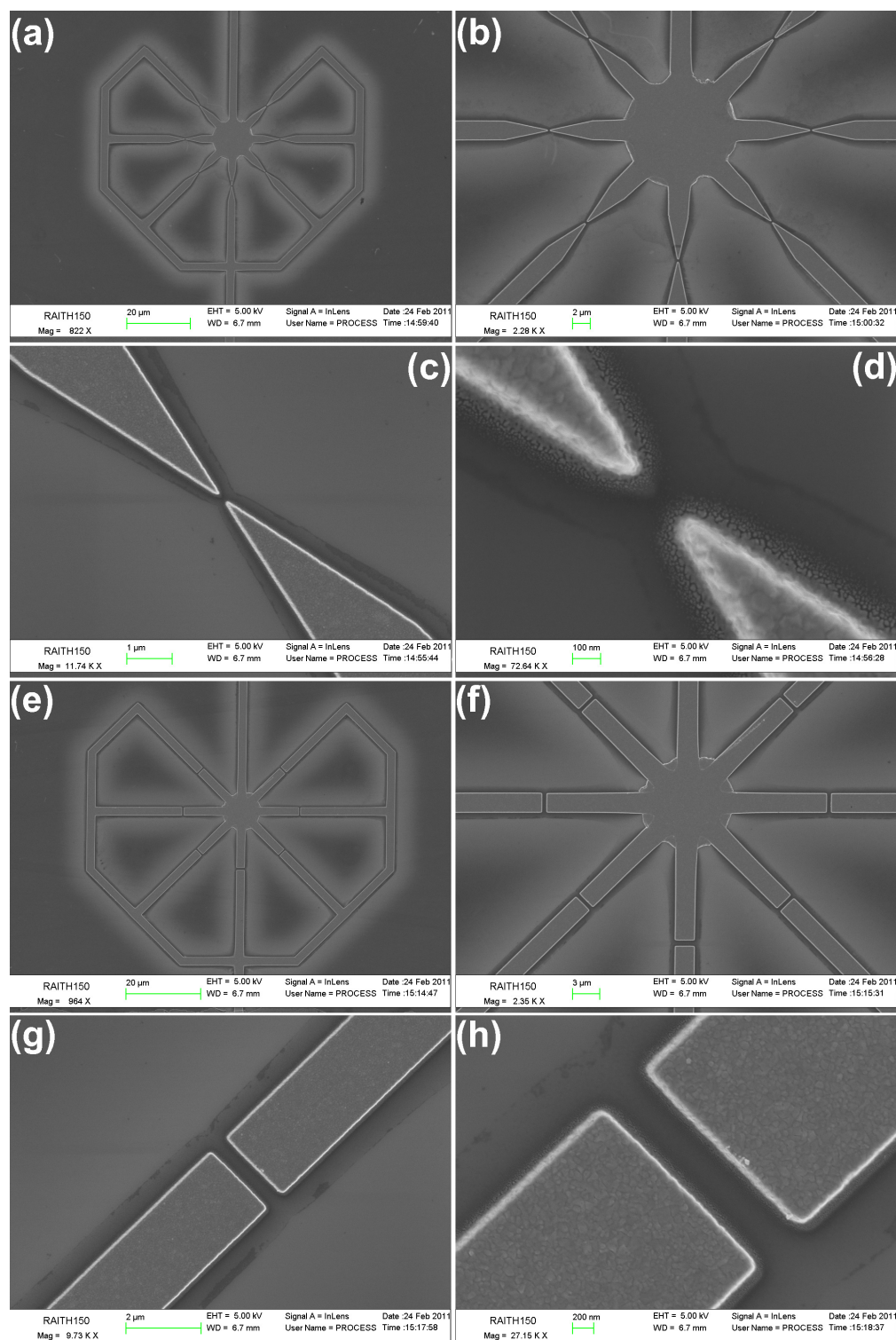


FIGURE 3.33 – Image au MEB des contacts électriques. Les deux types de contacts sont visibles. (a-b-c-d) des contacts en pointes ont été réalisés afin d'augmenter le champ électrique entre les deux contacts par effet de pointes. On peut voir de (a) vers (d) quatre agrandissements d'une même pointe. (e-f-g-h) des contacts rectangulaires ont été réalisés afin d'avoir des lignes de champs parallèles entre les deux contacts. On peut voir de (e) vers (h) quatre agrandissements d'une même pointe.

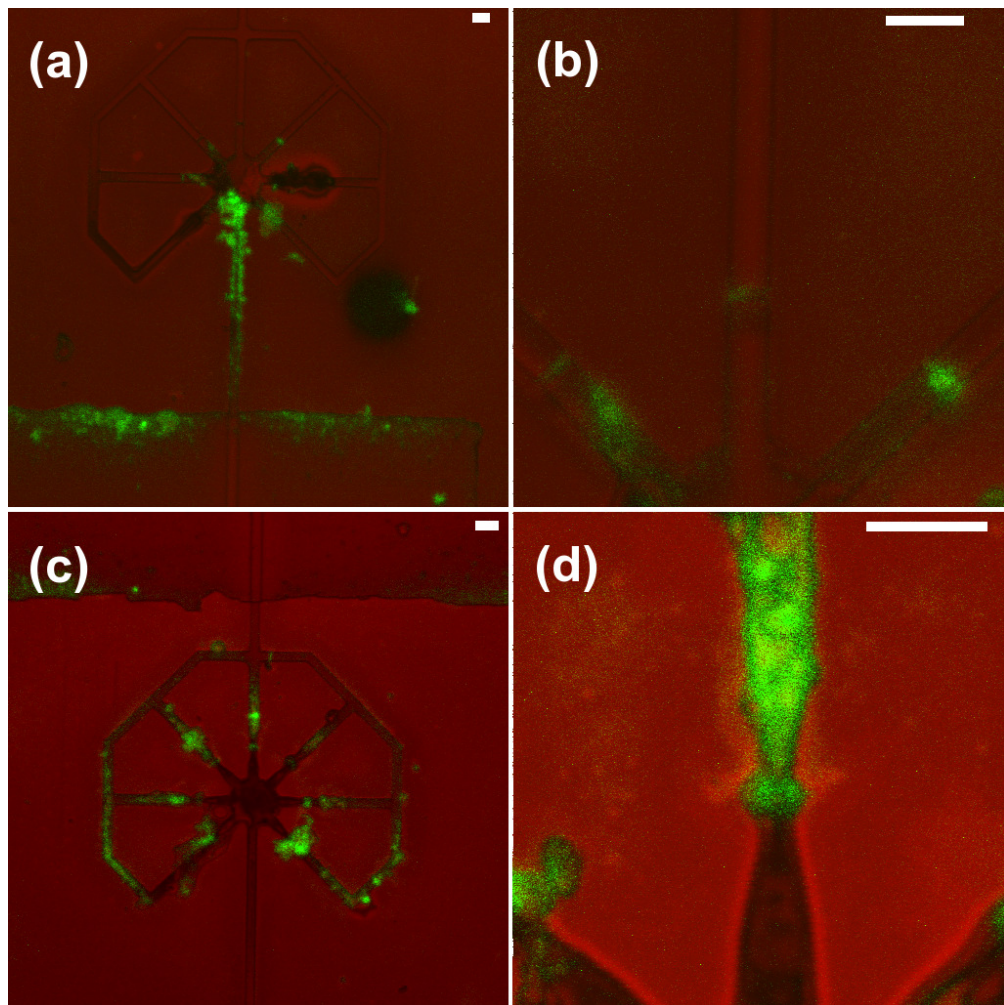


FIGURE 3.34 – Image des contacts électriques décrit dans la figure 3.33 avec des nanobâtonnets. En vert on peut observer le signal des nanobâtonnets, et en rouge la diffusion du laser. L'échelle est de $4\mu\text{m}$ (a-b) correspondent aux cas de la figure 3.33 (e-h). (c-d) correspondent aux cas de la figure 3.33 (a-d).

3.6.2 Cristaux liquides

Une autre possibilité est à l'étude dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe d'Emmanuelle Lacaze à l'INSP. La capacité à s'auto-organiser des cristaux liquides est très intéressante pour aligner nos nanoparticules, et à terme, modifier leur orientations en modifiant la matrice de cristal liquide le contenant. A cette fin, Delphine Coursault [140] en fin de thèse et Laurent Pelliser [141] entamant sa thèse, ont mélangé des DRs en solution avec leur solution de cristaux liquides de type 8CB.

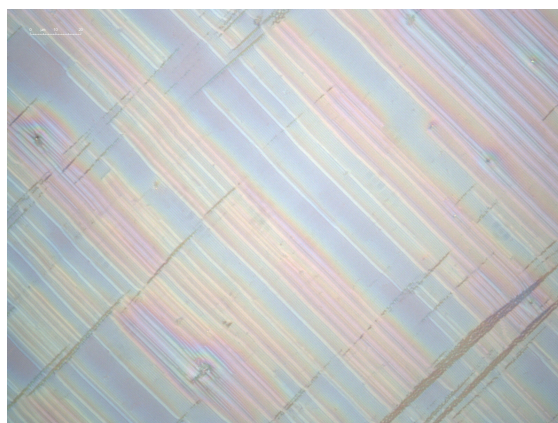


FIGURE 3.35 – Image au microscope de cristaux liquides déposés sur une lame de verre.

Après un dépôt sur une lamelle recouverte de polymère frotté, le 8CB suit une configuration de type smectique A. Le 8CB de type smectique A est déformé entre l'interface du substrat et l'air. Dans cette configuration, les cristaux liquides forment des tubes alignés les uns à côté des autres (des hémicylindres). Sur l'image 3.35 nous observons avec la caméra CCD la réflexion de la lampe UV sur les cristaux liquides. Les lignes visibles, toutes parallèles, sont dues aux défauts linéaires qui séparent les différents domaines (tubes). Perpendiculaire à ces alignements des défauts du substrat sont visibles (lignes sombres sur l'image 3.35). Les défauts du substrat ne doivent pas être trop prépondérants pour que les tubes puissent se développer. Le contrôle des défauts au sein du cristal est crucial pour optimiser l'alignement des DRs.

Avec notre système expérimental, il est possible d'observer indépendamment les cristaux liquides (ou plus précisément, les domaines de cristaux liquides) et la fluorescence des DRs. Il nous est donc possible de faire un lien entre la position des DRs dans cette matrice de cristal liquide et l'organisation des cristaux liquides. L'image 3.36 (a), obtenue en additionnant l'image des cristaux liquides et l'images de la fluorescence des DRs, montre que les DRs se positionnent sur les séparations

entre les domaines de cristaux liquides. De plus, nous avons mesuré la polarisation des DRs alignés sur une même ligne, ce qui nous donne une indication de l'orientation des DRs, et observé que tous les DRs d'une même ligne sont alignés selon le même axe. La figure 3.36 (b) montre plusieurs diagrammes de rayonnements alignés les uns par rapports aux autres.

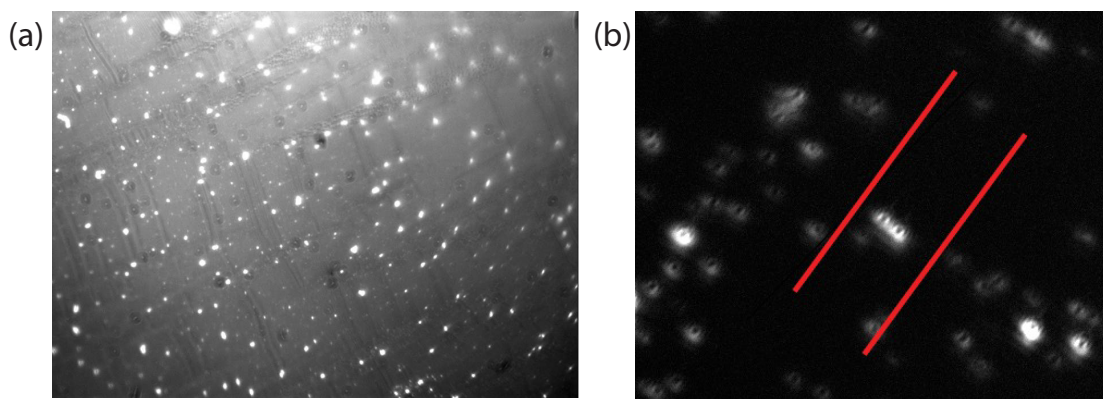


FIGURE 3.36 – (a) Image au microscope de cristaux liquides avec en surimpression l'émission des nanocristaux. (b) La ligne rouge permet de mettre en valeur l'alignement des diagrammes de rayonnements de différents nanocristaux.

Aligner des ensembles de nanocristaux de manière simple est donc possible en les mélangeant à des cristaux liquides. A l'avenir, il sera intéressant d'augmenter les concentrations de nanocristaux pour les rapprocher les uns des autres et envisager d'étudier des interactions entre nanoparticules.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu voir que les nanocristaux allongés de type Dot-in-rods sont des excellentes sources de photons uniques. En raison de leur géométrie, il est possible de manipuler les fonction d'onde des électrons et des trous et ainsi de modifier leurs interactions.

Le contrôle de la taille du cœur nous permet de changer la structure électronique du nanocristal en passant d'une structure de type α pour des cœurs de taille importante à une structure presque de type β pour des cœurs plus petits. Le clignotement, l'alternance entre états brillants et éteints, est supprimé ($P_{off}(\tau_{off} > 50ms) = 0.001$) en augmentant l'épaisseur de la coquille. Pour autant la probabilité d'émission d'un photon unique n'est pas modifiée, et nous mesurons des probabilités d'émission multiple de photons inférieures à $g^2 < 0.26 \pm 0.01$ avec une efficacité quantique de plus de 70%. L'asymétrie du rod est responsable de la présence d'un dipôle linéaire dans la structure, et d'un taux de polarisation supérieur à 80%. Cette émission polarisée observée en microscopie défocalisée nous offre la possibilité d'identifier l'orientation du nanocristal.

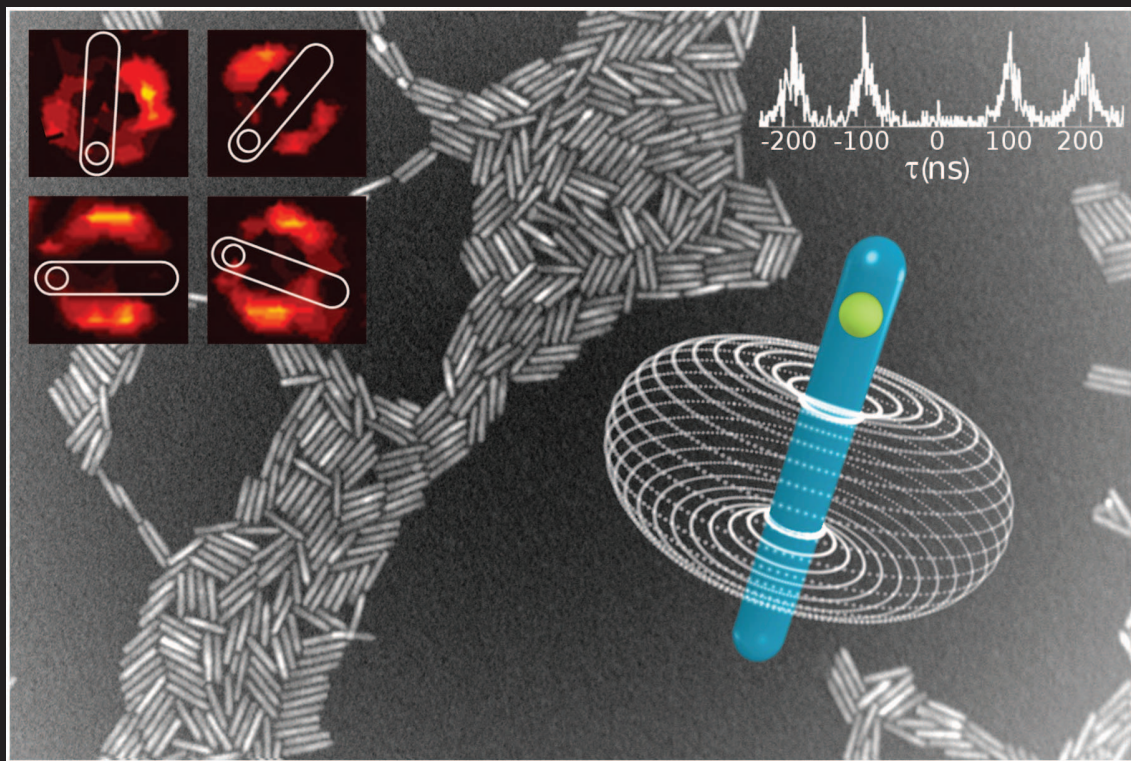
Afin d'exploiter les propriétés des DRs, nous développons deux techniques différentes pour manipuler les nanocristaux. Dans la première, nous appliquons un champ électrique autour des nanocristaux, qui, sous l'effet de celui-ci, s'alignent sur les lignes ses champs. En affinant cette technique il sera possible d'avoir un nanocristal, dont la polarisation sera contrôlée à volonté par un champ électrique, qui orientera le DRs dans la direction adéquate. Ce type de système pourrait trouver des applications dans le domaine de la cryptographie quantique. Il sera aussi possible d'aligner des ensembles de nanocristaux dans une même direction à l'aide de cristaux liquides. Nous espérons observer par ce moyen des interactions entres nanocristaux avec éventuellement des effets d'ensemble (superradiance ou amplification d'émission spontanée (ASE)).

Dans le cadre de notre collaboration avec le National Nanotechnology Laboratory à Lecce, ce travail de recherche continue par l'étude des effets liés à la température sur l'émission des DRs. Un autre aspect intéressant dans la recherche liée aux nanocristaux est le couplage de ces nanoparticules avec des cavités, notamment à cristal photonique. Profitant du dipôle bien marqué dans ce type d'hétérostructures, il sera intéressant d'observer leurs comportements notamment dans des cas de couplages forts.

