



HAL
open science

Modification de l'émission d'un nanocristal semi-conducteur individuel de CdSe-CdS à l'aide de nanostructures métalliques

Damien Canneson

► **To cite this version:**

Damien Canneson. Modification de l'émission d'un nanocristal semi-conducteur individuel de CdSe-CdS à l'aide de nanostructures métalliques. Optique [physics.optics]. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2013. Français. NNT: . tel-00911775

HAL Id: tel-00911775

<https://theses.hal.science/tel-00911775>

Submitted on 29 Nov 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 de l'université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Pour l'obtention du titre de
Docteur de l'université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Spécialité :
Physique, milieux denses et matériaux
Préparée au laboratoire :
Groupe d'Étude de la Matière Condensée (GEMaC)
Dans le cadre de l'école doctorale :
Sciences et technologies de Versailles (STV)

Modification de l'émission d'un nanocristal semi-conducteur individuel de CdSe-CdS à l'aide de nanostructures métalliques

Présentée par : Damien CANNESON

Soutenue le 25 Septembre 2013 devant le jury composé de :

Nathalie STEUNOU (présidente)

Emmanuelle DELEPORTE (rapporteur)

Pascale SENELLART (rapporteur)

Joël BELLESSA

Benoît DUBERTRET

Stéphanie BUIL (directrice de thèse)

Jean-Pierre HERMIER (directeur de thèse)

Remerciements

À la mémoire de mon père Gérard Canneson

Ce travail de thèse a été effectué dans l'équipe d'Optique à l'Échelle Nanométrique du Groupe d'Étude de la Matière Condensée, à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines. Je remercie Niels Keller, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli pendant ces trois ans.

Je tiens ensuite tout particulièrement à remercier mes deux directeurs de thèse : Stéphanie Buil et Jean-Pierre Hermier. Votre accueil très chaleureux dès mon stage de fin de licence m'a poussé à continuer sur la voie de la recherche académique et c'est un choix que je ne regrette pas!

Jean-Pierre, ta gentillesse et ta rigueur scientifique m'ont permis de profiter au mieux de ces trois années pendant lesquelles nous avons pu, avec beaucoup de plaisir, pousser notre compréhension de ces nanocristaux si particuliers.

Stéphanie, merci d'avoir cru en moi si tôt et de m'avoir ouvert les portes de la recherche académique. Grâce à toi, j'ai pu découvrir que ce que l'on étudie en cours peut avoir une réelle utilité pratique. Tu m'as aussi fait découvrir des expériences insoupçonnées pour un étudiant de L_3 , comme la microscopie de champ proche optique.

Sur le même plan, je tiens à remercier Xavier Quélin, le troisième chercheur de l'équipe. Xavier, bien que tu n'aies été ni mon directeur de thèse, ni mon encadrant, tu as toujours été présent et disponible pour discuter et réfléchir sur les nanocristaux, les couches d'or, les simulations FDTD ou encore ces satanés bâtis de croissance qui ne voulaient pas nous donner les couches d'or désirées. J'ai aussi beaucoup apprécié toutes ces discussions voile/rugby lors des diverses coupes du monde, 6 Nations, Volvo Ocean Race ou encore America's Cup.

Évidemment, je tiens à remercier les membres de mon jury, en commençant par mes rapporteurs Emmanuelle Deleporte et Pascale Senellart qui ont accepté cette lourde tâche que sont la lecture et l'analyse d'un manuscrit de thèse à la veille des vacances d'été. Je remercie Nathalie Steunou d'avoir présidé ce jury et Joël Bellessa et Benoît Dubertret d'y avoir participé.

Je remercie aussi Benoît Dubertret pour nous avoir fourni tous ces nanocristaux et nous avoir conviés aux diverses discussions et séminaires sur le sujet à l'ESPCI.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler ou simplement discuter pendant ma thèse.

Pierre, merci pour ta gentillesse et ta disponibilité pour aider aux manips, commander des nouvelles pièces... tu as été d'une grande aide !

Merci Bruno pour ce temps passé à l'AFM, mais aussi et surtout à essayer de faire remarquer notre bâti "comme avant".

Merci Clémentine, Elsa, Benoît M., Mickaël... (tous les thésards et anciens thésards de l'ESPCI) de nous avoir donné une partie de vos synthèses avec un maximum d'informations sur leurs propriétés. Beau travail !

Je tiens aussi à remercier Agnès Maître, Gérard Colas des Francs et toutes les personnes avec qui j'ai pu discuter dans le cadre de collaborations, séminaires, visites ou autres conférences. Cela m'a souvent permis de voir mon sujet avec un autre œil et de trouver de nouvelles façons d'appréhender le problème.

Bien entendu, je tiens à remercier tous les membres du GEMaC pour leur accueil. Merci au pôle gestion : Danièle, Brigitte et Corinne pour les diverses informations, la gestion des ordres et frais de mission... Merci Arnaud, Joseph, Yves, Pierre, Ingrid, Guillaume et tous ceux que j'oublie... pour toutes ces discussions, parfois animées, lors des repas et des pauses café.

Merci aussi et bon courage aux thésards, ceux qui ont fini : Ikbel, Nadia, Ali, Hamed ; ceux qui finissent : Marwan, Yana, Mickaël, Georges, Emir, Daniel, Alexandra, Anastasia, Mohamadou, Miguel... bon courage pour ces moments qui s'annoncent intenses ; et enfin ceux qui commencent, en particulier Rabeb et Fabien qui prennent la suite de mon travail.

Un grand merci aux PostDocs qui sont passés dans l'équipe pendant ces trois années : Louis et Hugo. Louis, ton expertise sur les nanocristaux a été une aide formidable. À chacune de nos discussions, je comprenais mieux leur fonctionnement, même si certains comportements restent toujours bien mystérieux. Hugo, même si nous n'avons pas passé beaucoup de temps en même temps dans la salle de manip, ton aide et ton soutien pendant la phase de rédaction et préparation de soutenance ont été particulièrement appréciées, bien que mon humeur à ces moments là ne l'ait pas toujours laissé penser.

Un grand merci aussi à tous mes amis, du lycée, de la fac, du tir à l'arc ou de la voile de m'avoir soutenu, de vous être montrés intéressés, ou au moins intrigués, et surtout de m'avoir supporté pendant ces trois années. En vrac et de façon non exhaustive, merci à Thibaud, Ben, Raph, AD, Gad, Chloé, Aude, Laurence, Vince, Bernard, David, Pierre, Arjen, Marc, Gustave, Pauline, Alex, Fliflo, Gé, Gwenn, Briag, Audrey, Seb, Fabien, Charles, Khadija... et tous les autres !

Enfin, je tiens aussi à remercier ma famille sans qui j'aurais eu bien du mal à venir à bout de ce travail. Merci à mes parents, qui m'ont toujours soutenu, même dans les moments difficiles et qui ont été si fiers lors de la soutenance. Merci à ma sœur, qui m'a permis de ne pas avoir mal aux pieds :-). Merci à mes oncles, tantes, cousins et cousines de vous être intéressés à mon travail pourtant bien loin de vos domaines de prédilection.

Introduction générale

Dans le développement de nombreuses technologies, la miniaturisation des dispositifs est un des axes de recherche privilégié. Aujourd'hui, la réduction de la taille des composants est telle qu'elle permet la réalisation d'ordinateurs toujours plus petits et performants, ou encore la commercialisation de téléphones portables surpuissants.

Dans le domaine de l'optique également, la miniaturisation est un axe majeur de recherche. Les trente dernières années ont vu progressivement l'apparition de structures semi-conductrices, émettrices de lumière, dont une au moins des dimensions est à l'échelle nanométrique. Le confinement des électrons sur de telles tailles modifie radicalement leurs niveaux d'énergie. Ces phénomènes ne s'expliquent pas par une approche classique et nécessitent l'utilisation des concepts quantiques [1, 2, 3, 4].

Les nanocristaux semi-conducteurs sont de parfaits exemples de ce type de structures. D'abord réalisés dans des matrices vitreuses [3, 5, 6], la synthèse s'est améliorée et diversifiée jusqu'à permettre la fabrication des nanocristaux en solution organique [7, 8, 9, 10]. Sous cette forme, leur utilisation et leur étude sont facilitées. Il est aussi possible de les fonctionnaliser afin de les utiliser comme marqueurs biologiques [11, 12] ou de s'en servir comme brique élémentaire de dispositifs opto-électroniques [13, 14, 15]. On peut aussi étudier leur émission à l'échelle individuelle pour des applications dans le domaine de l'optique quantique [16, 17]. Les plus répandus de ces objets sont les nanocristaux de CdSe, dont la synthèse est la mieux maîtrisée. En jouant sur les différentes conditions d'élaboration, telles que les précurseurs injectés, la température lors de la croissance ou encore les différents additifs utilisés, il est possible d'obtenir des objets de dimensions et formes variées [18, 19].

Afin d'améliorer leurs propriétés d'émission, le dépôt d'une coquille protectrice est souvent nécessaire. On parle alors de système cœur-coquille. Les premières coquilles déposées sur les nanocristaux de CdSe étaient en ZnS [20]. Elles ont permis une très grande amélioration de l'efficacité d'émission de ces nanocristaux. Cependant, leur étude à l'échelle individuelle a mis en évidence un inconvénient majeur. Ces nanocristaux n'ont pas une intensité d'émission stable. Ils oscillent entre des périodes d'émission et des périodes d'extinction totale. On parle de scintillement.

Les propriétés de ce scintillement ont été largement étudiées [21, 22], et montrent un comportement des durées d'extinction suivant des lois larges, caractérisées par de longues périodes sans émission, dont la durée est de l'ordre de celle de l'expérience. Diverses recherches se sont focalisées sur la suppression de ce phénomène [23]. Une des méthodes envisagée est l'utilisation d'une coquille épaisse, réalisée dans un autre semi-conducteur que le ZnS, le CdS. Cette synthèse n'est maîtrisée que par peu de groupes dans le monde, dont celui de B. Dubertret [24] en France ou celui de V. I. Klimov [25] aux États-Unis.

Cette coquille épaisse permet une réduction drastique du scintillement. Elle modifie également d'autres propriétés de la fluorescence. Le temps nécessaire à l'émission d'un photon, par exemple, est considérablement allongé. Cela montre que la structure du nanocrystal lui-même est un point clé pour le contrôle de sa fluorescence.

Une autre voie de contrôle de la fluorescence est la modification de l'environnement électromagnétique du nanocrystal. En effet, les propriétés d'émission dépendent de façon cruciale de la structure du champ électromagnétique dans lequel se trouve l'émetteur. Les études sur un nombre varié d'émetteurs (en particulier des boîtes quantiques épitaxiées par jet moléculaire) se sont d'abord focalisées sur l'utilisation de diverses cavités diélectriques telles que les micro-piliers [26, 27], les cavités planaires [28, 29] ou les cristaux photoniques [30, 31]. Ces premières expériences ont alors montré la possibilité de fortement accélérer les processus d'émission spontanée.

Depuis peu, un nouvel axe de recherche se concentre sur l'utilisation de structures métalliques [32, 33, 34, 35]. Les pertes dans les métaux étaient jusque là un inconvénient majeur à leur utilisation, mais les nouvelles méthodes de fabrication permettent l'obtention de films suffisamment minces pour que ces pertes ne soient plus un obstacle insurmontable. L'évolution des méthodes d'élaboration permet de structurer ces films à l'échelle nanométrique et d'obtenir de très forts confinements du champ électromagnétique. Les modes du champ électromagnétique sont liés à la génération de plasmons et sont propres à modifier très fortement la fluorescence d'un nanoémetteur individuel.

Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à la modification de l'émission spontanée de nanocristaux de CdSe-CdS à la coquille épaisse couplés à des structures métalliques, et plus particulièrement à des structures métalliques désordonnées.

Ces nanostructures désordonnées présentent des avantages certains pour ce type d'expérience. Tout d'abord, les résonances plasmons s'étendent sur une large gamme spectrale allant de 550 nm au proche infrarouge. La fluorescence des nanocristaux ayant une longueur d'onde proche de 650 nm, l'accord spectral entre l'émission et le plasmon pourra être obtenu pour un grand nombre de nanocristaux. Ensuite, le caractère désordonné confère à ces structures des propriétés de localisation et d'exaltation intenses du champ électromagnétique à leur surface, dans des zones appelées *hot spots* [36]. Enfin, même s'il est impossible de prévoir la localisation de ces hot spots sur une couche désordonnée, il existe suffisamment de zones de champ électromagnétique exalté pour trouver des nanocristaux correctement localisés lors d'un dépôt aléatoire en spin coating.

Afin de présenter les résultats de ces études, nous commencerons par un premier chapitre d'introduction sur les nanocristaux. Nous y présenterons brièvement leur synthèse, leurs propriétés électroniques et leurs propriétés optiques élémentaires. Nous introduirons aussi les modifications apportées par la coquille épaisse de CdS.

Dans un deuxième chapitre, nous verrons de manière plus approfondie les propriétés d'émission des nanocristaux de CdSe-CdS et détaillerons les méthodes génériques que nous utiliserons par la suite pour caractériser finement l'émission des nanocristaux. Nous verrons en particulier comment la fonction d'autocorrélation est un outil efficace pour étudier le scintillement des nanocristaux ou les propriétés quantiques de

leur émission (photons uniques, émission bi-excitonique). Après une présentation détaillée du dispositif expérimental, nous appliquerons notre approche pour caractériser l'émission des nanocristaux à température ambiante mais aussi à des températures cryogéniques. Nous prouverons en particulier la suppression totale du scintillement à 4 K ainsi que l'augmentation de l'efficacité d'émission du bi-exciton.

Ensuite, nous introduirons dans un troisième chapitre les plasmons, responsables des propriétés optiques particulières des métaux nobles et présenterons les films d'or semi-continus que nous utiliserons pour modifier l'émission des nanocristaux.

Enfin, le quatrième chapitre détaille les résultats obtenus par cette approche. Nous verrons en particulier qu'une description fine des films d'or semi-continus est nécessaire pour la caractérisation des effets du couplage, qui peuvent changer énormément alors que les structures métalliques paraissent similaires.

Table des matières

Remerciements	3
Introduction	5
1 Les nanocristaux de CdSe-CdS	13
1.1 Propriétés des nanocristaux de CdSe	13
1.1.1 Synthèse	13
1.1.2 Propriétés structurales	14
1.1.3 Structure électronique	15
1.1.3.1 Structure de bande dans un nanocristal de CdSe	15
1.1.3.2 Confinement quantique	16
1.1.3.3 Structures de bandes	17
1.1.3.4 Structure fine de l'exciton fondamental	17
1.1.4 Propriétés optiques d'ensemble des nanocristaux	18
Absorption et fluorescence	18
1.1.5 Photons uniques et effet Auger	19
1.1.6 Scintillement	21
1.2 Particularités de la coquille de CdS	22
1.2.1 Épaisseur très importante et décalage de bandes de conduction réduit	22
1.2.2 Délocalisation de l'électron dans la structure	22
1.2.3 Scintillement des nanocristaux de CdSe-CdS	23
1.3 Conclusion	24
2 Scintillement et émission bi-excitonique à 4 K	25
2.1 Corrélations d'intensité de la fluorescence	25
2.1.1 Facteur de Mandel	26
2.1.2 Le montage Hanbury Brown & Twiss	27
2.1.3 Montages expérimentaux	28

2.1.4	Conditions de pompage et renormalisation de l'intensité de fluorescence	30
2.2	Suppression totale du scintillement à température cryogénique	32
2.2.1	Propriétés de référence sur lame de verre	32
2.2.1.1	Intensité	33
2.2.1.2	Durée de vie	33
2.2.1.3	Scintillement	35
2.2.1.4	Émission de photons uniques	37
2.2.1.5	Conclusion	38
2.2.2	Modifications de la fluorescence sous vide	38
2.2.3	Effet de la température	40
2.2.3.1	Activation thermique de l'effet Auger	40
2.2.3.2	Preuve de la disparition du scintillement à température cryogénique	45
2.3	Augmentation de l'efficacité quantique du bi-exciton à basse température	46
2.4	Conclusion	49
3	Émission spontanée, plasmons et couches d'or	57
3.1	Émission spontanée dans un environnement, régime de couplage faible	57
3.1.1	Dynamique d'émission spontanée	57
3.1.2	Émission spontanée dans un milieu d'indice n	58
3.1.3	Facteur de Purcell	58
3.2	Plasmons	60
3.2.1	Fréquence plasma et résonance plasmon	60
3.2.2	Plasmons polaritons de surface	61
3.2.3	Plasmons localisés	65
3.3	Films semi-continus d'or	68
3.3.1	Méthodes de dépôt	69
3.3.1.1	Évaporation thermique sous ultra-vide	69
3.3.1.2	Pulvérisation plasma radio-fréquence	69
3.3.2	Morphologie et spectrophotométrie des films d'or semi-continus	70
3.3.2.1	Morphologie	70
3.3.2.2	Spectrophotométrie	73
3.3.3	Localisation du champ électromagnétique	75

3.4	Conclusion	76
4	Couplage des nanocristaux à coquille épaisse de CdS avec diverses structures métalliques	77
4.1	Rôle du <i>spacer</i>	77
4.2	Conditions d'excitation	78
	Renormalisation de l'intensité	78
4.3	Dépôt direct sur une surface métallique continue	80
4.3.1	Intensité de collection réduite	80
4.3.2	Réduction du scintillement	81
4.3.3	Facteurs de Purcell	82
4.3.4	Canaux radiatifs, canaux non-radiatifs	83
4.3.5	Émission bi-excitonique	85
4.3.6	Conclusion	86
4.4	Le désordre	86
4.4.1	Inhomogénéité des effets du couplage	87
4.4.2	Intensité de fluorescence	87
4.4.3	Accélération extrême du déclin de fluorescence	88
4.4.4	Scintillement	90
4.4.5	Fort dégroupement de photons ou cascades bi-excitoniques	91
4.4.6	Rôle de la taille de la structure	93
	4.4.6.1 Collection	93
	4.4.6.2 Durée de vie	94
4.4.7	Canaux de désexcitation	94
4.5	Conclusion	96
5	Conclusion et perspectives	125
	Bibliographie	135

Chapitre 1

Les nanocristaux de CdSe-CdS

Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux sont des objets illustrant l'avancée spectaculaire des méthodes de synthèse de nano-objets par voie chimique ces vingt dernières années. Les différentes méthodes de synthèse permettent un contrôle de la taille des nanocristaux ainsi que de leur forme avec très peu de dispersion. Il est alors possible d'obtenir des objets dont le confinement quantique a lieu dans une direction (nanoplaquettes ou nanorubans [19, 37]), deux directions (nanofils ou nanobâtonnets [38, 39]) ou trois directions de l'espace (nanocristaux [40, 41]). Dans cette thèse, nous nous intéressons au troisième type de structures, celui des nanocristaux présentant un confinement quantique dans les trois directions de l'espace. Ces objets sont aussi appelés *quantum dots*.

Ce chapitre présente les principales caractéristiques de ces objets. Nous introduirons brièvement la méthode de synthèse des nanocristaux que nous étudierons ici. Nous présenterons ensuite les effets du confinement quantique sur la structure électronique de ces objets. Enfin, nous verrons leurs propriétés optiques, en particulier les phénomènes de scintillement et d'émission de photons uniques.

1.1. Propriétés des nanocristaux de CdSe

1.1.1. Synthèse

Il existe diverses méthodes permettant de synthétiser des nanocristaux semi-conducteurs. Les plus anciennes remontent au Moyen-Âge, où elles étaient utilisées dans la réalisation de vitraux colorés. Si les conditions de croissance (température, pression...) varient de l'une à l'autre, elles reposent toutes sur la théorie classique de la nucléation. Le principe est de faire diffuser dans une matrice visqueuse (du verre, par exemple, pour les vitraux) des atomes qui finissent par s'assembler pour former les germes permettant la croissance de nanostructures cristallines.

Ces synthèses sont effectuées soit par l'intermédiaire de verres dopés [3, 5, 6], soit en solution [42]. Cependant, jusque dans les années 1990, cette synthèse était limitée aux solutions inorganiques. Depuis, le développement de méthodes de fabrication en solution organique [7] a permis un essor considérable de la synthèse colloïdale de nanocristaux. Il est aujourd'hui possible de les disposer à volonté ou de les fonctionnaliser [43, 44, 45], de les placer dans des cavités [46] ou encore de les diluer suffisamment pour les observer à l'échelle individuelle [47, 48].

Plusieurs méthodes existent pour synthétiser les nanocristaux en solution orga-

nique. Celle qui a permis la croissance des nanocristaux que nous étudierons dans cette thèse est basée sur la méthode de synthèse par décomposition de précurseurs organo-métalliques. Elle a été développée par les équipes de M. Bawendi, P. Alivisatos et P. Guyot-Sionnet puis a été améliorée depuis afin d'obtenir des nanocristaux de taille et de forme variées avec une faible dispersion en taille, souvent inférieure à 5 % [8, 9, 10]. Par un contrôle de la quantité de précurseurs injectés, de l'emploi d'additifs permettant de stabiliser la réaction ainsi que du temps de synthèse et de la température, on obtient rapidement, pour des nanocristaux de CdSe, des noyaux de 2 nm de diamètre que l'on peut laisser croître jusqu'à 6 nm. Cette croissance est caractérisée par un rougissement de la solution, s'expliquant par le fait que l'énergie de confinement diminue quand le diamètre du nanocristal augmente [4, 49, 50].

Des ligands de surface passivent naturellement ces cœurs mais la couverture n'est que de 40 à 60 %, ce qui ne comble pas tous les pièges créés par les liaisons pendantes à la surface. Ces pièges peuvent capturer une des charges présentes dans le nanocristal lorsque celui-ci est excité, empêchant sa désexcitation radiative. Les cœurs décorés de ligands ne présentent qu'un faible rendement quantique, de 10 % environ. Pour remédier à cela, l'ajout d'une coquille protectrice est nécessaire [20], comme illustré sur la figure 1.1. Pour cela, deux contraintes guident souvent le choix du semi-conducteur à utiliser. Il faut tout d'abord que celui-ci possède une bande interdite plus grande que celle du semi-conducteur constituant le cœur de façon à y confiner les charges. Ensuite, il faut que le paramètre de maille des deux cristaux soit suffisamment proche pour limiter les contraintes mécaniques lors de la croissance épitaxiale de la coquille et éviter l'apparition de défauts.

Les premières coquilles ont été réalisées en ZnS [20]. Ce semi-conducteur présente des caractéristiques intéressantes pour tenir ce rôle car la largeur de sa bande interdite ainsi que la position de son niveau de Fermi permettent d'obtenir un confinement quantique symétrique pour la bande de Valence et de Conduction (structure quantique de type I [51]). L'ajout d'une telle coquille permet la passivation des pièges de surface et fait monter le rendement quantique d'émission à plus de 85 %. Cependant, le paramètre de maille de ZnS, dont l'écart avec celui du CdSe est de 12 % [52], ne permet pas de faire croître des coquilles épaisses (une à deux mono-couches atomiques seulement). Diverses études ont été réalisées afin d'augmenter la taille de la coquille pour une meilleure protection du cœur, dont l'utilisation d'autres semi-conducteurs [25, 24]. Ainsi, les nanocristaux étudiés dans cette thèse ont une coquille de CdS, qu'il a été possible de faire croître sur une épaisseur de plusieurs nanomètres. Nous en verrons les effets au cours de ce chapitre et du suivant.

1.1.2. Propriétés structurales

Les nanocristaux existent, à température ambiante, sous deux formes cristallines stables. Ces structures sont la forme wurtzite, structure hexagonale compacte, et la forme zinc blende, structure cubique faces centrées. Les différences énergétiques entre les deux structures sont faibles et la transition zinc blende - wurtzite a lieu à seulement 95,5 °C. Ainsi, suivant la synthèse utilisée, l'une ou l'autre de ces structures peut être obtenue. Il arrive même souvent que les deux structures soient présentes au sein d'un même nanocristal. On parle alors de polytypisme [54].

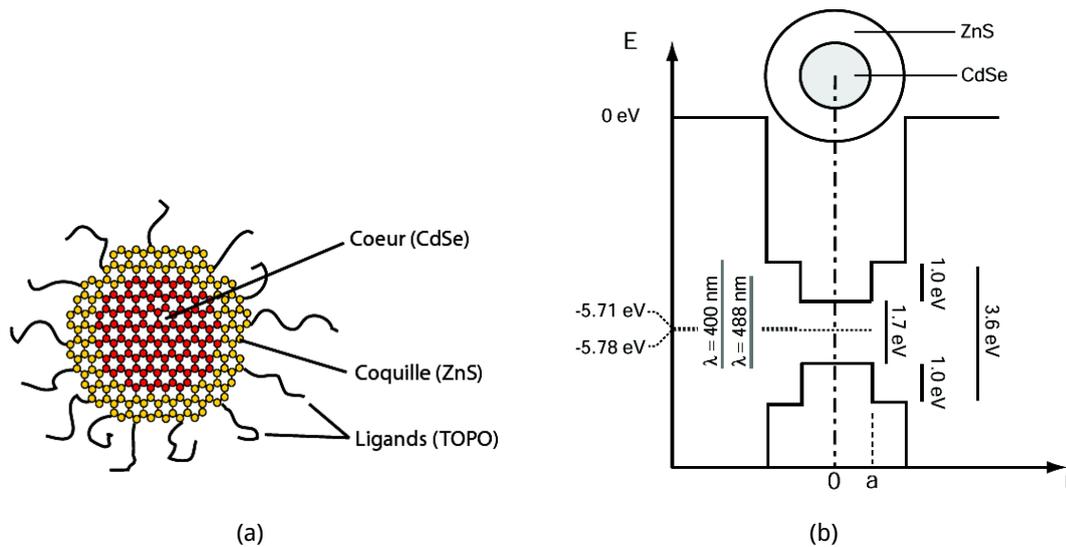


FIG. 1.1 – Illustrations schématiques (a) d'un nanocristal cœur-coquille entouré de ses ligands et (b) des barrières énergétiques de la bande de valence et de conduction (d'après [53]).

Si ces deux structures sont très proches l'une de l'autre, la largeur de la bande interdite est plus importante pour la structure wurtzite (1,74 eV) que pour la structure zinc blende (1,66 eV). La symétrie du nanocristal est aussi modifiée et, par conséquent, la dégénérescence des niveaux d'énergie de sa structure électronique.

1.1.3. Structure électronique

1.1.3.1. Structure de bande dans un nanocristal de CdSe

Pour pouvoir comprendre les propriétés optiques des nanocristaux semi-conducteurs, il est nécessaire de s'intéresser à leur structure électronique. Dans les semi-conducteurs massifs, les structures électroniques sont décrites par des bandes d'énergie. À température nulle, la dernière bande d'énergie entièrement peuplée est appelée bande de valence et la première vide est appelée bande de conduction. Lorsque la taille de l'objet est considérablement réduite, ces bandes d'énergie se trouvent fortement modifiées. En effet, lorsque la taille des cristaux atteint des dimensions réduites à quelques nanomètres, les bandes d'énergie se discrétisent sous l'effet du confinement quantique. C'est cette discrétisation des bandes d'énergie qui donne leurs propriétés optiques particulières aux nanocristaux semi-conducteurs.

Le formalisme de la fonction enveloppe fournit un des cadres théoriques permettant de décrire les états quantiques de l'électron et du trou dans les nanocristaux. Ce formalisme suppose cependant que la taille du nanocristal est grande devant le paramètre de maille du cristal et que l'on peut donc encore utiliser les notions de bandes de valence et de conduction [55]. La fonction d'onde d'un porteur de charge s'écrit sous la forme :

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

où la fonction $u_{\mu}(\vec{r})$ traduit le comportement local de la charge et a la même période

que le réseau cristallin (μ indique s'il s'agit de la bande de conduction ou de valence). Φ est une fonction enveloppe qui correspond à la distribution de la charge sur l'ensemble du nanocristal. En supposant que les bandes d'énergie aient une forme parabolique, alors Ψ est la fonction d'onde d'une particule libre ayant une masse effective définie par la courbure de la parabole.

Dans le cas du CdSe, la bande de valence provient essentiellement de l'orbitale p du Sélénium complétée par les deux électrons de l'orbitale s du Cadmium. La bande de conduction résulte de l'orbitale s du Cadmium, vidée de ses électrons [56]. On obtient alors une bande de conduction unique alors que la bande de valence est dégénérée six fois. Cette dégénérescence est en partie levée, entre autres, par l'interaction spin-orbite importante dans le Sélénium. La figure 1.2 présente la structure de bandes du CdSe massif.

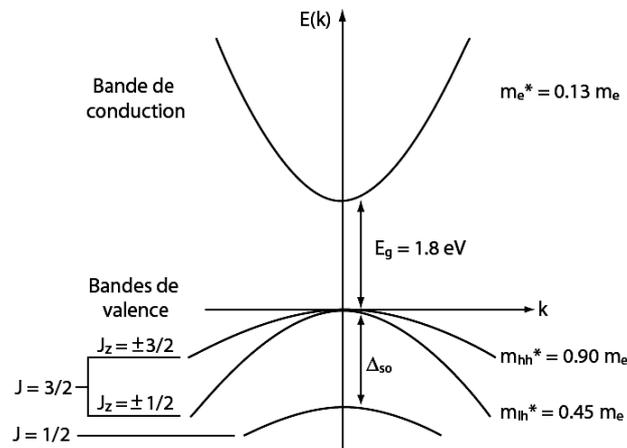


FIG. 1.2 – Illustration de la structure de bande du CdSe massif (d'après [53]).

1.1.3.2. Confinement quantique

Considérons un nanocristal dans lequel un électron se trouve dans la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. La taille réduite du nanocristal impose un potentiel de confinement tri-dimensionnel dans lequel sont piégés les porteurs de charge. Deux phénomènes modifiant la structure des bandes apparaissent alors : le confinement quantique et l'interaction de Coulomb. Le confinement quantique est proportionnel à l'inverse du carré du rayon du nanocristal ($1/r^2$) alors que l'interaction de Coulomb est proportionnelle à $1/R_B r$, où R_B est le rayon de Bohr de l'exciton, longueur caractéristique de l'état lié d'énergie minimum associant l'électron et le trou.

Si le puits de potentiel a un diamètre plus petit que le rayon de Bohr de l'exciton, on parle de confinement fort. Les effets du confinement de l'électron et du trou dans leur bandes d'énergie respectives sont traités séparément puis l'interaction de Coulomb est ajoutée comme une perturbation. À l'inverse, si le puits de potentiel a un diamètre plus grand que le rayon de Bohr de l'exciton, on parle de confinement faible et il faut commencer par traiter l'exciton comme une particule hydrogénéoïde, le confinement quantique étant considéré comme une perturbation.

Dans le cas du CdSe, le rayon de Bohr de l'exciton est de 5,6 nm. Les nanocristaux, d'un diamètre de cœur d'environ 5 nm, sont dans le régime de confinement fort.

1.1.3.3. Structures de bandes

En se plaçant dans le cas d'un confinement *parfait*, c'est-à-dire présentant une barrière de potentiel infinie, un calcul de la fonction d'onde de l'électron de masse m_e^* dans la bande de conduction nous donne ses énergies accessibles :

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 k_{ln}^2}{2m_e^*} \quad (1.2)$$

Le vecteur d'onde k_{ln} est quantifié par la taille finie du système. Les solutions sont de type hydrogénoïdes, avec n le nombre quantique radial et l et m les nombres quantiques angulaires. Ainsi, le premier niveau d'énergie accessible dans la bande de conduction, correspondant à la première valeur possible de k , égale à π/r , est :

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e^* r^2} \quad (1.3)$$

dont l'énergie évolue proportionnellement à l'inverse du carré du rayon du nanocristal.

Pour le trou, le calcul est beaucoup plus complexe, à cause des trois bandes formant la bande de valence. L'énergie du niveau le plus bas du trou est donnée par [57] :

$$E_{3/2}(\beta) = \frac{\hbar^2 \varphi^2(\beta)}{2m_{hh} r^2} \quad (1.4)$$

Cette énergie dépend du rapport entre les masses des trous légers et lourds ($\beta = \frac{m_{lh}}{m_{hh}}$, m_{lh} et m_{hh} étant respectivement la masse du trou léger et du trou lourd) ainsi que du rayon du nanocristal. $\varphi(\beta)$ est la première racine de l'équation :

$$j_0(\varphi) j_2(\sqrt{\beta}\varphi) + j_2(\varphi) j_0(\sqrt{\beta}\varphi) = 0 \quad (1.5)$$

qui provient de la forme sphérique du potentiel de confinement.

La fonction d'onde de la paire électron-trou est alors décrite par le produit des fonctions d'ondes de l'électron et du trou. Dans la suite, dans un souci de simplicité, nous appellerons cette paire électron-trou un exciton, par analogie à la paire électron-trou liée dans le matériau massif.

1.1.3.4. Structure fine de l'exciton fondamental

L'exciton fondamental, dont la recombinaison donne lieu à la transition de plus faible énergie, est la combinaison de l'état $1S_e$ de l'électron dans la bande de conduction et $1S_{3/2}$ du trou dans la bande de valence. On le note alors $1S_e 1S_{3/2}$. Ce niveau est dégénéré du fait des états de spin de l'électron et du trou. Cependant, cette dégénérescence est en partie levée, donnant lieu à une structure fine de ce premier exciton (figure 1.3(a)).

La levée de dégénérescence vient, par ordre d'importance décroissante, de l'interaction d'échange électron-trou fortement exaltée en confinement fort, de la structure

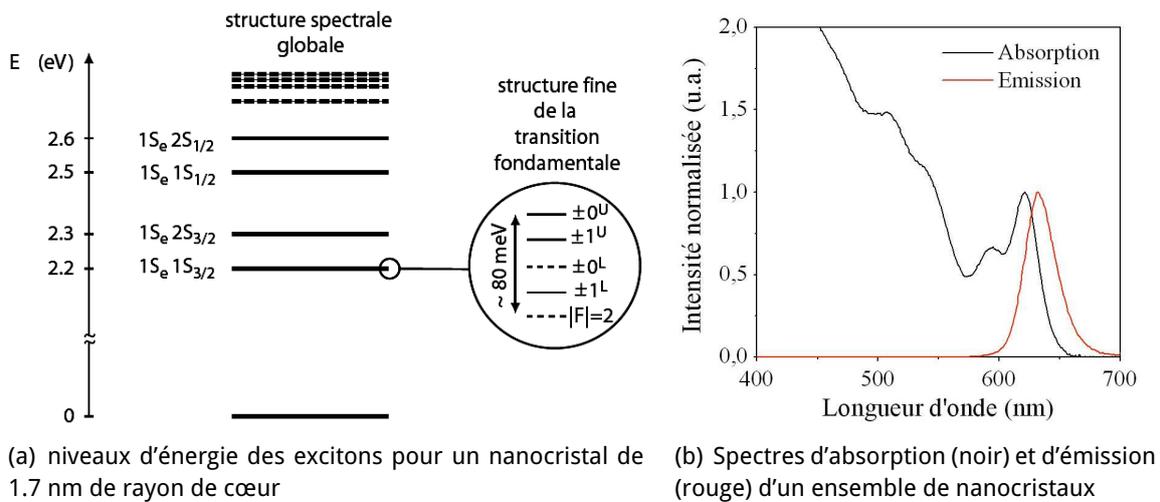


FIG. 1.3 – (a) schéma de la quantification des énergies excitoniques (d'après [53] et [56]) et (b) spectre d'absorption et de fluorescence (pour des nanocristaux d'une taille de cœur différente de (a), d'après [58]).

cristalline wurtzite et de l'ellipticité du nanocristal. Le niveau $1S_e 1S_{3/2}$ est composé de cinq états excitoniques. Le premier état, $|K_z| = 2$ (où K est le moment cinétique total de la paire électron-trou et z est l'axe cristallin de la structure wurtzite), dégénéré deux fois et d'énergie ϵ_2 , ne peut donner lieu à aucune transition à un photon, la transition vers l'état fondamental impliquant une variation de \hbar du moment cinétique. Les deux états $|K_z| = 1$, chacun doublement dégénéré, d'énergies ϵ_{1L} et ϵ_{1U} et notés respectivement $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$, émettent à la fois des photons polarisés σ^+ et σ^- . Comme ils ont la même probabilité et aucune cohérence particulière, l'émission correspond à celle de deux dipôles perpendiculaires à l'axe cristallin. Enfin, deux états pour lesquels $|K_z| = 0$, non dégénérés, d'énergie ϵ_{0L} et ϵ_{0U} sont notés respectivement $\pm 0^L$ et $\pm 0^U$. La transition dipolaire depuis le niveau $\pm 0^L$ est autorisée alors qu'elle est interdite depuis le niveau $\pm 0^U$. Ces différents états sont schématisés dans le *zoom* de l'exciton fondamental sur la figure 1.3(a). Les traits pleins (respectivement discontinus) correspondent à des états pour lesquels les transitions radiatives vers l'état fondamental sont autorisées (respectivement interdites).

1.1.4. Propriétés optiques d'ensemble des nanocristaux

Comme nous venons de le voir, les nanocristaux semi-conducteurs présentent des bandes d'énergie discrétisées, contrairement au matériau massif dans lequel chaque bande est composée d'un continuum d'états. Il en résulte, pour principale conséquence, la dépendance en taille de la bande interdite des nanocristaux et de la longueur d'onde d'émission qui se décale vers le bleu quand la taille diminue.

Absorption et fluorescence

L'observation du spectre d'absorption des nanocristaux à température ambiante (figure 1.3(b)) met en lumière la structure discrète des niveaux d'énergie imposée par le confinement quantique (figure 1.3(a)). En effet, on voit sur la figure 1.3(b) différents pics

définis en énergie qui sont la signature des transitions entre les différents niveaux excitoniques. Ces pics possèdent une largeur importante due au couplage avec le bain de phonons. De plus, pour les mesures d'ensemble, l'élargissement est augmenté par la dispersion en taille et forme de la population de nanocristaux observés. On peut voir aussi que plus la longueur d'onde diminue, moins les pics sont séparés, jusqu'à former un continuum d'absorption.

Le quasi-continuum d'absorption s'explique par trois raisons. Premièrement, aux hautes énergies, les relations de dispersion ne sont plus paraboliques mais concaves, entraînant un rapprochement des niveaux quand l'énergie augmente. Deuxièmement, la structure à trois bandes et la grande masse effective du trou entraînent aussi un faible espacement des niveaux d'énergie élevées. Enfin, le taux de relaxation intrabande très rapide les élargit [59]. Pour ces raisons, les nanocristaux ont l'avantage d'être aisément excitables sur une large gamme de longueur d'onde.

Leur émission de fluorescence, par contre, présente un pic étroit provenant uniquement de la transition depuis les niveaux fondamentaux du trou et de l'électron, et ajustable en énergie par la variation de la taille du nanocristal. Cette différence entre spectre d'absorption et d'émission confère aux nanocristaux un avantage par rapport aux fluorophores organiques usuels, tels que la Rhodamine, car il est possible de les exciter loin de leur émission de fluorescence et donc, par simple filtrage, de collecter cette dernière sur tout son spectre. Sur la figure 1.3(b), on peut observer un léger décalage de la fluorescence vers le rouge par rapport à l'absorption. Ce phénomène, appelé *Stokes shift*, est attribué à la structure fine du premier exciton [60].

Si l'on peut observer, grâce à ces spectres, le comportement quantique des nanocristaux, les mesure d'ensemble ne permettent pas d'apprécier toutes les particularités de la fluorescence de ces émetteurs. L'étude à l'échelle individuelle, possible en dispersant suffisamment les nanocristaux lors de leur dépôt sur un substrat ainsi que l'utilisation de détecteurs suffisamment sensibles, permet d'observer des phénomènes particulièrement intéressants : l'émission de photons uniques et le scintillement.

1.1.5. Photons uniques et effet Auger

Une des principales propriétés de la fluorescence des nanocristaux à l'échelle individuelle est l'émission de photons uniques [16, 17]. Ce phénomène consiste à émettre les photons un par un, c'est-à-dire que, si plus d'un exciton est créé dans le nanocristal, les excitons supplémentaires vont se désexciter non radiativement pour ne laisser qu'au dernier exciton restant la possibilité d'émettre un photon (nous verrons plus tard que ce n'est pas toujours le cas, mais que la recombinaison purement radiative de l'état bi-excitonique est un phénomène relativement rare à température ambiante).

Cette émission de photons uniques est due à un phénomène non radiatif apparaissant quand plusieurs charges sont présentes dans la bande de conduction et de valence (figures 1.4(c) et 1.4(d)). Ce processus non radiatif est appelé *effet Auger*. Il décrit le transfert d'énergie de la désexcitation d'une paire électron-trou à un porteur de charge restant dans le nanocristal. La figure 1.4 montre quelques exemples de ce processus qui est exalté par la taille réduite des nanocristaux [61].

Ce processus Auger est aussi à l'origine de la recombinaison de fluorescence à par-

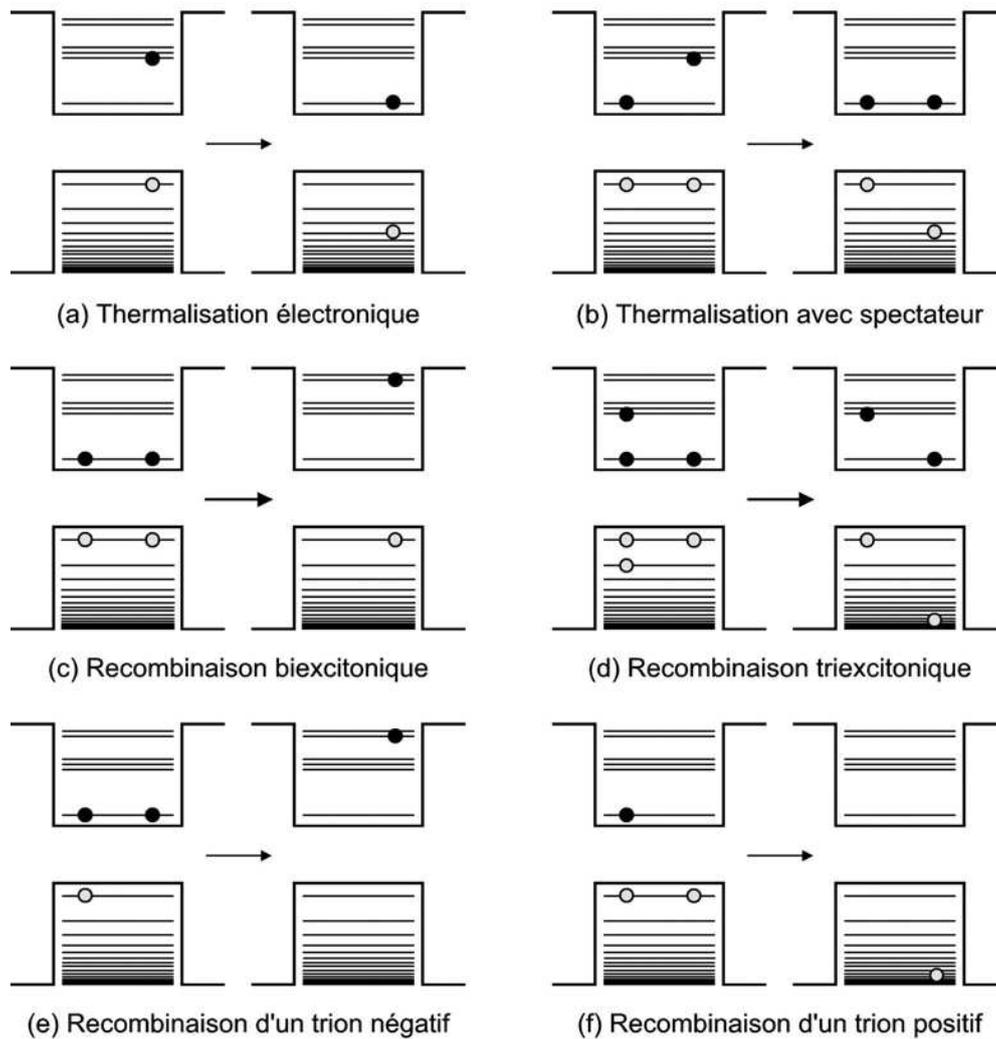


FIG. 1.4 – Différents processus de relaxation excitonique par effet Auger (d'après [61]).

tir du niveau fondamental de l'exciton. En effet, à cause de la taille réduite et de la discrétisation des niveaux d'énergie, les processus de désexcitation d'un état excité vers l'état fondamental devraient être fortement ralentis [62, 61]. Plus précisément, l'écart d'énergie entre les niveaux discrets accessibles à l'électron dans la bande de conduction est trop important pour que les vibrations du cristal (phonons) permettent à l'électron de rejoindre son niveau fondamental. On parle de *phonon bottleneck*. Or l'expérience montre le contraire. Cela s'explique grâce à l'effet Auger, permettant la désexcitation de l'électron dans son niveau fondamental par transfert de son énergie par effet Auger au trou (figure 1.4(a)). Ce dernier retourne dans son état fondamental par simple thermalisation car il se trouve dans un quasi continuum d'énergie. Ce processus peut aussi se produire quand plusieurs charges sont présentes dans le nanocrystal. Ces charges sont alors simple spectatrices (figure 1.4(b)).

Un dernier type de recombinaison peut être affecté par l'effet Auger : la recombinaison du trion (paire électron-trou accompagnée d'un porteur de charge supplémentaire) dans un nanocrystal ionisé, pour lequel la recombinaison de l'exciton fournit son

énergie à la charge restante (figure 1.4(e) et 1.4(f)).

1.1.6. Scintillement

C'est donc l'effet Auger qui explique l'émission des photons un à un. Il est aussi à l'origine d'une autre propriété de la fluorescence des nanocristaux de CdSe : le *scintillement* [63]. Ce phénomène est l'un des inconvénients majeurs des nanocristaux de CdSe. Il consiste en des successions d'états d'émission de fluorescence et d'états de non émission, comme on peut le voir sur la figure 1.5.

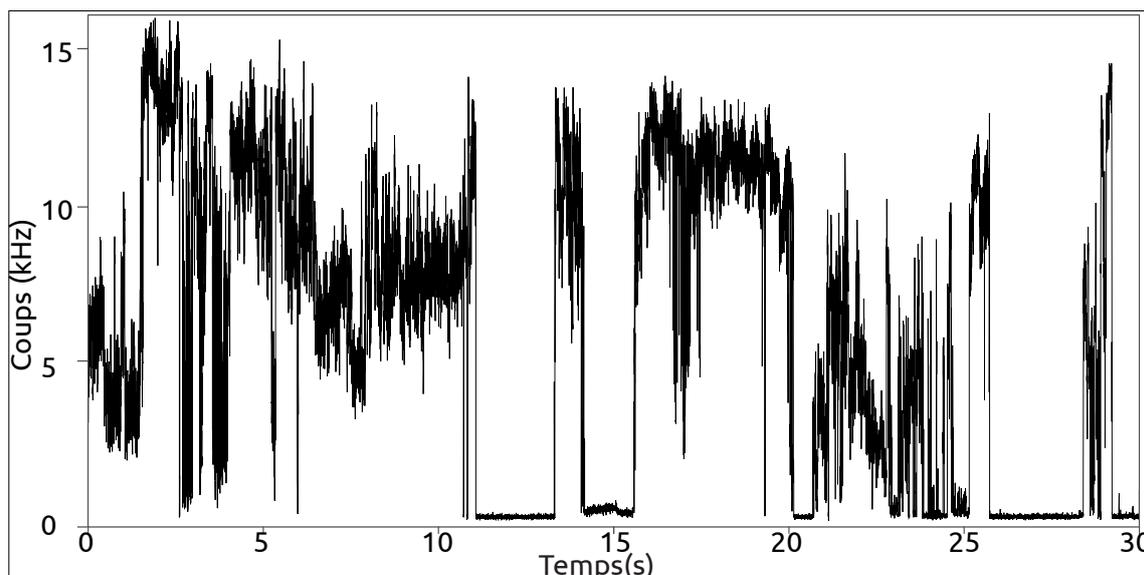


FIG. 1.5 – Phénomène de scintillement d'un nanocristal individuel de CdSe-ZnS. On y voit l'alternance de périodes d'émission, avec une intensité supérieure à 3 kHz (3000 photons par seconde), et d'extinction totale de la fluorescence du nanocristal, comme entre 11 et 13 s ou entre 26 et 28 s.

Il a été montré que ces états de non émission correspondaient à des états où le nanocristal est ionisé [64, 65]. Dans ce cas, lorsqu'une paire électron-trou est créée, il y a transfert non radiatif par effet Auger de l'énergie de recombinaison de cet exciton à la charge unique restante (figure 1.4(e) ou 1.4(f)). Cette charge ne pouvant se recombiner, l'émission de fluorescence est empêchée. Il faut alors attendre la neutralisation du nanocristal pour retrouver de la fluorescence.

Diverses études ont montré, pour des nanocristaux de CdSe-ZnS, que ce scintillement avait des propriétés statistiques étonnantes, répondant à des lois larges, sans écart type ni valeur moyenne, impliquant des phénomènes exotiques tels que le vieillissement statistique ou encore la non ergodicité [66, 67]. Des périodes d'extinction pouvant avoir des durées de l'ordre de celle de l'expérience, quelque soit la durée de l'expérience, sont observées. Ainsi, quelque soit l'échelle temporelle sur laquelle on étudie la fluorescence, l'alternance de périodes allumées et éteintes est observée, limitant l'utilisation des nanocristaux comme marqueurs biologiques car il devient très compliqué de suivre la trajectoire des nanocristaux. Nous allons voir que ce phénomène est largement modifié par le remplacement de la fine coquille de ZnS au profit d'une épaisse coquille de CdS.

1.2. Particularités de la coquille de CdS

Afin de remédier au problème du scintillement, plusieurs pistes ont été envisagées, comme l'utilisation de ligands [23] ou d'un autre semi-conducteur comme coque protectrice. Le CdS fait parti des matériaux proposés, car la différence de paramètre de maille avec le CdSe laisse penser qu'il est possible de faire croître des coquilles épaisses sans défaut cristallin.

Les équipes de V.I. Klimov et de B. Dubertret ont été les premières à réaliser de telles coquilles[24]. En 2008, deux publications (dont une résultant de la collaboration de notre groupe avec celui de B. Dubertret), ont montré que ces coquilles permettaient de réduire de façon drastique le scintillement. A l'heure actuelle, d'intenses recherches sont menées sur ce type de nanocristaux par de nombreux groupes [68, 69, 70].

1.2.1. Épaisseur très importante et décalage de bandes de conduction réduit

L'avantage d'une coquille de CdS par rapport à une coquille de ZnS réside dans la faible différence de paramètre de maille entre le cœur et la coquille. Elle est bien moins importante pour le CdS (environ 4 %) que pour le ZnS (plus de 10 %). Il est alors possible de faire croître des coquilles bien plus épaisses sans défauts cristallins. Dans le cas du ZnS, l'épaisseur de la coquille atteint une à deux mono-couches atomiques tout au plus. Pour le CdS, des coquilles de plus de 15 nm d'épaisseur peuvent être obtenues, permettant un éloignement considérable du cœur de la surface du nanocristal [24, 70].

Cependant, la largeur de la bande interdite dans le CdS (2,49 eV) est moins grande que dans le ZnS (3,61 eV) [51]. De plus, l'alignement des niveaux de Fermi des deux semi-conducteurs dissymétrise énormément la structure des bandes de valence et de conduction. Ainsi, la barrière énergétique est toujours importante dans la bande de valence (supérieur à 400 meV), mais est extrêmement réduite dans la bande de conduction : sa valeur est comprise entre 0 et 300 meV (section 2.2.3.1). On dit alors que les nanocristaux de CdSe-CdS sont des boîtes quantiques de quasi type II [51].

1.2.2. Délocalisation de l'électron dans la structure

Cet agencement particulier des bandes d'énergie est responsable d'un phénomène modifiant fortement le confinement de l'électron dans les nanocristaux de CdSe-CdS si on les compare aux nanocristaux de CdSe-ZnS. L'électron de la bande de conduction est délocalisé, à température ambiante, dans l'ensemble de la structure du nanocristal lorsqu'il est excité.

Cette délocalisation a plusieurs effets. L'un est de fortement ralentir les processus de recombinaison. Ainsi, la durée de vie radiative passe de la vingtaine de nanosecondes pour un nanocristal de CdSe-ZnS à la soixantaine de nanosecondes, voire beaucoup plus, pour les nanocristaux de CdSe-CdS. L'autre est la modification du scintillement.

1.2.3. Scintillement des nanocristaux de CdSe-CdS

La figure 1.6 illustre la réduction spectaculaire du scintillement dans les nanocristaux de CdSe-CdS : les longues périodes d'extinction sont totalement supprimées (elles ne dépassent pas 100 ms).

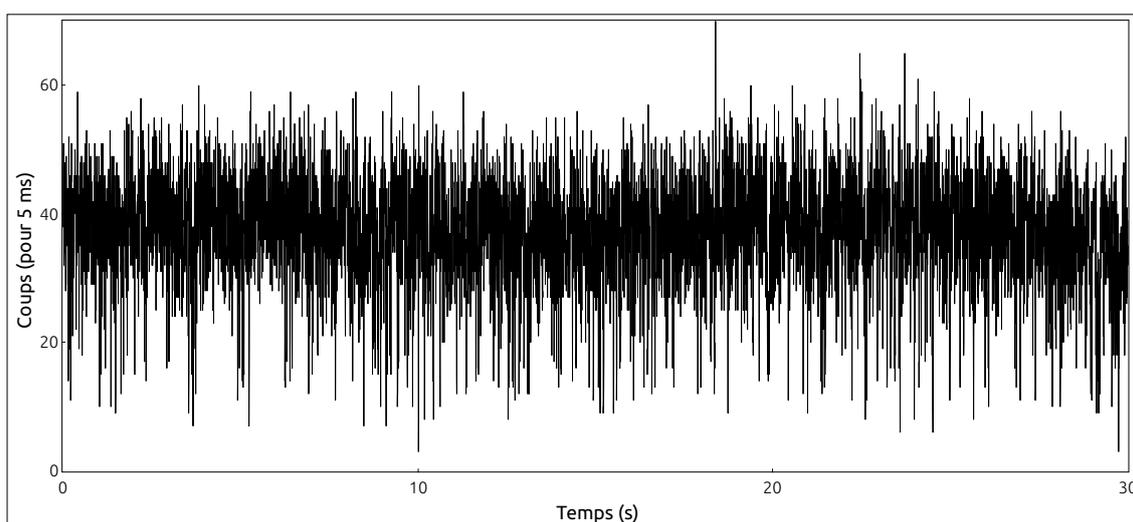


FIG. 1.6 – Phénomène de scintillement pour un nanocristal de CdSe-CdS unique. On peut voir la disparition des longues périodes d'extinction observées sur la figure 1.5 au profit de périodes d'émission moins intenses, de durées très réduites.

Cependant, à cause de la délocalisation de l'électron dans toute la structure du nanocristal, l'ionisation n'est pas complètement supprimée malgré l'épaisseur importante de la coquille. Les propriétés du scintillement résiduel sont aussi fortement modifiées par la délocalisation de l'électron dans l'ensemble cœur-coquille.

Grâce à la taille bien plus importante des nanocristaux à coquille épaisse, l'efficacité de l'effet Auger se trouve en effet fortement réduite. Ainsi, lorsque les nanocristaux de CdSe-CdS sont ionisés, la fluorescence n'est plus complètement empêchée par l'effet Auger. On voit alors un état d'émission moins intense que l'état neutre, mais toujours bien au-dessus du bruit de fond (figure 1.6). Ceci est dû à la compétition entre la désexcitation non radiative par effet Auger et la désexcitation radiative de fluorescence.

Il est aisé de comparer l'efficacité de cet état de basse intensité, qu'on appellera *gris*, par rapport à celle de l'état brillant dont il a été montré que l'efficacité est proche de 1 [71]. Une simple comparaison de l'intensité moyenne de chacun des états montre que l'état gris, pour les nanocristaux étudiés ici, a une efficacité d'environ 40 %.

La figure 1.7 résume schématiquement les différents processus de désexcitation pouvant être observés dans un nanocristal de CdSe-CdS.

Nous allons revenir plus en détail sur le scintillement des nanocristaux de CdSe-CdS, ainsi que sur l'émission de photons uniques dans le prochain chapitre.

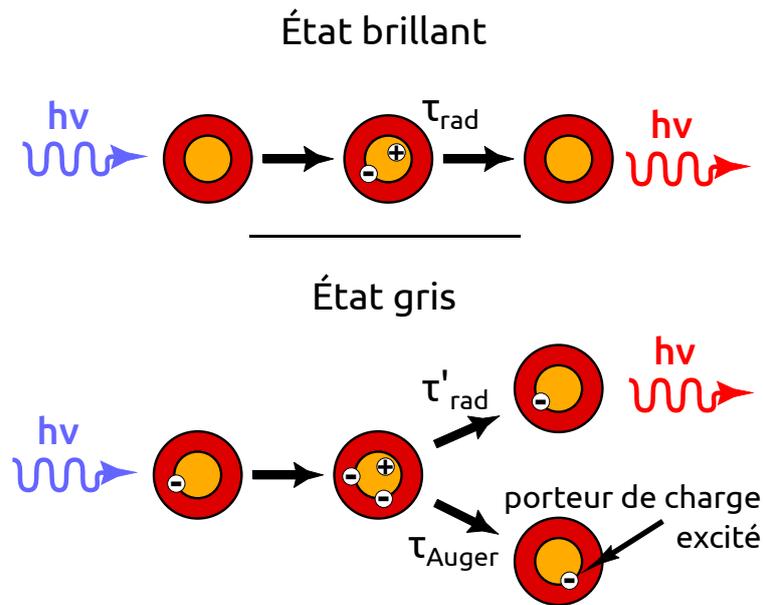


FIG. 1.7 – Représentation schématique des différents modes de désexcitation de l'exciton suivant que le nanocristal est neutre ou chargé. La désexcitation est toujours radiative dans le premier cas. Dans le second cas, elle peut être radiative ou peut se faire par effet Auger. (d'après [71]).

1.3. Conclusion

Nous avons donc résumé dans ce chapitre les propriétés générales des nanocristaux de CdSe ainsi que le fait que ces propriétés peuvent être modifiées suivant la couche de protection déposée autour du cœur. Les propriétés optiques des nanocristaux sont générées par le confinement quantique lié à leurs dimensions réduites, qui aboutit à la discrétisation des niveaux d'énergie. L'interaction de Coulomb, qui engendre l'effet Auger, est aussi exaltée dans ces structures. Ce phénomène à l'origine de l'émission de photons uniques, propriété particulièrement recherchée dans le domaine de l'optique quantique, est aussi responsable du principal inconvénient des nanocristaux : le scintillement. Cependant, nous avons vu que l'utilisation d'une coquille protectrice de CdS permet de fortement réduire cette instabilité de l'intensité de fluorescence.

Dans le prochain chapitre, nous allons détailler un peu plus le scintillement de ces nanocristaux de CdSe-CdS et voir qu'il est possible de le supprimer complètement à température cryogénique. Nous verrons qu'il existe un modèle permettant d'expliquer ce phénomène et nous nous intéresserons aussi à l'émission bi-excitonique. Dans les chapitres suivants, nous verrons comment est modifiée la fluorescence par le couplage avec les plasmons de couches métalliques.

Chapitre 2

Scintillement et émission bi-excitonique à 4 K

Nous avons introduit au chapitre précédent les propriétés des nanocristaux de CdSe et avons vu qu'ils nécessitaient l'utilisation d'une coquille afin de les protéger de l'environnement extérieur. Initialement réalisée en ZnS, nous avons vu que grâce aux nouvelles méthodes de synthèse, il était possible de faire croître une coquille très épaisse de CdS permettant d'éloigner le cœur de la surface et de ses liaisons pendantes, en partie responsables de recombinaisons non radiatives de l'exciton. Cette coquille très épaisse apporte aussi d'importantes modifications aux propriétés de fluorescence des nanocristaux par rapport aux nanocristaux usuels de CdSe-ZnS. En particulier, le phénomène de scintillement est radicalement modifié, ne présentant plus de périodes complètement éteintes mais des états gris d'intensité non nulle et de durées très courtes. Plusieurs études ont été faites sur cet état gris [66, 67], et nous proposons ici une étude très fine des propriétés du scintillement et de sa disparition complète à température cryogénique. Cette étude est basée sur l'utilisation de la fonction d'autocorrélation sur une grande plage de délais et du facteur de Mandel.

2.1. Corrélations d'intensité de la fluorescence

Nous allons caractériser en détail la suppression du scintillement à température cryogénique grâce à la fonction d'autocorrélation de l'intensité de fluorescence (ACFI), dont nous allons tout d'abord rappeler quelques propriétés.

L'ACFI est une fonction permettant de caractériser les fluctuations de l'intensité du champ électromagnétique. C'est la fonction de corrélation du second ordre de l'intensité et elle est définie, dans une approche classique, par :

$$g^{(2)}(t, \tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} \quad (2.1)$$

où τ est le délai, $I(t)$ est l'intensité de fluorescence à l'instant t et $\langle \rangle$ désigne la moyenne sur un ensemble. Pour un traitement quantique du champ électromagnétique, I devient un opérateur. Pour plus de détails, on pourra se reporter à [72].

Plusieurs informations peuvent être tirées de cette fonction. Une des plus marquante en optique quantique est la caractérisation de la statistique d'émission des photons, c'est-à-dire s'ils sont émis de manière unique ou sous forme de paquets. Pour cela, il faut analyser cette fonction autour du délai $\tau = 0$. On peut alors vérifier directement si l'émission étudiée provient d'une source classique (groupement de photons)

ou d'un émetteur unique présentant un dégroupement de photons. En effet, pour une source classique, les photons sont émis *par paquets*, et ainsi on observera une valeur de $g^{(2)}(\tau = 0) \geq 1$ et $g^{(2)}(\tau = 0) \geq g^{(2)}(|\tau|)$. On parle alors de groupement de photons. Au contraire, pour un émetteur unique parfait, les photons sont émis un par un. On a alors $g^{(2)}(\tau = 0) = 0$. C'est le dégroupement de photons : une paire de photon ne peut être détectée pour un délai arbitrairement court.

L'étude de l'ACFI à des délais $\tau \gg 0$ nous donne quant à elle des informations sur les fluctuations d'intensité de l'émission à l'échelle de temps τ . En régime d'émission spontanée, pour un système émetteur à un seul niveau d'émission caractérisé par une durée de vie τ_{rad} , les fluctuations d'intensité suivent une distribution de Poisson, dont l'ACFI vaut 1 pour $\tau \gg \tau_{rad}$. Maintenant, si l'émetteur est un système à plusieurs niveaux d'intensité de fluorescence, la valeur de l'ACFI est différente. Considérons un système alternant entre un état *allumé* et un état *éteint*, avec des taux de relaxation constants k_{on} et k_{off} . On peut montrer que $g^{(2)}(\tau)$ varie proportionnellement à $1 + [(1 - p)/p] \exp(-\tau/t_0)$, où $p = k_{off}/(k_{on} + k_{off})$ et $t_0 = 1/(k_{on} + k_{off})$ [73, 74]. Ce type de modèle, souvent utilisé pour décrire les fluctuations de fluorescence, montre clairement que la valeur prise par l'ACFI donne des informations sur le temps passé dans l'état *allumé* et dans l'état *éteint*. De plus, la décroissance exponentielle impose le fait que, pour un temps long devant t_0 , la fonction d'autocorrélation doit tendre vers 1. Le temps nécessaire pour atteindre cette limite donne alors des informations sur la durée des périodes de l'état *éteint*.

L'étude de l'ACFI permet donc d'obtenir diverses informations sur la nature de l'émission. Est-elle classique ou quantique ? a-t-elle de fortes variations d'intensité, et si oui, combien de temps l'émetteur passe-t-il dans les différents états d'émission ?...

2.1.1. Facteur de Mandel

Le facteur de Mandel permet lui aussi de rendre compte du caractère quantique du champ électromagnétique [75]. C'est le facteur qui a été utilisé pour les premières observations de statistiques sub-poissonniennes, mais a été remplacé par l'ACFI aux temps courts, pour laquelle le dégroupement de photon est plus facile à mettre en évidence. Nous allons ici l'utiliser dans un autre but : observer les effets du scintillement, en particulier lorsque celui-ci est très faible.

La détermination du facteur de Mandel, noté $Q(T)$, consiste à mesurer la déviation du nombre de photons N sur une période T par rapport à une distribution de Poisson, distribution caractéristique permettant de séparer l'émission aux propriétés quantiques sub-poissonniennes de l'émission classique poissonnienne ou super-poissonnienne. Il est défini, sur une durée T , par :

$$Q(T) = \frac{\langle \Delta N^2 \rangle_T - \langle N \rangle_T}{\langle N \rangle_T} \quad (2.2)$$

Pour une distribution de Poisson, $Q(T)$ est égal à zéro. Pour un système individuel parfait à deux niveaux, l'émission de photons uniques se traduit par $Q(T) = -1$. Enfin, pour une source présentant des fluctuations d'intensité telles que le scintillement, alors $Q(T)$ est positif.