Articles publiés dans des journaux à comité de lecture

Articles published week of 18 JANUARY 2010
Volume 96 Number 3

APPLIED PHYSICS LETTERS



0003-6951(20100118)96:3;1-5

AIP

Room temperature-dipolelike single photon source with a colloidal dot-in-rod

Ferruccio Pisanello,^{1,2,a)} Luigi Martiradonna,³ Godefroy Leménager,¹ Piernicola Spinicelli,¹ Angela Fiore,² Liberato Manna,⁴ Jean-Pierre Hermier,⁵ Roberto Cingolani,^{2,3} Elisabeth Giacobino,¹ Massimo De Vittorio,^{2,3} and Alberto Bramati¹

¹Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire Kastler Brossel, CNRS UMR8552, Ecole Normale Supérieure, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

²National Nanotechnology Laboratory, CNR/INFN, Scuola superiore ISUFI, Università del Salento, 16 Via Arnesano, Lecce 73100, Italy

³Center for Bio-Molecular Nanotechnology, Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), Via Barsanti 1, Arnesano, Lecce 73010, Italy

⁴Central Research Lab, Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), 30 Via Morego, Genova 16163, Italy

⁵Groupe d'étude de la Matière Condensée, CNRS UMR8635, Université de Versailles, Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

(Received 5 October 2009; accepted 1 December 2009; published online 19 January 2010)

We propose colloidal CdSe/CdS dots in rods as nonclassical sources for quantum information technology. Such nanoemitters show specific properties such as strongly polarized emission of on-demand single photons at room temperature, dipolelike behavior and mono-exponential recombination rates, making us envision their suitability as sources of single photons with well defined quantum states in quantum cryptography based devices. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3291849]

The development of efficient fully polarized single photon sources (SPSs) operating at room temperature is a cutting-edge research field.^{1–3} The main application of SPSs is undoubtedly quantum information technology and in particular private keys distribution based on single photon fluxes of well defined quantum states.^{4–6} Nonclassical light emission has been demonstrated from several nanometer-sized materials, such as single molecules,⁷ defects in diamonds,³ quantum dots,⁸ single atoms in microcavities,⁹ and more recently from elongated nanostructures such as carbon nanotubes¹⁰ and quantum dots embedded in quantum wires.¹¹ Among these propositions, Stransky–Krastanov grown structures are catching the attention of scientific community^{8,11} but are still limited by the operating temperature, far from 300 K. On the other hand, wet-chemically synthesized colloidal core/shell nanocrystals (NCs) are promising emitters for room temperature applications, due to the well separated allowed quantum energy states,^{12,13} the low cost synthesis, the broad tunable emission range, and the compatibility with planar nanofabrication technology.^{2,14–16} Although these emitters suffer from drawbacks, recent advances in fabrication succeeded in obtaining enhanced emission and almost suppressed blinking.^{17,18} In 2001, elongated NCs [so called nanorods (NRs)] have been suggested as appealing room-temperature light emitters.¹⁹ In particular, CdSe/CdS dots-in-rods (DRs), obtained by surrounding a spherical CdSe core with an elongated CdS shell²⁰ turn out to be very promising quantum emitters by virtue of their interesting ensemble polarization properties and therefore the expected dipolelike emission. In addition, they exhibit short lifetime and quantum efficiency of ~75% (further improved by surrounding the nanocluster with additional ZnS shell layers).²¹ Compared to core NRs, the use of a CdS shell,

having low lattice mismatch with the CdSe core, minimizes the influence of surface traps between core and shell on the radiative recombination process, which occurs in the low band gap core.²² This avoids the well known increase of the average radiative lifetime of the system due to the interaction of excitons with surface traps.²³

In this work we propose colloidal CdSe/CdS DRs as suitable fully polarized single photon sources for quantum information technology applications. We first show the nonclassical behavior of the light emitted by an isolated DR, then, by time and polarization resolved spectroscopy, we assess its polarization properties and we deduce the physical processes involved in the experiment. By exploiting their dipole nature we also measured the orientation of the DRs on the substrate by means of a defocused imaging technique, showing that DRs are suitable nanosources for quantum cryptography algorithms based on a single photon flux with a well defined quantum state, such as BB84 and B92.^{4,5}

CdSe/CdS DRs were prepared by using the seeded growth approach proposed in Ref. 20 with a rod length $l \sim 50$ nm and a core diameter $c \sim 2.7$ nm. A typical output of the synthesis is reported in Fig. 1(a). A nanomolar solution of DRs in toluene was drop-casted on a glass coverslip thus obtaining a superficial DR density lower than $0.1 \text{ DR}/\mu\text{m}^2$. The sample was analyzed by a confocal microscopy system. A picosecond-pulsed excitation laser diode (wavelength 404 nm, pulse width ~ 50 ps) was focused on a single DR and time- and polarization-resolved spectroscopy and single photon counting measurements were performed by means of a high-sensitivity Hanbury–Brown and Twiss setup, based on a pair of avalanche photodiodes (APDs). The signals from the photodiodes were elaborated by a data acquisition card, used in two different configurations. All measurements were performed at room temperature.

In the start-stop mode, the delays between the received photons on the two APDs provide the measurement of the

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: pisanello@spectro.jussieu.fr. Tel.: +33144277266. FAX: +33144273845.

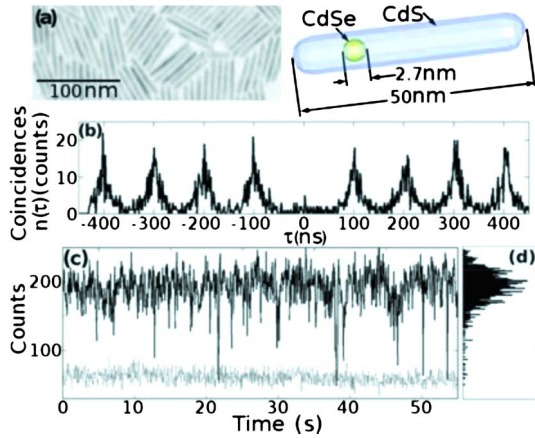


FIG. 1. (Color online) (a) Transmission electron microscope image and sketch of the synthesized DRs. (b) Autocorrelation function for unpolarized detection obtained with a laser repetition rate $\nu=5$ MHz. (c) Example of a typical time resolved signal detected from a DR with a time binning of 100 ms. The gray dotted line represents the noise time trace. (d) Intensity distribution corresponding to (c).

coincidence histogram $n(\tau)$, proportional to the second order autocorrelation function $g^2(\tau) = \langle I(t)I(t-\tau) \rangle / [\langle I(t) \rangle \langle I(t-\tau) \rangle]$, where $I(t)$ is the collected signal and τ is the delay between the received photons. $g^2(\tau)$ is a fundamental parameter to evaluate a SPS and to identify an isolated nanocrystal: indeed if $g^2(0)=0$, that is no photons are detected with zero delay, we can infer that $I(t)$ is a flux of single photons. A typical result of this measurement on a single DR is reported in Fig. 1(b). The negligible area of the $g^2(t)$ function around zero delay is the evidence that the system emits two or more photons at the same time with a negligible probability, computed to be ~ 0.02 . Besides inferring that there are no multiple emitting DRs in the investigated area, this is the evidence that no more than one photon is emitted by each DR and that never two excitons are allowed to radiatively recombine per each excitation pulse. This finding can be assigned to the ability of Auger processes to suppress the radiative recombination of multiexcitonic states. When a laser pulse excites various electron hole pairs, they recombine nonradiatively through Auger processes until only one electron hole pair remains. Therefore, considering the coincidences histogram reported in Fig. 1(b), we can infer that multiexcitonic emissions, detrimental for the realization of advanced optical sources emitting single photons on demand, is avoided in the nanoclusters under investigation at the used pump regime (mean power $\sim 1 \mu\text{W}$).

Moreover, it is well known in literature that in strongly confined quantum emitters, such as colloidal NCs, two excitons localized in the same nanometer-sized core region feel a mutual interaction, thus generating a biexcitonic system.²⁴ Bi-excitions assume specific characteristics, such as different recombination energy, quadratic dependence from excitation power and faster decay time, with respect to the single exciton.²⁴ As shown in the following, besides the information inferred by the coincidences histogram, we can also have a confirmation about the single excitation pulse-single emission behavior of our DRs by measuring its radiative decay curve, where the presence of a biexcitonic system would lead to a nonmonoexponential trend.

By triggering the data acquisition card with the laser pulses (laser triggered mode), we recorded individual photon

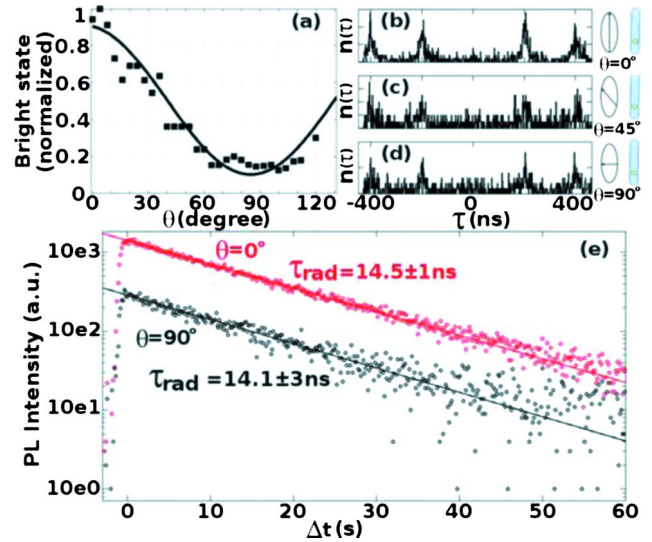


FIG. 2. (Color online) (a) Mean value of the bright state as a function of the polarization detection angle. The square dots represent experimental data, the solid line is the $\rho(\theta)$ fitting function. [(b)–(d)] Coincidence histogram $n(\tau)$ for three different value of θ . (e) Radiative decay curves in logarithmic scale detected for $\theta=0^\circ$ and 90° .

events with their absolute arrival times and their delays from the synchronization pulse. The typical time resolved photoluminescence (PL) trace of a single DR emission and the corresponding intensity distribution are displayed in Figs. 1(c) and 1(d), respectively. These curves clearly show only one emission level, identified as a bright state, in contrast to what observed in Ref. 25 in a charged CdSe/CdS NC, in which a nonradiative Auger process and a low efficient radiative process, usually referred to as gray state, are in competition. In our case, the absence of gray states, traps, and biexcitonic processes let us predict that a monoexponential decay behavior, only due to the single exciton recombination, is the dominant physical process involved in the quantum system under investigation.

In order to analyze the polarization properties of a single DR the mean emission intensity of the bright state has been measured for several detection polarization angles θ ; when $\theta=0^\circ$ (90°) only the light polarized along (perpendicular to) the rod axis is collected. As shown in Fig. 2(a) these mean values are well fitted by the curve $\rho(\theta) = d \cos^2(\theta) + (1-d)/2$, with a degree of linear polarization $d = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ reaching $\sim 80\%$ (I_{\parallel} and I_{\perp} are the intensity at $\theta=0^\circ$ and 90°). In order to confirm that the photon flux is antibunched for every component of the polarization vector, we measured the autocorrelation function for several values of θ . Representative results of these measurements are shown in Figs. 2(b)–2(d). Clear antibunched emission was obtained for each polarization, showing that by changing the polarization detection angle the nonclassical light flux is preserved.

The decay rate of the PL has been also measured. Two typical decay curves are reported in Fig. 2(e) for $\theta=0^\circ$ and 90° . Both curves show a monoexponential decay function $A_r \exp\{-(t-t_0)/\tau_r\}$ with the best fit decay constant τ_r , ~ 14.5 ns. This result, coupled to the antibunching behavior and to the time resolved PL, is a further evidence that in the investigated temporal range no secondary radiative processes such as biexcitonic emission or gray recombination processes are involved in the fluorescence of the CdSe/CdS DR.

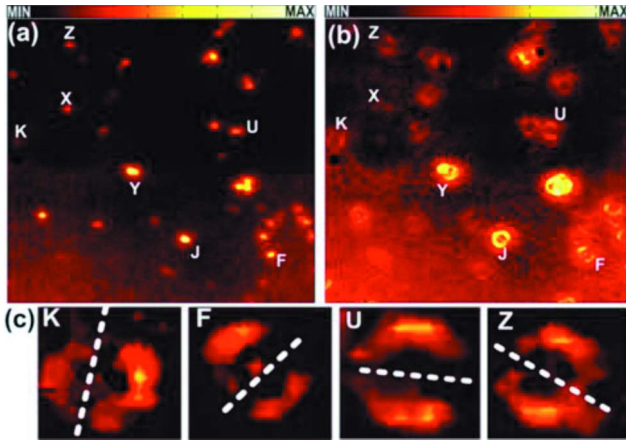


FIG. 3. (Color online) (a) Focused microscope images on an area of $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. (b) Defocused microscope images of the same area shown in (a) when the objective is 500 nm far from the focal point. (c) Detail of four isolated DRs oriented along four different directions.

In order to determine the dipole orientation in each DR, a defocused microscope technique²⁶ has been adopted: when a high numerical aperture microscope objective is moved from the focal point, an omnidirectional emitter on the sample plane is identified by means of concentric defocusing lines around the original focused spot. On the contrary, when the radiation diagram is dipolelike and the dipole is parallel to the microscope coverslip, the circular behavior is substituted by two arcs around the position of the investigated object. Figures 3(a) and 3(b) display the PL images collected with a high numerical aperture oil objective (NA=1.40) for different focal points. The focused image [Fig. 3(a)] shows the presence of several isolated DRs (for example Z, U, K, and F) and some clusters composed by more than one nanoparticle, for example Y and J, as demonstrated by the fact that their emission does not exhibit antibunching. By moving the microscope objective 500 nm far from the focal point [Fig. 3(b)] we detected the defocused images by means of a high quantum efficiency CCD. The single DRs Z, U, K, and F are characterized by two well defined defocusing curves. The defocused pattern can be used to identify the orientation of the DR (and therefore the orientation of the polarization vector) on the substrate by connecting the two minima of the defocusing lines as shown in Fig. 3(c) for K, U, F, and Z nanocrystals. This is not the case of the DR clusters Y and J in Fig. 3(a). Since these clusters are composed by a few DRs the resulting radiation patterns originate by a combination of dipolelike diagrams.

Here we have shown that a defocused microscope technique can be exploited to identify the orientation of randomly deposited DRs. Reasonably, this approach allows to choose a proper set of four well oriented DRs as a base for cryptography algorithms after a random deposition of the emitters. Further improvements exploiting alignment techniques²⁰ could also allow to control the orientation of DRs also during the deposition, thus increasing the potential of such emitters as room temperature nanosources for effective quantum cryptography systems.

In summary, we propose colloidal CdSe/Cds DRs as nonclassical emitters for quantum information technology. We assessed the absence of radiative biexcitonic recombination and gray states reporting complete and fully polarized

photon antibunching, showing the suitability of these nanoemitters as dipolelike, room temperature, and polarized single photon sources. The possibility to identify the orientation of a single DR on the substrate suggests a viable strategy for the implementation of quantum information algorithms based on polarized single photon fluxes.

This work was supported by the Agence Nationale de la Recherche (Grant No. ANR-08-BLAN-0070-01). The authors thank Benedetta Antonazzo and Rosanna Matria for their support in the synthesis of colloidal nanocrystals.

- ¹S. Strauf, N. G. Stoltz, M. T. Rakher, L. A. Coldren, P. M. Petroff, and D. Bouwmeester, *Nat. Photonics* **1**, 704 (2007).
- ²A. Quattieri, G. Morello, P. Spinicelli, M. T. Todaro, T. Stomeo, L. Martiradonna, M. De Giorgi, X. Quélin, S. Buil, A. Bramati, J. P. Hermier, R. Cingolani, and M. De Vittorio, *New J. Phys.* **11**, 033025 (2009).
- ³D. A. Simpson, E. Ampem-Lassen, B. C. Gibson, S. Trpkovski, F. M. Hossain, S. T. Huntington, A. D. Greentree, L. C. L. Hollenberg, and S. Praver, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 203107 (2009).
- ⁴C. H. Bennett and G. Brassard, in *Proceedings of the International Conference on Computers, Systems and Signal Processing, Bangalore, India, 1984* (IEEE, Piscataway, NJ, 1984), p. 175.
- ⁵C. H. Bennett, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3121 (1992).
- ⁶A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J. P. Poizat, and P. Grangier, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 187901 (2002).
- ⁷C. Brunel, B. Lounis, P. Tamarat, and M. Orrit, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2722 (1999).
- ⁸S. Kako, C. Santori, K. Hoshino, S. Götzinger, Y. Yamamoto, and Y. Arakawa, *Nature Mater.* **5**, 887 (2006).
- ⁹M. Hennrich, T. Legero, A. Kuhn, and R. Rempe, *New J. Phys.* **6**, 86 (2004).
- ¹⁰A. Högele, C. Galland, M. Winger, and A. Imamoglu, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 217401 (2008).
- ¹¹A. Tribu, G. Sallen, T. Aichele, R. Andr, J.-P. Poizat, C. Bougerol, S. Tatarenko, and K. Kheng, *Nano Lett.* **8**, 4326 (2008).
- ¹²P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, *Nature (London)* **406**, 968 (2000).
- ¹³B. Lounis and W. E. Moerner, *Nature (London)* **407**, 491 (2000).
- ¹⁴L. Martiradonna, L. Carbone, A. Tandrachanurat, M. Kitamura, S. Iwamoto, L. Manna, M. De Vittorio, R. Cingolani, and Y. Arakawa, *Nano Lett.* **8**, 260 (2008).
- ¹⁵A. Quattieri, L. Martiradonna, T. Stomeo, M. T. Todaro, R. Cingolani, and M. De Vittorio, *Microelectron. Eng.* **86**, 1127 (2009).
- ¹⁶L. Martiradonna, T. Stomeo, M. De Giorgi, R. Cingolani, and M. De Vittorio, *Microelectron. Eng.* **83**, 1478 (2006).
- ¹⁷B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, J. P. Hermier, and B. Dubertret, *Nature Mater.* **7**, 659 (2008).
- ¹⁸X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, and T. D. Krauss, *Nature (London)* **459**, 686 (2009).
- ¹⁹X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Nature (London)* **404**, 59 (2000).
- ²⁰L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. Della Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, and L. Manna, *Nano Lett.* **7**, 2942 (2007).
- ²¹S. Deka, A. Quarta, M. G. Lupo, A. Falqui, S. Boninelli, C. Giannini, G. Morello, M. De Giorgi, G. Lanzani, C. Spinella, R. Cingolani, T. Pellegrino, and L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2948 (2009).
- ²²D. Steiner, D. Dorfs, U. Banin, F. Della Sala, L. Manna, and O. Millo, *Nano Lett.* **8**, 2954 (2008).
- ²³N. N. Hewa-Kasakarage, M. Kirsanova, A. Nemchinov, N. Schmall, P. Z. El-Khoury, A. N. Tarnovsky, and M. Zamkov, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1328 (2009).
- ²⁴M. Achermann, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, *Phys. Rev. B* **68**, 245302 (2003).
- ²⁵P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J. P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136801 (2009).
- ²⁶X. Brokmann, M.-V. Ehrensperger, J. P. Hermier, A. Triller, and M. Dahan, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 210 (2005).

Evaluation of oscillator strength in colloidal CdSe/CdS dots-in-rods

Ferruccio Pisanello^{*1,2}, Godefroy Leménager¹, Luigi Martiradonna³, Piernicola Spinicelli¹, Angela Fiore², Alberto Amo¹, Elisabeth Giacobino¹, Roberto Cingolani^{2,3}, Massimo De Vittorio^{2,3}, and Alberto Bramati¹

¹ Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire Kastler Brossel, CNRS UMR8552, Ecole Normale Supérieure, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

² National Nanotechnology Laboratory of CNR/INFM, Scuola superiore ISUFI, Università del Salento, 16 Via Arnesano, 73100 Lecce, Italy

³ Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), Center for Bio-Molecular Nanotechnology, Via Barsanti 1, Arnesano, 73010 Lecce, Italy

Received 19 October 2009, accepted 20 February 2010

Published online 9 August 2010

Keywords CdSe/CdS core/shell structures, cavity electrodynamics, photonic crystals, polaritons

* Corresponding author: e-mail pisanello@spectro.jussieu.fr, Phone: +33 1 44 27 72 66, Fax: +33 1 44 27 38 45

The oscillator strength in CdSe/CdS colloidal dot-in-rods is evaluated and assessed to be of ~ 1.5 . On the basis of this finding, the possibility to reach the strong coupling regime with photonic crystals nanocavities is discussed. In spite that carefully choosing the cavity parameters the

strong coupling regime could be analytically achieved at room temperature, theoretical considerations show that the typical Rabi doublet cannot be resolved. The work draws also a viable strategy toward the observation of the strong coupling at cryogenic temperatures.