Sur le plan formel, $Q(T)$ est directement relié à l'ACFI, dans le cas d'une excitation continue, par [75] :

$$Q(T) = \frac{N_T}{T} \int_{-T}^{+T} \left[1 - \frac{|\tau|}{T} \right] (g^{(2)}(\tau) - 1) d\tau \quad (2.3)$$

2.1.2. Le montage Hanbury Brown & Twiss

Afin d'accéder à l'ACFI et au facteur de Mandel, le montage Hanbury Brown & Twiss (H-B & T) est couramment utilisé. Il consiste en un dispositif à deux détecteurs et permet de connaître le délai entre l'émission de deux photons successifs [76].

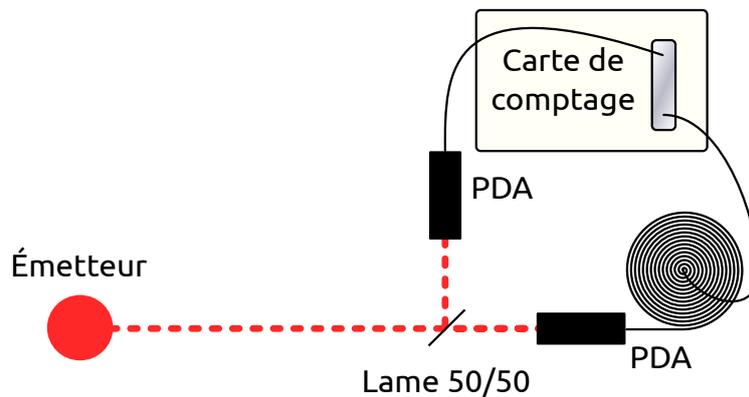


FIG. 2.1 – Montage Hanbury-Brown & Twiss permettant la mesure de la corrélation d'intensité de fluorescence. Le signal arrive sur une lame semi-transparente qui le sépare en deux signaux d'intensités égales détectés par des photodiodes à avalanche (PDA). Les PDA sont reliés à une carte de comptage. L'ajout d'une ligne à retard sur l'un des bras du dispositif permet de s'affranchir des temps morts des PDA et de la carte de comptage, ainsi que de placer le délai nul dans la fenêtre d'étude.

En principe, pour mesurer la corrélation de l'intensité de fluorescence, un seul photodétecteur est nécessaire. En pratique, la détection est réalisée par une photodiode à avalanche (PDA), dont le principe de fonctionnement est de déclencher une avalanche d'électrons lors de l'arrivée d'au moins un photon sur le détecteur. Il faut ensuite un certain temps avant de pouvoir réaliser une nouvelle avalanche. Ceci implique un temps mort de plusieurs dizaines de nanosecondes. Par conséquent, ce type de détecteur ne permet pas de distinguer le nombre de photons émis pendant cette fenêtre temporelle.

Pour pouvoir mesurer les corrélations d'intensité de fluorescence aux temps très courts, de l'ordre de la nanoseconde, il est nécessaire d'utiliser un montage plus sophistiqué. Ce montage consiste en deux photodétecteurs placés de part et d'autre d'une lame séparatrice 50/50. Pour pouvoir enregistrer les corrélations aux temps courts, il faut ajouter une ligne à retard, constituée d'une grande distance de câble (100 m), entre un des photodétecteurs et la carte de comptage. Ainsi, si deux photons arrivent en même temps sur les deux photodétecteurs, le signal enregistré par l'un des détecteurs arrivera avec un délai sur la carte de comptage, dépassant son temps mort. De plus, cela permet de placer le délai 0 dans la fenêtre d'étude pour pouvoir caractériser pleinement le comportement de l'ACFI aux délais courts. Une illustration de ce montage est donnée par la figure 2.1. La corrélation de l'intensité de fluorescence est alors

donnée par le délai d'arrivée des photons sur le deuxième photodétecteur après l'arrivée d'un photon sur le premier photodétecteur. Pour le cas d'un émetteur quantique individuel, on obtient alors un creux dans l'ACFI aux délais très courts, comme on peut le voir sur la figure 2.2.

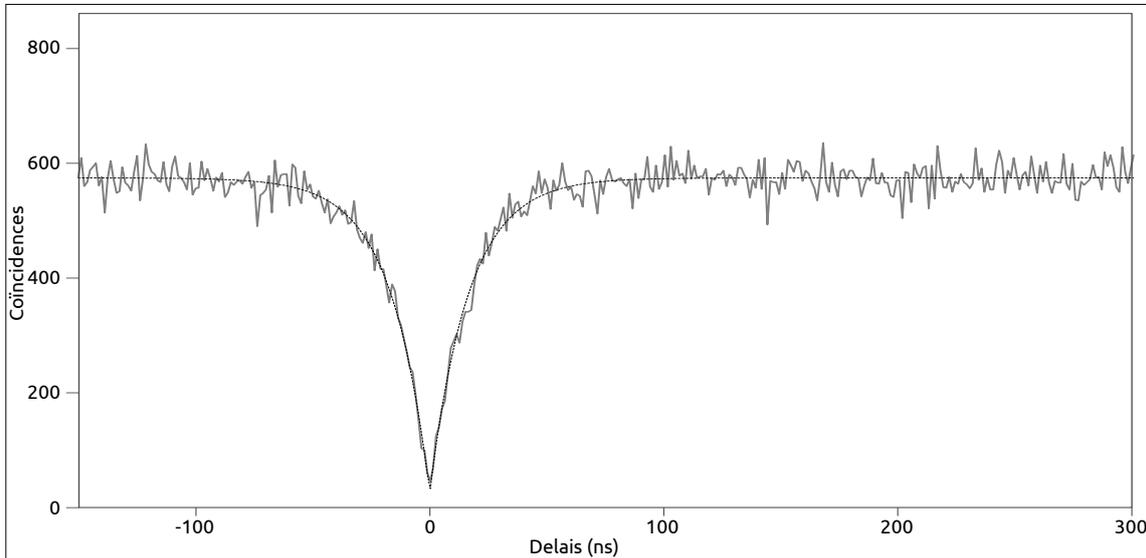


FIG. 2.2 – Illustration du phénomène de dégroupement de photons, en excitation continue. Le dégroupement de photons s'observe par le creux de l'ACFI autour du délai 0.

Dans la suite du manuscrit, nous n'avons pas utilisé une excitation continue mais une excitation impulsionnelle. L'ACFI est alors formée d'une suite de pics, espacés de la durée entre deux impulsions excitatrices successives, comme on pourra le voir sur la figure 2.9. Pour comparer l'ACFI à la statistique poissonnienne (correspondant à l'émission d'un laser fortement atténué, par exemple), il faut alors normaliser l'aire des pics de l'ACFI, en fonction du nombre de photons détectés par seconde sur chacune des photodiodes (N_1 et N_2), du temps d'intégration (T_{acq}) et de la période de répétition des impulsions T . Ce facteur est alors donné par $N_1 N_2 T T_{acq}$. Pour plus de détails, on peut se reporter à la référence [77].

2.1.3. Montages expérimentaux

Lors des expériences réalisées pendant cette thèse, à la fois pour l'étude des propriétés d'émission des nanocristaux à froid et pour l'étude de leur couplage à des nanostructures métalliques, le montage H-B & T a été placé en sortie d'un microscope confocal. Les montages pour les deux types d'expériences sont similaires, mais quelques différences sont à noter.

Pour l'étude des nanocristaux à froid, à cause de l'utilisation d'un cryostat, seul un objectif à air pouvait être utilisé. De plus, à cause d'une distance de travail assez grande, l'ouverture numérique (O.N.) de cet objectif est obligatoirement réduite (O.N. = 0,7). Dans le cas de l'étude du couplage des nanocristaux avec des structures métalliques, la distance de travail n'étant pas déterminée par une telle contrainte, une grande ouverture numérique pouvait être utilisée (O.N. = 0,95). Les photodétecteurs diffèrent aussi entre les deux montages. D'une part, pour l'étude à froid, l'ouverture numérique étant

réduite, la fraction des photons collectés par le dispositif H-B & T est faible, nécessitant des photodétecteurs capables d'en détecter le maximum. Pour cela, nous avons utilisé des photodiodes SPCM-AQR-13 (Perkin-Elmer). La taille des capteurs est assez grande, permettant de collecter la totalité du faisceau extrait par l'objectif du microscope, la résolution temporelle est d'environ 300 ps et leur efficacité quantique de l'ordre de 60 %. Par ailleurs, pour l'étude du couplage avec les plasmons, l'accélération très importante des processus de désexcitation impose l'utilisation d'un détecteur très rapide pour pouvoir les mesurer. De plus, la durée des impulsions laser étant légèrement plus grande que pour l'étude à froid, il est important d'augmenter au maximum la résolution temporelle des autres composants du montage. Nous avons donc utilisé des photodiodes PDM series de chez MicroPhotonDevices, avec une résolution temporelle de 50 ps. Cependant, pour ces photodétecteurs, la taille des capteurs est plus réduite, seulement $50 \mu\text{m}$ et leur efficacité quantique de l'ordre de 40 %. Mais grâce à l'ouverture numérique élevée, la quasi-totalité du faisceau est de dimension transverse inférieure à la taille du capteur. La dernière différence entre les deux expériences provient de la source d'excitation. À froid, la longueur d'onde est de 405 nm, afin de favoriser l'absorption des nanocristaux. Au contraire, sur l'or, une longueur d'onde supérieure est utilisée (485 nm), résultat d'un compromis. L'excitation des nanocristaux doit rester importante mais la fluorescence de l'or doit rester la plus faible possible, celle-ci étant plus importante quand la longueur d'onde est petite. Pour tout le reste, les deux montages sont identiques.

Le montage, illustré par la figure 2.3 pour les deux types d'études réalisées pendant cette thèse, est maintenant décrit en détail.

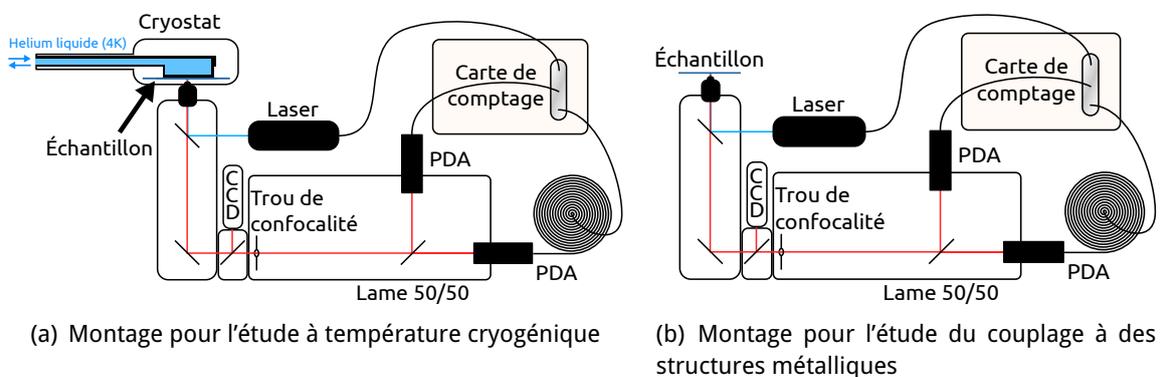


FIG. 2.3 – Schémas des deux montages utilisés pour les deux types d'études réalisés pendant cette thèse. La principale différence entre ces deux montages, constitués d'un microscope confocal auquel est associé un montage H-B&T, vient de l'utilisation d'un cryostat pour l'étude en température (a) ou de son absence pour l'étude du couplage entre les nanocristaux et les structures d'or (b).

L'excitation provient d'une diode laser impulsionnelle, LDH 405 ou 485 (Picoquant) suivant l'étude. Ces deux modèles, hormis leur longueur d'onde d'émission, ont des propriétés proches. Les impulsions ont une durée de l'ordre de la centaine de picosecondes (environ 150 ps pour la diode à 485 nm et 70 ps pour la diode à 405 nm) et la cadence est ajustable de 80 MHz à 2,5 MHz. Pour la caractérisation de la fluorescence des nanocristaux sur lame de verre, qui fait office de référence, la cadence d'excitation

est de 2,5 MHz ou 5 MHz alors qu'à froid la cadence est de 20 MHz et sur les structures métalliques, elle est de 10 MHz, 20 MHz ou 40 MHz suivant les temps de déclin de fluorescence mesurés.

L'excitation est focalisée sur l'échantillon par un objectif de microscope à air, d'ouverture 0,7 pour l'étude à froid et 0,95 pour l'étude du couplage aux structures métalliques. Un objectif à huile d'ouverture numérique 1,4 est aussi utilisé afin de déterminer, dans les meilleures conditions de collection, les propriétés de fluorescence sur lame de verre, qui serviront de référence.

La fluorescence est collectée par le même objectif que celui qui a servi à l'excitation puis est dirigée à travers un microscope IX 71 de chez Olympus, soit sur une caméra CCD, soit, via un trou de confocalité permettant un filtrage spatial du signal, dans le montage H-B & T décrit plus haut. Notons que la caméra CCD n'a été utilisée que dans le but de pointer un nanocristal individuel afin d'en étudier la fluorescence grâce au montage H-B & T. Pour pointer un nanocristal, l'échantillon est éclairé non pas par la diode laser impulsionnelle, mais par une lampe UV continue sur un champ large d'environ 100 μm par 70 μm , nous permettant d'observer la dispersion des nanocristaux sur l'échantillon.

Le signal de détection des photodiodes est ensuite envoyé à une carte de comptage (PicoHarp 300) et un module de routage afin de caractériser le temps absolu d'arrivée de chaque photon et d'identifier la PDA qui l'a détecté. Le signal d'impulsion de la diode laser est lui aussi envoyé sur cette carte de comptage. Une première horloge, *cliquant* toutes les 100 nanosecondes permet de renseigner le temps d'arrivée du photon par rapport au début de l'expérience. Une seconde horloge, d'une précision de 64 ps cette fois-ci, permet de connaître exactement le temps d'arrivée du photon entre deux impulsions laser et entre chaque clic de la première horloge (lorsque la cadence des impulsions laser dépasse 10 MHz, un diviseur permet d'accélérer la cadence des *clics* de la première horloge). Les différentes horloges internes et le laser étant parfaitement synchronisés, il est possible d'additionner les deux temps et de connaître le temps absolu de détection (c'est-à-dire par rapport au début de l'expérience) de chaque photon à l'échelle de 64 ps. À partir du même jeu de données, on peut ainsi caractériser le déclin de fluorescence, la trace d'intensité au cours du temps ou encore l'ACFI. *A posteriori*, l'intérêt d'une telle approche est que l'on peut aussi croiser ces données et connaître, par exemple, le déclin de fluorescence pour une intensité d'émission donnée.

2.1.4. Conditions de pompage et renormalisation de l'intensité de fluorescence

Lors des études de fluorescence réalisées avec les montages décrits ci-dessus, il est nécessaire de contrôler le taux de pompage utilisé pour exciter les nanocristaux afin de pouvoir comparer les intensités d'émission dans les différents cas de figure étudiés.

Nous avons fait nos expériences dans un régime de pompage assez faible, restant toujours sous les 50 % de la saturation des nanocristaux. Comme nous excitons les nanocristaux dans leur continuum d'absorption, la probabilité de création d'excitons suit une distribution de Poisson, $P(n) = \eta^n \exp(-\eta) / n!$, où η est la moyenne de la distribution et n le nombre de paires électron-trou créées. Il est alors possible de calculer la

probabilité de créer une seule paire électron-trou, d'en créer deux, etc.

Comme les nanocristaux sont des émetteurs de photons uniques et que leur efficacité quantique est égale à 1 dans l'état neutre [78], lorsque l'on augmente l'intensité d'excitation suffisamment, on atteint une saturation de la fluorescence. Cela signifie que chaque impulsion crée au moins un exciton, entraînant l'émission (après désexcitation des excitons excédentaires par effet Auger) d'un photon. La somme des probabilités $\sum P(n \geq 1)$ est alors égale à 1. Ensuite nous baissions l'intensité d'excitation afin que $\sum P(n \geq 1)$ ne dépasse pas 0,5, afin de n'avoir à considérer que la création du mono et du bi-exciton, les excitons d'ordre plus élevé gardant une probabilité de création négligeable.

L'intensité mesurée peut se déduire de la probabilité de création des excitons ($P(n)$), de la cadence d'excitation (C), de la transmission du montage hors objectif (T), de la fraction de photons collectés par l'objectif de microscope (χ_{obj}) et de l'efficacité quantique des états excitoniques (Q_X et Q_{XX}).

Ainsi, les impulsions ne générant que des mono-excitons contribuent à l'intensité collectée suivant :

$$I_1 = P(1) \times Q_X \times (T \times \chi_{obj}) \times C \quad (2.4)$$

La contribution provenant d'impulsions créant un bi-exciton est plus compliquée. Trois processus sont à considérer. Dans un premier cas, les deux paires se recombinent radiativement. La probabilité qu'un tel événement survienne est proportionnelle à $(Q_X \times Q_{XX})$, la probabilité de détecter les deux photons est $(T \times \chi_{obj})^2$ et celle de n'en détecter qu'un seul est $[2 \times (T \times \chi_{obj}) \times [1 - (T \times \chi_{obj})]]$. L'intensité correspondante est alors :

$$I_{2a} = P(2) \times Q_X \times Q_{XX} \times [2 \times (T \times \chi_{obj})^2 + 2 \times (T \times \chi_{obj}) [1 - (T \times \chi_{obj})]] \times C \quad (2.5)$$

Dans un deuxième cas, la probabilité de détecter le photon issu de la recombinaison seulement de l'état bi-excitonique est donnée par :

$$I_{2b} = P(2) \times Q_{XX} \times (1 - Q_X) \times (T \times \chi_{obj}) \times C \quad (2.6)$$

Enfin, la probabilité que seul l'état mono-excitonique se recombine radiativement et que le photon soit collecté est donnée par :

$$I_{2c} = P(2) \times Q_X \times (1 - Q_{XX}) \times (T \times \chi_{obj}) \times C \quad (2.7)$$

L'intensité totale mesurée est donc la somme de ces quatre contributions, données par les formules 2.4, 2.5, 2.6 et 2.7, dont la simplification donne :

$$I_{tot} = [(P(1) + P(2)) \times Q_X + P(2) \times Q_{XX}] \times (T \times \chi_{obj}) \times C \quad (2.8)$$

Cette équation peut se simplifier dans le cas de l'émission sur lame de verre, où l'efficacité quantique du bi-exciton est proche de 0, par :

$$I_{tot,verre} = [P(1) + P(2)] \times Q_X \times (T \times \chi_{obj}) \times C \quad (2.9)$$

On retrouve bien le fait qu'à chaque fois qu'au moins un exciton est créé dans le nanocrystal, il n'y aura au maximum qu'un seul photon émis, suivant l'efficacité quantique du mono-exciton.

Lorsque l'émission bi-excitonique devient importante, il est nécessaire de la prendre en compte afin d'appliquer un facteur correctif pour les comparaisons d'intensité, comme nous pourrons le voir dans le chapitre 4.

Pour les comparaisons d'intensité à froid, un autre facteur de renormalisation de l'intensité est nécessaire pour prendre en compte la défocalisation due à la descente en température. Cette renormalisation se fait grâce à l'intensité du bruit de fond. En effet, si l'on fait l'hypothèse que l'intensité du bruit de fond obéit à la même loi de proportionnalité à 4 K et à température ambiante, elle est une bonne référence pour apprécier les modifications d'intensité d'excitation. L'intensité corrigée du nanocrystal est alors définie par :

$$I = \frac{I_{NC} - I_{bf}}{I_{bf}} \quad (2.10)$$

où I_{NC} est l'intensité du nanocrystal et I_{bf} est l'intensité du bruit de fond. Cette renormalisation n'est valable que dans le régime de faible excitation pour lequel l'intensité de fluorescence est proportionnelle à l'intensité d'excitation.

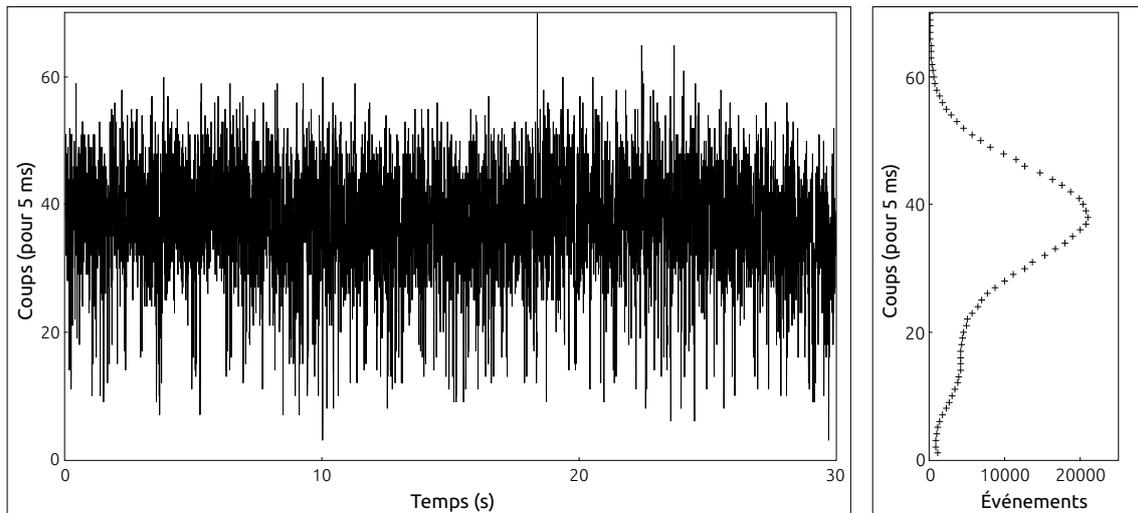
2.2. Suppression totale du scintillement à température cryogénique

Nous allons maintenant nous intéresser aux modifications des propriétés de la fluorescence à basse température. Auparavant, nous devons les déterminer à température ambiante. Comme cela a été suggéré dans le premier chapitre, le phénomène de scintillement est un facteur limitant dans l'utilisation des nanocristaux dans diverses applications. Nous allons ici détailler un peu plus ces propriétés, notamment grâce à l'ACFI et au facteur de Mandel décrits au début de ce chapitre. Nous allons montrer les autres propriétés de la fluorescence que sont le temps de décroissance et l'émission de photons uniques afin de montrer comment chacun de ces paramètres est modifié quand la température diminue. L'approche développée dans ce chapitre est très générale et sera réutilisée dans le chapitre 4 pour lequel les nanocristaux sont couplés avec des nanostructures métalliques.

Les nanocristaux utilisés pour cette étude sont des nanocristaux cœur-coquille dont le cœur a un diamètre de 5 nm et la coquille une épaisseur de 6 nm. À température ambiante, leur longueur d'onde d'émission est centrée à 660 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 30 nm. Dans le chapitre 4, les mêmes nanocristaux seront utilisés pour étudier le couplage avec les plasmons de différents films d'or.

2.2.1. Propriétés de référence sur lame de verre

C'est sur lame de verre, à l'air et à température ambiante que les propriétés *de référence* de la fluorescence des nanocristaux à coquille épaisse sont mesurées.



(a) Trace de l'intensité de fluorescence au cours du temps

(b) Histogramme de l'intensité de fluorescence

FIG. 2.4 – (a) trace de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal individuel sur lame de verre et (b) son histogramme. On voit la présence de l'état brillant, centré autour de 8 kHz (40 coups par 5 ms) et de l'état gris centré autour de 3,6 kHz.

2.2.1.1. Intensité

L'intensité de fluorescence est la première propriété caractérisant la fluorescence des nanocristaux. Elle se mesure simplement en comptant le nombre de photons enregistrés par les photodiodes pour un échantillonnage temporel donné (typiquement 10 ms) pendant la durée de l'expérience. Cette mesure permet surtout, en plus de connaître l'intensité de fluorescence pour des conditions d'excitation et de collection données, d'observer le phénomène de scintillement, comme on peut le voir sur la figure 2.4(a). Il a été montré que l'efficacité quantique du niveau brillant est proche de 1 pour des nanocristaux de CdSe-ZnS de diamètres variés [79], c'est-à-dire que la recombinaison du mono-exciton dans l'état neutre se fait toujours radiativement. Des comparaisons d'intensité de fluorescence ont permis de montrer la même propriété pour les nanocristaux de CdSe-CdS. La détermination de l'efficacité quantique du niveau gris se fait alors à partir du rapport d'intensités des deux niveaux, en faisant l'hypothèse que la section efficace d'absorption du nanocristal ionisé est la même que celle du nanocristal neutre. Cette hypothèse a été validée dans l'équipe de M. Bawendi dans le cas des nanocristaux de CdSe-ZnS [80]. Pour les nanocristaux étudiés ici, ce rapport est d'environ 40 %.

2.2.1.2. Durée de vie

Une autre propriété que l'on peut extraire d'un enregistrement de la fluorescence d'un nanocristal est le déclin de la fluorescence. Ici, il s'obtient en regardant les temps d'arrivée des photons sur l'une des photodiodes après une impulsion laser. On obtient alors une courbe de décroissance de forme bi-exponentielle. Cette dépendance provient de l'existence de deux états d'émission correspondant au phénomène de scin-

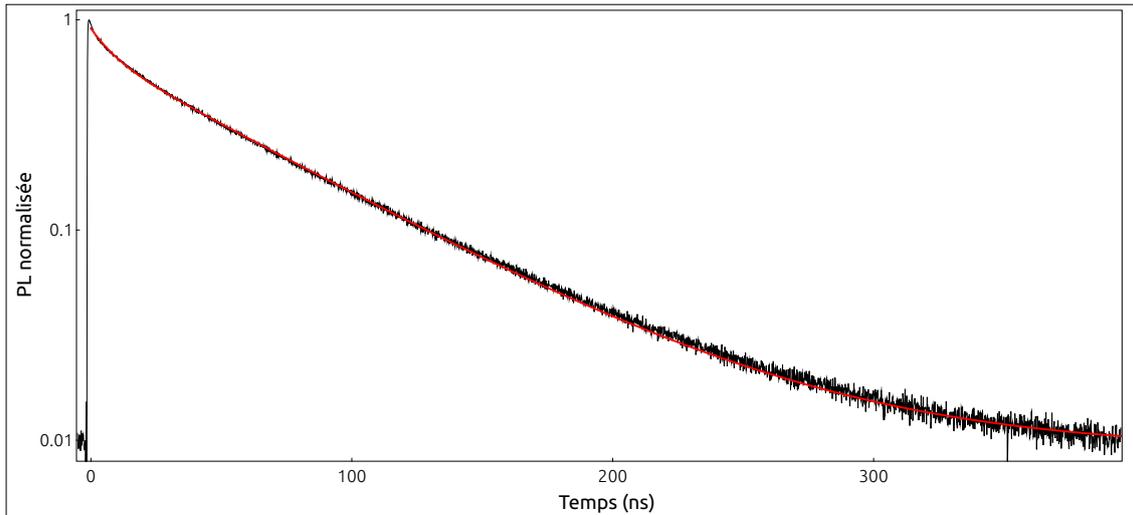


FIG. 2.5 – Courbe de déclin de fluorescence d’un nanocrystal individuel sur lame de verre, à l’air et à température ambiante. Le trait rouge correspond à un ajustement bi-exponentiel dont les temps caractéristiques sont de 65 ns pour la composante longue et 11 ns pour la composante courte.

tillement qui a été mentionné au premier chapitre. Cette courbe peut être observée, en échelle semi-logarithmique, sur la figure 2.5. L’ajustement de cette courbe de déclin de fluorescence donne le temps de décroissance de l’état brillant, pour la composante longue, et de l’état gris, pour la composante courte, avec des poids dépendants du temps passé dans chaque état. Les nanocristaux utilisés présentent une durée de vie pour l’état brillant de 65 ns environ et de 11 ns environ pour l’état gris.

Grâce à la connaissance de l’efficacité d’émission de l’état gris et de son déclin de fluorescence, on peut calculer la durée de vie Auger et la durée de vie radiative du trion (X^*). En effet, comme l’efficacité quantique de l’état brillant est proche de 1, cela signifie qu’il n’y a pas de phénomène non-radiatif qui entre en jeu dans la recombinaison de l’exciton. Ainsi, il n’est pas déraisonnable de supposer qu’aucun autre phénomène que les interactions de Coulomb n’apparaît quand le nanocrystal est ionisé. On considère donc que seuls l’effet Auger et la fluorescence sont les processus intervenant dans la recombinaison du trion. Le calcul des différentes durées de vie s’effectue suivant les formules 2.11 et 2.12 liant les différents taux de recombinaison, total ($k_{tot} = 1/\tau_{tot}$), radiatif ($k_{rad} = 1/\tau_{rad}$) et Auger ($k_{Auger} = 1/\tau_{Auger}$) ainsi que l’efficacité quantique radiative (Q_{X^*}) :

$$k_{tot} = k_{rad} + k_{Auger} \quad (2.11)$$

$$Q_{X^*} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{Auger}} \quad (2.12)$$

Pour les nanocristaux utilisés dans ce chapitre, on trouve pour le trion une durée de vie Auger de 20 ns environ et une durée de vie radiative de 30 ns environ. Ces durées de vie longues permettent une nouvelle fois de remarquer l’influence de l’épaisseur de la coquille de CdS et de la délocalisation de l’électron dans toute la structure du nanocrystal. Pour les nanocristaux standards de CdSe-ZnS, les fortes interactions de Coulomb induites par le confinement de tous les porteurs dans le cœur éteignent complètement

l'état gris. La durée de vie de l'effet Auger est alors de quelques dizaines de picosecondes [61, 81].

On étudiera par la suite la modification de ces taux de recombinaison à température cryogénique. Nous montrerons la réduction de l'efficacité de l'effet Auger.

2.2.1.3. Scintillement

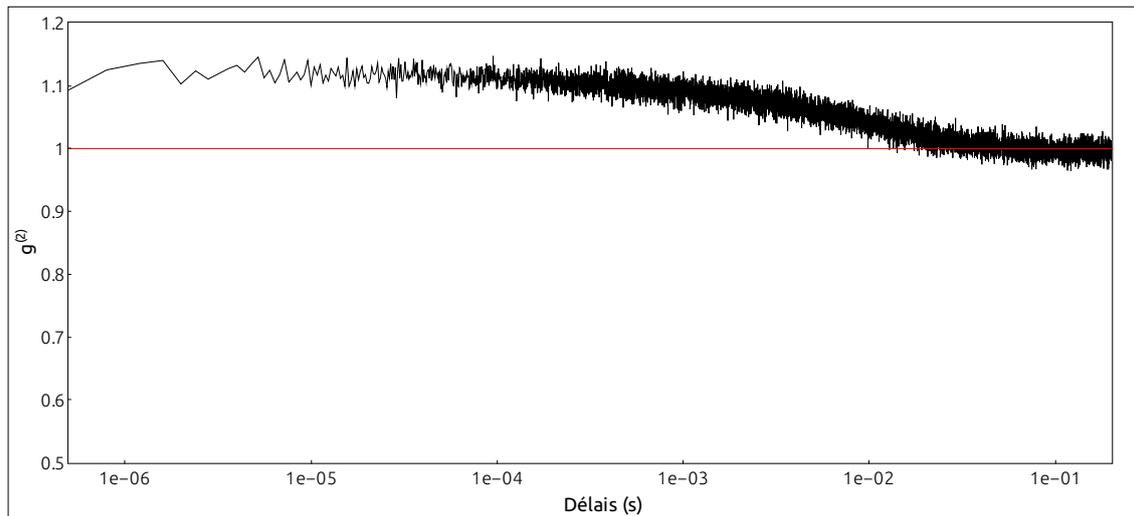


FIG. 2.6 – ACFI d'un nanocrystal unique, atteignant une valeur de 1,1 entre 100 ns et 10 μ s puis diminuant lentement jusqu'à atteindre la valeur de 1 pour des délais supérieurs à la milliseconde.

L'ACFI sur une large gamme de délais, de la centaine de nanosecondes jusqu'à la seconde permet de caractériser un peu plus les propriétés du scintillement. Elle est présentée sur la figure 2.6.

Pour des délais compris entre la centaine de nanosecondes et la milliseconde, la valeur de l'ACFI d'un nanocrystal à l'air, sur verre et à température ambiante, est proche de 1,1. Elle dévie donc légèrement de la valeur de référence d'un état d'émission unique. C'est une preuve supplémentaire du scintillement qui a lieu dans la fluorescence des nanocristaux sur cette échelle de temps. Cependant, cette valeur s'écarte très peu de la valeur d'un source poissonnienne, contrairement à ce qui a été observé pour la fluorescence de nanocristaux usuels de CdSe-ZnS [74]. Pour de tels nanocristaux, des valeurs bien plus importantes peuvent être prises par l'ACFI. Sa valeur dépend aussi de la durée de l'expérience à cause de la statistique en loi large que suivent les périodes d'extinction. Pour les nanocristaux de CdSe-CdS à coquille épaisse, la valeur prise par l'ACFI ne dépend pas de la durée de l'expérience, signe d'une distribution en loi étroite de la durée des extinctions [24].

La faible déviation de l'ACFI par rapport à 1 est due à plusieurs phénomènes. Le premier est le fait que les deux états dans lequel peut se trouver le nanocrystal lors de l'étude de sa fluorescence sont deux états émissifs. Ainsi, le nanocrystal bascule entre deux états qui émettent de la lumière, dont seulement l'efficacité diffère, sans pour autant être extrêmement éloignée. Comme cela a été mentionné au début de cette section, l'efficacité de l'état gris est de 40 %. À cela, nous pouvons ajouter le fait que sur la

trace d'intensité (figure 2.4), confirmée par l'histogramme, nous voyons que le nanocrystal passe beaucoup plus de temps dans l'état brillant que dans l'état gris. Pour ces deux raisons, la valeur de l'ACFI s'écarte peu de 1.

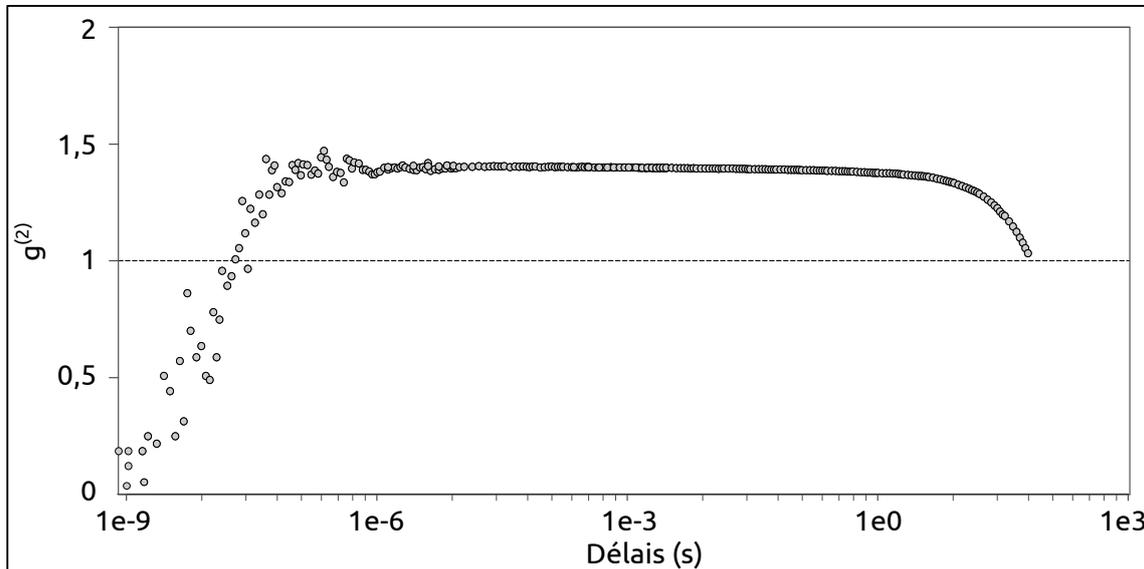


FIG. 2.7 – ACFI d'un nanocrystal de CdSe-ZnS (d'après la référence [74]). On voit que la valeur de l'ACFI dépasse largement 1 sur une plage de délais dépassant de beaucoup la seconde. Sa chute aux délais longs est due à la durée finie de la trace d'intensité sur laquelle elle est calculée.

Le comportement de l'ACFI de ces nanocristaux en fonction du délai diffère aussi grandement par rapport à celui observé pour les nanocristaux de CdSe-ZnS (figure 2.7). Pour des nanocristaux usuels de CdSe-ZnS, l'ACFI prend une valeur constante, beaucoup plus élevée, jusqu'à un délai d'une centaine de nanosecondes, puis décroît très lentement sur une très large plage de délais pour chuter abruptement aux délais proches de la durée de la mesure. Ce phénomène est expliqué par la statistique particulière du scintillement des nanocristaux de CdSe-ZnS, dont la durée des états éteints suit une loi large. Comme on peut le voir sur la figure 2.6, pour les nanocristaux de CdSe-CdS à coquille épaisse, la valeur de l'ACFI est proche de 1,1 et forme un plateau pour des délais allant de la centaine de nanosecondes jusqu'à la milliseconde pour ensuite décroître et atteindre la valeur asymptotique de 1 pour des délais de l'ordre de la dizaine de millisecondes. On peut donc voir dans la forme de l'ACFI de la fluorescence des nanocristaux de CdSe-CdS la preuve d'une statistique complètement différente de la durée de l'état gris par rapport à celle des nanocristaux de CdSe-ZnS. Ces périodes n'excèdent jamais quelques dizaines de millisecondes, confortant les résultats obtenus dans [24].

Cependant, même si la valeur prise par l'ACFI ne dévie que très peu de 1 et que les durées des états d'émission faible sont courtes, l'impact en terme de fluctuations d'intensité est tout de même important, comme on peut le voir avec le calcul du facteur de Mandel sur une large plage d'échantillonnages temporels (figure 2.8).

L'écart à la distribution de Poisson dépend drastiquement de la durée T sur laquelle est effectué le calcul. Pour une période T très courte ($T \leq 10 \mu\text{s}$), le facteur de Man-

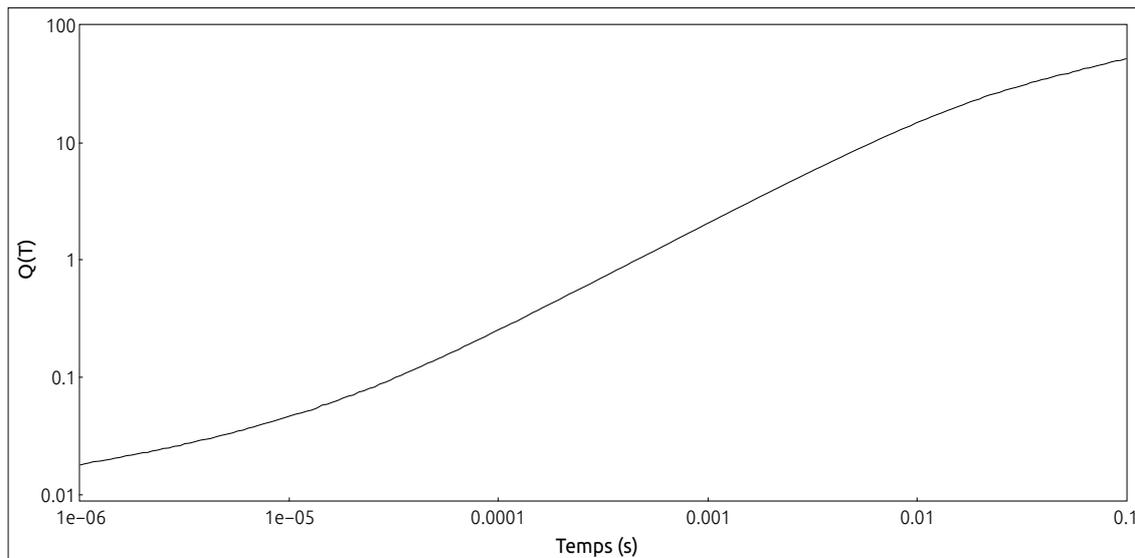


FIG. 2.8 – Facteur de Mandel sur une large plage d'échantillonnages temporels. D'une valeur de 0,02 lorsqu'il est calculé sur une période courte (de l'ordre de la microseconde), il atteint plus de 50 quand il est calculé pour $T = 0,1$ s.

del est très proche de zéro et augmente lentement avec T . Cela s'explique par la relation entre le facteur de Mandel et l'ACFI (équation 2.3). $Q(T)$ est proportionnel à l'intégrale de l'ACFI entre $-T$ et T pondérée par le coefficient $\left(1 - \frac{|r|}{T}\right)$. Or, aux temps très courts, l'ACFI est marquée par le dégroupement de photons, et une valeur très faible. Dans l'idéal, le facteur de Mandel devrait même être négatif pour une période T très proche de zéro, mais la faible collection et les différentes sources de bruit ne permettent pas d'obtenir ces valeurs négatives. Ensuite, pour une période T variant de quelques dizaines de nanosecondes jusqu'à une dizaine de millisecondes, le facteur de Mandel augmente linéairement. Cela coïncide avec le plateau à 1,1 de l'ACFI. On peut ainsi voir que même si la déviation est très légère pour l'ACFI par rapport à 1, l'effet sur le scintillement se voit directement sur le facteur de Mandel dont la valeur augmente rapidement avec T . Finalement, pour des périodes T supérieures à la dizaine de millisecondes, la croissance du facteur de Mandel ralentit, laissant présager une valeur asymptotique. Ce comportement correspond au retour de l'ACFI à la valeur 1, signifiant qu'il n'y a plus de fluctuations pour des délais suffisamment longs.

2.2.1.4. Émission de photons uniques

L'émission de photons uniques peut s'observer grâce à l'ACFI aux délais proches de zéro (figure 2.9). Comme expliqué plus haut, l'absence de pic à délai nul correspondant à la valeur nulle de $g^{(2)}$ à délai nul, prouve le caractère quantique de l'émission des nanocristaux, sous forme de photons uniques. Ici, nous pouvons remarquer la présence d'un très faible pic aux délais nuls. Les nanocristaux ne sont pas des sources de photons uniques parfaites, le bi-exciton a une probabilité, très faible, de se recombinaison radiativement. Cette émission bi-excitonique provient essentiellement de l'état ionisé, pour lequel ce type de recombinaison n'est plus complètement surpassé par l'effet Auger. Nous y reviendrons dans la dernière partie de ce chapitre.

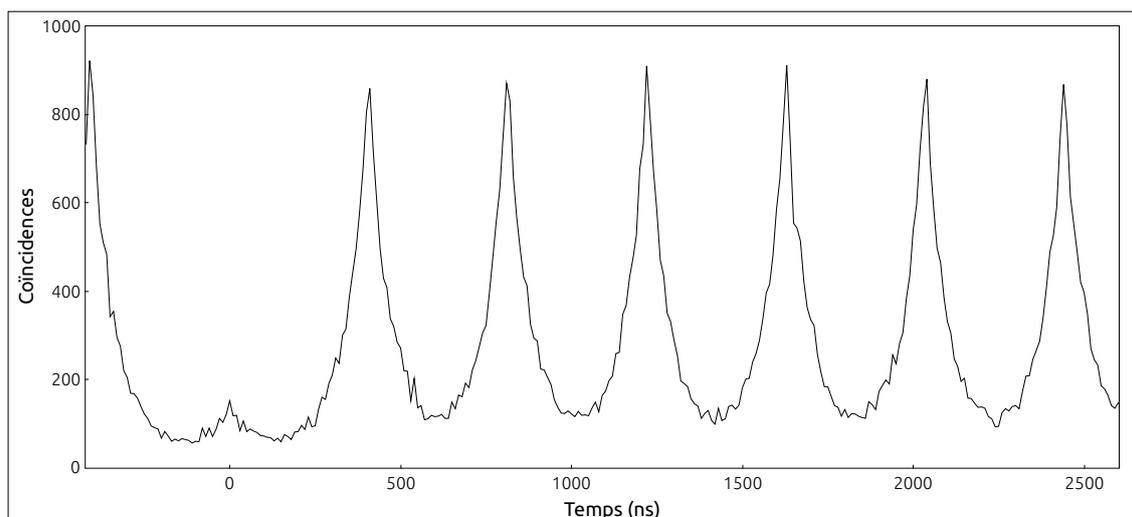


FIG. 2.9 – ACFI d'un nanocrystal unique aux délais proches de zéro. On voit autour de 0 un très faible pic, traduisant une faible émission bi-excitonique. Cependant, ce pic est très faible et les nanocristaux de CdSe-CdS à coquille épaisse sont de bon émetteurs de photons uniques.

2.2.1.5. Conclusion

La fluorescence sur lame de verre, à l'air et à température ambiante, montre donc des propriétés particulières. Une trace d'intensité montre la présence des deux niveaux. L'efficacité du niveau brillant est de 100 % et celle du niveau gris est de 40 %. Le déclin de fluorescence est donné par une décroissance bi-exponentielle. La durée de vie de l'état brillant (neutre) est de 65 ns, bien plus long que pour la référence usuelle des nanocristaux de CdSe-ZnS (pour lesquels elle est de l'ordre de 20 ns) à cause de la modification du confinement induit par la coquille épaisse de CdS. La durée de vie de l'état gris, ionisé, est de 11 ns. L'émission se fait principalement sous forme de photons uniques, l'ACFI reste proche de 1, mais les effets du scintillement sont mis en évidence grâce au facteur de Mandel dont la valeur croît rapidement avec l'échantillonnage T , preuve d'une distribution super-poissonienne, typique de l'émission de plusieurs états d'efficacité quantiques différentes.

Ces propriétés sont fortement modifiées lorsque le nanocrystal est placé sous vide, puis quand la température est diminuée jusqu'à des valeurs cryogéniques, comme nous allons le voir maintenant.

2.2.2. Modifications de la fluorescence sous vide

Lorsque les nanocristaux sont placés sous vide, étape nécessaire avant la descente en température, les propriétés de la fluorescence sont modifiées. La première chose remarquable est la chute de l'intensité de fluorescence. La figure 2.10 montre les variations de l'intensité de la fluorescence au cours du temps lorsque le nanocrystal est placé sous vide. Cette trace est réalisée dans les mêmes conditions d'excitation que la référence à laquelle elle est comparée, avec le même échantillonnage temporel. On voit clairement que l'intensité est beaucoup plus faible que pour la référence. Cependant,

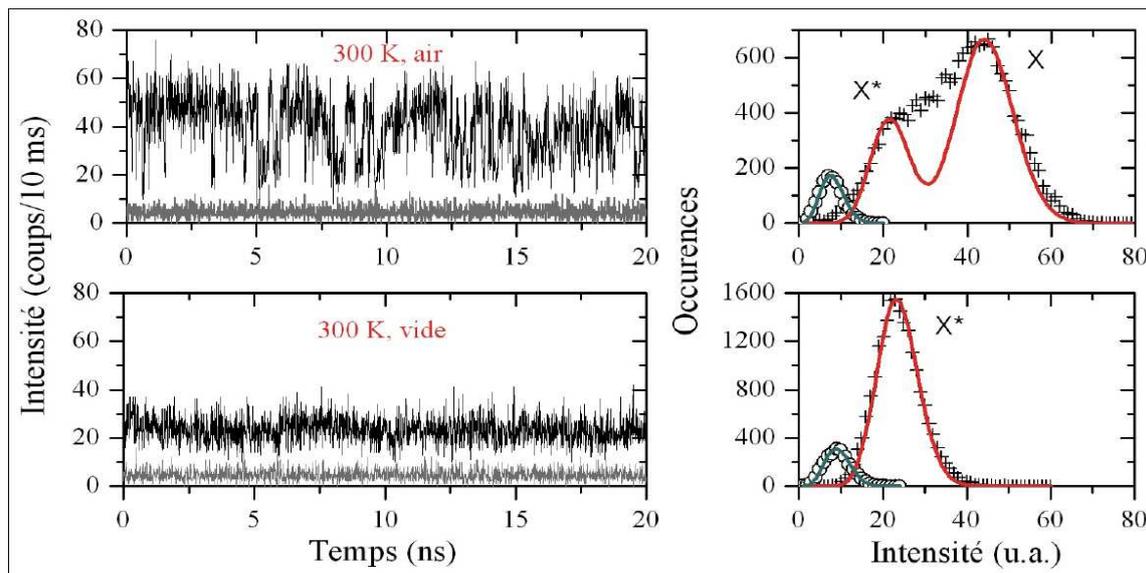


FIG. 2.10 – Trace de l’intensité de fluorescence d’un nanocrystal sous vide comparée à celle à l’air (depuis la référence [82]). Afin de comparer efficacement les deux traces d’intensité, une renormalisation a été effectuée. Elle s’appuie sur l’intensité du bruit de fond et permet de s’affranchir des diverses modifications physiques du montage induites par le passage sous vide (et plus tard, la descente en température), telles que la défocalisation. L’intensité corrigée du nanocrystal est alors définie par $I = \frac{I_{NC} - I_{bf}}{I_{bf}}$ où I_{NC} est l’intensité du nanocrystal et I_{bf} est l’intensité du bruit de fond. L’intensité corrigée est de 1,75 pour l’état gris à l’air et 1,55 pour la fluorescence sous vide.

les fluctuations d’intensité sont bien moins importantes qu’à l’air. Cela se vérifie par l’analyse de l’histogramme de cette trace qui montre en effet la présence d’une seule distribution de Poisson. L’intensité normalisée (suivant la formule 2.10) de l’émission sous vide vaut 1,55 et correspond sensiblement à celle de l’état gris que l’on observe lorsque le nanocrystal est à l’air dont la valeur est 1,75. La question qui se pose donc est la suivante : le nanocrystal est-il toujours dans l’état gris ou les processus de désexcitation ont-ils été complètement modifiés par le retrait de l’air autour des nanocristaux ?

L’analyse du déclin de fluorescence sous vide (figure 2.11) permet de répondre à cette question. En effet, ce déclin s’ajuste toujours par une fonction bi-exponentielle décroissante. Cependant, la composante longue est très largement prédominante. De plus, les valeurs de ces deux composantes ne laissent que peu de doute quant à l’état du nanocrystal responsable de ces émissions. La composante longue est de 11 ns environ alors que la courte est de 2 ns. Nous sommes donc en présence, sous vide, de nanocristaux ionisés. Il a été montré, grâce à des mesures magnéto-optiques, que l’ionisation de ces nanocristaux était négative, c’est-à-dire qu’il y a un électron supplémentaire dans la bande de conduction [82]. La composante courte provient de la faible émission bi-excitonique sur laquelle nous reviendrons à la fin de ce chapitre.

Enfin, l’analyse de l’ACFI aux délais courts (figure 2.19(a)) montrera la présence d’un léger pic aux délais proches de zéro, traduisant la probabilité très faible, mais non nulle de recombinaison radiative du bi-exciton chargé. La dernière section de ce chapitre reviendra sur l’émission de ce bi-exciton. L’ACFI sur des échelles de temps plus

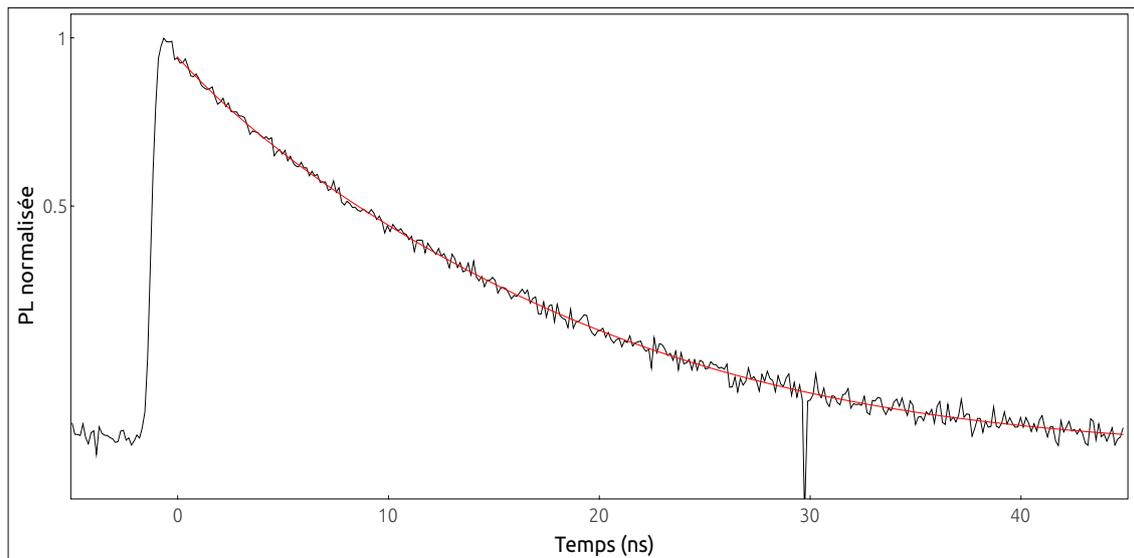


FIG. 2.11 – Déclin de fluorescence d'un nanocrystal sous vide. L'ajustement est réalisé par un fonction bi-exponentielle décroissante dont la composante longue est de 11 ns et la courte de 2 ns environ.

longues ainsi que le facteur de Mandel n'ont pas été calculés pour les nanocristaux sous vide à température ambiante. La faible intensité impose des temps d'acquisition déraisonnablement longs pour obtenir des courbes exploitables.

Les nanocristaux sont donc toujours ionisés lorsqu'ils sont placés sous vide, sans autre modification de leurs propriétés de fluorescence. Quand la température diminue, des modifications importantes de la fluorescence vont apparaître.

2.2.3. Effet de la température

Dans une première partie, nous allons présenter brièvement les résultats obtenus préalablement en collaboration avec l'équipe de B. Dubertret à l'ESPCI [82], sur les mêmes nanocristaux, mais aussi sur des nanocristaux à la coquille plus épaisse. Ces résultats nous donneront une base afin de comprendre la suppression du scintillement, que nous allons prouver pour des échelles de temps comprises entre $0,1 \mu\text{s}$ et $0,1 \text{s}$ dans une deuxième partie. Ils nous serviront aussi à expliquer l'augmentation de l'efficacité d'émission du bi-exciton à froid.

2.2.3.1. Activation thermique de l'effet Auger

Mesures d'ensemble. Des mesures d'ensemble ont été effectuées en temps qu'étude préliminaire de l'effet de la température sur la fluorescence des nanocristaux de CdSe-CdS à coquille épaisse. Ces mesures consistent en l'enregistrement des spectres d'émission et de durées de vie en fonction de la température. Ils sont présentés sur la figure 2.12.

On voit, sur la partie présentant le spectre d'émission de fluorescence en fonction de la température, une diminution de la largeur d'émission, ainsi qu'un décalage de celle-ci vers le bleu, à mesure que la température diminue. Ces deux effets s'expliquent

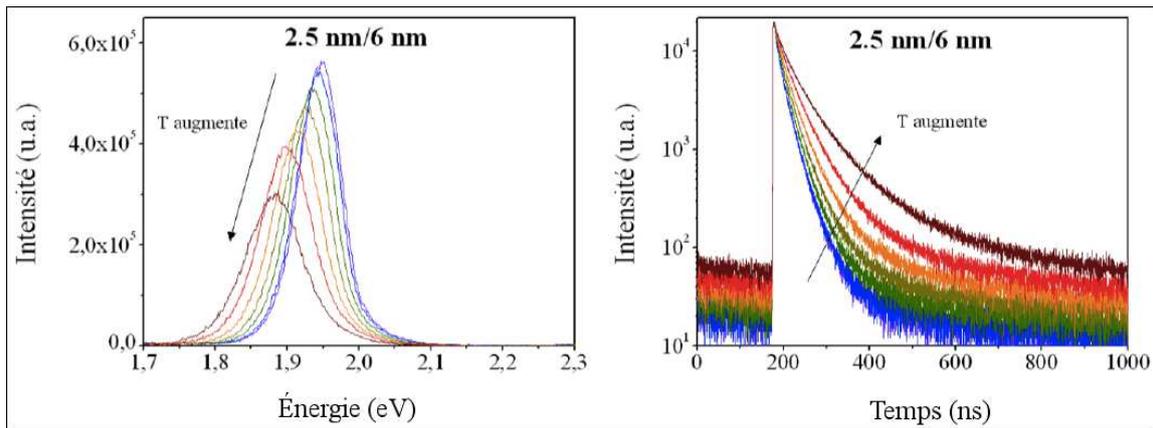


FIG. 2.12 – Spectres et durées de vie d'ensemble en fonction de la température (d'après la référence [58]). On observe dans le premier cas un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission lorsque la température augmente, ainsi qu'un élargissement de sa largeur spectrale. Pour les durées de vie, on voit une augmentation de celle-ci avec la température.

d'une part par la diminution des interactions avec les phonons quand la température décroît. Le spectre s'affine alors. D'autre part, lorsque la température diminue, cela a des effets sur la maille cristalline, qui subit une contraction. L'énergie de la bande interdite suit alors une loi empirique connue sous le nom de Varshni [83] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.13)$$

où $E_g(T)$ est l'énergie de la bande interdite à la température T , $E_g(0)$ la même énergie à température nulle (0 K), α le coefficient thermique du matériau et β une constante proche de la température de Debye du matériau. Ainsi, quand la température augmente, l'énergie de la bande interdite diminue, entraînant un décalage de l'émission vers le rouge.

La dépendance de la durée de vie avec la température est plus surprenante. En effet, on peut voir que le temps de recombinaison radiative augmente à mesure que la température augmente. Cet effet va à l'encontre de ce qui a été observé jusque là avec des nanocristaux au cœur de CdSe. En effet, habituellement, la durée de vie augmente quand la température diminue, jusqu'à atteindre la milliseconde. Ce phénomène est expliqué par la structure fine du premier exciton, dont le niveau fondamental ne permet pas la recombinaison radiative [84]. Dans ce cas, quand la température diminue, les interactions entre l'exciton et les phonons diminuent aussi et, par conséquent, l'exciton reste plus longtemps dans l'état de plus basse énergie sans se recombiner. La durée de vie augmente alors.

Dans le cas des nanocristaux de CdSe-CdS, le comportement inverse est observé. En effet, la structure fine du premier exciton, venant de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie du trou, n'est pas modifiée par la coquille de CdS car celle-ci conserve un confinement important dans la bande de valence. Le nanocristal n'est donc pas dans un état neutre.

Échelle individuelle, efficacité quantique de 100 % pour l'état gris à température cryogénique. Pour en apprendre plus sur les propriétés de la fluorescence à basse température, il est nécessaire de les étudier à l'échelle individuelle.

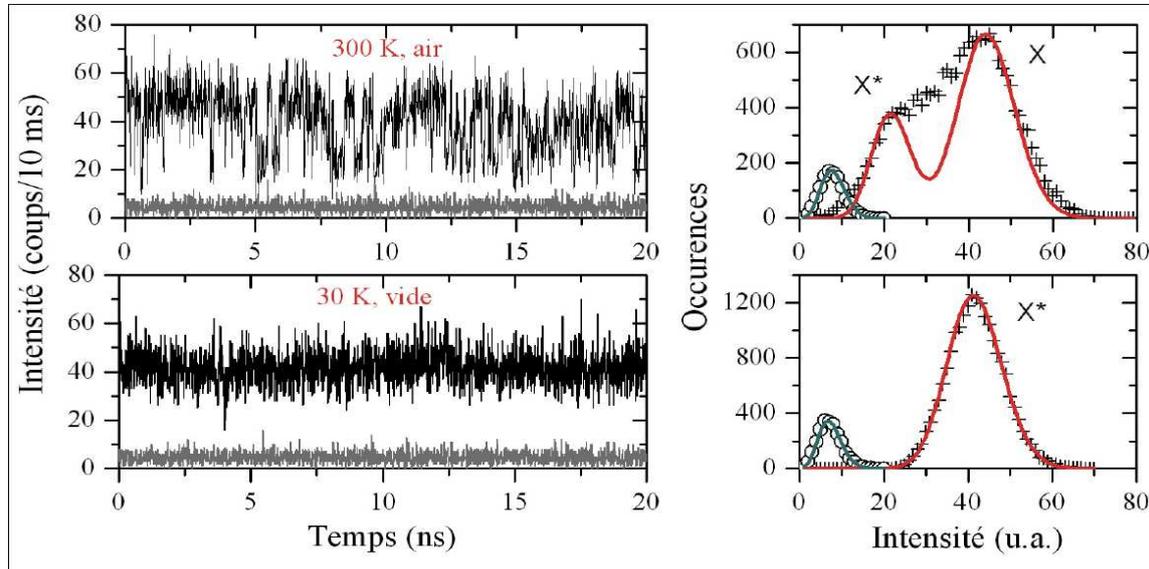


FIG. 2.13 – Trace de l'intensité de fluorescence d'un nanocristal à 4 K comparée à celle à l'air (d'après la référence [82]). Afin de comparer efficacement les intensités, la même correction a été appliquée que pour la figure 2.10. L'intensité corrigée est de 4,56 pour l'état brillant à l'air et 4,75 pour la fluorescence sous vide.

La première chose marquante est la modification de leur intensité de fluorescence. Nous avons vu plus haut que l'intensité de fluorescence évoluait entre l'étude du nanocristal à l'air et sous vide. Nous avons alors dit que le nanocristal était toujours ionisé, en partie car son intensité était la même sous vide que celle du niveau gris à l'air.

Quand la température diminue, on observe une augmentation de l'intensité de fluorescence. Celle-ci va même jusqu'à atteindre celle de l'état brillant à l'air lorsque la température passe en dessous des 30 K. C'est ce que l'on peut observer sur la figure 2.13. L'intensité corrigée à froid est de 4,75 alors que celle de l'état brillant à l'air est de 4,56.

De cette observation, nous pouvons déduire l'augmentation de l'efficacité quantique de l'état gris jusqu'à une valeur proche de 1 quand la température est en dessous de 30 K. Ceci montre la disparition de l'effet Auger pour le trion, qui se recombine toujours radiativement à température cryogénique.

Les fluctuations de l'intensité, qui suivaient sous vide à température ambiante une distribution de Poisson (figure 2.10), suivent toujours une distribution de Poisson, dont la valeur moyenne a augmenté, comme on peut l'observer avec l'ajustement de l'histogramme de l'intensité au cours du temps (figure 2.13). Nous sommes donc, *a priori*, toujours en présence d'un seul niveau d'émission.

L'étude du déclin de fluorescence à basse température (figure 2.14) nous montre que ce dernier est toujours ajusté par une décroissance bi-exponentielle correspondant à des durées de vies qui sont maintenant de 8 et 1,5 ns. Comme nous avons déjà conclu que le nanocristal était ionisé lorsqu'il est placé sous vide, nous attribuons donc

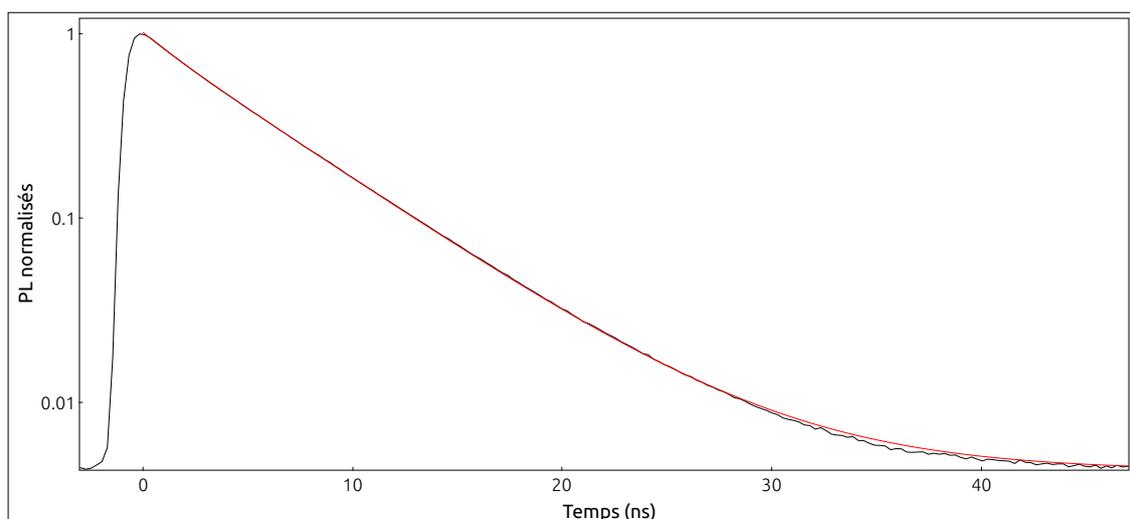


FIG. 2.14 – Déclin de fluorescence d'un nanocristal à température cryogénique. La courbe rouge présente un ajustement par une décroissance bi-exponentielle dont la composante longue est de 8 ns et la courte de 1,5 ns.

la composante de 8 ns à l'état trion et celle de 1,5 ns au bi-exciton chargé.