© 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction Light-matter coupling in nano- and micro-cavities is a fundamental research field which allows the investigation of intriguing Quantum Electro Dynamic (QED) phenomena, such as exciton-polaritons [1] and the generation of non-classical light fluxes [2]. When an optical emitter is placed in a resonant cavity and the energetic distributions of the two systems allow an interaction between the two oscillators, two different phenomena, known as *weak* and *strong coupling*, can be observed [3]. In the *weak coupling regime*, the spontaneous emission rate of an emitter X interacting with an optical mode C is modified by a factor which depends on how the energy is confined inside the cavity [4]. Instead, in the *strong coupling* condition the interaction between X and C leads to a coherent exchange of energy between them, thus resulting in vacuum Rabi oscillations [3].

Both these types of interactions have been widely investigated in the infrared spectral region by using epitaxially grown materials, such as quantum wells, quantum wires and quantum dots (QDs) and advanced optical resonators such as Bragg reflectors based microcavities photonic crystals (PhC) defects and microdisks [1, 5-8]. On the other hand, an emerging technology is based on the

chemical synthesis of high luminescent QDs, so called colloidal nanocrystals (NCs). These emitters are crystalline structures with a size smaller than the Bohr radius, thus allowing discrete energy levels and the investigation of quantum mechanisms also at room temperature. Moreover, the low cost synthesis procedure and their versatility make them appealing materials for several fields, such as non classical quantum communications and biology [2, 9]. In order to rule their emission properties, several NCs compositions and shapes have been proposed in past years, allowing polarized emission and very high quantum yields [10, 11]. If colloidal NCs applications are still limited by several drawbacks, such as blinking, spectral diffusion, low oscillator strength and short coherence times, it has been recently demonstrated that by engineering the environment surrounding the quantized levels the blinking phenomenon can be overtaken [12, 13]. Among the proposed strategies to realize asymmetric core/shell structures, the dot-in-rod (DR) configuration, in which the CdSe spherical core is surrounded by an elongated CdS rod-like shell [14], presents several properties that make it very promising to reach the strong coupling regime. It has been demonstrated that such nanosystems are characterized by a shorter ex-

© 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

cited state lifetime compared to spherical nanocrystals and that the elongated shape leads to a strong electric field inside them [15]. These two parameters are strictly linked to the so called *oscillator strength*, which plays a key role in the dynamic of strongly coupled systems [16]. Indeed, with elongated-core NCs, so called nanorods (NRs) [17] the strong coupling regime has been reached at cryogenic temperature by coupling them with dielectric nanospheres [18].

The goal of this paper is to evaluate if CdSe/CdS DRs are suitable quantum emitters for strongly coupled systems. In the following, the concept of strong coupling will be introduced and the fundamental parameters which must be ruled to reach this regime will be discussed with particular attention to the strong coupling of a single colloidal NC in a PhC cavity. The oscillator strength of an isolated DR will be measured by means of time resolved spectroscopy in order to understand if these nanoclusters are suitable to reach the strong coupling regime.

2 The strong coupling regime A system constituted by a QD (emitting at $\hbar\omega_X$) strongly coupled to an optical mode in a photonic cavity (at energy $\hbar\omega_C$) is described by the Hamiltonian [19]

$$H = \hbar\omega_C a^\dagger a + \hbar\omega_X b^\dagger b + g(a^\dagger b + ab^\dagger), \quad (1)$$

where a and b are the cavity and exciton operators, respectively. The last term describes the linear coupling between X and C. The coupling constant g is a fundamental parameter to design a strongly coupled system and is bound to the properties of both X and C. By taking into account the relaxation terms of both X and C and if the detuning between X and C is zero ($\hbar\omega_X = \hbar\omega_C = \hbar\omega_0$) the eigen-energies of a strongly coupled system are given by the following expression:

$$E_{\pm} = \hbar\omega_0 - i\frac{\gamma_X + \gamma_C}{2} \pm \sqrt{g^2 - \left(\frac{\gamma_C - \gamma_X}{4}\right)^2} \quad (2)$$

where γ_C and γ_X are the linewidths (full width at half maximum) of C and X, respectively. When the X-C interaction becomes larger than the combined X-C decay rate (assumed as threshold t), i.e.

$$g^2 > \frac{(\gamma_C - \gamma_X)^2}{16} = t, \quad (3)$$

the real part of E_+ and E_- are different [$Re(E_+) \neq Re(E_-)$] and the two oscillators allowed to coherent exchange energy. In this picture the coupling constant g is related to the oscillator strength of X (f) and to the modal volume (V) of C by Eq. (3):

$$g^2 = \frac{1}{4\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2 f}{mV}, \quad (4)$$

where m is the free-electron mass and ϵ_0 and ϵ_r are the dielectric constant of the vacuum and of the relative dielectric constant of the medium. The photoluminescence (PL) spectrum of this system, according with Ref. [3], is:

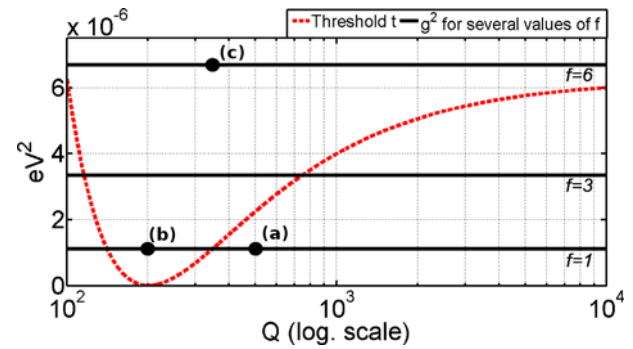


Figure 1 Threshold t as a function of the cavity Q-factor (red dashed line) and coupling constants g^2 for several values of f and a modal volume $V=0.48(\lambda/n)^3$. Black dots refer to the graphs of Fig. 2.

$$S(\hbar\omega) \propto \left| \frac{E_+ - \hbar\omega_0 + i\frac{\gamma_C}{2}}{\hbar\omega - E_+} - \frac{E_- - \hbar\omega_0 + i\frac{\gamma_C}{2}}{\hbar\omega - E_-} \right|^2 \quad (5)$$

From Eq. (3) it is clear that the higher the cavity modal volume, the lower the coupling constant between X and C. The best way to obtain a low modal volume is to use a PhC based nanocavity [20]. In the visible spectral range these resonators present lower quality factors with respect to the infrared wavelengths because of the low refractive index of transparent materials between 500 nm and 700 nm [21]. However, V is preserved and the modal function can be confined in a volume lower than the cubic wavelength. In particular, the nanocavity proposed in Ref. [22] gives the possibility to work with resonant modes having a modal volume from $V=0.48(\lambda/n)^3$ to $V=0.7(\lambda/n)^3$ and, importantly, a quality-factor (Q-factor) tunable over a broad range in a simple way, with a maximum value of $Q \sim 800$. Let's suppose that a single colloidal DR emitting at $\hbar\omega_X = 2.072 eV$ with a room temperature linewidth of $\gamma_X = 10 meV$ [15] is localized in the center of a PhC cavity with a quality factor $Q = (\hbar\omega_C) / \gamma_C$. Figure 1 reports the behaviour of the threshold $t = (\hbar\omega_C / Q - \gamma_X)^2 / 16$ as a function of the cavity Q-factor. When the cavity linewidth approaches γ_X the threshold t is minimized and the condition (3) achievable also for lower oscillator strength. For example, as shown by the continuous lines in Fig. 1, the higher f is the wider the interval of Q for which $g^2 > t$. However t is an asymptotic threshold in respect to Q , i.e. $\lim_{Q \rightarrow \infty} t = \gamma_X^2 / 16$, and t can be overtaken also for high Q and $g > \gamma_X / 4$. This is justifiable in a simple way: if f is not enough to allow a coherent exchange of energy between X and C this could be compensated by approaching the two energy configurations themselves.

An experimental evidence that the strong coupling condition regime is reached is represented by a doublet in the PL spectrum. However, because of the relation between Eq. (4) and Eq. (2), a non-zero difference between $Re(E_+)$ and $Re(E_-)$ is not a sufficient condition for the observation of two different peaks in $S(\hbar\omega)$. Some examples

of the possible situations are reported in Fig. 2 with reference to the points evidenced in Fig. 1. Figure 2 shows that below the threshold t (i.e. $Re(E_+) = Re(E_-)$) the two eigenstates are frequency-degenerate leading to a single PL peak. The point (b) is instead just above the threshold t and the non-degeneracy of the eigenstates is clearly visible. However, a single peak in the spectrum is still present because the vacuum Rabi splitting is significantly smaller than the spectral width of each peak. This is not the case of Fig. 2(c), in which the PL spectrum is modified by the presence of the vacuum Rabi oscillations by virtue of a stronger oscillator strength (i.e. $g^2 \gg t$).

As we will discuss in the following, the oscillator strength of colloidal NCs at room temperature is extremely low. In spite of that, for low f , the condition $Re(E_+) \neq Re(E_-)$ is fulfilled, and the strong coupling is theoretically reached. However, as in the case of Fig. 2(b), the observation of strong coupling features would not be possible by PL measurements because the doublet state is not evident in $S(\hbar\omega)$.

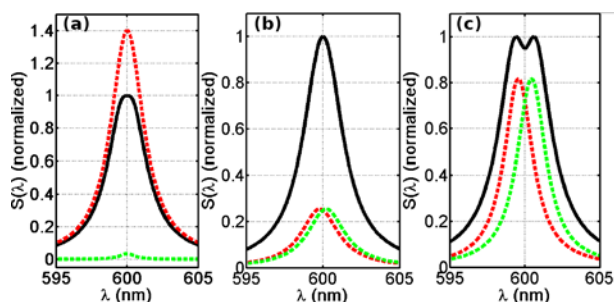


Figure 2 Photoluminescence spectra (black continuous lines) computed via Eq. (5) for the points (a), (b) and (c) of Fig. 1. Coloured dashed line represents the eigenstates.

3 Methods and techniques

3.1 Colloidal dot-in-rods synthesis

The CdSe/CdS DRs were synthesized using the procedure reported in Ref. [14]. The CdSe cores were prepared by mixing TOPO (3.0g), OHPA (0.280g) and CdO (0.060g) in a 50 mL flask, heated to ca. 150 °C and exposed to vacuum for ca. 1 hour. Then, under nitrogen, the solution temperature was increased to above 300 °C to dissolve the CdO until it turns optically clear and colorless. Then 1.5 g of TOP was injected in the flask and heated to 360 °C. After that, a Se solution in TOP (0.058 g Se + 0.360 g TOP) was quickly injected in the flask and the reaction was stopped after 1 min by removing the heating mantle. CdSe seeds were precipitated with methanol, redissolved in toluene, reprecipitated with methanol, and finally dissolved in 1 mL of TOP.

In order to obtain a preferred axis growth for the CdS shell, OHPA (0.290 g), HPA (0.080 g), TOPO (3.0 g) and CdO (0.060 g) were mixed in a three-neck flask, heated at 150 °C, and pumped to vacuum for ca. 1 hour. The temperature was first increased up to 300 °C and stabilized at 350 °C after the injection of 1.5 g of TOP. Then a solution of S in TOP (0.120 g S + 1.5 g TOP) containing 8×10^{-8} mol

of readily prepared CdSe nanocrystals (diameter $c \sim 2.7$ nm) dissolved in TOP was quickly injected in the flask. The shells were allowed to grow for about 6-8 minutes after the injection, after which the heating mantle was removed. The resulting nanocrystals (mean length 30 nm) were precipitated with methanol, washed by repeated re-dissolution in toluene and precipitation with the addition of methanol. At the end they were dissolved in toluene.

3.2 Optical characterization A nanomolar solution of DRs diluted in toluene was dropcasted on a microscope coverslip. A circularly-polarized picosecond-pulsed laser (at a wavelength of 404 nm) was focused on the sample by means of a microscope air objective. The single DR emission was collected through the same objective and sent into a Hanbury-Brown and Twiss setup based on two avalanche photodiodes. The collected signals were elaborated by means of a time-resolved data acquisition card (Time-Harp200, Picoquant). By triggering the acquisition with the laser pulses individual photon-detection events with their absolute arrival time and their delay from the laser pulse were recorded, thus allowing to analyze the PL time traces and the radiative decay behavior of the system under investigation, up to a time-resolution of 36 ps. In order to confirm that the measurements were carried out on a single nanoparticle, antibunched measurements were performed as explained in Ref. [23]. All measurements were performed at room temperature in air at the single NC level.

4 Experimental results and discussions

Equation (4) and Fig. 1 show that the emission oscillator strength f is one of the parameters which define the regime of the coupled system. f can be expressed as a function of the radiative decay rate $1/\tau_{Xr}$, i.e.

$$f = \frac{6m\epsilon_0\pi c \lambda^2}{q^2 n} \frac{1}{\tau_{Xr}}, \quad (6)$$

where q is the electron charge. The average lifetime of the transition X (τ_X) can be estimated by fitting the decay curve obtained by the delays histogram between the laser pulses and the received photons. A typical decay behaviour measured on a single DR is reported in Fig. 3; the experimental data are well fitted by a mono-exponential decay function e^{-t/τ_X} and τ_X has been assessed to be ~ 11 ns. It is evident that this method estimates the total decay rate ($1/\tau_X$), which is the sum of the radiative recombination rate and the non radiative one ($1/\tau_{Xnr}$), i.e.

$$\frac{1}{\tau_X} = \frac{1}{\tau_{Xr}} + \frac{1}{\tau_{Xnr}}. \quad (7)$$

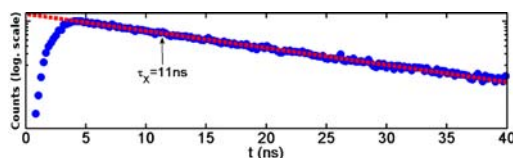


Figure 3 Decay curve measured on an isolated DR (blue dots) and its exponential fit (red dashed line).

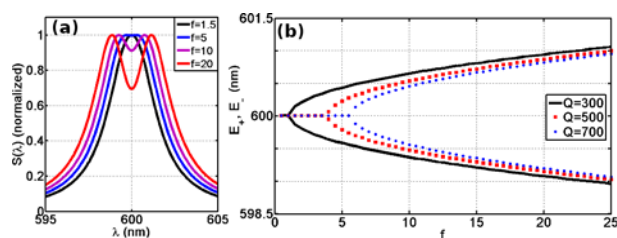


Figure 4 (a) Luminescence spectra for several values of the oscillator strength and $Q=300$. (b) Spectral position of the eigenmodes for several values of Q and as a function of f .

However it has been demonstrated that for colloidal NCs and DRs the internal quantum efficiency approaches 100% [14, 24]. As a consequence, the non radiative rate can be considered negligible and the estimated τ_X assigned to purely radiative processes, i.e. $\tau_X = \tau_{Xr}$. By considering $\tau_X \sim 11$ ns the oscillator strength obtained via Eq. (6) can be assessed to be 1.5. Lifetime measurements as a function of the intensity power were also performed. Consistently with the results reported in ref. [15], the lifetime of the excited state is almost constant at values of ~ 11 ns.

On the basis of the discussion in Section 2, we can infer that, for a cavity with $V \sim 0.48(\lambda/n)^3$, a Q -factor between 150 and 400 is needed to reach the strong coupling regime with a DR characterized by an oscillator strength of $f=1.5$. However these parameters lead to the condition of Fig. 2(b), in which the strong coupling is theoretically achieved but not experimentally observable. Moreover, it has been demonstrated that colloidal nanorods presents a lifetime at cryogenic temperatures of $\tau_r < 1$ ns [18] leading to a higher oscillator strength. For example $f \sim 20$ for $\tau_r = 800$ ps can be obtained via Eq. (6). Figures 4(a) and (b) display that for these values f the doublet is clearly visible in the PL spectrum and that the two eigenmode are not degenerated, making us to envision the possibility to observe the strong coupling between a colloidal dot-in-rod and a photonic crystals cavity at cryogenic temperatures.

5 Conclusions In summary, we discussed the possibility to reach the strong coupling regime with colloidal dots-in-rods. The oscillator strength of DRs has been measured by time resolved spectroscopy, assessing a value of $f \sim 1.5$ at room temperature. Moreover, photonic crystals nanocavities have been suggested as appealing nanostructures to achieve this result because of their extremely low modal volume and the possibility to tune the quality factor of the resonant mode. Taking into account the obtained oscillator strength, analytical computations showed the possibility to achieve a strong coupling which nevertheless does not lead to a visible doublet in the PL spectrum. However, taking into account a decreasing of the DRs lifetime at cryogenic temperatures, the possibility to experimentally observe the vacuum Raby splitting in the investigated system can be envisioned.

Acknowledgements The help of Benedetta Antonazzo in the synthesis of high quality dot-in-rods is acknowledge. This

work was supported by the Agence Nationale de la Recherche (reference number ANR-08-BLAN-0070-01).

References

- [1] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3314 (1992).
- [2] A. Qaltieri, G. Morello, P. Spinicelli, M. T. Todaro, T. Stomeo, L. Martiradonna, M. De Giorgi, X. Quélin, S. Buil, A. Bramati, J. P. Hermier, R. Cingolani, and M. De Vittorio, *New J. Phys.* **11**, 033025 (2009).
- [3] L. C. Andreani, G. Panzarini, and J.-M. Gérard, *Phys. Rev. B* **60**, 13276 (1999).
- [4] E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
- [5] J. P. Reithmaier, G. Sek, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, T. L. Reinecke, and A. Forchel, *Nature* **432**, 197 (2004).
- [6] T. Yoshie, A. Scherer, J. Hendrickson, G. Khitrova, H. M. Gibbs, G. Rupper, C. Ell, O. B. Shchekin, and D. G. Depp, *Nature* **432**, 200 (2004).
- [7] K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, S. Fält, E. L. Hu, and A. Imamolu, *Nature* **445**, 896 (2007).
- [8] E. Peter, P. Senellart, D. Martrou, A. Lemaître, J. Hours, J. M. Gérard, and J. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 067401 (2005).
- [9] W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S. C. Williams, R. Boudreau, M. A. Le Gros, C. A. Larabell, and A. P. Alivisatos, *Nanotechnology* **14**, R15 (2003).
- [10] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Nature* **404**, 59 (2000).
- [11] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J. P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107403 (2004).
- [12] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, J. P. Hermier, and B. Dubertret, *Nature Mater.* **7**, 659 (2008).
- [13] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, and T. D. Krauss, *Nature* **459**, 686 (2009).
- [14] L. Carbone et al., *Nano Lett.* **7**, 2942-2950 (2008).
- [15] G. Morello, F. Della Sala, L. Carbone, L. Manna, G. Maruccio, R. Cingolani, and M. De Giorgi, *Phys. Rev. B* **78**, 195313 (2008).
- [16] M. D. Leistikow, J. Johansen, A. J. Kettelarij, P. Lodahl, and W. L. Vos, *Phys. Rev. B* **79**, 045301 (2009).
- [17] J. T. Hu, L. S. Li, W. Yang, L. Manna, L. W. Wang, and A. P. Alivisatos, *Science* **292**, 2060 (2001).
- [18] N. Le Thomas, U. Woggon, and O. Schöps, *Nano Lett.* **6**, 557 (2006).
- [19] F. P. Laussy, E. del Valle, and C. Tejedor, *Phys. Rev. B* **79**, 235325 (2009).
- [20] O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, and I. Kim, *Science* **284**, 1819 (1999).
- [21] L. Martiradonna, L. Carbone, A. Tandraechanurat, M. Kitamura, S. Iwamoto, L. Manna, M. De Vittorio, R. Cingolani, and Y. Arakawa, *Nano Lett.* **8**, 260 (2008).
- [22] F. Pisanello, M. De Vittorio, and R. Cingolani, *Superlattice Microstruct.*; doi:10.1016/j.spmi.2009.06.003.
- [23] F. Pisanello et al., *Superlattices Microstruct.* doi:10.1016/j.spmi.2009.06.009 (2009).
- [24] S. Deka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2948 (2009).

Non-Blinking Single-Photon Generation with Anisotropic Colloidal Nanocrystals: Towards Room-Temperature, Efficient, Colloidal Quantum Sources

Ferruccio Pisanello,* Godefroy Leménager, Luigi Martiradonna, Luigi Carbone, Stefano Vezzoli, Pascal Desfonds, Pantaleo Davide Cozzoli, Jean-Pierre Hermier, Elisabeth Giacobino, Roberto Cingolani, Massimo De Vittorio, and Alberto Bramati

It is well-known that colloidal semiconductor nanocrystals,^[1] i.e., wet-chemically synthesized quantum dots, can emit non-classical light also at room temperature.^[2] However, in the field of quantum sources many other nano-materials are considered as state-of-the-art alternatives to nanocrystals, such as, color centers in diamond nanocrystals,^[3,4] Stransky-Krastanov quantum dots,^[5] and certain organic molecules.^[6] The main

reason for this can be found in the continuous competition between radiative and non-radiative recombination channels that, in nanocrystals, generates photoluminescence (PL) fluctuations between *on* and *off* periods known as *blinking*.^[7] Several reports have suggested nanocrystal shell engineering as a suitable strategy to control recombination paths, producing almost non-blinking nanocrystals,^[8–10] although accompanied by undesired increasing of multi-excitonic emission probability.^[11–13] Here we show that, in dot-in-rod (DR) core/shell nanoparticles with a spherical CdSe core surrounded by a rod-like CdS shell (see sketch in **Figure 1**),^[14–16] two different degrees of freedom in shell engineering can be exploited to obtain non-blinking single-photon generation.

The physical explanation of PL random switching between *on* and *off* periods is still under debate^[17–19] and different mechanisms have been proposed to account for the peculiar photo-physical properties of *off* states (see Supporting Information (SI) for a discussion on this subject). The most used model assigns this intermittency to an interchange between neutral and ionized states of the whole nanoparticle.^[19,20] When the nanocrystal is in the so-called *trion* configuration (one exciton plus another charge),^[19–26] the additional charge can catch the exciton energy otherwise emitted radiatively, giving rise to a non-radiative Auger recombination process. This energy transfer typically occurs at rates several orders of magnitude faster than radiative recombination,^[27–29] thus quenching the PL.^[19,20] In order to reduce the environmental sensitivity and thus the ionization probability, the single nanoparticle is usually enclosed in a crystalline shell of another material, thus obtaining a nano-heterostructured nanocrystal (NC) in the core/shell configuration. Moreover, besides acting on the probability to undergo ionization processes, the presence of a shell also modifies carriers confinement and their mutual interaction strengths. Indeed, by thickening the shell^[8,9] or inducing smooth variations of confinement potential at core/shell interface,^[10] Auger recombination rates in ionized particles can be modified and blinking suppressed thereof.^[8–10] Nevertheless, as shell tailoring can work straightforwardly on charge carrier confinement mechanism, NCs effectiveness as single-photon emitters can be altered.^[11,12] Indeed, also multi-photon emission probability is ruled by a non-radiative and confinement-dependent Auger process.^[11,28,30,31] For instance, an increase of shell size in spherical CdSe/CdS nanocrystals also decreases Auger interactions among multiple excitons,^[32,33] leading to

Dr. F. Pisanello, Dr. L. Martiradonna,
Prof. M. De Vittorio
Istituto Italiano di Tecnologia (IIT)
Center for Bio-Molecular Nanotechnologies
Via Barsanti sn, 73010 Arnesano (Lecce), Italy
E-mail: ferruccio.pisanello@iit.it



Dr. F. Pisanello, Dr. G. Leménager, Dr. S. Vezzoli,
Dr. P. Desfonds, Prof. E. Giacobino, Prof. A. Bramati
Laboratoire Kastler Brossel
Université Pierre et Marie Curie
CNRS UMR 8552, Ecole Normale Supérieure,
4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

Dr. F. Pisanello
Center for Neuroscience and Cognitive Systems @UNITN
Istituto Italiano di Tecnologia
corso Bettini 31, 38068 Rovereto (TN), Italy

Dr. L. Carbone, Dr. P. D. Cozzoli, Prof. M. De Vittorio
National Nanotechnology Laboratory (NNL)- CNR Istituto Nanoscienze,
c/o Distretto Tecnologico, via per Arnesano km 5, 73100 Lecce, Italy

Dr. P. D. Cozzoli
Dipartimento di Matematica e Fisica “E. De Giorgi” - Università del
Salento, via per Arnesano, 73100 Lecce, Italy

Dr. J.-P. Hermier
Groupe d'étude de la Matière Condensée
CNRS UMR8635, Université de Versailles
Saint-Quentin-en-Yvelines
45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France

Dr. J.-P. Hermier
Institut Universitaire de France
103, Boulevard Saint-Michel, F-75005, Paris, France

Prof. R. Cingolani
Istituto Italiano di Tecnologia (IIT)
Via Morego 30, 16163 Genova, Italy

Prof. M. De Vittorio
Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione - Università del
Salento, via per Monteroni, 73100 Lecce, Italy
Istituto Italiano di Tecnologia (IIT)
Center for Bio-Molecular Nanotechnologies
Via Barsanti sn, 73010 Arnesano (Lecce), Italy

DOI: 10.1002/adma.201203171

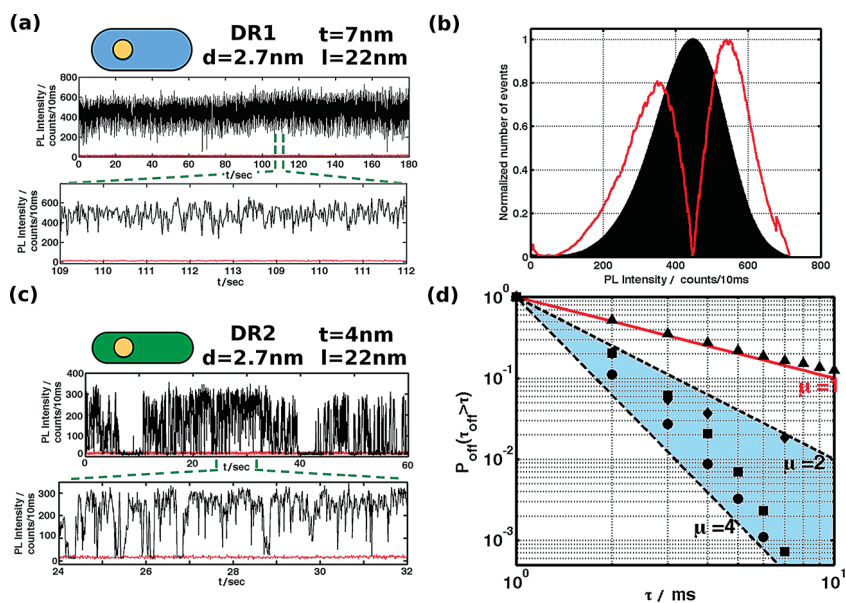


Figure 1. DRs PL evolution. a) Typical PL intensity with a temporal zoom for a thick-shell DR (sample DR1). Red lines represent the noise counts. Binning time is 10 ms. b) Intensity histogram of the time trace reported in panel (a). Red line is the absolute value of the first order derivative of the histogram: the difference between the two maxima shows that the slope of the histogram is not the same on the two sides of its maximum. Binning time is 10 ms. c) Typical PL intensity with a temporal zoom for a thin-shell DR (sample DR2), showing pronounced blinking. Red lines represent the noise counts. Binning time is 10 ms. d) Typical cumulative distribution of off-period durations: circles, diamonds, and squares are measured values for thick-shell DRs (DR1, DR3, and DR4, respectively), while triangles show the values obtained for sample DR2. All measurements performed on samples belonging to DR1, DR3, and DR4 typologies fall within the light-blue area delimited by two dashed black lines, corresponding to power law distributions with $\mu = 2$ and $\mu = 4$. Red continuous line represents the limit above which the distribution becomes heavy-tailed. Binning time is 1 ms.

biexciton emission with near unity quantum yield.^[11] This recombination path, effective for processes like multi-photon emission,^[11,12,29,31] high optical gain^[34] or charge multiplication,^[28,35] is instead detrimental for the development of single-photon sources,^[11,12,29,31] and must be carefully addressed.

Despite these evidences suggest a strong tie between blinking and multiphoton emission, Park and coworkers^[11] have recently shown that even non-blinking NCs nominally identical in size and shape may exhibit very different behaviors in terms of single-photon emission properties. The large heterogeneity in biexciton quantum efficiency obtained in ref.^[11] suggests, indeed, that blinking and single-photon emission are not necessarily intercorrelated.^[11,13,26] However, to the best of our knowledge, a technique to separately address these two processes in a controlled fashion has not been demonstrated till now. Here we show that the independent tuning of shell length and thickness of high-quality colloidal CdSe/CdS core/shell DRs (see sketch Figure 1) results in a better control of photon statistics, allowing to obtain room-temperature non-blinking single-photon generation.

The peculiarity of CdSe/CdS DRs relies in their electronic structure, designed as *quasi type-II*: although core/shell bands alignment would imply the localization of both carriers into the core, the very small offset of the conduction bands allows electrons wavefunction to be spread on the entire NC.^[9,32,36,37]

Because of that, shell energy landscape strongly influences the electrons wavefunction (Ψ_e) while preserving holes confinement. Colloidal CdSe/CdS DRs have already been demonstrated to show remarkable single-photon polarization properties,^[38,39] high room-temperature PL quantum efficiency^[15,40] and interesting compatibility with planar nanofabrication technologies.^[41–45] The DRs investigated in this work have been produced by a wet-chemical seeded-growth approach,^[15] a synthetic procedure that allows a precise control of the heterostructure geometrical parameters.^[16,46] Very importantly, the synthesis protocol has been modified in order to thicken the shell size, resulting in a total DR thickness of $t \approx 7$ nm against a thinner standard width of $t \approx 4$ nm on equal terms of core diameter d .^[14,15,36–39,47] Our approach, involving high growth temperatures (380 °C) and long reaction times (20–30 min), fosters CdS shell to thicken in the volume section around the core and very reasonably promotes the formation of Cd, S and Se alloyed layers at the core/shell interface.^[32] The latter contributes to diminish the crystal strain between core and shell, and the possible development of planar crystal defects thereof. Remarkably, it also contributes to avoid sharp variations of carriers confinement potential.^[10,15,16,32]

All optical investigations presented in this work are performed at single particle level by means of a confocal microscope, equipped with a picosecond-pulsed laser diode exciting on average $\langle N \rangle$ electron-hole (e-h) pairs per pulse. We have synthesized and analyzed five different DRs samples, hereafter called DR1, DR2, DR3, DR4, and DR5, all having similar central emission wavelengths ($\lambda_{DR1} = 605 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, $\lambda_{DR2} = 604 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, $\lambda_{DR3} = 601 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, $\lambda_{DR4} = 595 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, $\lambda_{DR5} = 579 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, see SI for full absorption and emission spectra). DR1, DR3, and DR4 present core diameters of $d_{DR1} = d_{DR3} = d_{DR4} \approx 2.7 \text{ nm}$, pronounced shell thickness around the core resulting in total width $t_{DR1} = t_{DR3} = t_{DR4} \approx 7 \text{ nm}$ and shell lengths $l_{DR1} \approx 22 \text{ nm}$, $l_{DR3} \approx 35 \text{ nm}$, and $l_{DR4} \approx 58 \text{ nm}$, respectively (see Figure 1S). Sample DR2 is the counterpart of sample DR1 with standard shell thickness around the core ($d_{DR1} = d_{DR2} \approx 2.7 \text{ nm}$, $l_{DR1} = l_{DR2} \approx 22 \text{ nm}$ and $t_{DR2} \approx 4 \text{ nm}$). DR5 is instead a large-core particle, having $d_{DR5} \approx 4.2 \text{ nm}$, $l_{DR5} \approx 42 \text{ nm}$, and $t_{DR5} \approx 7.5 \text{ nm}$.

In order to demonstrate that blinking suppression and single-photon generation can be obtained by acting on DRs geometrical configuration, we first show that blinking-free high-intensity emission from single DRs can be induced by thickening the CdS shell. Next, by using time-resolved and second order autocorrelation function [$g^{(2)}(\tau)$] analyses, we assess the single-photon emission properties as a function of DRs length. Hence, we show both abatement of blinking and the possibility to obtain single-photon emission even at high excitation density when the emitter is in the saturation regime.

A PL time trace of a thick isolated DR (sample DR1) and its corresponding photon distribution are displayed in Figure 1a,b. During the time window of 180 sec, the DR is almost always emitting, with an average photon rate of $\sim 5 \times 10^4$ photons/sec. Based on the experimental setup collection efficiency ($\sim 2.56\%$, see SI), we can assess that, under a 2.5 MHz pulsed excitation, the number of photons emitted by a nanoparticle is ~ 1.95 Mphotons/sec (~ 0.32 Mphotons/sec in the first lens), thus resulting in a PL overall efficiency of $\sim 78\%$. As control experiment, in Figure 1c we report a typical time trace of sample DR2 having the same core diameter and shell length but thinner shell: a pronounced blinking is shown.

With the purpose to quantify the relevance of fluctuations in thick DRs PL intensity, we monitored the probability distribution of the *off* periods, $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$. Here we consider as *off* all emitting periods with PL intensity lower than a threshold (*th*) fixed as 5-times the noise floor (time traces at 1 ms binning considered for this statistical analysis are reported in Figure S6 of the SI). For several types of luminescent molecules as well as for NCs, it has been demonstrated that $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$ can be represented to a first approximation by a power law distribution:^[21] $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau) \approx 1/\tau^\mu$. From a statistical point of view, μ plays a key role: the higher the parameter μ , the lower the probability to have long *off* periods. As demonstrated for spherical CdSe/ZnS core/shell NCs showing pronounced blinking, values included in the range $0.5 < \mu < 1$ are associated with Lévy statistics, leading to a non-negligible probability to have *off* periods as long as the observation time. In contrast, it has been demonstrated that giant shell CdSe/CdS spherical NCs show μ values higher than 2, resulting in strong blinking suppression.^[9] In the latter case $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$ follows a short-tailed distribution, and mean value and variance can be defined. Our experiments confirm this trend. Figure 1d (squares, circles and diamonds) displays DRs characteristic $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > \tau)$ trends when $\langle N \rangle > 1$ for binning times as low as 1 ms: for samples with thick shell (DR1, DR3 and DR4) we have typically observed values $\mu > 2$ and a probability to keep an emission intensity lower than *th* for periods longer than 50 ms as low as $P_{\text{off}}(\tau_{\text{off}} > 50 \text{ ms}) = 0.001$. As detailed in the SI, thick-shell samples PL is never confused with the noise time trace, independently on the chosen binning time. This is not the case for DRs with standard shell thickness (sample DR2), which show short and long intervals where emission counts superpose to the noise level (Figure 1c and Figure S6 of the SI). This consequently leads to a μ value lower than 1 (triangles in Figure 1d, see SI for a more detailed description of *off* periods distribution).

This statistical analysis confirms the significant impact of DR shell thickness in blinking abatement independently on rod length, thoroughly matching the state of art of spherical CdSe/CdS NCs. An accurate analysis of DRs time trace distributions shows the presence of a *grey* PL emission.^[25,48] Indeed, the cumulative PL intensity histogram (Figure 1b) of the time trace of Figure 1a is not symmetric, as confirmed by its first order derivative shown in red, which is a direct measurement of the histogram slopes. The lower slope at low count rates indicates the presence of additional emission processes characterized by lower intensity (this is observed at both low and high excitation power, see SI for more experimental data). Nevertheless, the overall emission intensity is highly stable,

because the *grey* emission intensity is very close to the *bright* state. For this reason, it is hard to define a sharp threshold to distinguish between bright and grey emission, differently from the case of giant shell CdSe/CdS NCs.^[25] As described in the SI, the ratio between the average intensity emission of the *grey* and the *bright* states $\langle I_g \rangle / \langle I_b \rangle$ has been roughly estimated to be ~ 0.67 , which corresponds to the *grey* state quantum efficiency Q_T , assuming as unitary the quantum efficiency of the *bright* state.^[25] For comparison, in ref.^[25] this ratio has been assessed to be ~ 0.2 .

As reported by Galland et al.,^[19] a fingerprint of Auger-non-radiative recombination processes behind *grey* emission is a shorter decay time compared to the *bright* state one (see the SI). We have therefore performed time-resolved spectroscopy measurements in order to ascertain if this applies to our DRs. In standard DRs ($t \approx 4$ nm) PL decays mono-exponentially with time^[37,39,47] (in agreement with the law $I(t) = Ae^{-kt}$, as verified for DR2, see Figure S5 of the SI). However, for thicker DRs we observed a different behavior. A typical decay curve for sample DR1 is reported in Figure 2a: when the pump intensity is below the saturation value, PL follows a bi-exponential decay in agreement with the law $I(t) = Ae^{-k_1 t} + Be^{-k_2 t}$ with $k_1 = 0.0504 \text{ ns}^{-1}$ and $k_2 = 0.0130 \text{ ns}^{-1}$. Figure 2b displays the decay curve for photons contributing uniquely to low or high counts. This analysis confirms a variation of the fitting weights *A* and *B*, specifically providing the following outcome: $A \gg B$ for low photon counts ($A/B = 5.35$), whilst $B \gg A$ for high photon counts ($A/B = 0.34$). This trend shows that we can assign k_1 and k_2 to grey and bright intensities, respectively, even if they are partially overlapping. These results let us state that DRs PL fluctuations are prevalently due to Auger-mediated processes. In order to confirm this, we have expanded a similar analysis also to blinking nanocrystals (Sample DR2) showing results coherent with the charged nanoparticle models, as detailed in the SI. The radiative (k_{TR}) and non-radiative (k_{TA}) recombination rates of the trion configuration can be estimated from equations $k_1 = k_{\text{TR}} + k_{\text{TA}}$ and $Q_T = k_{\text{TR}} / [k_{\text{TR}} + k_{\text{TA}}]$,^[25] obtaining $k_{\text{TR}} = 0.0338 \text{ ns}^{-1}$ and $k_{\text{TA}} = 0.0166 \text{ ns}^{-1}$. As k_{TR} results larger than k_{TA} , the radiative trion recombination is the favorite relaxation channel, rationalizing the fact that the *grey* and *bright* states PL intensities are close one to each other.