Évolution de la fluorescence avec la température à l'échelle individuelle. Pour pouvoir expliquer la disparition de l'effet Auger à basse température et proposer un modèle théorique, il est nécessaire d'étudier l'évolution de la fluorescence avec la température. Cette étude a été réalisée par C. Javaux à l'ESPCI avec des nanocristaux possédant une coquille un peu plus épaisse : 10 nm [58, 82].

Les propriétés optiques de ces nanocristaux varient légèrement par rapport à celles des nanocristaux de 6 nm de coquille présentées ci-dessus. Le déclin de fluorescence des différents états d'émission est beaucoup plus long que dans le cas des nanocristaux plus petits que nous avons présentés plus tôt. Ils ont aussi la particularité d'être encore légèrement dans l'état neutre lorsqu'ils sont placés sous vide à température ambiante. Enfin, ces nanocristaux ne sont pas des émetteurs de photons uniques parfaits. Par conséquent, leur déclin de fluorescence est le résultat de trois états d'émissions distincts (neutre, ionisé et bi-excitonique), nécessitant l'utilisation d'un ajustement tri-exponentiel.

La figure 2.15 montre la dépendance de l'efficacité quantique et de la durée de vie en fonction de la température. On peut voir sur la figure 2.15(a) que l'efficacité quantique de la fluorescence de ces nanocristaux évolue avec la température. Elle passe de 40 % environ à température ambiante à 100 % à température cryogénique. On peut aussi voir que cette évolution n'est pas linéaire. En effet, le rendement quantique est de 100 % entre 4 K et 150 K puis baisse continûment jusqu'à 300 K.

Pour le déclin de fluorescence, on peut voir un comportement semblable à celui observé en collectif : il diminue quand la température décroît. La figure 2.15(b) nous donne les valeurs de chaque composante du déclin de fluorescence en fonction de la température (moyenné sur un grand nombre de nanocristaux) ainsi que leur poids statistique.

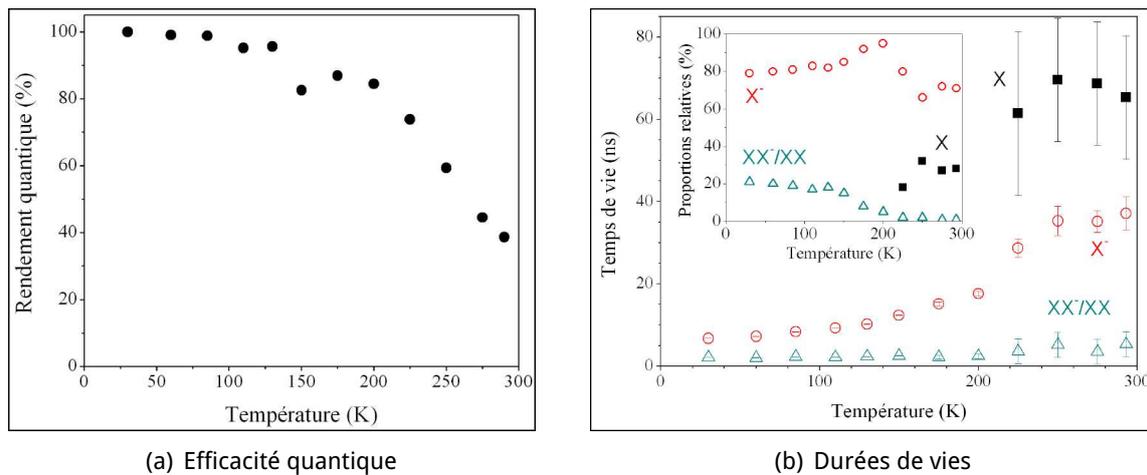


FIG. 2.15 – Évolution (a) de l'efficacité quantique du trion pour des nanocristaux de CdSe-CdS de 10 nm de coquille et (b) de la durée de vie des différents états en fonction de la température, sous vide, (d'après la référence [82]). On peut voir l'augmentation de l'efficacité quantique et la diminution de la durée de vie lorsque la température diminue.

On peut alors définir trois plages de température. Premièrement, entre 220 et 300 K, on observe la fluorescence de l'état neutre, de l'état ionisé et du trion. Leurs durées de vie et leurs poids restent stables sur cette plage de températures.

Dans un deuxième temps, on peut voir entre 220 K et 100 K qu'il ne reste plus que l'état ionisé et le bi-exciton chargé et que leur durée de vie diminuent progressivement. Leur poids aussi évolue, laissant plus de place à l'émission du bi-exciton. Pour finir, en dessous de 100 K, les durées de vie et leur poids n'évoluent quasiment plus.

Ainsi, à basse température, l'effet Auger n'est pas présent. Quand la température augmente, jusqu'à 150 K, l'efficacité d'émission reste la même, signifiant que l'effet Auger est toujours absent, tandis que la durée de vie du trion et du bi-exciton augmentent légèrement. Au delà de 150 K et jusqu'à 220 K, l'efficacité d'émission chute fortement alors que les durées de vie du trion et du bi-exciton augmentent toujours. Enfin, au delà de 220 K, les durées de vie évoluent peu mais l'efficacité d'émission continue de baisser.

Pour expliquer ces observations, A. L. Efros et A. V. Rodina ont proposé un modèle d'évolution des bandes d'énergie en fonction de la température, présenté schématiquement sur la figure 2.16 [85]. Ce modèle considère que l'écart d'énergie entre le bas de la bande de conduction dans le cœur et dans la coquille évolue avec la température. À basse température, le bas de bande de conduction du cœur se trouve à une énergie plus faible que celui de la coquille. Ainsi, quand on ajoute l'attraction de Coulomb des trous sur les électrons, ces derniers se trouvent confinés dans le cœur du nanocristal. À l'inverse, à température ambiante, l'énergie du bas de bande de conduction est la même pour le cœur et pour la coquille. Les électrons sont alors seulement confinés par le potentiel de Coulomb, qui n'est pas capable de les empêcher d'aller sonder la surface du nanocristal.

Or on peut montrer que le potentiel abrupt à la surface du nanocristal favorise les

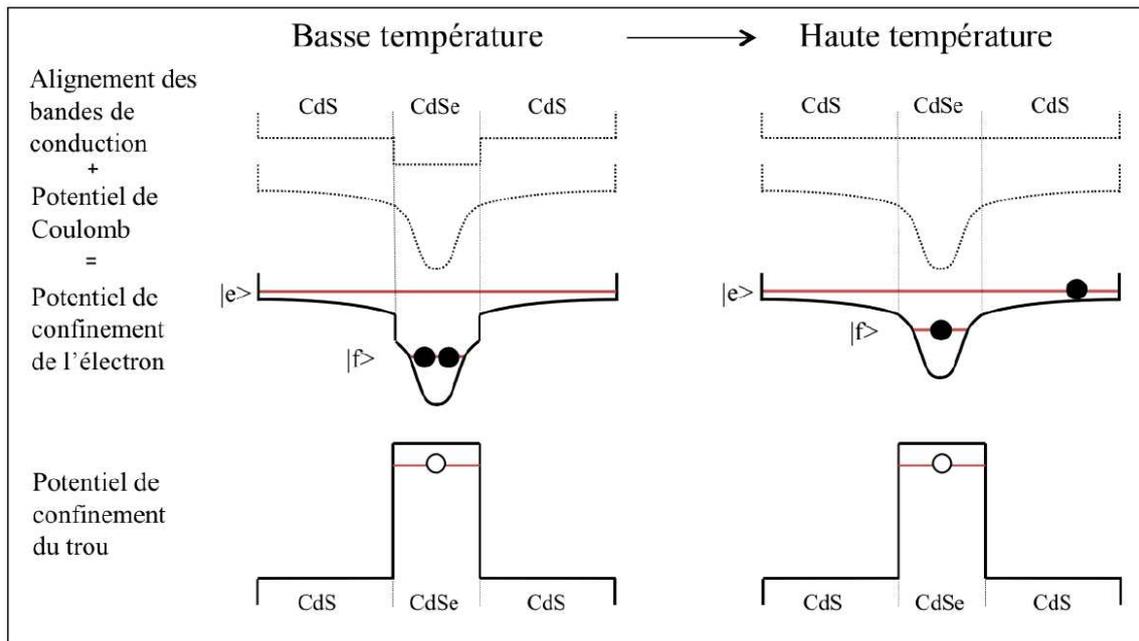


FIG. 2.16 – Schéma du modèle d'alignement des bandes d'un nanocristal ionisé, servant à l'explication de l'activation de l'effet Auger (d'après la référence [58]). À basse température, les deux électrons sont piégés dans le cœur par l'action du décalage d'énergie des bandes de conduction et du potentiel de Coulomb du trou sur les électrons. À haute température, l'un des deux électrons est délocalisé dans la totalité du volume du nanocristal, car, en l'absence de décalage des bandes de conduction, le potentiel de Coulomb provenant du trou ne parvient pas à confiner les deux porteurs négatifs dans le cœur. Dans ce cas, un des électrons peut sonder le potentiel abrupt de la surface du nanocristal, exaltant l'efficacité de l'effet Auger.

recombinaisons Auger [82]. Ainsi, à basse température, les électrons sont confinés dans le cœur où la barrière de potentiel est trop faible pour permettre l'activation de l'effet Auger. Quand la température augmente, les électrons vont pouvoir de plus en plus se délocaliser. Cela réduit les interactions entre eux et le trou, et donc augmente la durée de vie. Au delà d'un certain seuil, un des électrons peut voir la surface du nanocristal permettant l'apparition de l'effet Auger.

2.2.3.2. Preuve de la disparition du scintillement à température cryogénique

Il a donc été montré que la fluorescence des nanocristaux à basse température atteignait une efficacité de 100 % et qu'elle provenait d'un seul état d'émission. Ici, nous allons étudier plus finement cet état d'émission à l'aide de l'ACFI et du facteur de Mandel pour montrer la suppression totale du scintillement jusqu'à des échelles de temps inférieures à la microseconde. Pour cela, nous utilisons à nouveau les nanocristaux ayant une coquille de 6 nm.

Pour commencer, nous pouvons remonter à l'observation de l'histogramme de la trace d'intensité à basse température, visible sur la figure 2.13. Nous voyons alors que ses fluctuations sont bien ajustées par une distribution de Poisson. Ainsi, à l'échelle de la dizaine de millisecondes, le scintillement est supprimé [82].

L'utilisation de l'ACFI nous permet d'aller plus loin dans cette affirmation, en descendant à des échelles de temps de l'ordre de la centaine de nanosecondes. En effet,

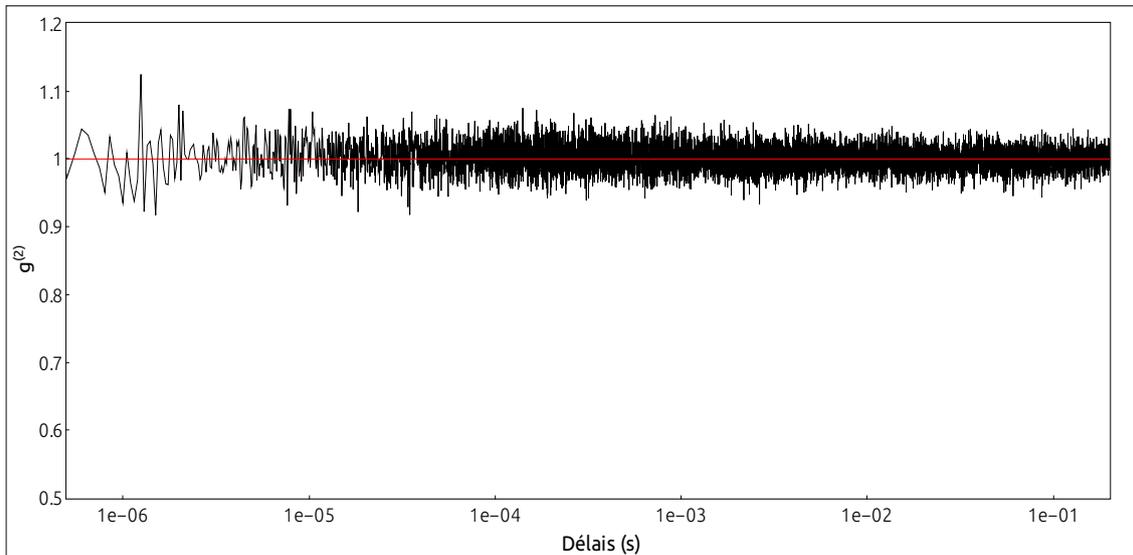


FIG. 2.17 – ACFI d'un nanocristal à 4 K. On peut voir que, contrairement au cas où les nanocristaux sont à l'air, à basse température, l'ACFI vaut 1 quelque soit le délai considéré.

nous pouvons voir sur la figure 2.17 qu'elle a une valeur de 1 pour tous les délais considérés, de la centaine de nanosecondes jusqu'à la seconde. Cela montre que le nanocristal ionisé présente une efficacité quantique du trion parfaitement stable, égale à 1. Les deux électrons et le trou sont confinés dans le cœur. L'environnement proche du nanocristal n'influence pas leur recombinaison.

Cette absence de scintillement est souligné par le facteur de Mandel qui reste très proche de 0 quelque soit la durée T . En effet, on peut voir sur la figure 2.18 que sa valeur reste toujours très faible, même quand il est calculé sur une large plage de temps. Pour les temps courts, il est plus faible que celui calculé à l'air, et reste toujours en dessous de 0,2 pour des plages de calcul atteignant le dixième de seconde.

Si notre montage était parfait, nous ne devrions pas observer d'augmentation du facteur de Mandel avec le temps d'échantillonnage T . Cependant, ce n'est pas le cas, et les différentes sources de bruit que sont les photodiodes elles-mêmes, mais aussi le bruit de fond ou encore la dérive des cales piezo-électriques permettant le positionnement précis de l'objectif sous les nanocristaux, font évoluer à la hausse le facteur de Mandel.

2.3. Augmentation de l'efficacité quantique du bi-exciton à basse température

Tout comme pour le trion, l'émission du bi-exciton est aussi modifiée avec la température. Il a été mentionné au chapitre précédent que les nanocristaux de CdSe-CdS étaient des émetteurs de photons uniques. Cependant, l'observation de l'ACFI au délais proches de 0 (pour un nanocristal à température ambiante, à l'air) montre en effet un très léger pic aux délais nuls.

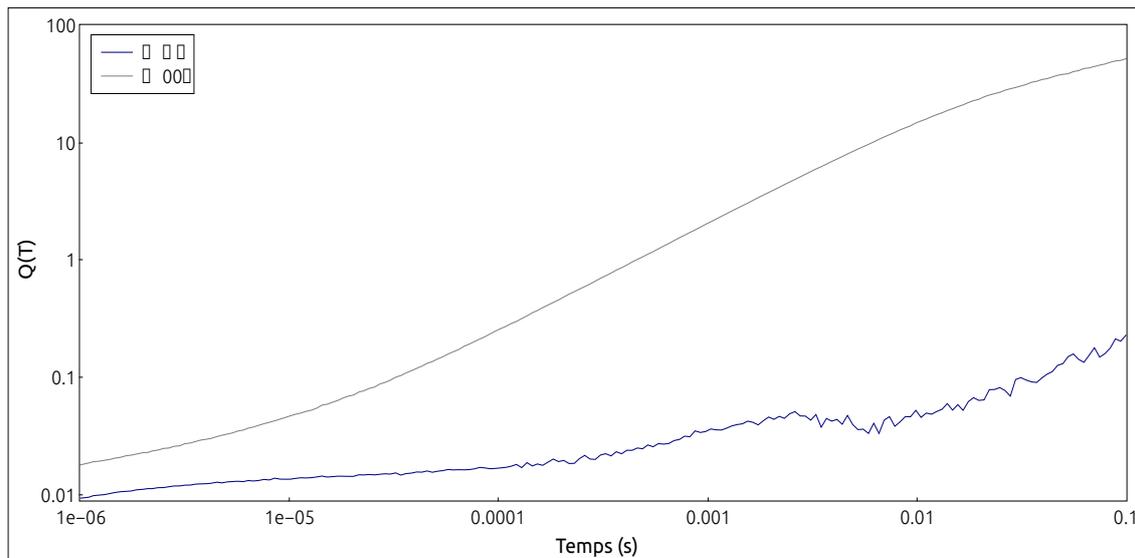


FIG. 2.18 – Facteur de Mandel à 4 K (bleu) et rappel de celui observé à 300 K (gris) à l'air. D'une valeur de 0,01 lorsqu'il est calculé sur une microseconde, il ne dépasse plus 0,2 quand il est calculé pour $T = 0,1s$.

Pour mieux le caractériser, toujours à température ambiante, il est nécessaire de filtrer la fluorescence. Grâce à la méthode d'acquisition de nos données, ce filtrage peut être réalisé *a posteriori*. Pour cela, on choisit les photons dans une gamme d'intensités. Cela permet de ne traiter que les photons provenant de l'état gris ou de l'état brillant.

Ainsi, en filtrant chacun des deux états et en observant leur ACFI aux délais courts, l'état gris montre un léger pic dû à l'émission bi-excitonique (figure 2.19(a)). Nous assistons donc à l'émission du bi-exciton chargé. La comparaison de l'aire de ce pic avec la moyenne de celles des pics voisins permet de remonter à l'efficacité d'émission du bi-exciton chargé [86]. Elle est d'environ 30 % de l'efficacité de l'état gris. Comme l'efficacité quantique de l'état gris est de 40 %, le produit de l'efficacité du bi-exciton chargé par rapport au trion avec l'efficacité quantique du trion donne l'efficacité quantique du bi-exciton. Cette efficacité est d'environ 12 % à température ambiante.

Il est intéressant de noter dès maintenant que nous sommes en régime de pompage faible et que la proportion de bi-exciton créée dans le nanocristal par les impulsions laser est très faible devant celle des mono-excitons. Si aucun phénomène ne vient empêcher la recombinaison radiative des premiers, le pic aux délais nuls aura la même aire que ses voisins. Ce phénomène vient de la distribution de Poisson des créations d'excitons et des probabilités d'enregistrer les événements sur chacune des PDA. En effet, en régime de pompage faible, la valeur moyenne de la distribution de création des excitons est très petite devant 1 ($\eta \ll 1$). La distribution $P(n)$ peut alors être approximée par $P(n) = \eta^n / n!$, donnant $P(1) = \eta$ et $P(2) = \eta^2 / 2$. Si toutes les paires électron-trou se recombinent radiativement, alors l'aire du pic aux délais nuls, dû à la recombinaison de deux paires électron-trou créés par la même impulsion laser, est proportionnelle à $P(2)/2 = \eta^2 / 4$, où le diviseur 2 vient du fait que la moitié des événements ne sont pas détectés à cause des temps morts des PDA. Les pics latéraux sont dus à la recombinaison de deux paires électron-trou provenant de deux impulsions différentes. Dans

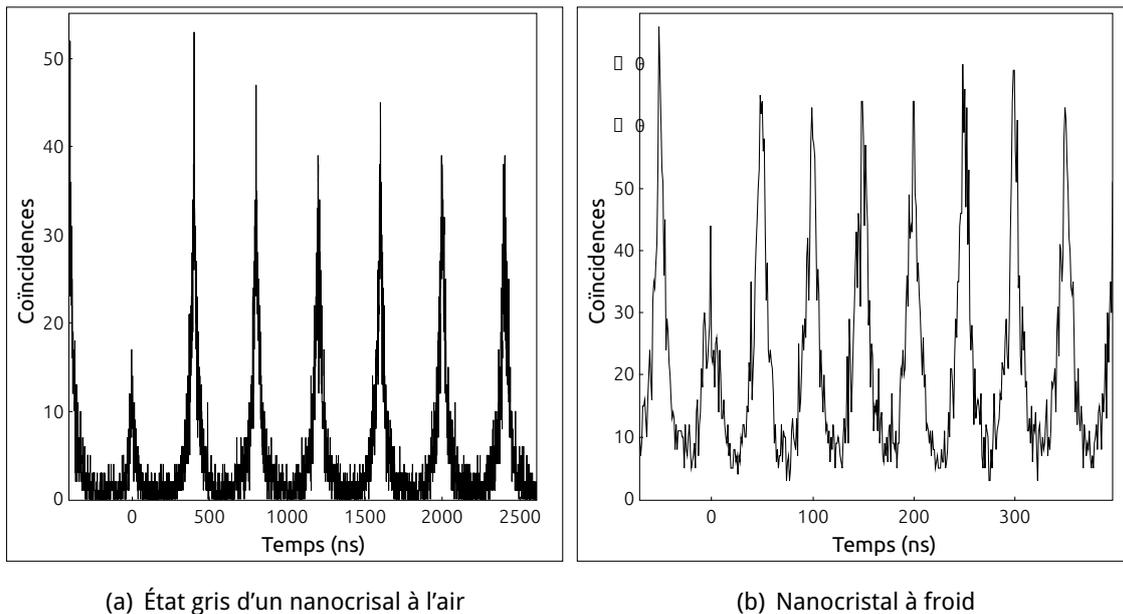


FIG. 2.19 – ACFI aux délais courts de l'état gris d'un nanocristal (a) à l'air et (b) à 4 K. À l'air, l'ACFI de l'état gris est obtenue après filtrage de la trace d'intensité pour ne garder que les enregistrements correspondant au niveau de basse émission. On y voit un pic à délai nul dont l'aire est environ 30 % de celle de ses voisins. Dans le cas de l'ACFI à basse température, l'aire du pic central vaut 60 % de celle de ses voisins.

ce cas, leur aire est proportionnelle à $P(1)/2 \times P(1)/2 = \eta^2/4$. Ainsi, même si le nombre de bi-excitons créés est bien plus faible que celui des mono-excitons, s'ils se recombinent tous radiativement, le pic à délai nul présentera la même aire que les pics latéraux.

La descente en température montre une augmentation de l'aire du pic aux délais nuls par rapport à celle des autres pics, allant jusqu'à atteindre un rapport de 60 % à 4 K (figure 2.19(b)). Comme il a été montré dans la section précédente que l'efficacité quantique du trion atteint une valeur de 100 % à température cryogénique, le rapport des aires des pics donne directement l'efficacité quantique du bi-exciton chargé dans ces conditions. Elle atteint alors 60 %.

Pour expliquer l'augmentation de l'efficacité quantique du bi-exciton chargé quand la température diminue, il faut considérer une nouvelle fois une diminution de l'efficacité de l'effet Auger.

L'étude du déclin de fluorescence du bi-exciton chargé peut être menée par une méthode d'ajustement bi-exponentiel (figure 2.14). On peut aussi procéder par post-sélection sur les paires de photons donnant naissance au pic à délai nul. Pour ce pic, le premier photon émis provient de la recombinaison du bi-exciton et le second de celle du mono-exciton. La connaissance du temps d'arrivée de chaque photon par rapport à l'impulsion laser qui en est à l'origine permet de ne sélectionner, dans le pic à délai nul, que les photons provenant de la recombinaison que l'on souhaite étudier. La figure 2.20 présente les résultats ainsi obtenus pour le bi-exciton. On trouve une durée de vie de 1,5 ns, comme pour l'ajustement bi-exponentiel de la figure 2.14, ce qui montre la

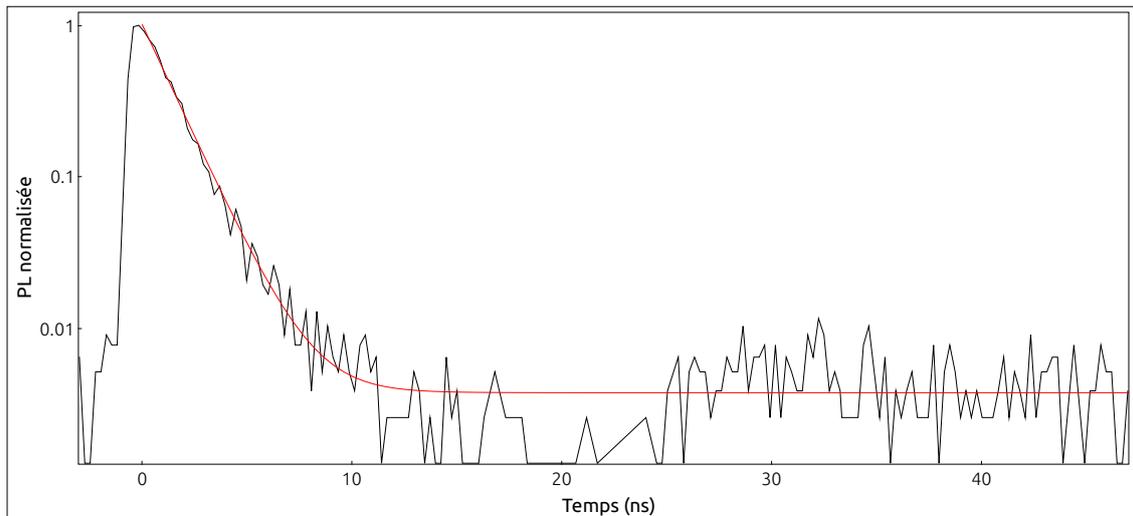


FIG. 2.20 – Déclins de fluorescence du trion, bi-excité chargé à 4 K. La courbe rouge correspond à un ajustement mono-exponentiel. Il est obtenu par filtrage du pic à délai nul de l'ACFI.

cohérence des deux approches.

En utilisant les formules (2.11 et 2.12), nous pouvons calculer la durée de vie radiative et la durée de vie Auger du bi-excité chargé. Ces durées de vie, données dans le tableau 2.1, sont alors de 14 ns et 2,2 ns, respectivement, à température ambiante pour atteindre 2,5 ns et 3,8 ns, respectivement, à 4 K, montrant clairement l'augmentation de l'efficacité des processus de désexcitation radiative et la diminution de l'efficacité des processus Auger. Il est à noter que contrairement au trion, l'efficacité quantique du bi-excité chargé à froid n'est pas de 100 %, cela signifie que l'effet Auger dans ce cas n'est pas complètement supprimé, mais sensiblement inhibé.

	QY	τ_{rad}	τ_{Auger}
300 K	14 %	14 ns	2,2 ns
4 K	60 %	2,5 ns	3,8 ns

TABLE 2.1 – Efficacité quantique, durée de vie radiative et durée de vie Auger du bi-excité chargé à température ambiante et cryogénique.

Ces résultats confirment le modèle proposé pour le trion, consistant en un confinement des porteurs de charge dans le cœur à basse température et à leur délocalisation dans toute la structure à température ambiante.

2.4. Conclusion

Nous avons donc présenté dans ce chapitre les propriétés de référence, à température ambiante sur lame de verre, des nanocristaux que nous avons utilisés pour les différentes études réalisées pendant cette thèse.

La première de ces propriétés est l'intensité de fluorescence, composée de deux niveaux d'émission. L'efficacité quantique du niveau le plus intense, appelé niveau brillant et correspondant à l'émission de l'état neutre du nanocristal, est de 100 %.

Celle du niveau de plus faible intensité, appelé niveau gris et correspondant à l'émission de l'état ionisé du nanocristal, est de 40 %. Le scintillement, provenant de l'alternance entre ces deux niveaux, est fortement réduit par rapport à celui observé dans les nanocristaux de CdSe-ZnS. Une autre propriété est le déclin de fluorescence, décrit par une décroissance bi-exponentielle à cause des deux états d'émission. La durée de vie de chacun des états est, respectivement, de 65 ns et 11 ns. Enfin, une faible émission bi-excitonique est mise en évidence, provenant exclusivement de la recombinaison du bi-exciton chargé. Son efficacité est de 12 % environ.

Dans un second temps, nous avons étudié la modification de ces propriétés avec la température. La durée de vie de fluorescence subit une diminution et la longueur d'onde d'émission se décale vers le bleu. La descente en température se distingue par l'augmentation de l'efficacité quantique du trion, jusqu'à atteindre 1 en dessous de 30 K, impliquant la suppression totale de l'effet Auger à cette température. Un modèle d'activation thermique de l'effet Auger [82] permet de comprendre ce phénomène.

La suppression totale du scintillement à 4 K à toute échelle de temps est montrée grâce à l'étude de l'ACFI et du facteur de Mandel dont les valeurs sont de 1 pour toute échelle de délais pour la première et en dessous de 0,2 pour tout échantillonnage temporel pour le deuxième.

Pour terminer, l'efficacité d'émission du bi-exciton chargé augmente, passant de 12 % à température ambiante à environ 60 % à 4 K, appuyant le modèle de l'activation thermique de l'effet Auger développé pour le trion.

L'ensemble de ces résultats a donné lieu à la rédaction d'un article qui sera soumis prochainement à Phys. Rev. B.

Charge confinement and Auger process inhibition in thick-shell CdSe/CdS nanocrystals at cryogenic temperature: blinking suppression and biexcitonic emission

D. Cannesson[‡], L. Biadala[‡], S. Buil[‡], X. Quélin[‡], C. Javaux[◇], B. Dubertret^{◇,*} and J.-P. Hermier^{‡,⊙†}

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

[◇]*Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, CNRS UMR8213,*

ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France and

[⊙]*Institut Universitaire de France*

The fluorescence of single colloidal thick-shell CdSe/CdS nanocrystals (NCs) are compared at cryogenics temperature (4K) and room temperature (RT) by means of the intensity autocorrelation function (ACF) and lifetimes measurements. The charged biexciton quantum yield (QY) increases from 14% at RT to about 60% at 4K. An original method of photons postselection enables to determine the radiative and Auger decay rates corresponding to the desexcitation of the charged biexcitonic state. The high inhibition of Auger recombination already observed for the trion state of CdSe/CdS NCs at low temperature is shown for the biexcitonic state. At 4K, the ACF is equal to 1 for time scale ranging from 500 ns to 1 s. In contrast with RT operation, the fluorescence intensity is then perfectly stable. All these results highlight the strong confinement of the charge carriers in the CdSe core both for charged biexcitonic and trion states at 4K.

Recently, CdSe NCs with a thick (more than 5 nm) CdS shell have been synthesized [1, 2]. At the single molecule level, the fluorescence emission of these structures fluctuates in intensity but does not blink, i.e. a complete dark state is never reached. It was later shown that this blinking suppression resulted from a reduction of the Auger recombination efficiency. While in regular NCs, the Auger lifetime scales as the volume of the emitter and is usually of the order of 10-100 ps [3, 4], in the case of thick shell CdSe/CdS NCs, Auger lifetimes in the range of tens of nanoseconds have been measured [5, 6, 16]. Strongly suppressed Auger recombinations have also been observed in other core/shell structures [17, 18]. It is well-known that fast Auger processes result in photon antibunching [19, 20] and biexciton emission are hardly observed in regular NCs [21, 22]REF. The efficiency of Auger recombinations also severely limit the use of colloidal NCs in lasing applications [23]. As a consequence, several groups are actively investigating both theoretically [24, 25] and experimentally methods to obtain colloidal NCs with completely suppressed Auger processes [16, 22, 26–28].

In a recent paper [8], the thermal activation of non-radiative Auger recombination was demonstrated for the negative trion state X^* . As a result, the X^* QY increases continuously with decreasing temperature and is close to 100 % under 30 K. A theoretical analysis [8?] suggests that the thermal activation of Auger recombination for the negative trion state comes from the delocalization of one of the electrons from the CdSe core into the CdS shell. This electron probes the abrupt potential at the NC surface, that provokes the non-radiative Auger recombination.

In this paper, the modifications of the CdSe/CdS NCs fluorescence between 4 K and RT are investigated in detail through the anticorrelation function of the inten-

sity (ACF). First, using the value of the ACF at zero delay, the thermal activation of Auger processes is evidenced for the negatively charged biexcitonic BX^* state. Measurements were performed for the charged biexciton (BX^*) lifetime and QY both at RT and at 4K. We found that the BX^* QY increases from 12% at RT to 60% at 4K, showing thermal activation of Auger processes for the BX^* state. A postselection of the photons also provides all the decay rates involved in the desexcitation of BX^* . Using the ACF for positive delays ranging on a time scale of more than 6 orders of magnitude (from less than 1 μ s to 1 s), the intensity fluctuations at RT and 4K are compared. While a super-poissonian statistics corresponding to blinking is observed at RT, a perfect poissonian statistics is measured at 4 K. The trion of a CdSe/CdS NC is then a perfect emitting state with no QY fluctuations. These results are interpreted in terms of strong confinement of the charge carriers in the NC core both for BX^* and X^* .