Grey emission is the consequence of an increased ratio $k_{\text{TR}}/k_{\text{TA}}$ and, in general, is achievable by decreasing k_{TA} ^[25] or increasing k_{TR} by means of cavity or plasmonic resonances.^[49] We associate our findings ($k_{\text{TR}} > k_{\text{TA}}$) to a reduced non-radiative Auger rate by virtue of two predominant phenomena. The first is Auger rate scaling as the inverse of the effective volume occupied by the carriers,^[50,51] here induced through shell thickening. The second consists in favoring the formation of a Cd, Se, and S alloy at core/shell interface thanks to a thicker shell grown at a higher temperature synthesis as compared to standard protocols. This leads to a smooth potential at core/shell interface, known to slow down non-radiative Auger recombination.^[10,52,53] A further role in altering DRs Auger rates can be also assigned to charge traps. Indeed, it has been demonstrated that electric fields induced by surface charges can modify carriers confinement potential,^[54] that is related to Auger rates.^[10,52,53] By increasing shell thickness, surface charges are differently displaced and their influence on non-radiative recombination

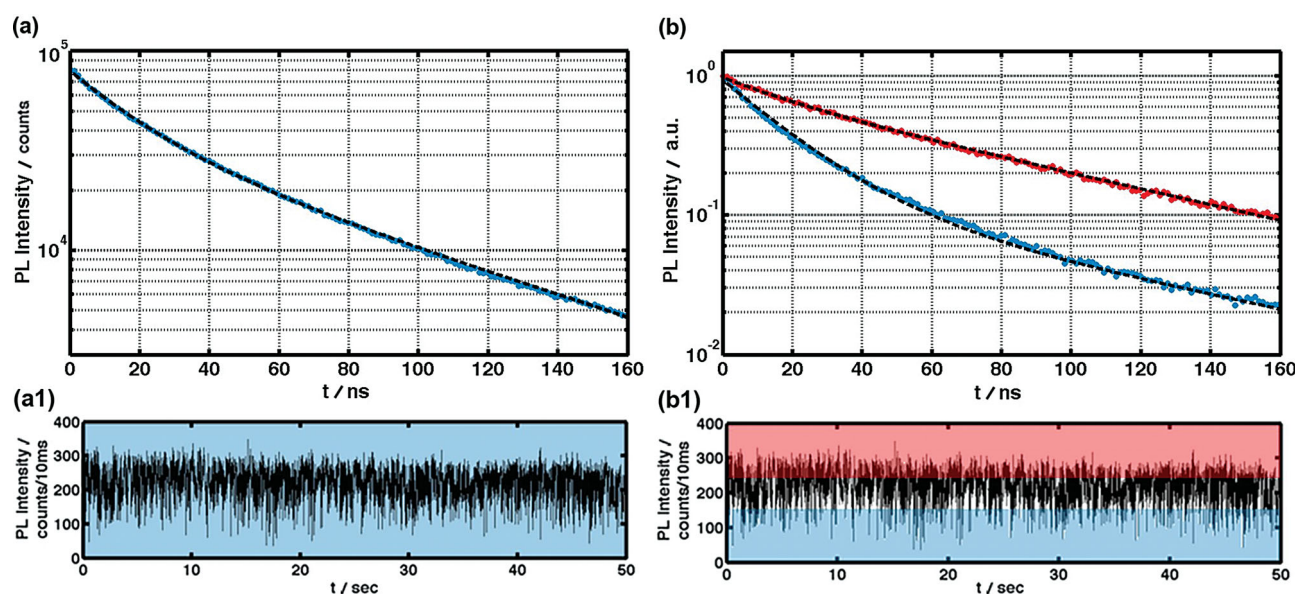


Figure 2. Single DR decay curve. a) Decay curve (blue) and biexponential fitting (black dashed line) for DR1 at low excitation density ($\langle N \rangle \approx 0.6$). The curve takes into account all the counts collected in the experiment, as evidenced by the light-blue area reported in panel (a1). Best biexponential fitting $I(t) = Ae^{-k_1 t} + Be^{-k_2 t}$ has been obtained with $k_1 = 0.0504 \text{ ns}^{-1}$, $k_2 = 0.0130 \text{ ns}^{-1}$, $A = 4.24 \cdot 10^4$ and $B = 3.70 \cdot 10^4$, ($A/B \approx 1.15$). b) Normalized decay curves for high- (red) and low- (blue) intensity counts of the time trace displayed in panel (b1). Dashed lines represent biexponential fittings. Red dots represent the decay curve for photons which contributed to signals higher than 25 000 photons/sec (light-red area in panel (b1)), and have been fitted by: $k_1 = 0.0508 \text{ ns}^{-1}$, $k_2 = 0.0130 \text{ ns}^{-1}$, $A = 0.2457$, and $B = 0.728$, and $A/B = 0.34$. Blue dots are obtained for photons which contributed to signals lower than 15 000 photons/sec (light-blue area in panel (b1)); the corresponding biexponential fitting parameters are: $k_1 = 0.0546 \text{ ns}^{-1}$, $k_2 = 0.0120 \text{ ns}^{-1}$, $A = 0.7895$, and $B = 0.1428$, and $A/B = 5.35$.

processes can be reduced, since the farther the surface charge from the core, the lower the electric-field influencing the potential at the core/shell interface. The slowing down of non-radiative Auger recombination due to the above-mentioned two predominant effects can be therefore less subject to charges-induced fluctuations.

Thick-shell DRs are therefore almost always in the *on* state (here considered as *bright* plus *grey* emission), a mandatory condition to produce on-demand photons, as requested for efficient quantum sources. On the other hand, Auger process between two or more e-h pairs is the most efficient strategy to avoid multiple photon emission. In this regard, we have investigated the tendency of shell engineered DRs to emit more than one photon at the same time. We have measured the autocorrelation function of the emitted photons $g^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle$ at $\tau = 0$ whereby $g^{(2)}(0)$ represents the probability to emit more than one photon per excitation laser pulse. When $g^{(2)}(0)$ approaches zero, bi- and multi-exciton radiative recombinations are limited.^[30,31]

The typical histograms of photons delays (proportional to $g^{(2)}(\tau)$), namely the coincidence histograms $h(\tau)$, reported in Figure 3a–c for DR2, DR1 and DR3 respectively, show an almost negligible peak at $\tau = 0$ for low excitation powers. It is worth noting that it remains very low even for large $\langle N \rangle$ if compared with the peaks at non-zero delay, despite a slight increase as a function of $\langle N \rangle$ is visible. Higher values are instead shown by DR4 both for low and high excitation powers (Figure 3d).

This effect, quantified in terms of average value and standard deviation of $g^{(2)}(0)$ in samples DR2, DR1, DR3 and DR4, is

displayed in Figure 3a1–d1, respectively. For non-blinking samples, at $\langle N \rangle \approx 1$, we have found $g^{(2)}(0) \approx 0.075 \pm 0.025$, $g^{(2)}(0) \approx 0.077 \pm 0.041$ and $g^{(2)}(0) \approx 0.22 \pm 0.07$ for DR1, DR3 and DR4, respectively, thus quantifying the single-photon character for these samples. For all samples reported in Figure 3, $g^{(2)}(0)$ approaches a close-to-zero constant minimum when $\langle N \rangle \leq 1$, while it raises when $\langle N \rangle$ increases. The number of photons generated by these states depends on the efficiency of the non-radiative Auger recombination between multiexcitons: the slower this Auger process, the higher the probability to emit multiple photons at the same time, resulting in an increased $g^{(2)}(0)$ value for large $\langle N \rangle$ thereof.

It is worth pointing out that the $g^{(2)}(0)$ values at high excitation powers depend on shell length: the longest samples (DR4 and DR3) show maximum values $g^{(2)}(0) \approx 0.47 \pm 0.09$ and $g^{(2)}(0) \approx 0.29 \pm 0.04$, respectively, while for the shortest one (DR1) $g^{(2)}(0) \approx 0.17 \pm 0.04$. On the other hand, as shown for samples DR2 and DR1 the thickness variation does not significantly modify the $g^{(2)}(0)$ value for large $\langle N \rangle$. In our DRs, this behavior can be ascribed to a certain degree of Ψ_e delocalization:^[9,47,55–57] as sketched in Figure 4a, when rod length is increased from l_1 to l_2 the overlap between Ψ_e and Ψ_h decreases, because the average position of the electrons along x , $\langle x \rangle_e = \int_0^l |x| |\Psi_e(x)|^2 dx$, moves farther from the core, whereas the holes remain localized. This leads to weaker mutual interactions between e-h pairs and thus to smaller k_A , resulting in a higher value of $g^{(2)}(0)$ for large values of $\langle N \rangle$.

Concerning shell thickness variation, as mentioned above, we suggest that it induces slowing of non-radiative Auger

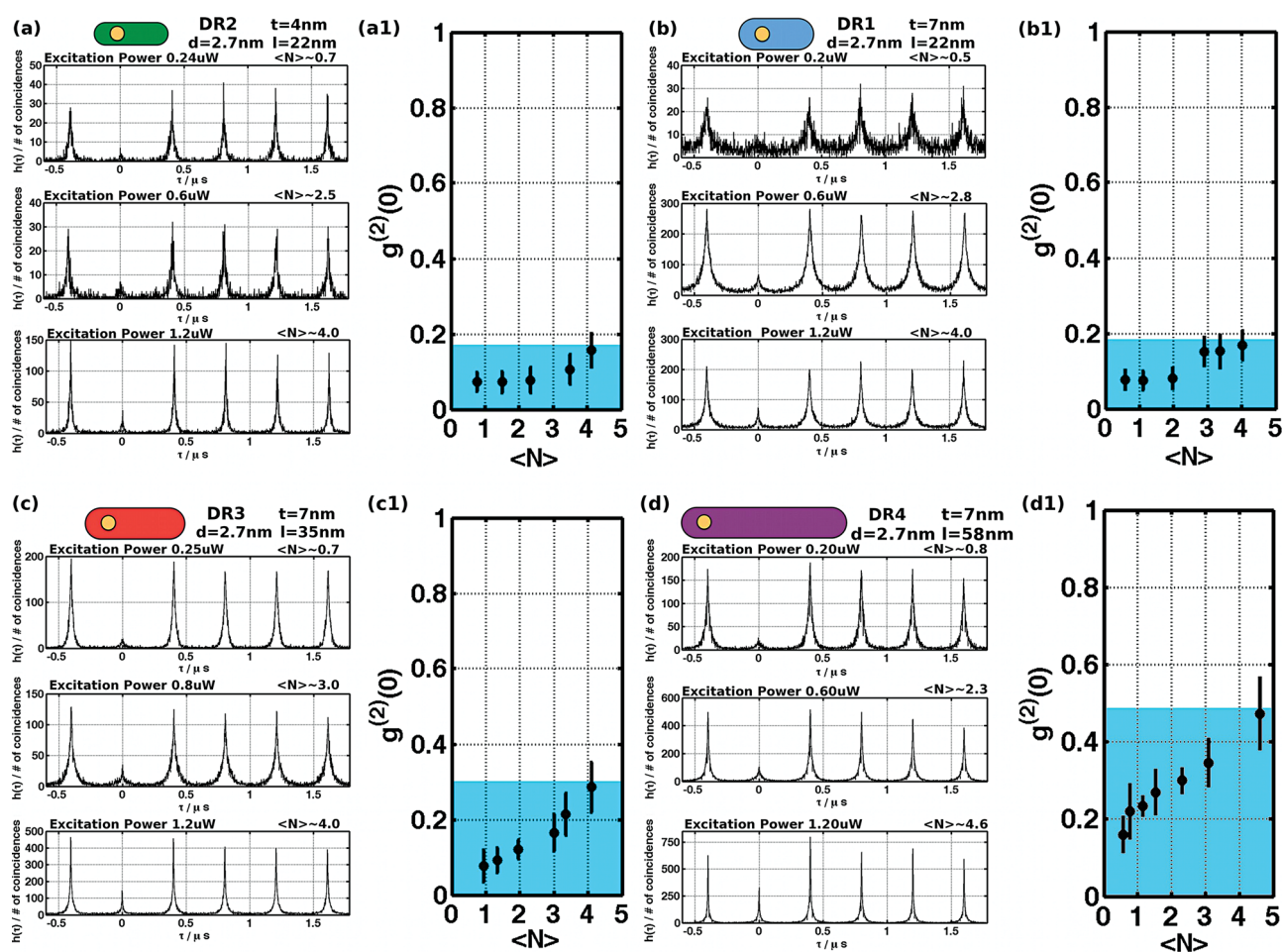


Figure 3. Single-particle autocorrelation measurements. a–d) Coincidences histograms $h(\tau)$ for DR2, DR1, DR3, and DR4, respectively, and for three different excitation densities. $h(\tau)$ is the number of detection events in which two photons have been detected with a delay τ . a1–d1) Values of $g^{(2)}(0)$ as a function of the excitation density for DR2, DR1, DR3, and DR4, respectively (values have been averaged on more than 10 DRs for each sample; error bars are computed as measurements' standard deviation). Light-blue area represents the maximum averaged value of $g^{(2)}(0)$ for large $\langle N \rangle$.

recombination. At the same time, since symmetry along DR transversal directions is preserved, $\Psi_e - \Psi_h$ spatial overlap is minimally modified, as sketched in Figure 4b, leading to small variations of $g^{(2)}(0)$. This is confirmed by $g^{(2)}(0)$ measurements obtained for thin DRs (DR2) displayed in Figure 4a, which show values very close to those obtained for sample DR1.

In any case recombination mechanisms in high-temperature grown DRs do not exclusively depend on shell properties. Even if $g^{(2)}(0)$ values obtained for DR1 are already very low considering that also blinking is suppressed, the versatility of quasi-type-II DRs allows to further reduce the multiphoton emission probability. A suitable strategy to achieve that consists in enhancing Ψ_e confinement by increasing core size.^[47,56] In this regard, we also investigated a larger core sample (DR5, $d \approx 4.2$ nm). As expected for very confined structures, lower values of $g^{(2)}(0)$ have been obtained for all the investigated excitation densities (see Figure S7 and S1 for more details on sample DR5). Further optimization on shell thickness grown on larger core particles would possibly lead to even more pure non-blinking single-photon emitting DRs.

In summary, our findings suggest that non-blinking and single-photon emission can be simultaneously obtained in DRs nanocrystals. Moreover, the results presented in this manuscript show that, in the investigated range, a certain degree of independence between the two processes exists, as foreseen in other works.^[11,13,26] Indeed we have observed that when DRs shell thickness is increased from $t_{\text{DR2}} \approx 4$ nm to $t_{\text{DR1}} \approx 7$ nm, keeping d and l unchanged, μ increases well above 2, while $g^{(2)}(0)$ is weakly modified. When instead t and d remain constant and l is increased from $l_{\text{DR1}} \approx 22$ nm to $l_{\text{DR3}} \approx 35$ nm and $l_{\text{DR4}} \approx 58$ nm, μ still remains larger than 2, well above the limit for heavy tailed distributions, giving clear evidence for non-blinking behavior, while $g^{(2)}(0)$ for large $\langle N \rangle$ increases from 0.17 ± 0.04 to 0.29 ± 0.04 and 0.47 ± 0.09 . By controlling the DRs shell thickness, it is thus possible to address blinking behavior preserving single-photon emission, whereas, shell elongation in thick DRs preserves non-blinking behavior but modifies the wavefunction of the electrons, influencing multi-photon emission thereof.

Here we have associated these findings to two Auger-mediated energy transfer mechanisms among charges

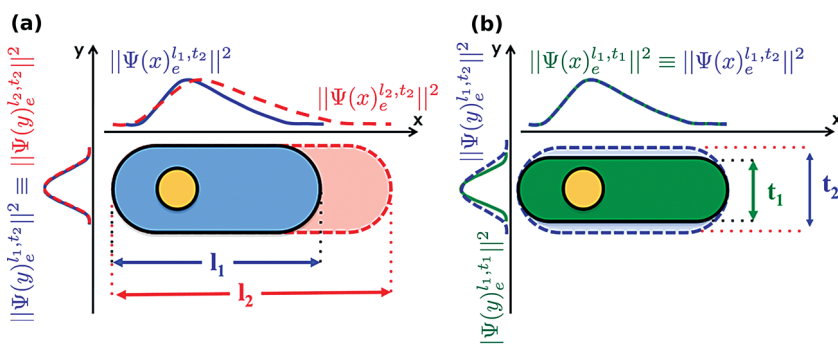


Figure 4. Sketch summarizing the influence of the conformational changes of DRs on the wavefunctions of the electrons. a) When shell length is increased from l_1 to l_2 while keeping its thickness constant, the wavefunction of the electrons (Ψ_e) is also elongated along x and the average spatial position of electrons moves farther from the core. Ψ_e is instead unchanged for both transversal directions y and z for each section of x . b) If shell thickness is increased from t_1 to t_2 while keeping length fixed, Ψ_e along x is unchanged, while Ψ_e along y and z is broadened, but $\Psi_e - \Psi_h$ overlap is minimally modified because electrons and holes continue to share the same average position. The wavefunction of the holes (Ψ_h) is not reported because it is almost unaffected by shell size and shape engineering.

inside the nanocrystals, since the results reported in Figure 2 and section V of the SI suggest that also PL blinking is prevalently due to Auger-like phenomena^[19,25] and the dependence of DRs photonic properties are consistent with this explanation. However, we should say that literature is controversial on this subject, and the physical interpretation of blinking is being significantly reviewed in very recent works.^[17–19] Nevertheless, our experimental evidence demonstrates that in elongated DRs its occurrence can be restricted by shell tailoring and, more importantly, that this does not affect the single-photon emission properties of the NPs. The possibility to obtain non-blinking, single-photon emission supported by the flexibility of synthesis procedures, lets us envision that these results bring colloidal NCs one step closer to broad applications, paving the way for their implementation as stable and high-intensity room-temperature quantum sources.