CdSe/CdS core-shell NCs with a 2.5 nm core radius and a 6 nm thick shell were synthesized using a modification of the method described in [2]. Their emission is centered around 660 nm with a full width at half maximum of about 30 nm. The nanoparticles were suspended in a mixture of 90% hexane and 10 % octane and spin coated on a glass coverslip in such a way that single NCs could be observed with an epifluorescent microscope. At 4K, the coverslip was mounted in a continuous flow helium cryostat (Microstat-He HiRes, Oxford Instruments), and observed with an inverted microscope (IX 71, Olympus). The NCs were excited with a laser diode emitting at 405 nm (LDH 405, Picoquant, pulse duration \sim 70 ps, repetition rate of 2.5 or 5 MHz at RT and 20 MHz at 4K). The pump excitation is weak: the probability to create n electron-hole pairs follows a poissonian statistics [6] with a mean value lower than 0.2. The emission

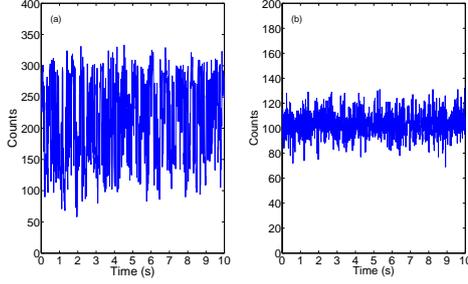


FIG. 1. (a) Fluorescence intensity trace of a single NC at RT in air. (b) Fluorescence intensity trace of a single NC at 4K.

was collected by an objective with 1.4 numerical aperture (RT) or 0.7 numerical aperture (4K) and analyzed with a Hanbury-Brown and Twiss setup (avalanche photodiodes SPCM-AQR-13, Perkin-Elmer, time resolution of 300 ps). The photodetection signals were sent into a PicoHarp 300 module (Picoquant) that gives the absolute time for each photodetection event with a precision close to the time resolution of the photodiodes (300 ps) [11]. The data from a single record provide the fluorescence intensity versus time, the histogram of the delays between photons at a time scale only limited by the duration of the experiment and the photoluminescence (PL) decay. From a very general point of view, using a single set of data offers the possibility to apply postselection approaches. When biexcitonic cascades are detected, in contrast with a standard Hanbury-Brown and Twiss setup that only gives the delay between photons, the photons corresponding to biexcitonic and monoexcitonic emission can be selected and the decay rates of the two states can be deduced.

Under low excitation, in air and at RT, fluorescence intensity versus time of a single NC switches between two values corresponding to a bright state and a grey state (see fig. 1a). These two states were attributed respectively to the monoexciton X and trion X^* states [6]. The bright state exhibits a near unity QY while the grey state radiative QY $Q_{X^*}^{RT}$ is about 40% [6, 8]. The attribution of these two states was further confirmed by the PL decay that can be well fitted by a bi-exponential [6, 8, 10]. The long component ($\geq \tau_b=60$ ns) corresponds to the X state while the short component ($\sim \tau_g=10$ ns) corresponds to the X^* state.

Under vacuum, at 4K, a CdSe/CdS NC is always ionized [8] and the fluorescence trace for a NC under low power excitation (Fig. 1b) denotes only one state. It has been identified as the negative trion by polarization-resolved PL measurements in magnetic fields [8] QY of the trion state ($Q_{X^*}^{4K}$) under 30 K is also close to 100 % and its lifetime about 8ns [8]. In contrast with CdSe/CdS

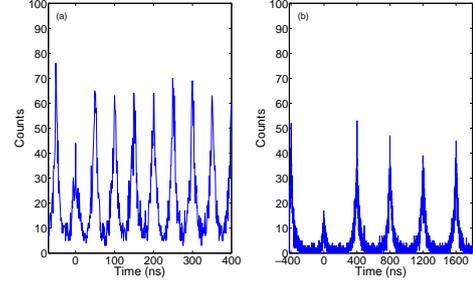


FIG. 2. (a) Coincidence counts at 4K. The area of the peak at zero delay is 60 % of the mean area of the lateral peaks. (b) Coincidence counts of the emission of another NC when it is in a ionized state at RT. The area of the peak at zero delay is 35 % of the mean area of the lateral peaks.

NCs at RT, the Auger recombination of X^* is not observed here. From 30K to 300K, it was found that the Auger lifetime decreases from a non measurable value to a typical value of 15 ns.

The consequence of thermal Auger effects activation is now analyzed in terms of biexcitonic state BX^* recombination. Its QY is quantified both at 4K and at RT. This analysis is done using a method based on the intensity autocorrelation measurement and presented in details in [34]. Fig. 2a shows a typical coincidences histogram at short delays at 4K. The peak at 0 delay has an area equal to 60% of the mean area of the lateral peaks. Under low pump excitation, this value is the ratio between the radiative QY of the BX^* state and the radiative QY of the X^* state. Since the X^* state has a near unity QY, the BX^* QY is found to be 60 %.

We now characterize the BX^* QY at RT. Since the NC oscillates between X^* and X states under air, the photons corresponding to the X^* state are selected using a post-acquisition intensity threshold [6]. For these photons, the histogram of the delays between photons (Fig. 2b) was calculated. The area of the peak at zero delay is about 35 % of the mean area of the lateral peaks. Since the X^* QY is ~ 40 % at RT, we deduce that the QY of the BX^* at room temperature is of the order of $40\% \times 35\% \sim 14\%$. The BX^* QY at 4K is thus 4 times greater than the one at RT. This value does not depend on the NC.

In the peak at delays close to zero (Fig. 2a,b), coincidences correspond to the detection of a two photons cascade: the first detection event is due to a radiative recombination of BX^* while the second event corresponds to the photons generated by the desexcitation of X^* . Since the delay between the laser pulse and each collected photon are recording, the photons stemming from BX^* and the ones stemming from X^* can be tagged unambiguously [11]. In Fig. 3, the corresponding PL decays for

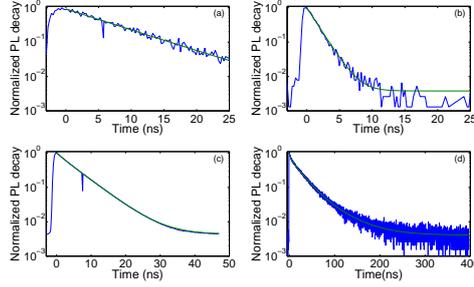


FIG. 3. (a) PL decay corresponding to X^* recombination. The photons are selected from the peak at zero delay (see Fig. 2a). The red line is a monoexponential decay (with an offset, lifetime of 7 ns). (b) PL decay corresponding to BX^* recombination. The photons are selected from the peak at zero delay of Fig. 2a. The red line is a monoexponential decay (with an offset, lifetime of 1.5 ns). (c) Total PL decay. The red line is a bi-exponential decay (with an offset, lifetime of 1.5 ns and 5.7 ns). (d) PL decay corresponding to X^* recombination at RT (the photons are post-selected using a threshold intensity as in Fig 2). The red line is a tri-exponential decay (with an offset, lifetimes of 1.9 ns (20 %), 11 ns (55 %), 28 ns (18 %)). The first component corresponds to the BX^* state, the second one to the X^* state. The last component corresponds to residual photons of the X state that have not been filtered.

X^* (Fig. 3a) and BX^* states (Fig. 3b) are plotted. These curves are perfectly fitted by a monoexponential decay. From these fits, we obtain the lifetime of X^* (7 ns) and BX^* (1.5 ns). These values are very close to the ones obtained with a bi-exponential fit of the total PL (Fig. 3c). The total decay rate of the BX^* state $k_{BX^*}^{rad,4K}$ is the sum of the radiative decay rate $k_{BX^*}^{rad,4K}$ and the Auger decay rate $k_{BX^*}^{Auger,4K}$. Since the radiative QY $Q_{BX^*}^{4K} = 60\%$ is equal to the fraction $k_{BX^*}^{rad,4K} / (k_{BX^*}^{rad,4K} + k_{BX^*}^{Auger,4K})$, all the decay rates can be calculated. One finds that $k_{BX^*}^{rad,4K} = 1/2.5 \text{ ns}^{-1}$ and $k_{BX^*}^{Auger,4K} = 1/3.8 \text{ ns}^{-1}$. In principle, the same method could be applied at room temperature. However, the X^* QY as well as the one of BX^* are much lower at room temperature. Taking into account the ratios $Q_{BX^*}^{4K} / Q_{BX^*}^{RT} \sim 4$ and $Q_{X^*}^{4K} / Q_{X^*}^{RT} \sim 2.5$, the experimental time needed to record the same number of coincidences becomes very long. Another method consists in fitting the PL decay. At 4K, the two methods give very close results and the analysis of the coincidences histogram gave a clear interpretation of the long and short components of the PL decay. At RT, the fit of the PL decay rate (Fig. 3d) corresponding to the photons selected in the X^* state (as in Fig. 2b) leads to a value ~ 1.9 ns for the BX^* lifetime, that corresponds to $k_{BX^*}^{rad,RT} = 1/14 \text{ ns}^{-1}$ and $k_{BX^*}^{Auger,4K} = 1/2.2 \text{ ns}^{-1}$.

The typical QY, radiative and Auger lifetimes of BX^* at 4K and RT are summarized in table I. First, one

	QY	Radiative lifetime (ns)	Auger lifetime (ns)
BX^* (RT)	14 %	14	2.2
BX^* (4K)	60 %	2.5	3.8

TABLE I. QY, Auger and radiative lifetimes of the BX^* state at RT and 4K.

can notice that the Auger processes efficiency decreases with the temperature. In strong contrast, the radiative lifetime is ~ 6 times reduced between RT and 4K. In the case of the X^* state [8], a qualitatively similar behaviour was observed: the radiative lifetime decreases while Auger processes are completely suppressed. This was explained by the electrons localization. At 300K, a CdSe/CdS NC is a quasi-type II structure because the conduction band offset (CBO) between CdSe and CdS is close to zero that explains the long exciton lifetime time (≥ 60 ns). The results reported in [8] were consistent with a low conduction band offset between CdSe and CdS of -50 meV. At cryogenic temperature, the NC is a type I nanostructure and electrons are no more delocalized in the whole CdSe/CdS structure, but confined like the holes in the CdSe core. This confinement results in the decrease of the radiative lifetime of X^* . However electrons do not probe anymore the abrupt potential at the NC surface, and non-radiative Auger recombination are inhibited even if the charges confinement is highly enhanced. For X^* , Auger recombinations are suppressed at 4K while the radiative lifetime typically decreases from 32 ns to 8 ns from RT to 4K [8]. The data of table I first confirm the analysis for the X^* recombination. It also shows that the radiative lifetime of BX^* is 6 times lower at 4K when compared to RT. However, there is a difference between X^* and BX^* since Auger recombinations are still observed at 4K for BX^* (the peak at zero delay of the coincidence counts is always lower than the other ones). A likely explanation is that the wavefunction of the electron of BX^* with the highest energy is slightly delocalized in the shell and probes the step potential at the NC surface.

The thermal activation of the Auger process for the BX^* state was studied through the comparison of $g^2(\tau = 0)$ between RT and 4K. The ACF is now used to demonstrate the dramatic modification of the intensity fluctuations between RT and 4K. Indeed, the ACF provides a full-comprehensive description of the fluctuations of the NCs intensity emission. Fig. 4a represents the normalized area of the consecutive peaks of the ACF (the delay between each peak is equal to 400 ns at RT). For delays positive and lower than 1 ms, the ACF is close to 1.1. This reflects an additional bunching of the fluorescence due to the switching of the NC fluorescence between grey and bright states at all these time scales. The value of the ACF is however close 1 due to the high quantum ef-

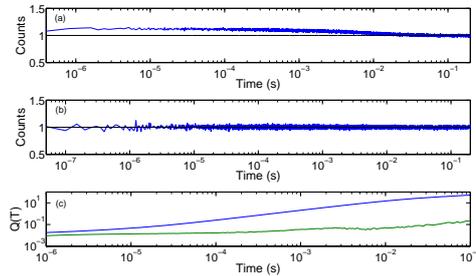


FIG. 4. (a) Normalized area of the peaks of the autocorrelation function (au total jusqu'à 0.5s, Å modifier). (b) Normalized area of the peaks of the autocorrelation function (au total jusqu'à 0.5s, Å modifier). (c) Mandel factor $Q(T)$ at RT (continuous line) and 4K (dashed line).

efficiency of the grey state that induces a slightly low difference between the fluorescence intensity of bright and grey periods. Beyond 1 ms, the ACF decreases slowly to 1 showing that the no blinking occurs over 10 ms time scale as already reported [2]. These results are in strong contrast with the ones obtained for standard CdSe/ZnS NCs [12]. For these NCs, the deviation from the 1 value of the ACF is much higher due to perfect extinction of the ionized NC. Moreover the ACF decreases very slowly just falling abruptly to 1 at a time close to the measurement duration. It also depends strongly on the considered time interval for the calculation. All these properties were related to the power law statistics followed by the duration of the extinction periods [9] that is not observed for CdSe/CdS NCs [2, 15].

Even if the ACF remains close to 1, the slight deviation from unity has a strong impact in terms of intensity fluctuations. This can be illustrated through the Mandel factor $Q(T)$. $Q(T)$ is defined as $\langle (\Delta N_T)^2 \rangle / \langle N_T \rangle - 1$ where the subscript T means that the standard deviation $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ and the average $\langle N \rangle$ are calculated over a measurement lasting T . $Q(T)$ evaluates the deviation from the poissonian distribution of the number of photons detected during a time bin T , that constitutes the standard quantum limit and the shot noise level. For a poissonian statistics, $Q(T) = 0$ while for a perfect single photon source $Q(T) = -1$. A value of $Q(T) > 0$ corresponds to a super poissonian distribution that is observed for a single emitter in case of flickering.

$Q(T)$ is directly calculated by dividing the time trace in periods of duration T (chosen as a multiple of the laser repetition period) for which the number of detected photons is computed. Due to flickering, $Q(T)$ increases with T (Figure 1c). At short values ($\leq 10 \mu\text{s}$) of T , $Q(T)$ increases relatively slowly due to the strong antibunching observed at zero delay that makes the stream of photons

steady at short time scales. From $T = 10 \mu\text{s}$ to 10 ms, $Q(T)$ increases linearly. This can be understood through the equation directly linking $Q(T)$ to the autocorrelation function of the intensity $g^{(2)}(\tau)$ [13, 14]:

$$Q(T) = \frac{N_T}{T} \int_{-T}^T \left[1 - \frac{|\tau|}{T} \right] (g^{(2)}(\tau) - 1) d\tau \quad (1)$$

This equation is valid under continuous excitation but, in our case, it is a good approximation when T is much larger than the period between the laser pulses. Since $g^{(2)}(\tau)$ is nearly constant between $10 \mu\text{s}$ and 10 ms, $Q(T)$ is a linear function of T . For higher values of T , $Q(T)$ increases more slowly due to the decrease of $g^{(2)}(\tau)$ at high values of τ . This behavior corresponds to the absence of long periods of low emission. However, for a time bin T of 10 ms (typical in intensity measurements), $Q(T)$ exceeds 10.

Under low excitation, the ACF at 4K is plotted in Fig. 4b for delays ranging from 100 ns to 1s. The unitary value of the ACF observed in Fig. 2b shows that no intensity fluctuations occur at time scales ranging from 100 ns (the repetition rate of the laser is now 20 MHz) to 1 s. The NC is then ionized and the quantum efficiency of the trion state is perfectly stable and equal to 1 (the contribution of multiexcitonic states in the intensity emission is lower than 10 % since the probability to excite the NC is lower than 0.2). The two electrons and the hole of X^* are confined in the core of the NC and the close environment of the NC does not influence the X^* recombination. X^* is a perfect and stable emitting excited as the Auger effect is thermally suppressed. The absence of flickering at all time scales is also highlighted by the value of $Q(T)$ (Fig. 2c) that remains very close to 0 whatever the value of T . The absence of blinking is also highlighted by the value of $Q(T)$ (Fig. 1c) that is always lower than 10^{-2} whatever the value of T .

In conclusion, the fluorescence of single CdSe/CdS NCs at 4K and RT has been studied in detail. Through original analysis of the time statistics of the photons, the complete suppression of blinking at 4K has been demonstrated. While the recombination of X^* is purely radiative, the QY of BX^* is 4 times higher than at RT and up to 60 %. A method of photons postselection is used to measure the rates involved in BX^* recombinations. All these results enables to understand in detail the modification with the temperature of the charge confinement both for X^* and BX^* . Electrons and holes are highly localized in the core at 4K. These results are a promising step for the synthesis of NC with 100% fluorescence quantum yield at 300K that be could be also used lasing applications.

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

-
- * benoit.dubertret@espci.fr
† hermier@physique.uvsq.fr
- [1] Y.F. Chen, J. Vela, H. Htoon, J.L. Casson, D.J. Werder, D.A. Bussian, V.I. Klimov, and J.A. Hollingsworth, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5026 (2008).
 - [2] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Qu \AA lin, J-P. Hermier and B. Dubertret, *Nat. Mat.* **7**, 659 (2008).
 - [3] V. Klimov, A. Mikhailovsky, D. McBranch, C. Leatherdale, M. Bawendi, *Science* **287**, 1011 (2000)
 - [4] Al. L. Efros, M. Rosen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110 (1997)
 - [5] F. Garcia-Santamara, Y. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **9**, 3482 (2009)
 - [6] P. Spinicelli, S. Buil, X. Qu \AA lin, B. Mahler, B. Dubertret and J-P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136801 (2009)
 - [7] A. Shabaev, A. V. Rodina and Al. L. Efros, *Phys. Rev. B* **86** 205311 (2012)
 - [8] C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, Al. L. Efros, D. R. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Qu \AA lin, J-P. Hermier, *Nat. Nano.* **8**, 206 (2013)
 - [9] X. Brokmann, J.P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.P. Bouchaud, M. Dahan, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 120601 (2003)
 - [10] D. Canneson, I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Qu \AA lin, C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret and J-P. Hermier, *Phys. Rev. B* **84**, 245423 (2011)
 - [11] D. Canneson, I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Qu \AA lin, C. Javaux, B. Dubertret and J-P. Hermier, *New J. Phys.* **14**, 063035 (2012)
 - [12] G. Messin, J.P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, M. Dahan, *Opt. Lett.* **26**, 1891 (2001)
 - [13] L. Mandel, *Opt. Lett.* **4**, 205 (1979)
 - [14] G. Messin, *Habilitation À Diriger des Recherches, Université Paris Sud* (2008).
 - [15] O.Chen, J. Zhao, V.P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H-S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, M. G. Bawendi, *Nat Mat.* (2013),doi:10.1038/nmat3539
 - [16] F. Garcia-Santamaria, S. Brovelli, R. Viswanatha, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, S. Crooker, V. I. Klimov, *Nano Lett.* **11**, 687 (2011)
 - [17] R. Osovsky, D. Cheskis, V. Kloper, A. Sashchiuk, M. Kroner, and E. Lifshitz, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 197401 (2009)
 - [18] X. Y. Wang, X. F. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. M. Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros, and T. D. Krauss, *Nature* **459**, 686 (2009)
 - [19] B. Lounis, H.A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, and W.E. Moerner, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 399 (2000)
 - [20] X. Brokmann, G. Messin, P. Desbiolles, E. Giacobino, M. Dahan and J.P. Hermier, *New J. Phys.* **6**, 99 (2004).
 - [21] B. Fisher, J-M Caruge, Y.T. Chan, J. E. Halpert, M. Bawendi, *Chem. Phys.*, **318**, 71 (2005)
 - [22] B. Fisher, J-M Caruge, M. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 087403 (2005)
 - [23] V. Klimov, A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. Hollingsworth, C. Leatherdale, and M. Bawendi, *Science* **290**, 314 (2000)
 - [24] L. W. Wang, M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056404 (2003)
 - [25] G. E. Cragg et al. A. L. Efros, *Nano Lett.* **10**, 313 (2010)
 - [26] D. Oron, M. Kazes, and U. Banin, *Phys. Rev. B* **75**, 035330 (2007)
 - [27] M. Zavelani-Rossi, M. G. Lupo, F. Tassone, L. Manna, and G. Lanzani, *Nano Lett.* **10**, 3142 (2010)
 - [28] Y. S. Park et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187401 (2011)
 - [29] S. Brovelli, R. D. Schaller, S. A. Crooker, F. Garcia-Santamaria, Y. Chen, R. Viswanatha, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, V. I. Klimov, *Nat. Comm.* **2**, 280 (2011)
 - [30] D.E. Gomez, K. van Embden, P. Mulvaney, M. J. Fern \AA e, H.D. Rubinsztein-Dunlop, *ACS Nano* **3**, 2281 (2009)
 - [31] K. Pechstedt, T. Whittle, J. Baumberg, and T. Melvin, *J. Phys. Chem.* **114**, 12069 (2010)
 - [32] J. Muller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, and H. Weller, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 381 (2004)
 - [33] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan and J.P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107403 (2004)
 - [34] G. Nair, L-Y Chang, S.M. Geyer, and M. Bawendi, *Nano Lett.* **11**, 1136 (2011)

Chapitre 3

Émission spontanée, plasmons et couches d'or

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'intérêt de modifier l'environnement électromagnétique du nanocristal afin d'en contrôler les propriétés de fluorescence. Dans une première partie, nous allons rappeler brièvement l'expression du taux d'amortissement de l'émission spontanée d'un système à deux niveaux et sa modification par l'environnement.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les plasmons. En particulier, nous nous attarderons sur les plasmons de surface, localisés et délocalisés, qui sont à l'origine des propriétés optiques particulières des structures métalliques que nous avons utilisés.

Dans une dernière partie, nous décrirons les couches d'or semi-continues qui ont été utilisées afin de réaliser la modification des propriétés de fluorescence des nanocristaux. Nous verrons à la fois leurs propriétés morphologies et optiques, présentant chacune des caractéristiques spécifiques.

3.1. Émission spontanée dans un environnement, régime de couplage faible

Dans cette section nous nous intéressons à la description de l'influence de l'environnement sur l'émission spontanée d'un émetteur quantique, décrit par un système à deux niveaux.

3.1.1. Dynamique d'émission spontanée

Considérons un système à deux niveaux a et b , a étant l'état fondamental et b l'état excité, couplé à un continuum de modes optiques. En nous plaçant dans l'hypothèse d'un régime de couplage faible, l'interaction de couplage entre le dipôle et le continuum de modes optiques est traitée comme une perturbation du système à deux niveaux. L'évolution de l'état quantique avec le temps est régie par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi(t)\rangle = (H_0 + H_p) |\Phi(t)\rangle \quad (3.1)$$

où H_0 est l'hamiltonien du système à deux niveaux seul et H_p celui décrivant la perturbation : $H_p = \hat{E} \cdot \hat{D}$. \hat{D} est l'opérateur dipôle et \hat{E} celui associé au champ électroma-

gnétique.

La résolution de ce problème est standard [87] et nous n'en donnerons que le résultat sans plus de démonstration.

Si l'émetteur est dans l'état excité ($|\phi_i\rangle = |b, 0\rangle$) au temps initial ($t = 0$), la résolution de l'équation de Schrödinger nous donne le taux d'amortissement du système ainsi :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_f | \widehat{\mathbf{E}} \cdot \widehat{\mathbf{D}} | \phi_i \rangle \right|^2 \rho(\hbar\omega_0) \quad (3.2)$$

$\rho(\hbar\omega_0)$ est la densité d'état finaux, à la fréquence d'émission. Cette équation est connue sous le nom de *règle d'or de Fermi*.

3.1.2. Émission spontanée dans un milieu d'indice n

Nous pouvons définir la densité d'états comme le rapport entre le nombre d'états du quasi-continuum dN , dans l'intervalle énergétique de largeur dE compris entre E et $E + dE$, et cette même largeur :

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE} \quad (3.3)$$

Considérons maintenant notre système à deux niveaux placé dans le vide, de volume V , cubique, et d'arête L de grande dimension devant le système considéré. Il est alors possible, par la prise en compte des modes de ce volume, de déduire la densité d'états à la fréquence ω [88] :

$$\rho(\omega, \Theta, \phi) = \frac{\omega^2 V}{8\pi^3 c^3} \quad (3.4)$$

En appliquant la règle d'or de Fermi, le taux d'amortissement devient :

$$\Gamma_0 = \frac{\omega^3 |\mathbf{p}|^2}{3\pi\hbar\epsilon_0 c^3} \quad (3.5)$$

où $\mathbf{p} = |\widehat{\mathbf{E}} \cdot \widehat{\mathbf{D}}|$ est le moment dipolaire de transition entre les deux états.

Si l'on considère un milieu d'indice n , la formule 3.5 devient :

$$\Gamma_n = \frac{n\omega^3 |\mathbf{p}|^2}{3\pi\hbar\epsilon_0 c^3} \quad (3.6)$$

Nous pouvons donc voir que la modification du taux d'amortissement de l'émission spontanée est directement reliée au milieu dans lequel se trouve l'émetteur par l'indice n de ce milieu.

3.1.3. Facteur de Purcell

Nous avons donc introduit le fait que l'émission spontanée n'est pas une propriété intrinsèque à l'émetteur, mais qu'elle dépend crucialement de l'environnement électromagnétique dans lequel il se trouve.

Afin de quantifier la modification de l'émission spontanée pour un environnement donné, on utilise très souvent le *Facteur de Purcell* défini par $\frac{\Gamma}{\Gamma_0}$, où Γ_0 est le taux d'amortissement dans le vide et Γ le taux d'amortissement observé. Ce facteur a été proposé par E. M. Purcell en 1946 [89]. Dans le cas particulier d'une cavité diélectrique mono-mode et un émetteur placé au maximum du champ électrique, on a :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{3\lambda^3 Q}{4\pi^2 V} \quad (3.7)$$

Dans cette formule, Q est le facteur de qualité de la cavité et V son volume modal, défini par :

$$V = \frac{\int \epsilon(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2 d^3r}{\max(\epsilon(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2)} \quad (3.8)$$

où $\vec{u}(\vec{r})$ décrit la dépendance spatiale du mode de cavité.

Beaucoup d'études ont déjà été menées ou sont en cours sur la modification de la durée de vie d'un émetteur individuel. Diverses structures diélectriques telles que des micro-piliers [26, 27], micro-disques [90], cristaux photoniques [30, 31] ou autres cavités [28] ont permis d'obtenir, grâce à des facteurs de qualité supérieurs à 1000, des réductions de durées de vies donnant un facteur de Purcell de plus de 10.

Cependant, cette approche n'est valable que si la largeur de raie de l'émetteur est nettement inférieure à la largeur du mode de la cavité ($\Delta\lambda_{em} \ll \Delta\lambda_{cav}$). Dans le cas contraire, le facteur de qualité Q doit être remplacé par le facteur de qualité de l'émetteur $Q_{em} = \lambda_{em}/\Delta\lambda_{em}$ dans la formule 3.7. L'accélération de l'émission spontanée par des cavités de fort facteur de qualité est alors une approche peu pertinente.

Dans le cas des émetteurs utilisés à température ambiante comme les nanocristaux, la largeur de raie est importante (elle vaut typiquement 30 nm pour les nanocristaux utilisés dans nos travaux). Pour ce type d'émetteurs, une alternative consiste à utiliser des structures métalliques, comme dans les premières expériences sur la modification de l'émission spontanée réalisées par K. H. Drexhage en 1968 [91]. Pour de tels dispositifs, le strict calcul du facteur de Purcell par la formule 3.7 n'est plus possible [92]. En effet, à cause des pertes du métal, $\epsilon(\vec{r})$ n'est plus une quantité réelle et le volume V ne peut être défini. Cependant, cette formule permet de comprendre qualitativement tout l'intérêt des structures plasmoniques. En ce qui concerne le volume modal des structures diélectriques, sa limite inférieure est de l'ordre la moitié de la longueur d'onde d'étude au cube ($V \gtrsim \frac{\lambda^3}{2}$). Dans les structures métalliques, les champs électromagnétiques peuvent être beaucoup plus localisés et le volume du mode V peut atteindre des valeurs bien inférieures. Un autre effet des pertes est la dégradation du facteur de qualité Q , mais ceci a un avantage quant à l'accordabilité de la cavité avec les émetteurs qui devient un critère beaucoup moins contraignant. Les structures plasmoniques apparaissant alors comme des structures photoniques large bande.

Même si elles sont beaucoup moins nombreuses que les études sur les cavités diélectriques, diverses études ont été réalisées sur des cavités plasmoniques, comme des nano-antennes ou des réseaux [32, 33, 34]. Nous avons choisi d'utiliser les résonances plasmons particulières de films semi-continus, où le désordre permet d'obtenir à la fois une large gamme spectrale de couplage et une très forte localisation et exaltation du champ électromagnétique.

Dans la suite, nous décrirons ces structures. Pour commencer, nous présentons le phénomène de résonance plasmon qui est à l'origine des propriétés si particulières des nanostructures métalliques.

3.2. Plasmons

Les propriétés optiques des métaux proviennent essentiellement du mouvement de leurs électrons, dont les bandes d'énergie diffèrent grandement de celles des semi-conducteurs que nous avons pu voir au premier chapitre.

La bande de conduction n'est cette fois plus vide, même à température nulle. Les électrons situés dans cette bande ne sont plus liés à un atome particulier et peuvent se déplacer dans tout le métal, sous forme d'un *nuage* d'électrons libres. C'est cette propriété qui est responsable de la conduction électrique des métaux. Elle est aussi responsable d'un autre phénomène que nous allons présenter maintenant : les résonances plasmons.

3.2.1. Fréquence plasma et résonance plasmon

Considérons tout d'abord un film mince métallique, décrit simplement par un nombre n d'électrons libres par unité de volume. Plaçons ce film dans un environnement uniformément et positivement chargé et décrivons ce système par une approche classique de l'électron. Ce modèle est appelé *modèle de jellium* et donne une description élémentaire nous permettant de comprendre le phénomène qui nous intéresse.

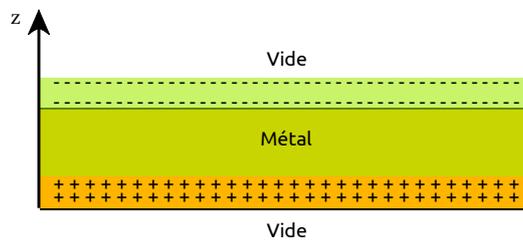


FIG. 3.1 – Illustration de la configuration utilisée dans le modèle de jellium utilisé pour introduire le phénomène d'oscillation des électrons dans un métal.

On considère la normale au film suivant l'axe z . La figure 3.1 donne une illustration de la configuration que nous étudions. Le champ électrique, homogène, est appliqué suivant cet axe : $E_{ext} \vec{z}$. Par conséquent, les électrons subissent une force $-eE_{ext} \vec{z}$ qui les déplace suivant z , faisant apparaître une charge de surface négative nez sur une face de l'interface et positive sur l'autre, ayant pour effet d'annuler le champ à l'intérieur du métal.

Au temps $t = 0$, coupons le champ extérieur. Les électrons ne sont plus soumis à une force extérieure. Ils vont donc revenir à leur position initiale. Cependant, ces électrons vont acquérir de l'inertie et vont donc dépasser leur position d'origine, recréant par la même occasion un champ électrique. Si l'on néglige les pertes, ainsi que la force magnétique, l'oscillation peut être décrite par l'équation :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -eE_z \quad (3.9)$$

D'après le théorème de Gauss, le champ E_z généré par la surface infinie de charge nez est égal à $E_z = n|ez|/2\epsilon_0$. Comme nous traitons un film mince, nous devons prendre en compte les deux surfaces, et par conséquent, multiplier la valeur du champ par deux. On peut alors réécrire l'équation 3.9 :

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{ne^2}{m\epsilon_0} z = 0 \quad (3.10)$$

De cette équation, nous trouvons la fréquence d'oscillation collective des électrons dans le films : $\sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}$. Cette fréquence est appelée *fréquence plasma* et est notée ω_p :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (3.11)$$

Les charges électroniques peuvent donc être amenées à osciller. Si cette oscillation a lieu dans le volume du métal, on parle alors de *plasmon de volume*. Si elle a lieu à la surface du métal, c'est un *plasmon de surface*. Nous allons nous intéresser à ce deuxième cas, d'abord pour une surface plane, pour ensuite nous intéresser à l'oscillation des charges électroniques d'une nanoparticule métallique sphérique.

3.2.2. Plasmons polaritons de surface

Les plasmons polaritons de surface (spp, pour Surface Plasmon Polariton) définissent l'état résultant du couplage entre les oscillations électroniques (plasmons) et l'onde électromagnétique évanescente qu'elles génèrent (polariton) à une interface entre un métal et un milieu diélectrique.