Experimental Section

Synthesis of CdSe/CdS dot-in-rods: CdSe/CdS DRs were synthesized using a seeded-growth approach.^[15] We here briefly describe the main differences with the protocol described in ref.^[15], while an extended procedure is given in the SI. CdSe cores were synthesized accordingly to ref.^[15] and the resulting nanoparticles (average diameter 2.7 nm) showed band-edge absorption peak at 536 nm. In order to perform the shell growth starting from the CdSe seeds, a solution of S precursor-TOP-CdSe nanodots is then injected in a flask containing CdO, TOPO, OHPA, HPA and TOP at a temperature of 380 °C for samples DR1 and DR3 and 350 °C for samples DR2, DR4 and DR5 (see Figure S1 of the SI). After the injection, the dark red CdSe/CdS nanocrystal solution is allowed to grow for 20 min for samples DR1 and DR3, 8 min for samples DR2 and DR5, and 40 min for sample DR4. The reaction is then stopped by removing the heating mantle and the resulting DRs dispersed in toluene. A detailed synthesis procedure is given in the SI.

Optical measurements: All measurements were performed at RT in air by using a confocal microscope. The whole optical path is described in the SI and sketched in Figure S2 of the SI. Briefly, each single NC was excited by a 2.5 MHz picosecond-pulsed laser diode emitting at 404 nm, focused on the sample through an air objective with numerical

aperture $N.A. = 0.95$ for samples DR1 and DR3 and through an oil immersion objective ($N.A. = 1.40$) for samples DR2, DR4 and DR5. The NC PL emission was collected by the same objective and the obtained image was then delivered into a high-sensitivity Hanbury Brown and Twiss setup based on a pair of PerkinElmer fast avalanche photodiodes in order to measure autocorrelation function and decay curves of the detected light.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors gratefully thank Liberato Manna and Giovanni Morello for fruitful discussions and Mathieu Manceau for the help in the last measurements. Financial support from the French research council ANR, under the project SENOQI, and from the Italian Ministry of Instruction, University and Research (Project “FIRB - Hub di ricerca italo-giapponese sulle nanotecnologie”), are acknowledged. This work was partially supported by PON project “ITEM”. F.P., S.V., M.D.V., and A.B. also acknowledge financial support from the Université Franco-Italienne/Università Italo-Francese. A.B. is a member of the Institut Universitaire de France. L.C. and P.D.C. acknowledge financial support from the Italian Ministry of Education, University and Research, through the project AEROCOMP (contract MIUR no. DM48391).

Received: August 2, 2012

Revised: October 29, 2012

Published online:

- [1] C. Murray, D. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [2] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, S. K. Buratto, *Nature* **2000**, *406*, 968.
- [3] T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J. R. Maze, P. R. Hemmer, M. Lončar, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 195.
- [4] L. Marseglia, J. Hadden, A. Stanley-Clarke, J. Harrison, B. Patton, Y. L. D. Ho, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Meijer, P. Dolan, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 133107.
- [5] J. Claudon, J. Bleuse, N. S. Malik, M. Bazin, P. Jaffrennou, N. Gregersen, C. Sauvan, P. Lalanne, J. M. Gérard, *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 174.
- [6] K. Lee, X. Chen, H. Eghlidi, P. Kukura, R. Lettow, A. Renn, V. Sandoghdar, S. Götzinger, *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 166.
- [7] M. Nirmal, B. Dabbousi, M. Bawendi, J. Macklin, J. Trautman, T. Harris, L. Brus, *Nature* **1996**, *383*, 802.
- [8] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5026.
- [9] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, J. P. Hermier, B. Dubertret, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 659.
- [10] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, T. D. Krauss, *Nature* **2009**, *459*, 686.
- [11] Y. S. Park, A. Malko, J. Vela, Y. Chen, Y. Ghosh, F. García-Santamaría, J. Hollingsworth, V. Klimov, H. Htoon, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 187401.

- [12] S. Buil, P. Spinicelli, I. Mallek-Zouari, G. Camps, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, J. Hermier, *J. Phys. B-At. Mol. Opt.* **2009**, *42*, 114003.
- [13] J. Zhao, O. Chen, D. B. Strasfeld, M. G. Bawendi, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4477.
- [14] D. V. Talapin, R. Koeppel, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann, H. Weller, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1677.
- [15] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. Della Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942.
- [16] L. Carbone, P. D. Cozzoli, *Nano Today* **2010**, *5*, 449.
- [17] J. Zhao, G. Nair, B. R. Fisher, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 157403.
- [18] S. Rosen, O. Schwartz, D. Oron, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 157404.
- [19] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, H. Htoon, *Nature* **2011**, *479*, 203.
- [20] A. L. Efros, M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1110.
- [21] M. Kuno, D. Fromm, H. Hamann, A. Gallagher, D. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1028.
- [22] R. J. Cook, H. Kimble, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 1023.
- [23] D. H. Son, J. S. Wittenberg, A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 127406.
- [24] U. Banin, M. Bruchez, A. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss, D. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1195.
- [25] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, J. P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 136801.
- [26] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, V. I. Klimov, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 908.
- [27] D. Chepic, A. L. Efros, A. Ekimov, M. Ivanov, V. Kharchenko, I. Kudriavtsev, T. Yazeva, *J. Lumin.* **1990**, *47*, 113.
- [28] J. A. McGuire, J. Joo, J. M. Pietryga, R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Accounts Chem. Res.* **2008**, *41*, 1810.
- [29] F. García-Santamaría, Y. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3482.
- [30] B. Fisher, J. M. Caruge, D. Zehnder, M. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 87403.
- [31] G. Nair, J. Zhao, M. G. Bawendi, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2145.
- [32] F. García-Santamaría, S. Brovelli, R. Viswanatha, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, S. A. Crooker, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 687.
- [33] H. Htoon, J. Hollingsworth, R. Dickerson, V. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 227401.
- [34] M. Saba, S. Minniberger, F. Quochi, J. Roither, M. Marceddu, A. Gocalinska, M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, W. Heiss, A. Mura, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4942.
- [35] R. D. Schaller, M. A. Petruska, V. I. Klimov, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 253102.
- [36] D. Steiner, D. Dorfs, U. Banin, F. Della Sala, L. Manna, O. Millo, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2954.
- [37] G. Morello, F. Della Sala, L. Carbone, L. Manna, G. Maruccio, R. Cingolani, M. De Giorgi, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 195313.
- [38] F. Pisanello, L. Martiradonna, P. Spinicelli, A. Fiore, J. Hermier, L. Manna, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio, A. Bramati, *Superlattice. Microst.* **2010**, *47*, 165.
- [39] F. Pisanello, L. Martiradonna, G. Leménager, P. Spinicelli, A. Fiore, L. Manna, J. P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 033101.
- [40] S. Deka, A. Quarta, M. G. Lupo, A. Falqui, S. Boninelli, C. Giannini, G. Morello, M. De Giorgi, G. Lanzani, C. Spinella, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2948.
- [41] L. Martiradonna, L. Carbone, A. Tandaechanurat, M. Kitamura, S. Iwamoto, L. Manna, M. De Vittorio, R. Cingolani, Y. Arakawa, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 260.
- [42] A. Qualtieri, L. Martiradonna, T. Stomeo, M. T. Todaro, R. Cingolani, M. D. Vittorio, *Microelectron. Eng.* **2009**, *86*, 1127.
- [43] M. De Vittorio, F. Pisanello, L. Martiradonna, A. Qualtieri, T. Stomeo, A. Bramati, R. Cingolani, *Opto-electron. Rev.* **2010**, *18*, 1.
- [44] A. Qualtieri, F. Pisanello, M. Grande, T. Stomeo, L. Martiradonna, G. Epifani, A. Fiore, A. Passaseo, M. De Vittorio, *Microelectron. Eng.* **2010**, *87*, 1435.
- [45] F. Pisanello, A. Qualtieri, T. Stomeo, L. Martiradonna, R. Cingolani, A. Bramati, M. De Vittorio, *Opt. Lett.* **2010**, *35*, 1509.
- [46] R. Krahne, G. Morello, A. Figuerola, C. George, S. Deka, L. Manna, *Phys. Rep.* **2011**, *501*, 75.
- [47] G. Rainó, T. Stöferle, I. Moreels, R. Gomes, J. S. Kamal, Z. Hens, R. F. Mahrt, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4031.
- [48] A. V. Malko, Y. S. Park, S. Sampat, C. Galland, J. Vela, Y. Chen, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, H. Htoon, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5213.
- [49] X. Ma, H. Tan, T. Kipp, A. Mews, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4166.
- [50] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale, M. G. Bawendi, *Science* **2000**, *287*, 1011.
- [51] I. Robel, R. Gresback, U. Kortshagen, R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 177404.
- [52] G. E. Gragg, A. L. Efros, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 313.
- [53] J. I. Climente, J. L. Movilla, J. Planelles, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 043509.
- [54] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann et al., *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205339.
- [55] J. Müller, J. Lupton, P. Lagoudakis, F. Schindler, R. Koeppel, A. Rogach, J. Feldmann, D. Talapin, H. Weller, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2044.
- [56] A. Sitt, F. D. Sala, G. Menagen, U. Banin, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3470.
- [57] M. Zavelani-Rossi, M. G. Lupo, F. Tassone, L. Manna, G. Lanzani, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3142.

Conclusion

Le travail résumé dans ce manuscrit est dédié à l'étude de différentes nanostructures semiconductrices : des microcavités et des micropiliers semiconducteurs dans lesquels on peut contrôler l'interaction entre lumière et matière jusqu'à atteindre le régime de couplage fort et des nanocristaux colloïdaux capables d'émettre des photons uniques.

La première partie du manuscrit présente l'étude des microcavités planaires et des micropiliers, dans un régime où le couplage fort entre les excitons du puits quantique et les photons du mode photonique de la cavité donne naissance à une quasiparticule nommée polariton. Nous avons développé une méthode originale d'injection de ces particules reposant sur une absorption à deux photons.

Nous avons commencé par démontrer la possibilité d'exciter des polaritons par une absorption à deux photons dans deux types de microcavités planaires composées de différents matériaux.

En régime femtoseconde, nous avons étudié l'émission laser de micropiliers par cette nouvelle méthode d'excitation. Ensuite, nous avons observé à l'aide d'impulsions picosecondes les relaxations de polaritons dans des micropiliers avec différents désaccords cavité-exciton. Cette technique pourrait se révéler très intéressante pour la mise en évidence du blocage de Coulomb de polariton, pour l'étude de fluides quantiques de polaritons ou encore pour la génération de photons THz à l'aide d'une microcavité.

La seconde partie de ce manuscrit porte sur l'étude d'un type particulier de nanocristaux cœur/coquille : les nanobâtonnets ou Dot-in-Rods. Ces nanoparticules sont composées d'un cœur sphérique de CdSe entouré d'une coquille allongée de CdS. Nous avons pu comparer différentes géométries de nanoparticules et observer les différentes propriétés de l'émission.

Tout d'abord, nous avons démontré une modification de la structure électronique de ces nanocristaux en fonction du diamètre du cœur. Pour des cœurs petits ($d = 2.7nm$), les électrons sont délocalisés dans l'ensemble de la coquille. Au contraire, avec un cœur plus gros ($d = 4.2nm$), les électrons sont localisés dans le cœur. Ce changement de distribution de la fonction d'onde des électrons a été mis en évidence par l'analyse de la fonction d'autocorrélation du second ordre ($g^2(\tau)$) de la radiation émise.

Nous avons aussi montré qu'il est possible de contrôler les canaux radiatifs et non radiatifs de recombinaison en modifiant les dimensions de la coquille. La fonction d'onde des électrons délocalisés dans la coquille est modifiée lorsque l'on change

l'épaisseur et la longueur de la coquille. On modifie ainsi les interactions entre électrons et trous, ce qui change les taux de recombinaisons radiatives et non-radiatives. Grâce à ce contrôle, nous avons montré une forte réduction du clignotement de la photoluminescence, tout en gardant une émission de photons uniques très efficace. De plus, l'asymétrie de la structure leur confère un dipôle linéaire permettant l'émission de photons uniques polarisés (taux de polarisation supérieur à 80%).

Contrôler le positionnement et l'orientation des nanocristaux est le prochain défi à relever. Afin de répondre à cette problématique, nous avons exploré deux systèmes différents reposant l'un sur des contacts électriques et l'autre sur l'utilisation de cristaux liquides.

Liste des contributions à des conférences, publications et compte rendu de conférence

.1 Articles

Publiés dans des journaux à comités de lectures

F. Pisanello, **G. Leménager**, L. Martiradonna, L. Carbone, S. Vezzoli, P. Desfond, P. Cozzoli, Jean-Pierre Hermier, E. Giacobino, R. Cingolani, M. De Vittorio, and A. Bramati. *Selective control of blinking and single photon emission : towards room-temperature efficient colloidal quantum sources*, Advanced Materials, en cours de publication, 2012.

A. Amo, S. Pigeon, D. Sanvitto, V. G. Sala, R. Hivet, I. Carusotto, F. Pisanello, **G. Leménager**, R. Houdré, E. Giacobino, C. Ciuti, and A. Bramati. *Polariton superfluids reveal quantum hydrodynamic solitons*. Science, 332(6034) : 1167 – 1170, June 2011.

F. Pisanello, L. Martiradonna, **G. Leménager**, P. Spinicelli, A. Fiore, L. Manna, J. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio, and A. Bramati. *Room temperature-dipole like single photon source with a colloidal dot-in-rod*. Applied Physics Letters, 96 : 033101, 2010.

F. Pisanello, **G. Leménager**, L. Martiradonna, P. Spinicelli, A. Fiore, A. Amo, E. Giacobino, R. Cingolani, M. De Vittorio, and A. Bramati. *Evaluation of oscillator strength in colloidal cdse/cds dot-in-rod*. physica status solidi (c), 7 (11 à 12) : 2688 – 2691, Nov. 2010.

Compte rendu de conférence

F. Pisanello, A. Quattieri, **G. Leménager**, L. Martiradonna, T. Stomeo, R. Cingolani, A. Bramati, and M. De Vittorio. *Single colloidal quantum dots as sources of single photons for quantum cryptography.*, Proc. SPIE 7947, Quantum

Dots and Nanostructures : Synthesis, Characterization, and Modeling VIII, pages 794709 – 794709 – 7, (Mars 01, 2011).

Soumis ou en cours de rédaction dans des journaux à comités de lectures

G. Leménager, F. Pisanello, Stefano Vezzoli, M. Manceau, J.-P. Hermier, E. Giacobino, M. De Vittorio, and A. Bramati. *Control of the polarization degree of single photon with non-blinking colloidal cdse/cds dot-in-rods*, Applied Physics Letters, en cours de rédaction, 2012.

G. Leménager, F. Pisanello, A. Amo, J. Bloch, A. Kavokin, T. Liew, E. Giacobino, M. De Vittorio, and A. Bramati. *Lasing induced by two-photon injection in single semiconductor micropillars*. *Applied Physics Letters*, en cours de rédaction, 2012.

.2 Conférences internationales

Contributions orales

G. Leménager, F. Pisanello, A. Amo, I. Sagnes, R. Braive, E. Galopin, A. Lemaître, P. Senellart, M. De Vittorio, J. Bloch, E. Giacobino and A. Bramati, *Injection of microcavities polariton through two photon excitation.*, CLEO2012, USA, 2012

Godefroy Leménager, Ferruccio Pisanello, Luigi Martiradonna, Luigi Carbone, Pascal Desfonds, Jean-Pierre Hermier, Elisabeth Giacobino, Roberto Cingolani, Massimo De Vittorio, Alberto Bramati, *Engineering of radiative and non-radiative channels in colloidal nanocrystals : towards room-temperature efficient colloidal quantum sources.*, QD2012, USA, 2012

G. Leménager, F. Pisanello, L. Martiradonna, P. Spinicelli, A. Fiore, J.-P. Hermier, L. Manna, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio and A. Bramati, *Room temperature polarized single photon source with a colloidal Dot-in-Rod*, PLMCN10, Curenavaca (Mexique)

Posters

Godefroy Leménager, Ferruccio Pisanello, Luigi Martiradonna, Luigi Carbone, Pascal Desfonds, Jean-Pierre Hermier, Elisabeth Giacobino, Roberto Cingolani, Massimo De Vittorio, Alberto Bramati, *Room-temperature efficient colloidal nanocrystals single photon sources by radiative and non-radiative channels engineering*, QD2012, USA, 2012

G. Leménager, F. Pisanello, A. Amo, I. Sagnes, R. Braive, E. Galopin, A. Lemaitre, P. Senellart, M. De Vittorio, J. Bloch, E. Giacobino and A. Bramati, *Coherent injection of microcavities polariton through two-photon excitation*, OECS, 2011, France

G. Leménager, F. Pisanello, P. Desfonds, L. Carbone, L. Martiradonna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio and A. Bramati, *Towards efficient and room temperature colloidal quantum sources*, SFP2011, Bordeaux (France)

G. Leménager, F. Pisanello, A. Amo, I. Sagnes, R. Braive, E. Galopin, A. Lemaitre, P. Senellart, M. De Vittorio, J. Bloch, E. Giacobino and A. Bramati, *Polariton lasing induced by two-photon Coherent injection of microcavity polaritons*, SFP2011, Bordeaux (France)

G. Leménager, F. Pisanello, A. Amo, I. Sagnes, R. Braive, E. Galopin, A. Lemaitre, P. Senellart, M. De Vittorio, J. Bloch, E. Giacobino and A. Bramati, *Polariton lasing induced by two-photon coherent injection of microcavity polaritons*, PLMCN11, Berlin

G. Leménager, F. Pisanello, P. Desfonds, L. Carbone, L. Martiradonna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio and A. Bramati, *Colloidal Dot in Rod as a room temperature polarized single photon source*, CMD23, Pologne

.3 Workshop, séminaires

G. Leménager, F. Pisanello, A. Amo, I. Sagnes, R. Braive, E. Galopin, A. Lemaitre, P. Senellart, M. De Vittorio, J. Bloch, E. Giacobino and A. Bramati, *Polaritons excités à deux photons*, Workshop pour l'ANR Quandysde, Clermont-Ferrand (France)

G. Leménager, F. Pisanello, P. Desfonds, L. Carbone, L. Martiradonna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio and A. Bramati, *Dot-in-Rods : A promising non-classical source of light*, Séminaire au Center for Biomolecular Nanotechnologies, Lecce, Italie

G. Leménager, F. Pisanello, A. Amo, I. Sagnes, R. Braive, E. Galopin, A. Lemaître, P. Senellart, M. De Vittorio, J. Bloch, E. Giacobino and A. Bramati, *Laser à Polariton avec une excitation à deux photons*, Workshop pour l'ANR Quandyde, Paris (France)

G. Leménager, F. Pisanello, P. Desfonds, L. Carbone, L. Martiradonna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio and A. Bramati, *Un nouveau type de nanocristaux colloïdaux comme source de photon unique polarisé à température ambiante : les "dot-in-rod"*, Séminaire de l'école doctorale, France

G. Leménager, F. Pisanello, P. Desfonds, L. Carbone, L. Martiradonna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio and A. Bramati, *Colloidal Dot-in-Rod as a room temperature polarized single photon source*, IQFA, France

G. Leménager, F. Pisanello, A. Amo, I. Sagnes, R. Braive, E. Galopin, A. Lemaître, P. Senellart, M. De Vittorio, J. Bloch, E. Giacobino and A. Bramati, *Polariton lasing induced by two-photon coherent injection of microcavity polaritons*, IQFA, France