Une telle onde, à la fois électronique et électromagnétique reste confinée à l'interface entre les deux milieux, tout en se propageant le long de cette interface. Nous allons ici étudier les conditions d'existence d'une telle onde.

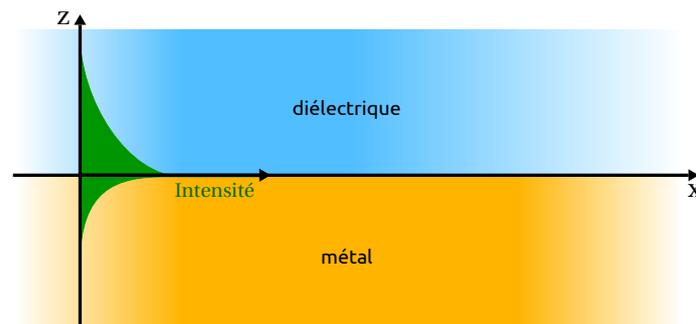


FIG. 3.2 – Représentation schématique de l'interface métal/diélectrique ainsi que de l'amplitude décroissante suivant z du plasmon de surface se propageant suivant x .

Pour cela, définissons une interface métal diélectrique, dont le plan est suivant xy et la normale suivant z , comme représenté sur la figure 3.2. Nous considérons un métal non magnétique, $\mu_m = 1$. Sa fonction diélectrique, complexe, est $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$. Dans le domaine spectral considéré, ϵ'_m est négatif. Les valeurs prises par la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour divers matériaux, dont les métaux, comme l'or, ont été mesurées et sont tabulées dans des ouvrages de références tels que [93].

Considérons une onde qui se propage sur une telle interface, suivant l'axe x , polarisée linéairement TE ou TM. Nous pouvons définir ψ_j comme la composante transverse du champ :

$$\psi_j = \begin{cases} E_{jy} & \text{dans le cas TE} \\ H_{jy} & \text{dans le cas TM} \end{cases} \quad (3.12)$$

où $j = m, d$ permet considérer séparément le métal ou le diélectrique, respectivement. Alors, la résolution des équations de Maxwell donne :

$$\Delta\psi_j + \epsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} \psi_j = 0 \quad (3.13)$$

pour laquelle on va chercher les solutions, sachant que l'onde est évanescence en z . Les solutions sont de la forme :

$$\begin{cases} \psi_m = A_m \exp(\alpha_m z) \exp(i(k_x x - \omega t)) & \text{dans le métal, en } z < 0 \\ \psi_d = A_d \exp(-\alpha_d z) \exp(i(k_x x - \omega t)) & \text{dans le diélectrique, en } z > 0 \end{cases} \quad (3.14)$$

avec α_j une constante positive prenant en compte le caractère évanescence. Alors, pour la polarisation TE, les conditions aux limites donnent :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial E_d}{\partial z} \right|_{z=0} &= \left. \frac{\partial E_m}{\partial z} \right|_{z=0} \\ E_d|_{z=0} &= E_m|_{z=0} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Ce qui implique :

$$-\alpha_d A_d = \alpha_m A_m \quad (3.16)$$

Comme les amplitudes sont positives et égales pour des raisons de continuité à l'interface, cela fixe la relation entre α_d et α_m : $\alpha_m = -\alpha_d$, relation impossible à vérifier car ces deux constantes ont été définies comme positives. Les plasmons polaritons de surface ne peuvent donc pas exister dans cette polarisation TE.

Pour la polarisation TM, les conditions aux limites donnent :

$$\begin{aligned} \left. \frac{1}{\epsilon_d} \frac{\partial H_d}{\partial z} \right|_{z=0} &= \left. \frac{1}{\epsilon_m} \frac{\partial H_m}{\partial z} \right|_{z=0} \\ H_d|_{z=0} &= H_m|_{z=0} \end{aligned} \quad (3.17)$$

et par conséquent :

$$-\frac{\alpha_d A_d}{\epsilon_d} = \frac{\alpha_m A_m}{\epsilon_m} \quad (3.18)$$

soit :

$$\frac{\alpha_d}{\epsilon_d} = -\frac{\alpha_m}{\epsilon_m} \quad (3.19)$$

ce qui devient possible si $\epsilon_d \epsilon_m < 0$.

L'existence de plasmons de surface n'est donc possible que sous certaines conditions et en polarisation TM uniquement. L'équation de propagation de cette onde est alors :

$$-\alpha_j^2 + k_x^2 = \epsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} \quad (3.20)$$

k_x est le vecteur d'onde de propagation de l'onde à la surface. Cette onde définissant le plasmon polariton de surface, nous le notons k_{spp} . La relation de dispersion est donnée, en cherchant k_{spp} égal dans les deux milieux, par :

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (3.21)$$

Comme nous avons dit plus haut que la fonction diélectrique du métal est complexe, alors le vecteur d'onde des plasmons de surface est complexe lui aussi et de la forme $k_{spp} = k'_{spp} + \imath k''_{spp}$:

$$\begin{aligned} k'_{spp} &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}} \\ k''_{spp} &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d}\right)^3 \frac{\epsilon''_m}{2\epsilon_m'^2}} \end{aligned} \quad (3.22)$$

et par conséquent, pour que k'_{spp} soit réel, on impose que $\frac{\epsilon'_m \epsilon_d}{\epsilon'_m + \epsilon_d} > 0$ et donc $\epsilon_d < -\epsilon'_m$.

Ainsi, un plasmon polariton de surface ne peut exister qu'en polarisation TM si la partie réelle de la fonction diélectrique du métal est négative et que sa valeur absolue est plus grande que celle du diélectrique formant l'autre partie de l'interface.

Nous pouvons maintenant étudier l'extension spatiale de ces plasmons.

Deux grandeurs sont intéressantes : la longueur de propagation le long de l'interface et la profondeur de pénétration du plasmon dans chaque milieu de part et d'autre de l'interface (on parle d'*épaisseur de peau*).

Pour trouver ces grandeurs, il faut revenir à l'équation du champ :

$$\begin{aligned} H_m &= H_0 \exp(\alpha_m z) \exp(\imath((k'_x + \imath k''_x)x - \omega t)) \\ H_d &= H_0 \exp(-\alpha_d z) \exp(\imath((k'_x + \imath k''_x)x - \omega t)) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Pour la détermination de l'épaisseur de peau, ce sont les composantes $\exp(\pm \alpha_j z)$ qui nous intéressent. En particulier, l'épaisseur de peau dans chaque milieu est donnée par $\tilde{z}_j = 1/\alpha_j$ et les α_j se calculent d'après 3.19 et 3.20 :

$$\begin{aligned} \alpha_m &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m'^2}{|\epsilon'_m + \epsilon_d|}} \\ \alpha_d &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d^2}{|\epsilon'_m + \epsilon_d|}} \end{aligned} \quad (3.24)$$

et par conséquent :

$$\begin{aligned} \tilde{z}_m &= \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|\epsilon'_m + \epsilon_d|}{\epsilon_m'^2}} \\ \tilde{z}_d &= \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|\epsilon'_m + \epsilon_d|}{\epsilon_d^2}} \end{aligned} \quad (3.25)$$

On peut alors voir que l'épaisseur de peau est plus importante dans le diélectrique que dans le métal, $|\epsilon'_m|$ étant plus grand que ϵ_d .

Pour la longueur de propagation le long de l'interface, c'est le terme $\exp(-k''_x x)$ qui nous intéresse, car il traduit l'amortissement suivant x . La longueur de propagation est alors donnée par :

$$L = \frac{c}{\omega} \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_m + \epsilon_d}{\epsilon'_m \epsilon_d}\right)^3 \frac{\epsilon_m'^2}{\epsilon_m''}} \quad (3.26)$$

Enfin, on peut comparer la relation de dispersion des plasmons à celle d'une onde dans un milieu diélectrique d'indice n :

$$k_n = \frac{\omega}{c} n \quad (3.27)$$

Ces deux relations de dispersion, pour une onde dans un diélectrique et les plasmons polaritons à la surface d'un métal, sont tracées schématiquement sur la figure 3.3(a) et on peut alors voir que le vecteur d'onde propagatif du plasmon est toujours plus grand que celui de l'onde dans le milieu diélectrique d'indice n . Ce point est crucial car il empêche un couplage direct entre une onde électromagnétique se propageant dans le diélectrique et le plasmon.

Il faut alors utiliser des méthodes alternatives pour réaliser ce couplage.

Configuration de Kretschmann Cette méthode de couplage consiste à utiliser la différence d'indice d'un milieu diélectrique n_2 à la surface d'une couche mince métallique par rapport à l'indice du milieu n_1 environnant la surface opposée. Ainsi, si le diélectrique n_2 possède un indice suffisamment élevé, certains vecteurs d'ondes de l'onde incidente passant par ce milieu pourront se coupler aux plasmons polaritons de la surface opposée. La figure 3.3(b) propose un schéma de ce couplage. Un tel couplage n'est possible que si l'épaisseur du métal est plus fine que l'épaisseur de peau des plasmons de surface. Ils s'étendent alors spatialement jusque dans le diélectrique n_2 , permettant un recouvrement non nul des ondes lumineuses et plasmoniques.

Réseau L'utilisation d'un réseau est une autre possibilité permettant le couplage de la lumière avec les plasmons polaritons de surface. Dans ce cas, la propagation de l'onde dans le milieu périodique défini par le réseau est décrite par les modes de Bloch. Or ces modes conservent la périodicité du réseau. Alors la relation de dispersion se replie dans la première zone de Brillouin, entrant ainsi dans le cône de lumière. Cette technique est schématisée sur la figure 3.3(c). Il suffit alors d'ajuster le réseau afin d'obtenir le couplage avec les longueurs d'ondes désirées.

Lorsque la couche d'or présente une rugosité, son spectre spatial présente des composantes de Fourier permettant le couplage entre les plasmons de surface et une onde électromagnétique.

Champ proche Enfin, dans son champ proche, un dipôle possède des vecteurs d'onde supérieurs à $k_{vide} = \omega/c$. Ces vecteurs d'ondes s'étendent au delà du cône de lumière, et il est alors possible d'en trouver qui s'étendent jusqu'à croiser la courbe de dispersion des plasmons de surface du métal. Une illustration de ce phénomène est donnée sur la figure 3.3(d), où l'ellipse verte présente schématiquement les vecteurs d'ondes k d'un émetteur de pulsation ω , dont certaines composantes s'étendent en dehors du cône de lumière pour aller croiser la relation de dispersion des plasmons.

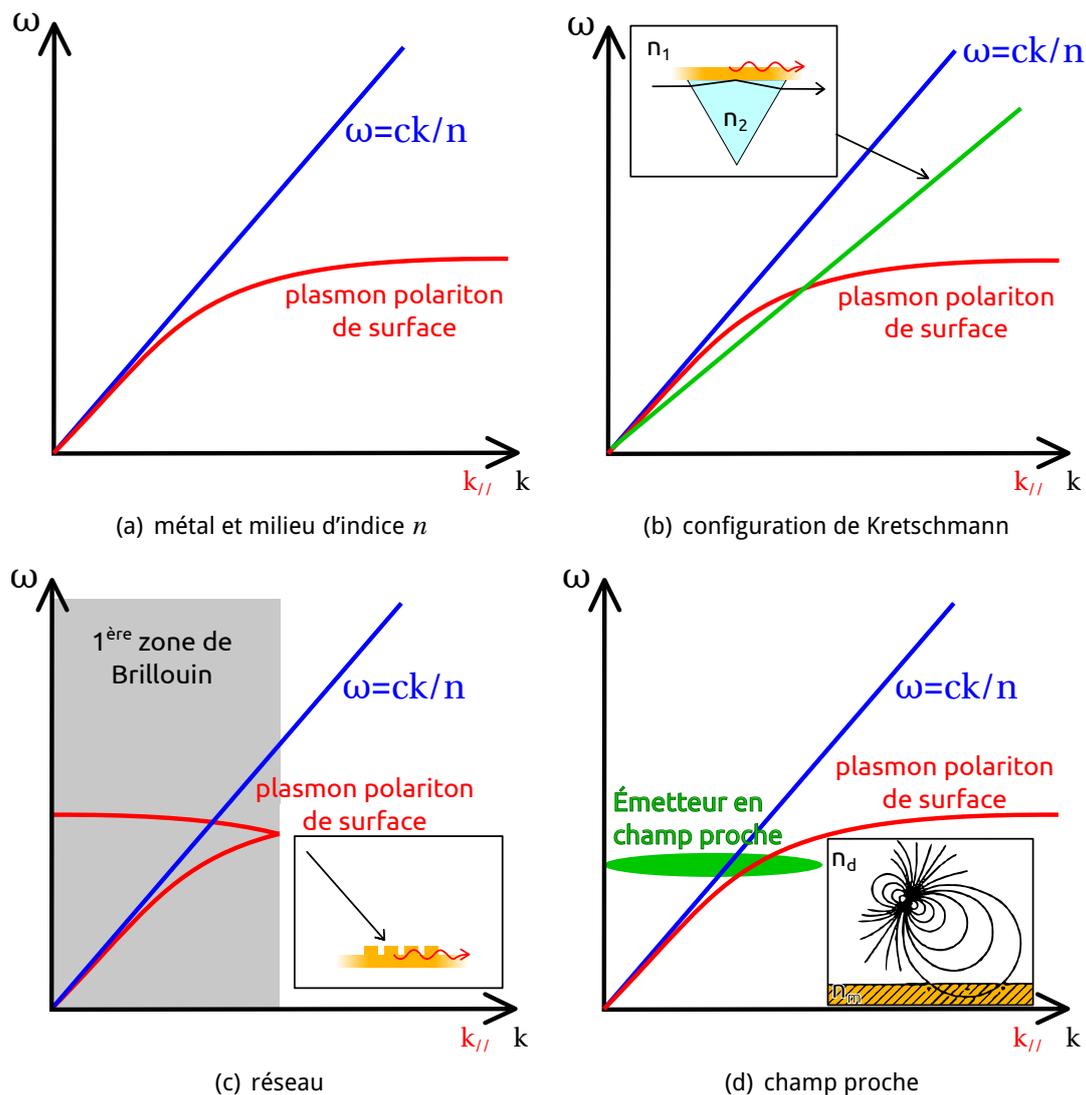


FIG. 3.3 – Représentation schématique des relations de dispersion dans un milieu diélectrique d'indice n et des plasmons de surface, dans différentes configurations.

C'est le phénomène qui permet le couplage des nanocristaux aux plasmons de surface existant sur des films d'or. En effet, les nanocristaux étant déposés directement sur la surface métallique, une part de leur émission en champ proche peut se coupler aux plasmons polaritons de surface.

3.2.3. Plasmons localisés

Il existe un autre type de plasmons, intermédiaire entre les plasmons de volume et les plasmons de surface. Ce type de plasmon apparaît pour des particules métalliques de taille nanométrique. On parle alors de plasmon de surface localisé.

Pour comprendre les propriétés de ce type de plasmons, examinons le cas d'une bille métallique de taille nanométrique dans une matrice diélectrique. Nous nous plaçons dans le cas où le diamètre de la bille est très petit devant la longueur d'onde d'étude. Le champ est alors homogène à l'échelle de notre particule métallique et on

peut considérer la réponse du système par sa réponse électrostatique. On appelle cette configuration l'approximation *quasi-statique*. C'est une des approches possible pour l'étude des résonances plasmon de très petites billes métalliques.

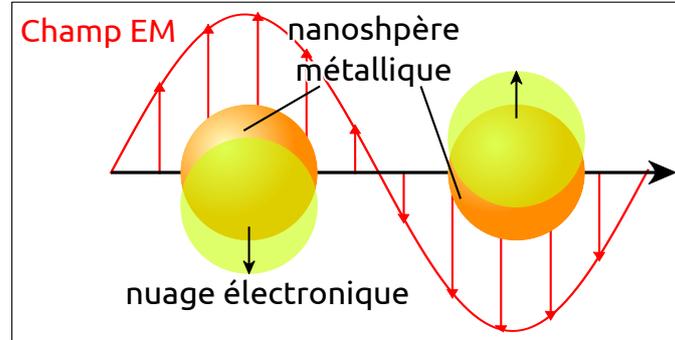


FIG. 3.4 – Représentation schématique de l'oscillation des électrons autour d'une particule métallique nanométrique sous l'effet d'un champ électromagnétique

Lorsque cette particule est soumise à un champ électromagnétique \vec{E}_0 , ses électrons libres vont entrer en oscillation, à l'instar de ce que nous avons vu pour un film métallique avec le modèle de jellium. La figure 3.4 montre une représentation schématique de ce phénomène. Il se crée alors un dipôle dont la polarisabilité est :

$$\alpha(\omega) = R^3 \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d} \quad (3.28)$$

où R est le rayon de la bille métallique, $\epsilon_m(\omega)$ sa fonction diélectrique, dépendante de la longueur d'onde du champ incident, et ϵ_d la constante diélectrique de la matrice environnant la particule métallique.

Dans cette approche simplifiée, la longueur d'onde de la résonance plasmon dipolaire n'évolue pas avec la taille de la particule. Seule son intensité et la largeur du pic d'extinction varient.

Dans les faits, d'autres paramètres entrent en jeu, comme l'évolution de la fonction diélectrique de la particule métallique en fonction de sa taille, sous l'effet du confinement quantique, ou l'apparition de moments quadripolaires ou d'ordres encore plus élevés quand les dimensions de la particule ne sont plus négligeables devant la longueur d'onde. Ces paramètres entraînent un décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance plasmon à mesure que la taille de la particule augmente.

Si l'on s'intéresse maintenant au champ dipolaire E_{dipole} induit par l'oscillation de ses électrons, alors on obtient :

$$\mathbf{E}_{dipole} = k^2 \exp(ikr) \frac{\mathbf{r} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{P})}{r^3} + \exp(ikr) (1 - ikr) \frac{[\mathbf{r}^2 \mathbf{P} - 3\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{P})]}{r^5} \quad (3.29)$$

où \mathbf{P} est le moment dipolaire. Cette expression contient deux termes. Le premier, montrant une dépendance en $1/r$ correspond à la diffusion du dipôle en champ lointain. Le second, en $1/r^3$ vient de l'absorption du dipôle. Ainsi, plus on s'écarte de la bille, plus le champ électromagnétique diminue, et plus il correspond à la composante de diffusion, celle-ci décroissant bien moins vite que la composante d'absorption.

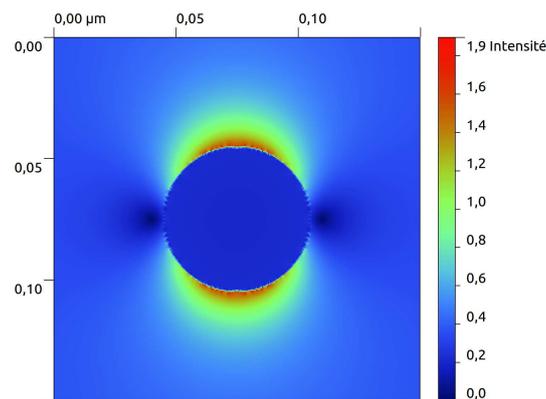


Fig. 3.5 – Carte du champ électromagnétique autour d'une bille de 30 nm de rayon et d'une bille de 60 nm de rayon. La longueur d'onde d'excitation est de 600 nm et, la propagation de l'onde est perpendiculaire au plan.

La figure 3.5 montre la répartition de l'intensité du champ électromagnétique autour d'une bille de 30 nm de rayon éclairée, perpendiculairement au plan présenté, avec une longueur d'onde de 600 nm, résultat d'une simulation FDTD (différences finies sur les domaines temporels). On peut observer des zones de localisation du champ de part et d'autre de la bille, parallèlement à la polarisation incidente.

On peut ainsi noter une forte localisation du champ électromagnétique à la surface d'une telle bille métallique, dont l'intensité dépend de la taille de la bille.

Si la particule n'est plus une bille mais une ellipsoïde métallique dont les trois diamètres sont différents, alors elle possédera trois résonances plasmon dipolaires à des longueurs d'onde différentes suivant son orientation par rapport au champ électromagnétique.

Si l'on ne considère maintenant plus une mais deux billes métalliques, alors il peut se créer un couplage entre les oscillations des électrons dans les deux billes. Ainsi, il est possible, suivant la polarisation de l'onde incidente, d'obtenir une localisation du champ entre les deux billes bien plus intense qu'à la surface d'une bille unique. La figure 3.6 en montre un exemple pour un dimère formé de deux billes d'or de 30 nm de rayon et séparées de 4 nm (figures 3.6(a) et 3.6(b)), de 8 nm (figure 3.6(c)) et de 16 nm (figure 3.6(d)). Elles sont éclairées par une onde polarisée parallèlement (figures 3.6(a), 3.6(c) et 3.6(d)) ou perpendiculairement (figure 3.6(b)) au dimère, se propageant perpendiculairement au plan observé et d'une longueur d'onde de 600 nm. Ces résultats ont été obtenus par FDTD. On peut voir dans le premier cas une très forte localisation et exaltation du champ dans la zone de séparation entre les deux billes. L'intensité du champ et de la localisation dépend fortement de la distance entre les deux billes, l'intensité diminuant rapidement quand les billes s'éloignent. Dans le second cas, on observe seulement la même localisation que celle obtenue autour d'une bille unique, mais sur les deux billes.

Nos films métalliques semi-continus sont constitués d'îlots d'or de dimensions, de formes et de séparations variées. Leur propriétés particulières sont expliquées par la coexistence des plasmons localisés et délocalisés (spp) [94].

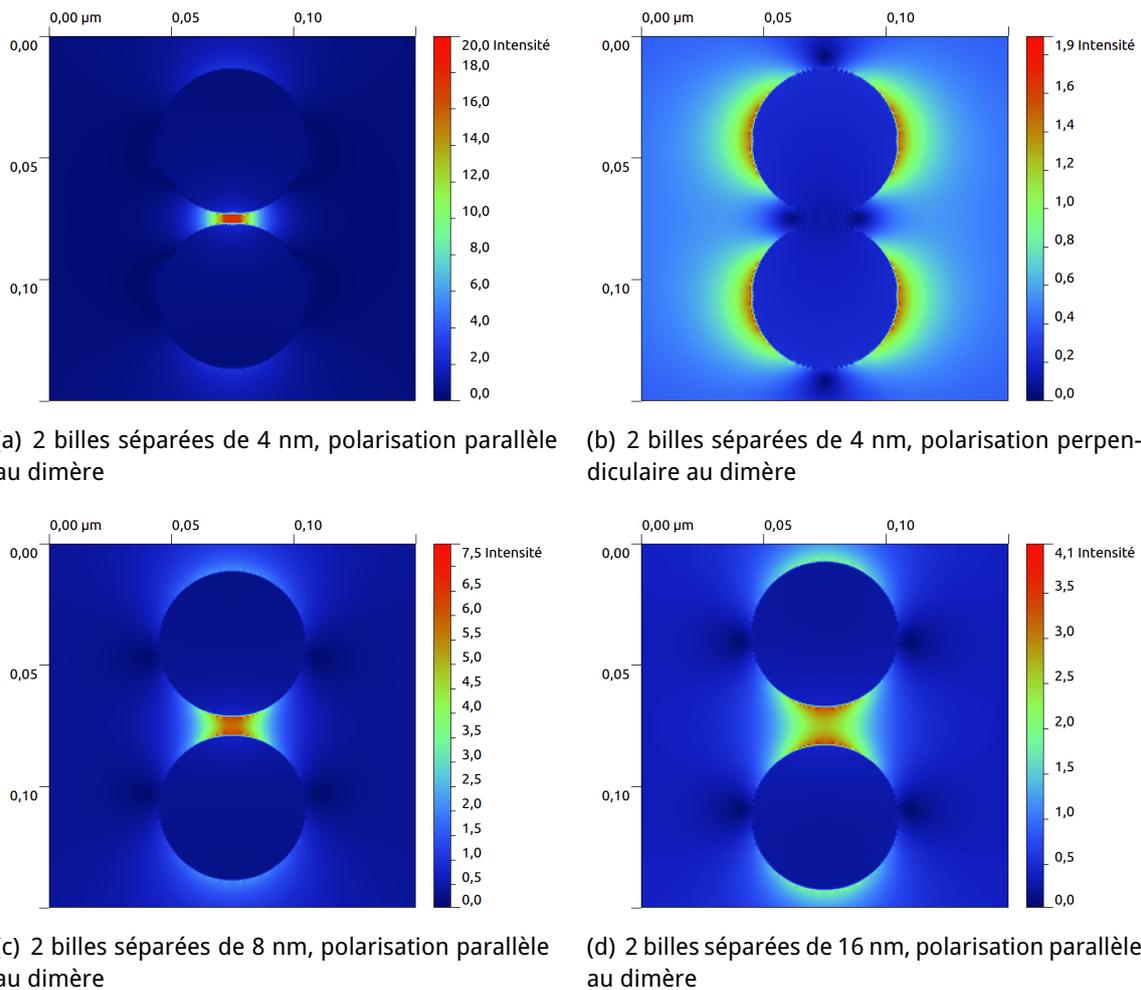


FIG. 3.6 – Carte du champ électromagnétique d'un dimère formé de deux billes de 30 nm de rayon et séparées de (a, b) 4 nm, (c) de 8 nm et (d) de 16 nm. La longueur d'onde incidente est de 600 nm, la propagation est perpendiculaire au plan et la polarisation est (a, c, d) parallèle ou (b) perpendiculaire au dimère formé par les deux billes. On peut voir que le couplage entre les deux billes n'a lieu que quand la polarisation est parallèle au dimère et que plus les billes sont rapprochées, plus la localisation et l'intensité sont fortes. Quand la polarisation est perpendiculaire au dimère, on observe juste la résonance dipolaire d'une bille simple, comme sur la figure 3.5.

3.3. Films semi-continus d'or

Les films semi-continus d'or sont des couches minces aléatoires réalisées sous le seuil de percolation, mais proches de ce seuil, et présentant des propriétés optiques particulières que nous allons détailler dans ce chapitre. Nous verrons au chapitre 4 que la méthode utilisée pour obtenir de telles couches influence de façon cruciale leur couplage avec des nanocristaux de CdSe-CdS.

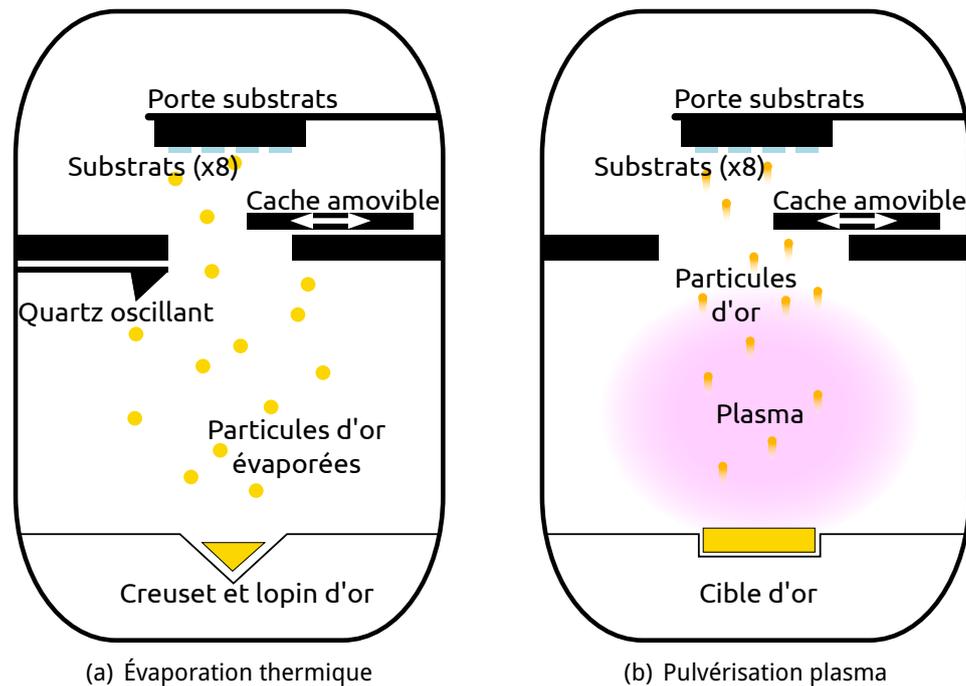


FIG. 3.7 – Schéma des deux bâtis de dépôt.

3.3.1. Méthodes de dépôt

Les films d'or ont tous été réalisés au laboratoire, par deux techniques de croissance différentes : l'évaporation thermique sous ultra-vide et la pulvérisation plasma radio-fréquence.

3.3.1.1. Évaporation thermique sous ultra-vide

Le bâti d'évaporation thermique sous ultra-vide est composé d'une enceinte permettant d'atteindre un vide de 10^{-9} torr dans laquelle sont placés les différents composants permettant l'évaporation de l'or sur un substrat. Le schéma 3.7(a) présente ces différents éléments. Le lopin d'or à évaporer est placé dans un creuset en tungstène dans lequel on fait passer un fort courant afin de faire fondre le métal puis de l'évaporer. Les substrats, de silice, ont subi préalablement un nettoyage spécifique, consistant en un ponçage avec du calcium puis un rinçage dans un bain d'acide puis d'eau distillée. Ils sont placés dans un porte substrat à la verticale au-dessus du creuset. Une balance à quartz et un cache amovible permettent de contrôler parfaitement l'épaisseur du dépôt souhaité.

3.3.1.2. Pulvérisation plasma radio-fréquence

Le bâti de pulvérisation plasma radio-fréquence est lui aussi constitué d'une enceinte, mais celle-ci ne permet pas d'atteindre l'*ultra-vide*. Elle permet cependant de descendre jusqu'à un vide de 10^{-7} torr. Les substrats sont eux aussi placés au-dessus de la cible d'or utilisée pour le dépôt et un cache est aussi présent afin de contrôler l'épaisseur du dépôt. Cette fois-ci, le dépôt se fait par arrachement des atomes d'or de la cible par un plasma radio-fréquence réalisé dans de l'argon situé entre la cible et les sub-

strats. La figure 3.7(b) montre un schéma de ce bâti.

Le contrôle du temps et de la vitesse de dépôt pour les deux méthodes utilisées permet d'obtenir une large variété d'échantillons, allant de grains d'or isolés jusqu'aux films continus en passant par la zone autour de la percolation présentant des films semi-continus aux propriétés particulièrement intéressantes. Ce seuil correspond au moment où le dépôt métallique devient conducteur. En effet, à faible concentration, le dépôt est constitué de grains isolés, par conséquent il est isolant. À forte concentration, le dépôt est continu et conducteur. La percolation correspond au moment où les grains d'or se rejoignent pour former le premier chemin traversant entièrement l'échantillon.

3.3.2. Morphologie et spectrophotométrie des films d'or semi-continus

Les films d'or utilisés dans cette thèse sont donc des films d'or semi-continus, juste sous le seuil de percolation. De cette concentration proche du seuil de percolation, il résulte des propriétés morphologiques et spectroscopiques particulières, telles que la *fractalité* ou la présence d'un plateau d'absorption résultant d'une large distribution de résonances plasmon.

Nous allons voir ici les propriétés morphologiques et spectroscopiques de ces films, pour les deux méthodes de dépôt. Il en ressort que ces films ont des propriétés similaires mais comportent aussi des différences qui pourraient expliquer les résultats que nous verrons au chapitre 4.

3.3.2.1. Morphologie

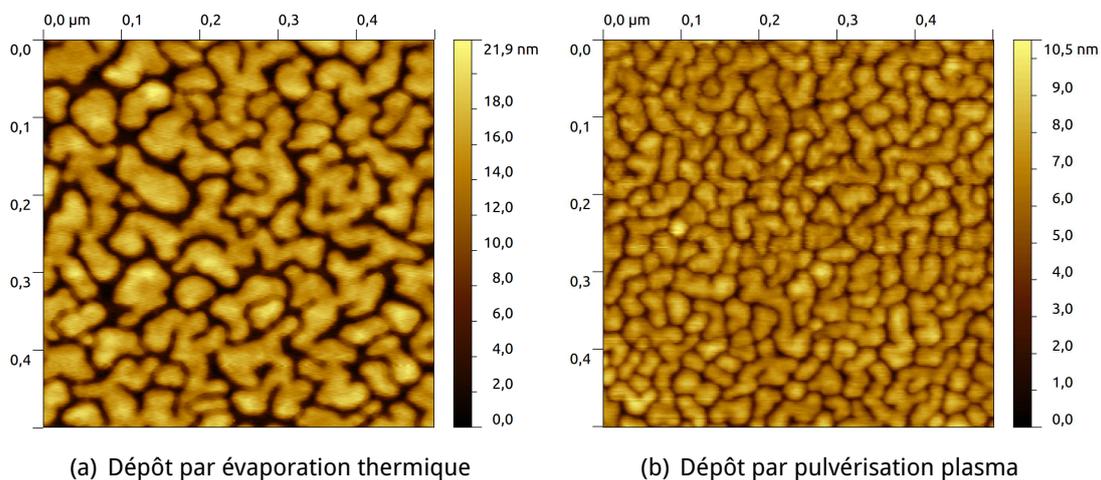


FIG. 3.8 – Image de microscopie à force atomique de couches d'or semi-continues proche du seuil de percolation obtenues avec les deux techniques de dépôt.