Bibliographie

- [1] Gerald Bastard. *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*. Les Éditions de Physique, 1988. Cité p. 5
- [2] Arthur H. Nethercot. Prediction of fermi energies and photoelectric thresholds based on electronegativity concepts. *Physical Review Letters*, 33(18) :1088–1091, October 1974. Cité p. 6, 84
- [3] O. Agranovich, V. & Dubovskii. Effect of retarded interaction on the exciton spectrum in one-dimensional and two-dimensional crystals. *JETP Lett*, 3(9) :223, 1966. Cité p. 7
- [4] Jean-Philippe Karr. *Effets non linéaires et quantiques dans les microcavités semi-conductrices*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, December 2001. Cité p. 7, 11, 12
- [5] M Dib. *Structure électronique au voisinage de la bande interdite des nanocristaux de CdSe et CdS*. PhD thesis, Paris VII Denis Diderot, 1999. Cité p. 8
- [6] 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. *Journal of the Optical Society of America B*, 10(1) :100–107, January 1993. Cité p. 9
- [7] J. M. Luttinger and W. Kohn. Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields. *Physical Review*, 97(4) :869–883, February 1955. Cité p. 9
- [8] M. Bawendi. *Confined Electrons and Photons*. BARNES & NOBLE :, 1995. Cité p. 9
- [9] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Cambridge University Press, October 1999. Cité p. 11
- [10] H. Angus Macleod. *Thin Film Optical Filters, Third Edition*. CRC Press, January 2001. Cité p. 11
- [11] Vincenzo Savona. Linear optical properties of semiconductor microcavities with embedded quantum wells. In Henri Benisty, Claude Weisbuch, École Polytechnique, Jean-Michel Gérard, Romuald Houdré, and John Rarity, editors, *Confined Photon Systems*, volume 531 of *Lecture Notes in Physics*, pages 173–242. Springer Berlin / Heidelberg, 1999. Cité p. 11
- [12] Pochi Yeh. *Optical waves in layered media*. Wiley, February 2005. Cité p. 11

- [13] Yifu Zhu, Daniel J. Gauthier, S. E. Morin, Qilin Wu, H. J. Carmichael, and T. W. Mossberg. Vacuum rabi splitting as a feature of linear-dispersion theory : Analysis and experimental observations. *Physical Review Letters*, 64(21) :2499–2502, May 1990. Cité p. 13
- [14] V. Savona, L.C. Andreani, P. Schwendimann, and A. Quattropani. Quantum well excitons in semiconductor microcavities : Unified treatment of weak and strong coupling regimes. *Solid State Communications*, 93(9) :733–739, March 1995. Cité p. 13
- [15] Vincenzo Savona, Carlo Piermarocchi, Antonio Quattropani, Paolo Schwendimann, and Francesco Tassone. Optical properties of microcavity polaritons. *Phase Transitions*, 68(1) :169–279, 1999. Cité p. 13
- [16] Alexey Kavokin, Jeremy J. Baumberg, Guillaume Malpuech, and Fabrice P. Laussy. *Microcavities*. OUP Oxford, December 2007. Cité p. 13
- [17] Simon Pigeon. *Fluides Quantiques et Dispositifs à Polaritons*. PhD thesis, Université Paris-Diderot - Paris VII, February 2011. Cité p. 16, 64
- [18] Nicolas Gisin, Grégoire Ribordy, Wolfgang Tittel, and Hugo Zbinden. Quantum cryptography. *Reviews of Modern Physics*, 74(1) :145–195, March 2002. Cité p. 17
- [19] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Physical Review Letters*, 39(11) :691–695, September 1977. Cité p. 17, 18
- [20] Frank Diedrich and Herbert Walther. Nonclassical radiation of a single stored ion. *Physical Review Letters*, 58(3) :203–206, January 1987. Cité p. 17, 18
- [21] Xavier Brokmann. *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. THESE, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, November 2004. Cité p. 18, 113
- [22] F Bardou. *Levy statistics and laser cooling : how rare events bring atoms to rest*. Cambridge Univ Pr, 2002. Cité p. 18
- [23] M. B. Plenio and P. L. Knight. The quantum-jump approach to dissipative dynamics in quantum optics. *Reviews of Modern Physics*, 70(1) :101–144, January 1998. Cité p. 18
- [24] C Cohen-Tannoudji and J Dalibard. Single-atom laser spectroscopy. looking for dark periods in fluorescence light. *Europhysics Letters (EPL)*, 1(9) :441–448, May 1986. Cité p. 18
- [25] Axel Kuhn, Markus Hennrich, and Gerhard Rempe. Deterministic single-photon source for distributed quantum networking. *Physical Review Letters*, 89(6) :067901, July 2002. Cité p. 18

- [26] J. McKeever, A. Boca, A. D. Boozer, R. Miller, J. R. Buck, A. Kuzmich, and H. J. Kimble. Deterministic generation of single photons from one atom trapped in a cavity. *Science*, 303(5666) :1992–1994, March 2004. Cité p. 18
- [27] Markus Hiljkema, Bernhard Weber, Holger P. Specht, Simon C. Webster, Axel Kuhn, and Gerhard Rempe. A single-photon server with just one atom. *Nature Physics*, 3(4) :253–255, 2007. Cité p. 18
- [28] François Treussart, André Clouqueur, Carl Grossman, and Jean-François Roch. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule embedded in a thin polymer film. *Optics Letters*, 26(19) :1504–1506, October 2001. Cité p. 18
- [29] François Treussart, Romain Alléaume, Véronique Le Floc’h, and Jean-François Roch. Single photon emission from a single molecule. *Comptes Rendus Physique*, 3(4) :501–508, 2002. Cité p. 18
- [30] F. Treussart, R. Alléaume, V. LeāFloch, L. T. Xiao, J.-M. Courty, and J.-F. Roch. Direct measurement of the photon statistics of a triggered single photon source. *Physical Review Letters*, 89(9) :093601, August 2002. Cité p. 18
- [31] K. G. Lee, X. W. Chen, H. Eghlidi, P. Kukura, R. Lettow, A. Renn, V. Sandoghdar, and S. Götzinger. A planar dielectric antenna for directional single-photon emission and near-unity collection efficiency. *Nature Photonics*, 5(3) :166–169, 2011. Cité p. 18, 20
- [32] Rosa Brouri, Alexios Beveratos, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Optics Letters*, 25(17) :1294–1296, September 2000. Cité p. 19
- [33] Alexios Beveratos, Rosa Brouri, Thierry Gacoin, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Physical Review A*, 64(6) :061802, November 2001. Cité p. 19
- [34] A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Room temperature stable single-photon source. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 18(2) :191–196, 2002. Cité p. 19
- [35] E Wu, Vincent Jacques, Heping Zeng, Philippe Grangier, François Treussart, and Jean-François Roch. Narrow-band single-photon emission in the near infrared for quantum key distribution. *Optics Express*, 14(3) :1296–1303, February 2006. Cité p. 19
- [36] E Wu, J R Rabeau, G Roger, F Treussart, H Zeng, P Grangier, S Praver, and J-F Roch. Room temperature triggered single-photon source in the near infrared. *New Journal of Physics*, 9(12) :434–434, December 2007. Cité p. 19

- [37] Eric Ampem-Lassen, D. A. Simpson, B. C. Gibson, S. Trpkovski, F. M. Hossain, S. T. Huntington, K. Ganesan, L. C. Hollenberg, and S. Praver. Nano-manipulation of diamond-based single photon sources. *Optics Express*, 17(14) :11287–11293, July 2009. Cité p. 19
- [38] Michael Barth, Nils Nüsse, Bernd Löchel, and Oliver Benson. Controlled coupling of a single-diamond nanocrystal to a photonic crystal cavity. *Optics Letters*, 34(7) :1108–1110, April 2009. Cité p. 19
- [39] Dirk Englund, Brendan Shields, Kelley Rivoire, Fariba Hatami, Jelena Vuc \check{r} kovič, Hongkun Park, and Mikhail D. Lukin. Deterministic coupling of a single nitrogen vacancy center to a photonic crystal cavity. *Nano Letters*, 10(10) :3922–3926, October 2010. Cité p. 19
- [40] Thomas M. Babinec, Birgit J. M. Hausmann, Mughees Khan, Yinan Zhang, Jeronimo R. Maze, Philip R. Hemmer, and Marko Loncar. A diamond nanowire single-photon source. *Nature Nanotechnology*, 5(3) :195–199, 2010. Cité p. 19, 20
- [41] Alexios Beveratos, Rosa Brouri, Thierry Gacoin, André Villing, Jean-Philippe Poizat, and Philippe Grangier. Single photon quantum cryptography. *Physical Review Letters*, 89(18) :187901, October 2002. Cité p. 19
- [42] R Alléaume, F Treussart, G Messin, Y Dumeige, J-F Roch, A Beveratos, R Brouri-Tualle, J-P Poizat, and P Grangier. Experimental open-air quantum key distribution with a single-photon source. *New Journal of Physics*, 6 :92–92, July 2004. Cité p. 19
- [43] I. N. Stranski and L. Von Krastanow. Abhandlungender mathematisch naturwissenschaftlichen klasse. *Akademie der Wissenschaften Wien*, 146 :797, 1938. Cité p. 19
- [44] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff. Direct formation of quantum sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces. *Applied Physics Letters*, 63(23) :3203–3205, December 1993. Cité p. 19
- [45] L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux. Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained-layer superlattices. *Applied Physics Letters*, 47(10) :1099–1101, November 1985. Cité p. 19
- [46] J.M. Gérard, J.B. Génin, J. Lefebvre, J.M. Moison, N. Lebouché, and F. Barthe. Optical investigation of the self-organized growth of InAs/GaAs quantum boxes. *Journal of Crystal Growth*, 150, Part 1(0) :351–356, May 1995. Cité p. 19

- [47] J.-M. Gerard and B. Gayral. Strong purcell effect for InAs quantum boxes in three-dimensional solid-state microcavities. *Journal of Lightwave Technology*, 17(11) :2089–2095, November 1999. Cité p. 19
- [48] Satoshi Kako, Charles Santori, Katsuyuki Hoshino, Stephan Götzinger, Yoshihisa Yamamoto, and Yasuhiko Arakawa. A gallium nitride single-photon source operating at 200 K. *Nature Materials*, 5(11) :887–892, 2006. Cité p. 19
- [49] Adrien Tribu, Gregory Sallen, Thomas Aichele, Reġis Andret, Jean-Philippe Poizat, Catherine Bougerol, Serge Tatarenko, and Kuntheak Kheng. A high-temperature single-photon source from nanowire quantum dots. *Nano Letters*, 8(12) :4326–4329, December 2008. Cité p. 19
- [50] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity. *Physical Review Letters*, 81(5) :1110–1113, August 1998. Cité p. 19
- [51] Antonio Quattieri, Giovanni Morello, Piernicola Spinicelli, Maria T Todaro, Tiziana Stomeo, Luigi Martiradonna, Milena De Giorgi, Xavier Quélin, Stéphanie Buil, Alberto Bramati, Jean P Hermier, Roberto Cingolani, and Massimo De Vittorio. Nonclassical emission from single colloidal nanocrystals in a microcavity : a route towards room temperature single photon sources. *New Journal of Physics*, 11(3) :033025, March 2009. Cité p. 19, 20
- [52] Dirk Englund, David Fattal, Edo Waks, Glenn Solomon, Bingyang Zhang, Toshihiro Nakaoka, Yasuhiko Arakawa, Yoshihisa Yamamoto, and Jelena Vuckovic. Controlling the spontaneous emission rate of single quantum dots in a two-dimensional photonic crystal. *Physical Review Letters*, 95(1) :013904, July 2005. Cité p. 19
- [53] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, Lidong Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu. A quantum dot single-photon turnstile device. *Science*, 290(5500) :2282–2285, December 2000. Cité p. 19
- [54] Charles Santori, Matthew Pelton, Glenn Solomon, Yseulte Dale, and Yoshihisa Yamamoto. Triggered single photons from a quantum dot. *Physical Review Letters*, 86(8) :1502–1505, February 2001. Cité p. 19
- [55] Valéry Zwiller, Hans Blom, Per Jonsson, Nikolay Panev, Sören Jeppesen, Tedros Tsegaye, Edgard Goobar, Mats-Erik Pistol, Lars Samuelson, and Gunnar Björk. Single quantum dots emit single photons at a time : Antibunching experiments. *Applied Physics Letters*, 78(17) :2476–2478, April 2001. Cité p. 19
- [56] E. Moreau, I. Robert, J. M. Gérard, I. Abram, L. Manin, and V. Thierry-Mieg. Single-mode solid-state single photon source based on isolated quan-

- tum dots in pillar microcavities. *Applied Physics Letters*, 79(18) :2865–2867, October 2001. Cité p. 19
- [57] A. Dousse, L. Lanco, J. Suffczynski, E. Semenova, A. Miard, A. Lemaître, I. Sagnes, C. Roblin, J. Bloch, and P. Senellart. Controlled light-matter coupling for a single quantum dot embedded in a pillar microcavity using far-field optical lithography. *Physical Review Letters*, 101(26) :267404, December 2008. Cité p. 19
- [58] Adrien Dousse, Jan Suffczynski, Alexios Beveratos, Olivier Krebs, Aristide Lemaître, Isabelle Sagnes, Jacqueline Bloch, Paul Voisin, and Pascale Senellart. Ultrabright source of entangled photon pairs. *Nature*, 466(7303) :217–220, July 2010. Cité p. 19
- [59] Julien Claudon, Joël Bleuse, Nitin Singh Malik, Maela Bazin, Périne Jaffrennou, Niels Gregersen, Christophe Sauvan, Philippe Lalanne, and Jean-Michel Gérard. A highly efficient single-photon source based on a quantum dot in a photonic nanowire. *Nature Photonics*, 4(3) :174–177, 2010. Cité p. 19, 20
- [60] Luigi Martiradonna, Luigi Carbone, Aniwat Tандаechanurat, Masatoshi Kitamura, Satoshi Iwamoto, Liberato Manna, Massimo De Vittorio, Roberto Cingolani, and Yasuhiko Arakawa. Two-dimensional photonic crystal resist membrane nanocavity embedding colloidal dot-in-a-rod nanocrystals. *Nano Letters*, 8(1) :260–264, January 2008. Cité p. 19
- [61] Luigi Martiradonna, Tiziana Stomeo, Milena De Giorgi, Roberto Cingolani, and Massimo De Vittorio. Nanopatterning of colloidal nanocrystals emitters dispersed in a PMMA matrix by e-beam lithography. *Microelectronic Engineering*, 83(4) :1478–1481, April 2006. Cité p. 19
- [62] Antonio Quattieri, Luigi Martiradonna, Tiziana Stomeo, Maria Teresa Todaro, Roberto Cingolani, and Massimo De Vittorio. Multicolored devices fabricated by direct lithography of colloidal nanocrystals. *Microelectronic Engineering*, 86(4) :1127–1130, April 2009. Cité p. 19
- [63] S. V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, CUP, . Cité p. 20
- [64] Victor I. Klimov. *Nanocrystal Quantum Dots, Second Edition - CRC Press Book*. CRC Press, 2004. Cité p. 20
- [65] Luigi Carbone, Concetta Nobile, Milena De Giorgi, Fabio Della Sala, Giovanni Morello, Pierpaolo Pompa, Martin Hytch, Etienne Snoeck, Angela Fiore, Isabella R. Franchini, Monica Nadasan, Albert F. Silvestre, Letizia Chiodo, Stefan Kudera, Roberto Cingolani, Roman Krahne, and Liberato Manna. Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach. *Nano Lett.*, 7(10) :2942–2950, 2007. Cité p. 20, 80, 81, 113, 115

- [66] Hongbo Li, Rosaria Brescia, Roman Krahne, Giovanni Bertoni, Marcelo J. P. Alcocer, Cosimo D'SAndrea, Francesco Scotognella, Francesco Tassone, Marco Zanella, Milena De Giorgi, and Liberato Manna. Blue-UV-Emitting ZnSe(Dot)/ZnS(Rod) Core/Shell nanocrystals prepared from CdSe/CdS nanocrystals by sequential cation exchange. *ACS Nano*, 6(2) :1637–1647, February 2012. Cité p. 20
- [67] Ana Querejeta-Fernández, Juan C. Hernández-Garrido, Hengxi Yang, Yunlong Zhou, Aurea Varela, Marina Parras, José J. Calvino-Gámez, Jose M. González-Calbet, Peter F. Green, and Nicholas A. Kotov. Unknown aspects of self-assembly of PbS microscale superstructures. *ACS Nano*, 6(5) :3800–3812, May 2012. Cité p. 20
- [68] Sandrine Ithurria and Benoit Dubertret. Quasi 2D colloidal CdSe platelets with thicknesses controlled at the atomic level. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49) :16504–16505, December 2008. Cité p. 20
- [69] Yingying Song, Xuebo Cao, Yang Guo, Peng Chen, Qingrui Zhao, and Guozhen Shen. Fabrication of mesoporous CdTe/ZnO@SiO₂ Core/Shell nanostructures with tunable dual emission and ultrasensitive fluorescence response to metal ions. *Chemistry of Materials*, 21(1) :68–77, January 2009. Cité p. 20
- [70] Peter Reiss. ZnSe based colloidal nanocrystals : synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems. *New Journal of Chemistry*, 31(11) :1843, 2007. Cité p. 20
- [71] Peter Reiss, Sophie Carayon, and Joël Bleuse. Large fluorescence quantum yield and low size dispersion from CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 17(0) :95–96, April 2003. Cité p. 20
- [72] R. Hanbury Brown and R.Q. Twiss. A new type of interferometer for use in radio astronomy. *Philosophical Magazine Series 7*, 45(366) :663–682, 1954. Cité p. 21, 74, 76
- [73] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, and Y. Arakawa. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity. *Physical Review Letters*, 69(23) :3314–3317, December 1992. Cité p. 25
- [74] J Bloch, F Boeuf, J.M Gérard, B Legrand, J.Y Marzin, R Planel, V Thierry-Mieg, and E Costard. Strong and weak coupling regime in pillar semiconductor microcavities. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2(1) :915–919, July 1998. Cité p. 25
- [75] M. Göppert-Mayer. Elementary processes with two quantum transitions. *Annalen der Physik*, 18(7-8) :466–479, August 1931. Cité p. 37

- [76] W. Kaiser and C. G. B. Garrett. Two-photon excitation in $\text{CaF}_2 : \text{Eu}^{2+}$. *Physical Review Letters*, 7(6) :229–231, September 1961. Cité p. 37
- [77] Francesca Terenziani, Claudine Katan, Ekaterina Badaeva, Sergei Tretiak, and Mireille Blanchard-Desce. Enhanced two-photon absorption of organic chromophores : Theoretical and experimental assessments. *Advanced Materials*, 20(24) :4641–4678, 2008. Cité p. 37
- [78] W. Denk, J. H. Strickler, and W. W. Webb. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 248(4951) :73–76, June 1990. Cité p. 37
- [79] Fritjof Helmchen and Winfried Denk. Deep tissue two-photon microscopy. *Nature Methods*, 2(12) :932–940, 2005. Cité p. 37
- [80] Katharina Gaus, Enrico Gratton, Eleanor P. W. Kable, Allan S. Jones, Ingrid Gelissen, Leonard Kritharides, and Wendy Jessup. Visualizing lipid structure and raft domains in living cells with two-photon microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(26) :15554–15559, December 2003. Cité p. 37
- [81] D Boggett and R Loudon. Theory of exciton-polariton generation by two-photon absorption. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 6(10) :1763–1780, May 1973. Cité p. 37
- [82] N. Kamaraju, Sunil Kumar, Eric Freysz, and A. K. Sood. Influence of two photon absorption induced free carriers on coherent polariton and phonon generation in ZnTe crystals. *Journal of Applied Physics*, 107(10) :103102–103102–5, May 2010. Cité p. 37
- [83] Daniele Bajoni, Elizaveta Semenova, Aristide Lemaître, Sophie Bouchoule, Esther Wertz, Pascale Senellart, and Jacqueline Bloch. Polariton light-emitting diode in a GaAs-based microcavity. *Physical Review B*, 77(11) :113303, March 2008. Cité p. 48
- [84] Daniele Bajoni, Pascale Senellart, Esther Wertz, Isabelle Sagnes, Audrey Miard, Aristide Lemaître, and Jacqueline Bloch. Polariton laser using single micropillar GaAs-GaAlAs semiconductor cavities. *Physical Review Letters*, 100(4) :047401, January 2008. Cité p. 48
- [85] Ayan Das, Junseok Heo, Marc Jankowski, Wei Guo, Lei Zhang, Hui Deng, and Pallab Bhattacharya. Room temperature ultralow threshold GaN nanowire polariton laser. *Physical Review Letters*, 107(6) :066405, 2011. Cité p. 48
- [86] Hui Deng, Gregor Weihs, David Snoke, Jacqueline Bloch, and Yoshihisa Yamamoto. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(26) :15318–15323, December 2003. Cité p. 48

- [87] M. Maragkou, A. J. D. Grundy, and P. G. Lagoudakis. Ground-state polariton condensation in 2D-GaAs semiconductor microcavities. *arXiv :0907.3657*, July 2009. Cité p. 48
- [88] M. Maragkou, A. J. D. Grundy, E. Wertz, A. Lemaître, I. Sagnes, P. Senellart, J. Bloch, and P. G. Lagoudakis. Spontaneous nonground state polariton condensation in pillar microcavities. *Physical Review B*, 81(8) :081307, February 2010. Cité p. 48, 61
- [89] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymańska, R. Andrieu, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and Le Si Dang. Bose-einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 443(7110) :409–414, September 2006. Cité p. 48
- [90] C. W. Lai, N. Y. Kim, S. Utsunomiya, G. Roumpos, H. Deng, M. D. Fraser, T. Byrnes, P. Recher, N. Kumada, T. Fujisawa, and Y. Yamamoto. Coherent zero-state and $|pgr\rangle$ -state in an exciton-polariton condensate array. *Nature*, 450(7169) :529–532, November 2007. Cité p. 48
- [91] J. L. Jewell, S. L. McCall, A. Scherer, H. H. Houh, N. A. Whitaker, A. C. Gossard, and J. H. English. Transverse modes, waveguide dispersion, and 30 ps recovery in submicron GaAs/AlAs microresonators. *Applied Physics Letters*, 55(1) :22–24, July 1989. Cité p. 54
- [92] J. M. Gérard, D. Barrier, J. Y. Marzin, R. Kuszelewicz, L. Manin, E. Costard, V. Thierry-Mieg, and T. Rivera. Quantum boxes as active probes for photonic microstructures : The pillar microcavity case. *Applied Physics Letters*, 69(4) :449–451, July 1996. Cité p. 54
- [93] T. K. Paraïso, D. Sarchi, G. Nardin, R. Cerna, Y. Leger, B. Pietka, M. Richard, O. El Daïf, F. Morier-Genoud, V. Savona, and B. Deveaud-Plédran. Enhancement of microcavity polariton relaxation under confinement. *Physical Review B*, 79(4) :045319, January 2009. Cité p. 61
- [94] D. Bajoni, E. Peter, P. Senellart, J. L. Smir, I. Sagnes, A. Lemaître, and J. Bloch. Polariton parametric luminescence in a single micropillar. *Applied Physics Letters*, 90(5) :051107–051107–3, January 2007. Cité p. 61
- [95] G. Dasbach, M. Schwab, M. Bayer, and A. Forchel. Parametric polariton scattering in microresonators with three-dimensional optical confinement. *Physical Review B*, 64(20) :201309, October 2001. Cité p. 61
- [96] Andrei Faraon, Ilya Fushman, Dirk Englund, Nick Stoltz, Pierre Petroff, and Jelena Vuckovic. Coherent generation of non-classical light on a chip via photon-induced tunnelling and blockade. *Nature Physics*, 4(11) :859–863, 2008. Cité p. 62

- [97] K. M. Birnbaum, A. Boca, R. Miller, A. D. Boozer, T. E. Northup, and H. J. Kimble. Photon blockade in an optical cavity with one trapped atom. *Nature*, 436(7047) :87–90, July 2005. Cité p. 62
- [98] A. Verger, C. Ciuti, and I. Carusotto. Polariton quantum blockade in a photonic dot. *Physical Review B*, 73(19) :193306, May 2006. Cité p. 62
- [99] T. C. H. Liew and V. Savona. Single photons from coupled quantum modes. *Physical Review Letters*, 104(18) :183601, May 2010. Cité p. 62
- [100] Motoaki Bamba, Atac Imamoglu, Iacopo Carusotto, and Cristiano Ciuti. Origin of strong photon antibunching in weakly nonlinear photonic molecules. *Physical Review A*, 83(2) :021802, February 2011. Cité p. 62
- [101] A. Amo, S. Pigeon, D. Sanvitto, V. G. Sala, R. Hivet, I. Carusotto, F. Pisanello, G. Leménager, R. Houdré, E. Giacobino, C. Ciuti, and A. Bramati. Polariton superfluids reveal quantum hydrodynamic solitons. *Science*, 332(6034) :1167–1170, June 2011. Cité p. 63
- [102] S. Utsunomiya, L. Tian, G. Roumpos, C. W. Lai, N. Kumada, T. Fujisawa, M. Kuwata-Gonokami, A. Löffler, S. Höfling, A. Forchel, and Y. Yamamoto. Observation of bogoliubov excitations in exciton-polariton condensates. *Nature Physics*, 4(9) :700–705, 2008. Cité p. 63, 64
- [103] Alberto Amo, Jérôme Lefrère, Simon Pigeon, Claire Adrados, Cristiano Ciuti, Iacopo Carusotto, Romuald Houdré, Elisabeth Giacobino, and Alberto Bramati. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities. *Nature Physics*, 5(11) :805–810, 2009. Cité p. 64
- [104] D. Dragoman and M. Dragoman. Terahertz fields and applications. *Progress in Quantum Electronics*, 28(1) :1–66, 2004. Cité p. 65
- [105] H. T. Duc, Q. T. Vu, T. Meier, H. Haug, and S. W. Koch. Temporal decay of coherently optically injected charge and spin currents due to carrier-phonon and carrier-carrier scattering. *Physical Review B*, 74(16) :165328, October 2006. Cité p. 65
- [106] T. D. Doan, Huy Thien Cao, D. B. Tran Thoai, and H. Haug. Condensation kinetics of microcavity polaritons with scattering by phonons and polaritons. *Physical Review B*, 72(8) :085301, August 2005. Cité p. 65
- [107] Yanko Todorov, Isabelle Sagnes, Izo Abram, and Christophe Minot. Purcell enhancement of spontaneous emission from quantum cascades inside mirror-grating metal cavities at THz frequencies. *Physical Review Letters*, 99(22) :223603, November 2007. Cité p. 65
- [108] Jerome Faist, Federico Capasso, Deborah L. Sivco, Carlo Sirtori, Albert L. Hutchinson, and Alfred Y. Cho. Quantum cascade laser. *Science*, 264(5158) :553–556, April 1994. Cité p. 65

- [109] K. V Kavokin, M. A Kaliteevski, R. A Abram, A. V Kavokin, S. Sharkova, and I. A Shelykh. Stimulated emission of terahertz radiation by exciton-polariton lasers. *Applied Physics Letters*, 97(20) :201111–201111–3, November 2010. Cité p. 65
- [110] I. G. Savenko, I. A. Shelykh, and M. A. Kaliteevski. Nonlinear terahertz emission in semiconductor microcavities. *Physical Review Letters*, 107(2), July 2011. Cité p. 65
- [111] Elena del Valle and Alexey Kavokin. Terahertz lasing in a polariton system : Quantum theory. *Physical Review B*, 83(19) :193303, May 2011. Cité p. 65
- [112] A. V. Kavokin, I. A. Shelykh, T. Taylor, and M. M. Glazov. Vertical cavity surface emitting terahertz laser. *Physical Review Letters*, 108(19) :197401, May 2012. Cité p. 65
- [113] X. Sunney Xie and Robert C. Dunn. Probing single molecule dynamics. *Science*, 265(5170) :361–364, July 1994. Cité p. 73
- [114] M. Orrit and J. Bernard. Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. *Physical Review Letters*, 65(21) :2716–2719, November 1990. Cité p. 73
- [115] W. E. Moerner and Michel Orrit. Illuminating single molecules in condensed matter. *Science*, 283(5408) :1670–1676, December 1999. Cité p. 73
- [116] M. D. Mason, G. M. Credo, K. D. Weston, and S. K. Buratto. Luminescence of individual porous si chromophores. *Physical Review Letters*, 80(24) :5405–5408, June 1998. Cité p. 73
- [117] 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. , *Published online : 31 October 1996; / doi :10.1038/383802a0*, 383(6603) :802–804, October 1996. Cité p. 73
- [118] Sungchul Hohng and Taekjip Ha. Near-complete suppression of quantum dot blinking in ambient conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 126(5) :1324–1325, February 2004. Cité p. 74
- [119] F. Cichos, C. von Borczyskowski, and M. Orrit. Power-law intermittency of single emitters. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12(6) :272–284, December 2007. Cité p. 74
- [120] Yongfen Chen, Javier Vela, Han Htoon, Joanna L. Casson, Donald J. Werder, David A. Bussian, Victor I. Klimov, and Jennifer A. Hollingsworth. Giant multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. *Journal of the American Chemical Society*, 130(15) :5026–5027, April 2008. Cité p. 74

- [121] Benoit Mahler, Piernicola Spinicelli, Stéphanie Buil, Xavier Quelin, Jean-Pierre Hermier, and Benoit Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature Materials*, 7(8) :659–664, 2008. Cité p. 74, 85, 97
- [122] Amit Sitt, Fabio Della Sala, Gabi Menagen, and Uri Banin. Multiexciton engineering in seeded Core/Shell nanorods : Transfer from type-I to quasi-type-II regimes. *Nano Lett.*, 9(10) :3470–3476, 2009. Cité p. 82, 85
- [123] Y.-S. Park, A. V. Malko, J. Vela, Y. Chen, Y. Ghosh, F. García-Santamaría, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, and H. Htoon. Near-unity quantum yields of biexciton emission from CdSe/CdS nanocrystals measured using single-particle spectroscopy. *Physical Review Letters*, 106(18) :187401, May 2011. Cité p. 82, 87
- [124] Dov Steiner, Dirk Dorfs, Uri Banin, Fabio Della Sala, Liberato Manna, and Oded Millo. Determination of band offsets in heterostructured colloidal nanorods using scanning tunneling spectroscopy. *Nano Letters*, 8(9) :2954–2958, 2008. Cité p. 84, 85
- [125] J. Müller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Koeppe, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, and H. Weller. Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement. *Nano Letters*, 5(10) :2044–2049, 2005. Cité p. 84, 85
- [126] Maria Grazia Lupo, Fabio Della Sala, Luigi Carbone, Margherita Zavelani-Rossi, Angela Fiore, Larry Lúler, Dario Polli, Roberto Cingolani, Liberato Manna, and Guglielmo Lanzani. Ultrafast Electron-Hole dynamics in Core/Shell CdSe/CdS Dot/Rod nanocrystals. *Nano Letters*, 8(12) :4582–4587, 2008. Cité p. 84, 85
- [127] Margherita Zavelani-Rossi, Maria Grazia Lupo, Francesco Tassone, Liberato Manna, and Guglielmo Lanzani. Suppression of biexciton Auger recombination in CdSe/CdS Dot/Rods : role of the electronic structure in the carrier dynamics. *Nano Letters*, 10(8) :3142–3150, 2010. Cité p. 84, 85
- [128] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, and H. Weller. Monitoring surface charge migration in the spectral dynamics of single CdSe/CdS nanodot/nanorod heterostructures. *Physical Review B*, 72(20) :205339, November 2005. Cité p. 84, 85
- [129] C Trager-Cowan, P J Parbrook, B Henderson, and K P O'Donnell. Band alignments in Zn(Cd)S(Se) strained layer superlattices. *Semiconductor Science and Technology*, 7(4) :536–541, April 1992. Cité p. 84
- [130] K.P. O'Donnell, P.J. Parbrook, F. Yang, X. Chen, D.J. Irvine, C. Trager-Cowan, B. Henderson, P.J. Wright, and B. Cockayne. The optical properties of wide bandgap binary II-VI superlattices. *Journal of Crystal Growth*, 117(1-4) :497–500, February 1992. Cité p. 84

- [131] Giovanni Morello, Fabio Della Sala, Luigi Carbone, Liberato Manna, Giuseppe Maruccio, Roberto Cingolani, and Milena De Giorgi. Intrinsic optical nonlinearity in colloidal seeded grown CdSe/CdS nanostructures : Photoinduced screening of the internal electric field. *Physical Review B*, 78(19) :195313, November 2008. Cité p. 85
- [132] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov. Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime. *Applied Physics Letters*, 82(17) :2793–2795, April 2003. Cité p. 91
- [133] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen. Observation of the "Dark exciton" in CdSe quantum dots. *Physical Review Letters*, 75(20) :3728–3731, November 1995. Cité p. 91
- [134] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrück, Milan Sykora, Jennifer A. Hollingsworth, Victor I. Klimov, and Han Htoon. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature*, 479(7372) :203–207, November 2011. Cité p. 91, 93, 102, 103
- [135] Victor I. Klimov and Duncan W. McBranch. Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals. *Physical Review B*, 55(19) :13173–13179, May 1997. Cité p. 93, 101
- [136] 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. *Physical Review Letters*, 102(13) :136801, March 2009. Cité p. 94
- [137] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt. Nonexponential blinking kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 112(7) :3117–3120, February 2000. Cité p. 96
- [138] Piernicola Spinicelli. *Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs*. PhD thesis, Université Paris-Diderot - Paris VII, September 2009. Cité p. 97
- [139] 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. *Physical Review Letters*, 90(12) :120601, March 2003. Cité p. 102
- [140] Delphine Coursault, Johan Grand, Bruno Zappone, Habib Ayeb, Georges Lévi, Nordin Félidj, and Emmanuelle Lacaze. Linear self-assembly of nanoparticles within liquid crystal defect arrays. *Advanced Materials*, 24(11) :1461–1465, 2012. Cité p. 119
- [141] Laurent Pelisser. Auto-assemblage de nanorods de CdSe/CdS dans des structures orientées de cristal liquide. , 2012. Cité p. 119

Abstract

My thesis focused on the study of photons and electrons confinement in several systems. First, I studied a new type of semiconductor nanocrystals to get at room temperature, an efficient source of single photons polarized. I developed also a technique for two-photon excitation of polaritons in semiconductor microcavities.

Our semiconductor nanocrystals have the particularity to have an elongated shell in cadmium sulfide (CdS) around a spherical core of cadmium selenide (CdSe). During the last decade, semiconductor nanocrystals are known to be efficient single photons emitters at room temperature. Their photoluminescence present two defects : Blinking, which is the phenomenon of random switching between on and off states, and a very low polarization issue. In this work, acting on the geometric parameters of nanocrystals (diameter of the core and length of the shell) I got strongly polarized single photon emission (linear polarization ratio greater than 80%) and showed the link between polarization and the aspect ratio of the nanocrystals. In addition, finely adjusting the thickness of the shell, I have demonstrated the possibility to reduce strongly blinking, while retaining a single photon source with high quality ($g^{(2)} < 0.2$).

In the second part of my thesis, I am interested in strong light-matter coupling in semiconductor microcavities and micropillars. I have developed and characterized a new type of excitation of polaritons based on two-photon absorption. In the case of micropillars where polaritons are confined to a 0D system, we have demonstrated photon lasing with two-photon pumping. Relaxation and interactions between polaritons are also compared under different excitation.

Keywords : semiconductors nanocrystals, individual nanocrystals, quantum dots, cryogenic temperature, blinking, Auger recombination, trion, bi-exciton, strong light-mater coupling, polariton, two-photon absorption, planar microcavities, micropillars, laser.

Résumé

Mon travail de thèse a porté sur l'étude du confinement des photons et des électrons dans plusieurs systèmes. Tout d'abord, j'ai étudié un nouveau type de nanocristaux semiconducteurs pour obtenir -à température ambiante- une source efficace de photons uniques polarisés. Ensuite, j'ai développé une technique d'excitation à deux photons pour des polaritons de microcavités semiconductrices.

Ces nanocristaux semiconducteurs présentent la particularité d'avoir une coquille semiconductrice allongée en sulfure de cadmium (CdS) autour d'un cœur sphérique en séléniure de cadmium (CdSe). Depuis plus de dix ans, les nanocristaux semiconducteurs sont connus pour être des émetteurs efficaces de photons uniques à température ambiante. Leur photoluminescence souffrait de deux défauts : le clignotement, qui est une alternance entre des états allumés et éteints, ainsi qu'une très faible polarisation de leur émission. Lors de mon étude, en agissant sur les paramètres géométriques des nanocristaux (diamètre du cœur et longueur de la coquille) j'ai obtenu l'émission de photons uniques fortement polarisés (taux de polarisation linéaire supérieur à 80%) et montré le lien entre la polarisation et le rapport d'aspect des nanocristaux. De plus, en ajustant finement l'épaisseur de la coquille, j'ai démontré la possibilité de supprimer drastiquement le clignotement, tout en gardant une source de photons uniques de très haute qualité ($g^{(2)} < 0.2$).

Dans la deuxième partie de mon travail de thèse, je me suis intéressé au couplage fort lumière-matière dans des microcavités et micropiliers semiconducteurs. J'ai développé et caractérisé un nouveau type d'excitation pour les polaritons basé sur une absorption à deux photons. Dans le cas des micropiliers, où les polaritons sont confinés dans un système 0D, nous avons démontré un effet laser sous pompage à deux photons. La relaxation du système et les interactions entre polaritons sont comparées sous différentes géométries d'excitation.

Mots clef : nanocristaux semiconducteurs, nanocristaux individuels, boîte quantique, cryogénie, clignotement, recombinaison Auger, trion, bi-exciton, couplage fort lumière matière, polariton, absorption à deux photons, microcavité planaire, micropiliers, effet laser.