Ces films d'or sont donc constitués d'îlots d'or de taille et de forme aléatoires, comme on peut le voir sur la figure 3.8. La taille moyenne de ces îlots ainsi que l'espace entre les différents îlots dépendent crucialement des conditions de dépôt. Cependant, l'aspect général reste le même, avec des formes variées, plus ou moins connectées les unes aux autres et plus ou moins grandes.

Il est important de noter la différence de taille moyenne des grains d'or entre les deux dépôts, et donc l'intergrain, car ils auront un rôle crucial dans les résultats sur le couplage avec les nanocristaux. Comme on peut le voir, entre la figure 3.8(a) et la figure 3.8(b), présentant respectivement des topographies réalisées par microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) pour un film semi-continu obtenu par évaporation sous ultra-vide et un second film semi-continu obtenu par pulvérisation plasma, un facteur 2, approximativement, apparaît, à la fois sur la dimension latérale des grains d'or et sur leur hauteur.

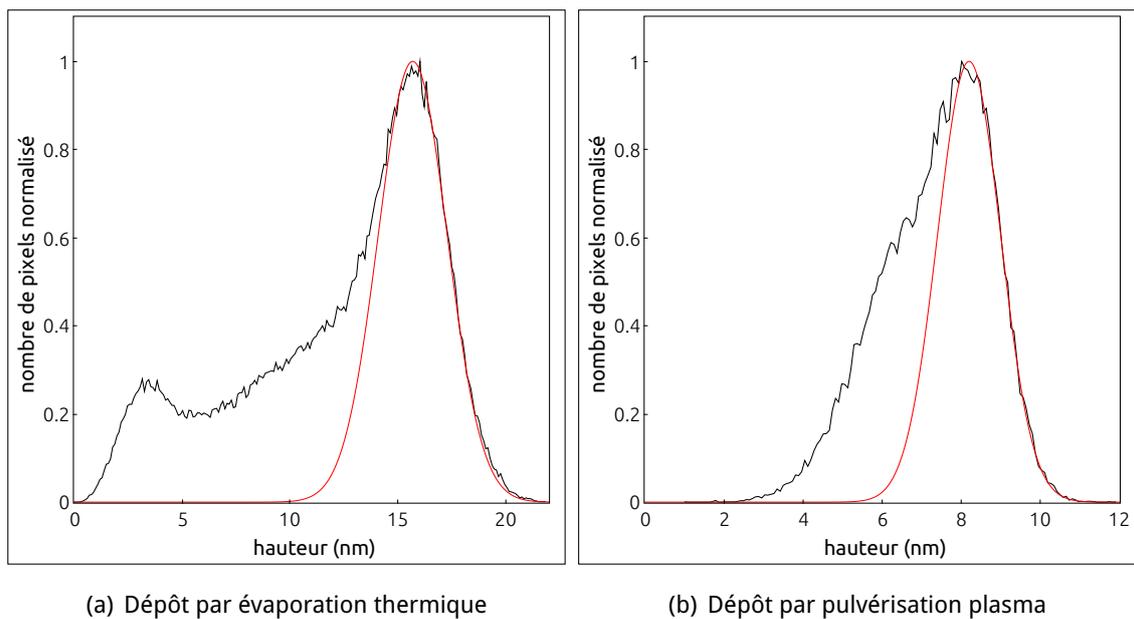


FIG. 3.9 – Distribution des hauteurs des images AFM des deux films de la figure 3.8. Les courbes rouges représentent une distribution gaussienne, de largeur 1,6 et 0,8 nm et de position du maximum de 16 et 8 nm pour les figures (a) et (b) respectivement.

La comparaison de la distribution des hauteurs sur les deux images AFM (figure 3.9) confirme ce facteur 2 sur la hauteur des grains d'or. Elle montre aussi un comportement très similaire pour les hauteurs les plus grandes. En effet, la distribution pour ces valeurs peut être ajustée par une gaussienne, dont le rapport entre la largeur et la position du maximum est de 0,1 pour les deux films. La distribution pour les hauteurs faibles ne coïncide pas entre les deux images à cause du rayon de courbure fini de l'apex de la pointe AFM, ne permettant pas de sonder parfaitement l'espace entre les grains d'or dans le cas du film obtenu par pulvérisation plasma (figure 3.9(b)).

Ce même rayon de courbure de l'apex de la pointe AFM ne permet pas de déterminer directement un taux de remplissage des films d'or. Une opération de seuillage est nécessaire pour définir quelle partie de l'image est du diélectrique et quelle autre partie est de l'or. Cette opération est moins critique pour les couches d'or réalisées par évaporation sous ultra-vide car, grâce à un inter-grain plus gros, la pointe parvient à mieux les sonder. Cependant, la hauteur choisie pour ce seuillage change de façon importante le taux de remplissage.

Notons que la même opération est nécessaire pour introduire la topographie de ces

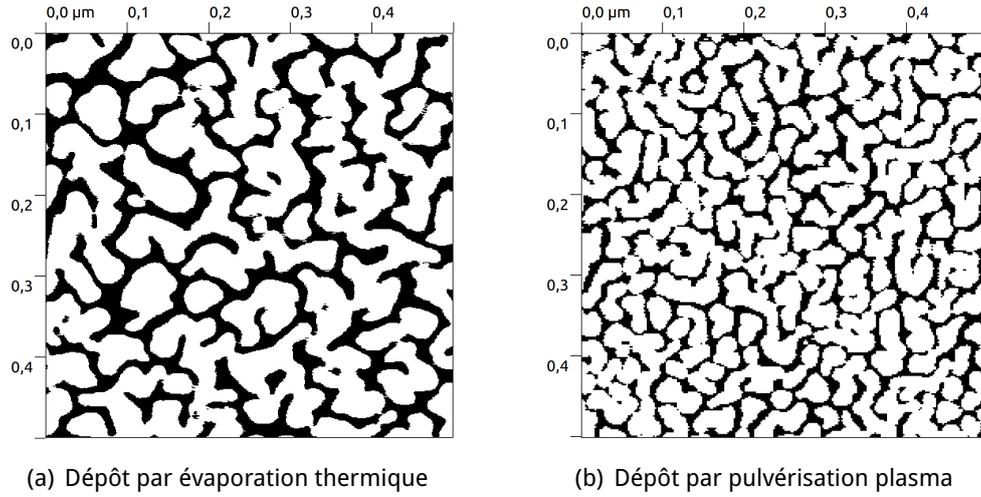


FIG. 3.10 – Remplissage d'or des images AFM des deux films de la figure 3.8. Les grains d'or sont représentés en blanc et le substrat en noir.

couches dans une simulation telle que la FDTD et que les résultats, principalement sur l'intensité des *hot spots* (voir 3.3.3), que nous obtenons en sont très dépendants.

Malgré cette limitation, et grâce à la comparaison avec des images de microscopie électronique à transmission, le taux de remplissage des couches est évalué autour de 0,65 à 0,70, pour les deux techniques de dépôt (figure 3.10).

Un autre critère permettant de caractériser la morphologie de ces couches est, pour les grains d'or, le rapport de leur surface et de leur périmètre afin d'obtenir leur degré de *fractalité*. En effet, les films métalliques semi-continus proche du seuil de percolation sont connus pour présenter un caractère fractal [95]. Les objets fractals, concept introduit par B. Mandelbrot en 1973 [96], sont des objets géométriques présentant une propriété d'invariance d'échelle, aussi appelée *auto-similarité*.

On définit une fonction autosimilaire ainsi :

Soient $r \in \mathbb{R}_+^*$ et $P \in \mathbb{N}^*$. Soient $[a, b]$ un intervalle de \mathbb{R} et f une fonction de $[a, b]$ dans \mathbb{R} . On dit de la fonction f qu'elle est auto-similaire sur $[a, b]$ si elle vérifie la relation :

$$\forall x \in [a, b], f(x) = Pf(rx) \quad (3.30)$$

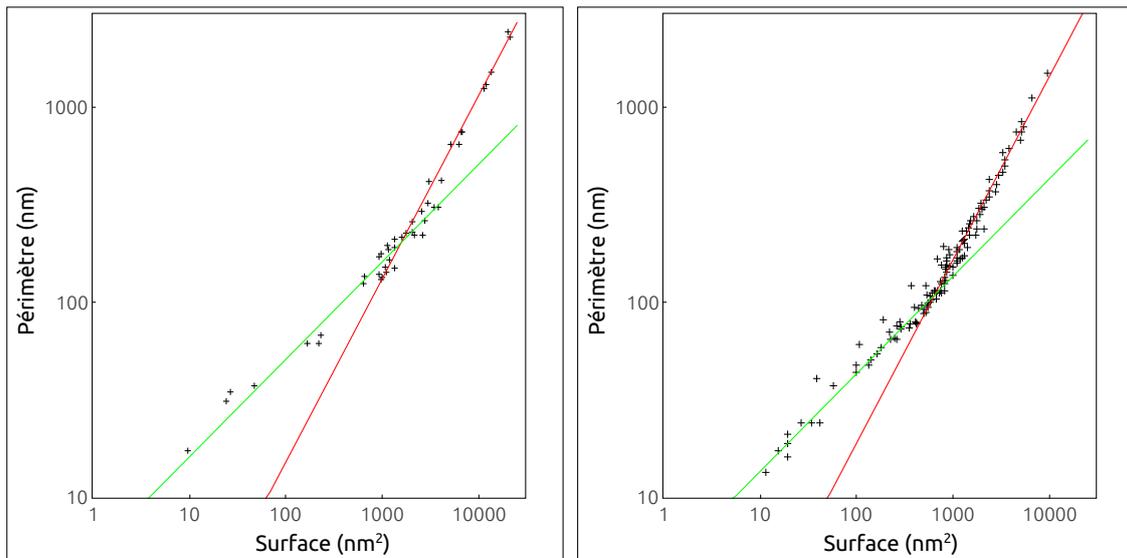
P est appelé le *nombre de parties* et r le *coefficient d'homothétie* [97]. On peut alors montrer que :

$$\forall x \in [a, b], f(x) = Pf(rx) \Leftrightarrow \exists \lambda \in \mathbb{R}, \forall x \in [a, b], f(x) = \lambda x^D \quad (3.31)$$

où D est la dimension d'homothétie et vaut :

$$D = \frac{\log P}{\log(1/r)} \quad (3.32)$$

Les fonctions auto-similaires sont donc des fonctions en loi de puissance. Une telle fonction est dite fractale sur un intervalle $[a, b]$ si sa dimension d'homothétie D est non-entière. Cette dimension est la dimension fractale, aussi appelée dimension de Hausdorff.



(a) Dépôt par évaporation thermique

(b) Dépôt par pulvérisation plasma

FIG. 3.11 – Rapport entre les surfaces et périmètres de grains des images AFM des deux films de la figure 3.8. Les droites rouges suivent une fonction $f(x) = a * x^{D/2}$ où a est une constante et D le degré de fractalité, égal à 1,88 pour les deux cas. Les droites vertes représentent la distribution euclidienne des petits grains.

Ainsi, le périmètre P_c d'un îlot est fractal si $P_c \propto S^{\frac{D}{2}}$ (où S est la surface de l'îlot). D est un nombre non-entier, appelé dimension fractale. Pour ces films d'or semi-continus, D est égal à 1,88 pour les deux conditions de dépôts (figure 3.11, la droite rouge suit une fonction $f(x) = a * x^{1,88/2}$ où a est une constante).

Cependant, on peut remarquer que les grains le plus petits sur chaque film ne suivent plus cette distribution fractale du périmètre en fonction de la surface. Ils suivent une distribution euclidienne, caractérisée par $P_e \propto S^{\frac{1}{2}}$, représentée en vert sur les figures 3.11(a) et 3.11(b). On peut voir que pour nos deux films, le couple surface-périmètre au niveau duquel se produit la transition entre le comportement fractal et euclidien n'est pas le même. Sur le film obtenu par évaporation thermique, cette transition se produit autour du couple surface-périmètre 1570 nm² - 200 nm. Sur le film obtenu par pulvérisation plasma, les grains sont plus petits et la transition entre le comportement fractal et euclidien se produit autour de 640 nm² - 110 nm.

3.3.2.2. Spectrophotométrie

La présence sur le film de cette assemblée d'îlots de tailles et de formes aléatoires a des effets sur ses propriétés optiques, tant en champ lointain qu'en champ proche.

En champ lointain, on peut observer ces effets sur le spectre d'absorption. Le spectre d'absorption d'une particule sphérique d'or est défini par un pic, correspondant à la résonance plasmon de la particule. À faible concentration, le dépôt présente un comportement optique similaire. Le pic est légèrement décalé et élargi vers le rouge à cause des interactions entre les particules.

Lorsque les particules ne sont plus sphériques, un deuxième pic d'absorption apparaît. Ainsi, quand le volume de métal déposé augmente, la forme des grains évolue et le spectre s'élargit par le déformement des particules composant le film, à laquelle s'ajoutent toujours les interactions entre les particules.

Pour une surface continue d'or, par contre, on n'observe pas de pic d'absorption mais une grande réflectivité et une faible transmission, caractéristiques qui permettent de l'utiliser comme miroir, par exemple.

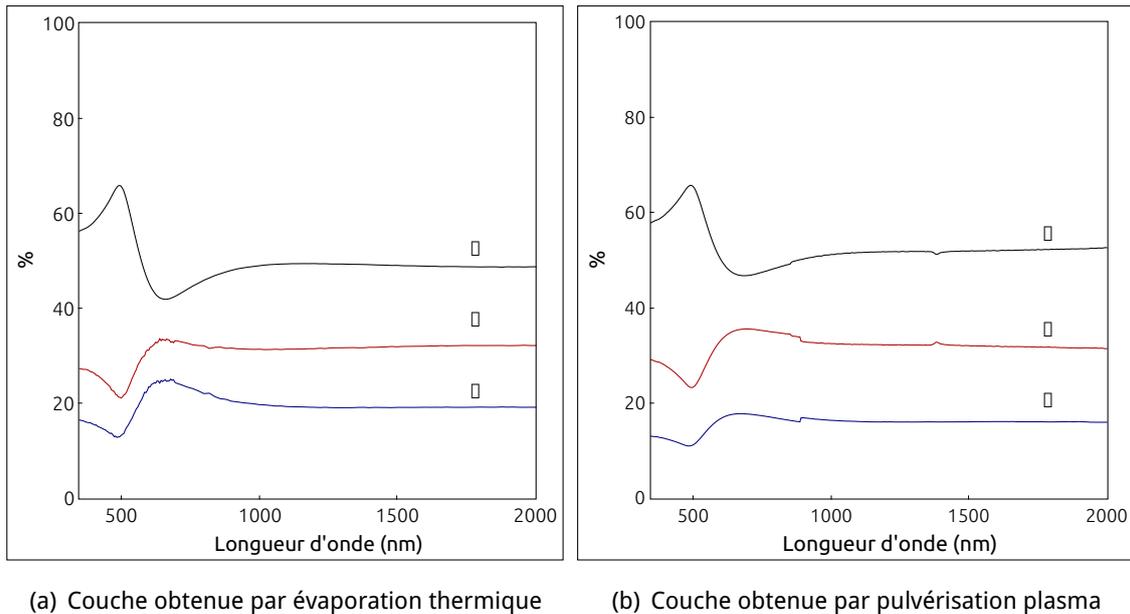


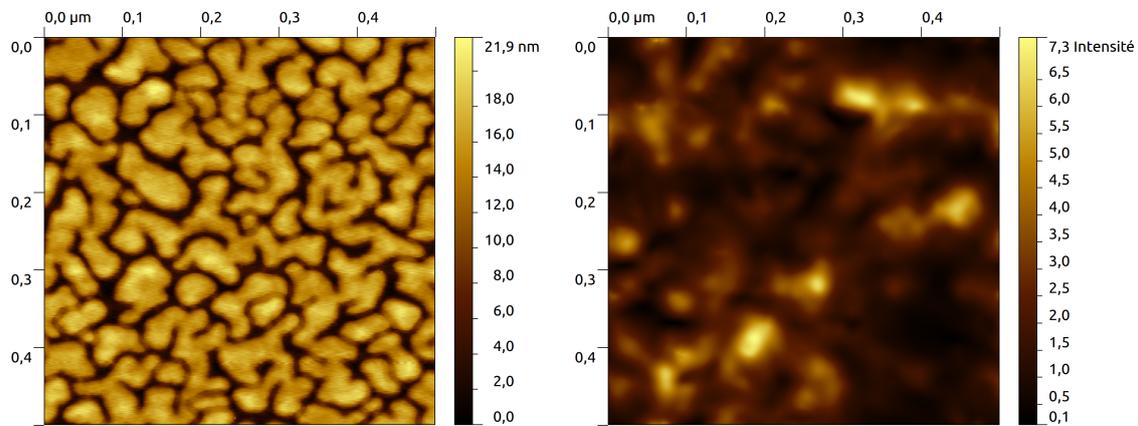
FIG. 3.12 – Spectres d'absorption, réflexion et transmission d'un film d'or semi-continu proche du seuil de percolation.

Le régime des films semi-continus se trouve entre ces deux cas extrêmes. Leur comportement est complètement différent des deux précédents : on observe un plateau d'absorption s'étendant de 550 nm environ (proche de la résonance plasmon dipolaire d'une bille d'or nanométrique) jusque dans l'infra-rouge (figure 3.12).

Ce large plateau confère un avantage certain à ces couches pour le couplage avec des émetteurs dont l'émission possède une largeur spectrale assez importante, comme les nanocristaux utilisés. Il est dû à l'excitation de résonances plasmons sur une large gamme spectrale, associée à la grande variété de tailles et de formes des îlots métalliques composant le film. Il est intéressant de noter que le comportement d'un film semi-continu d'or est très différent du comportement de chacun des milieux le composant (air et or) pris séparément. Il n'est donc pas possible d'utiliser le modèle des milieux effectifs pour caractériser ces concentrations.

Étonnamment, le spectre des films réalisés par les deux méthodes de dépôt différentes est très semblable. On peut voir un léger décalage dans les valeurs de la transmission et de la réflexion, mais les courbes d'absorption se superposent quasiment. Malgré leurs différences morphologiques, ces films possèdent des propriétés optiques macroscopiques identiques.

3.3.3. Localisation du champ électromagnétique



(a) Image topographique (AFM) d'un film d'or semi-continu
 (b) Carte de champ proche optique à une hauteur de 24 nm, sur la même zone que l'image topographique, pour une excitation à 700 nm (simulation FDTD)

FIG. 3.13 – Image de microscopie à force atomique d'une couche d'or semi-continue proche du seuil de percolation et intensité de champ proche correspondante.

Une autre propriété optique intéressante de ces films semi-continus vient de la forte localisation du champ électromagnétique à leur surface, liée au caractère aléatoire des îlots qui les constituent. Ces zones sont appelées *hot spots*. En effet, on peut considérer ces îlots comme une assemblée de billes d'or de tailles et de positions aléatoires présentant chacune des résonances plasmon. Alors l'assemblage de ces différentes billes permet, d'une part, d'obtenir un large spectre d'absorption et d'autre part une répartition du champ électromagnétique aléatoire présentant des zones de forte localisation et d'exaltation du champ apparaissent.

Pour la caractérisation de la localisation et de l'exaltation du champ électromagnétique sur ces couches, les observations réelles ont été faites dans l'équipe grâce à un microscope de champ proche optique (SNOM) sur les couches réalisées par évaporation thermique [98]. La taille réduite des couches obtenues par pulvérisation plasma ne permet pas d'obtenir de résultat probant avec la résolution du SNOM disponible au laboratoire. Des simulations FDTD ont aussi été réalisées, mais les problèmes de seuillage, décrits plus haut afin de déterminer sur l'image AFM la partie diélectrique et la partie métallique, sont critiques sur les résultats obtenus pour les films déposés par pulvérisation plasma. Par conséquent, il n'a pas été possible de comparer l'intensité des hot spots entre les deux couches.

La taille de ces zones, sub-longueur d'onde, ainsi que leur position ou encore leur espacement les unes des autres dépendent de la longueur d'onde excitatrice ainsi que de la polarisation. Plusieurs études ont été réalisées sur ces propriétés, en particulier la thèse de J. Laverdant [98].

De façon générale, la répartition des zones d'exaltation montre que plus l'exaltation est importante, moins la zone est spatialement étendue, et plus elle est rare sur l'échantillon.

3.4. Conclusion

Nous avons donc abordé le phénomène des résonances plasmons, et plus particulièrement le cas qui va nous intéresser pour la suite de cette étude, les plasmons de surface. Les modes optiques présents à la surface des films et liés aux plasmons seront à l'origine de la modification de la fluorescence des nanocristaux déposés dessus.

Nous avons présenté les propriétés particulières des films d'or semi-continu qui vont être utilisés afin d'effectuer ce couplage. Morphologiquement ils se caractérisent par une assemblée de grains d'or de tailles et de formes aléatoires. Optiquement, ils présentent un large plateau d'absorption, correspondant à l'excitation des résonances plasmon, du visible jusqu'à l'infra-rouge ainsi qu'une forte localisation et exaltation du champ électromagnétique à proximité immédiate de la surface. La position et l'intensité de ces zones dépend de la longueur d'onde et de la polarisation de l'excitation, mais aussi de la forme des grains d'or et de leur environnement. Pour cela, le couplage d'un nanocristal sur une telle couche dépendra fortement de sa position à la surface de la dite couche.

Chapitre 4

Couplage des nanocristaux à coquille épaisse de CdS avec diverses structures métalliques

Le contrôle de l'environnement est une voie, au même titre que la modification de la structure du nanocristal lui-même, pour contrôler les caractéristiques de fluorescence. Dans cette optique, nous avons choisi l'utilisation des films métalliques présentés au chapitre précédent du fait de leurs propriétés optiques très particulières.

Dans cette thèse, contrairement à beaucoup d'autres études impliquant des nano-émetteurs et des structures plasmoniques, les nanocristaux ont été déposés directement sur les films d'or, sans utilisation préalable d'une couche diélectrique pour les éloigner de la surface métallique. Un tel dépôt est rendu possible par l'épaisseur importante de la coque de CdS.

Les nanocristaux utilisés sont les mêmes que ceux étudiés au chapitre 2, avec des dimensions de 5 nm de diamètre de cœur et 6 nm d'épaisseur de coque.

4.1. Rôle du *spacer*

Le *spacer* désigne habituellement la couche diélectrique utilisée pour séparer le fluorophore de la surface métallique sur laquelle il est déposé. C'est un terme anglais signifiant *entretoise*.

Jusqu'à présent, le couplage entre un émetteur et une cavité plasmonique requerrait l'utilisation d'une telle couche afin d'empêcher le phénomène de *quenching*. Ce phénomène consiste en la disparition de la fluorescence de l'émetteur par couplage non-radiatif avec la structure métallique.

Plusieurs raisons expliquent ce comportement. Premièrement, le dépôt d'émetteurs sur une structure métallique peut modifier l'émetteur lui-même, par échange d'électrons entre le métal et l'émetteur.

Deuxièmement, la distance entre l'émetteur et la surface plasmonique joue un rôle très important. En effet, plus l'émetteur est proche de la surface, plus le couplage est fort, mais moins les composantes radiatives participent aux processus de désexcitation. Elles tendent à diminuer alors que les désexcitations par perte ou par excitation des plasmons de surface augmente fortement. La figure 4.1 illustre cela pour un dipôle placé à proximité d'un film mince uniforme d'or [88]. Ces raisons font qu'il est néces-

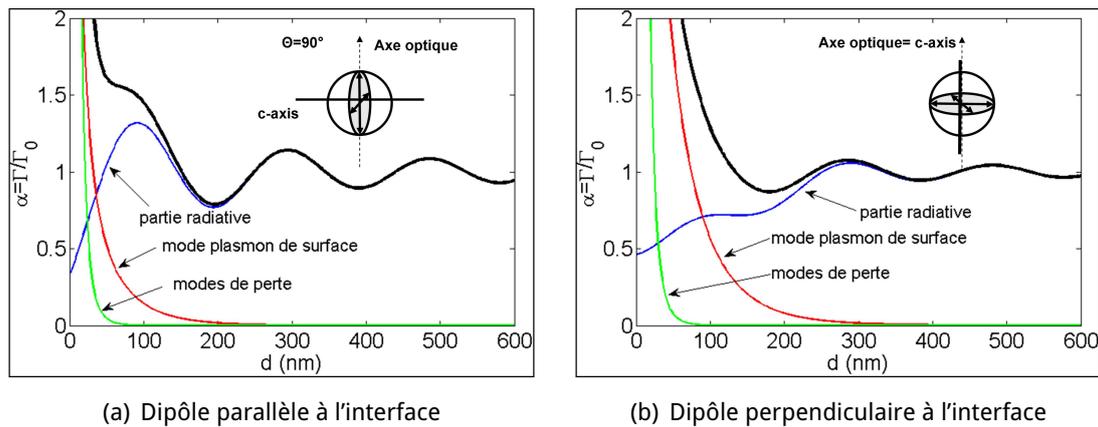


FIG. 4.1 – Modification du taux de recombinaison d'un dipôle parallèle et perpendiculaire à une interface continue d'or : composante totale et radiative de la désexcitation, modes plasmons et modes de pertes. (Courbe tirée de la thèse de C. Vion [88]).

saire de séparer l'émetteur de la surface métallique.

Dans les nanocristaux de CdSe-CdS à coque épaisse, cette dernière peut jouer le rôle de spacer, à la fois en isolant le cœur pour éviter les échanges d'électrons, en permettant l'émission de l'état ionisé du nanocristal et en l'éloignant de la surface métallique afin que les composantes radiatives participent plus largement aux processus de désexcitation.

4.2. Conditions d'excitation

Avant d'entrer dans le détail de l'étude du couplage des nanocristaux aux structures métalliques, quelques précisions sont nécessaires. Contrairement à beaucoup d'études, dans notre cas (ainsi que pour les résultats préliminaires que nous venons de présenter), le couplage ne se fait qu'entre la fluorescence des nanocristaux et les plasmons. L'excitation par laser, qui a été détaillée dans le chapitre 2, ne joue aucun rôle dans la génération de plasmons. La figure 4.2 illustre notre approche d'excitation hors résonance pour un film semi-continu. On voit que l'émission laser se trouve hors du plateau des résonances plasmons, au minimum de l'absorption, alors que la fluorescence des nanocristaux est dans le plateau d'absorption. Seule une réflexion de l'excitation peut avoir lieu. Elle sera prise en compte dans toutes les comparaisons de collection pour lesquelles une renormalisation des intensités de fluorescence sera effectuée.

Il est important d'ajouter que la largeur spectrale des résonances plasmons (d'une trentaine de nanomètres [36]) permet le couplage à l'identique des différents états du nanocristal (mono- et bi-exciton et trion), en termes de diagramme de rayonnement comme d'accélération des processus de désexcitation.

Renormalisation de l'intensité

Même si nous n'utilisons pas les plasmons pour exalter l'excitation, celle-ci se trouve tout de même augmentée par la réflexion du film métallique. Il est donc né-

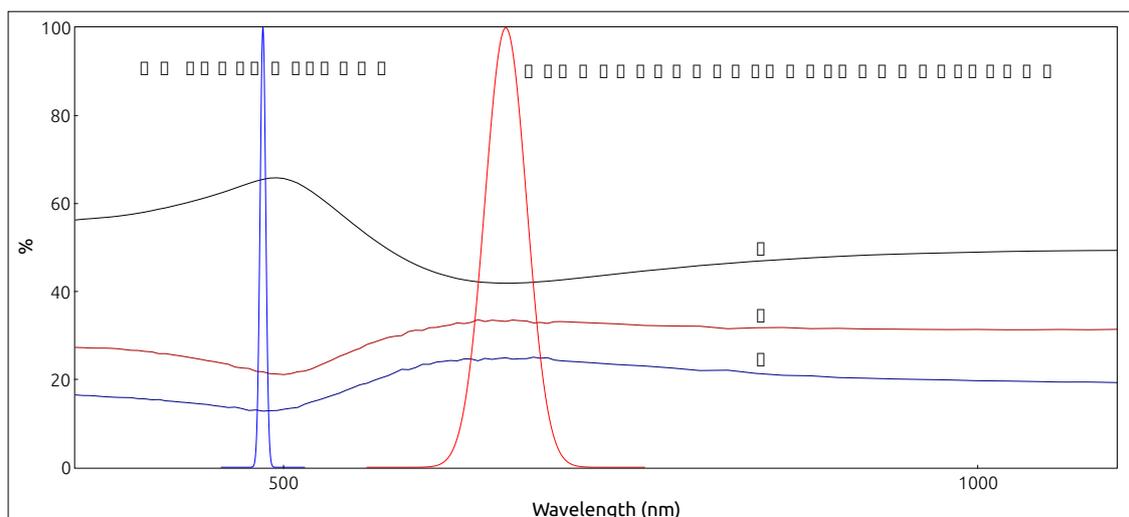


FIG. 4.2 – Spectre d’absorption d’un film semi-continu sur lequel sont ajoutés l’émission du laser d’excitation et la fluorescence des nanocristaux.

cessaire d’opérer une renormalisation de la fluorescence lorsque les nanocristaux sont déposés sur ces couches afin de pouvoir exactement comparer les intensités avant et après couplage.

Les courbes spectroscopiques montrent une réflexion R à la longueur d’onde du laser d’excitation (485 nm) de $R_{cont} = 35\%$ pour le film continu et $R_{s-cont} = 13\%$ pour le film semi-continu. Par conséquent, les puissances de pompe, pour un même réglage du vernier du laser, sont, respectivement, $\mu_{cont} = 1,35 \times \mu_{verre}$ et $\mu_{s-cont} = 1,13 \times \mu_{verre}$.

	Pompe	η (%)	$P(1)$ (%)	$P(2)$ (%)
Verre	μ_{glass}	36	25	4,5
Film continu	μ_{cont}	48	30	7,2
Film semi-continu	μ_{s-cont}	40	27	5,4

TABLE 4.1 – Nombre moyen d’excitons créés par impulsion d’excitation et probabilité de création des mono- et bi-excitons

Ainsi, nous pouvons recalculer les probabilités de création des mono- et bi-excitons sur ces films (les excitons d’ordres supérieurs restent négligeables) à partir de la valeur moyenne η de la distribution de Poisson sur le verre, multipliée par le facteur R du film d’or considéré. Les différents taux de pompage utilisés par la suite sont donnés dans le tableau 4.1.

Nous avons vu au chapitre 2 que la probabilité de création des excitons ainsi que leur efficacité d’émission déterminent l’intensité mesurée (formule 2.8). Nous avons alors vu que si l’émission bi-excitonique était importante, il était nécessaire de la prendre en compte. Ce sera le cas ici, comme nous le verrons par la suite.

Il est possible de simplifier la formule 2.8 en connaissant l’efficacité quantique de l’émission du bi-exciton par rapport à celle du mono-exciton. Or nous verrons plus loin que ce rapport sur le film continu est d’environ 1/2 (voir 4.3.5), et peut atteindre 1 sur le film semi-continu (voir 4.4.5). On peut alors remplacer $P(2) \times Q_{XX}$ dans la formule

2.8 respectivement par $1/2 \times P(2) \times Q_X$ et $P(2) \times Q_X$. Par conséquent, on peut réécrire l'intensité totale sur les deux films :

$$I_{tot}^{cont} = \left[P(1) + \frac{3}{2} \times P(2) \right] \times Q_X \times \left(T \times \chi_{obj}^{cont} \right) \times C \quad (4.1)$$

$$I_{tot}^{s-cont} = [P(1) + 2 \times P(2)] \times Q_X \times \left(T \times \chi_{obj}^{s-cont} \right) \times C \quad (4.2)$$

où χ_{obj}^{cont} et χ_{obj}^{s-cont} sont les pourcentages de photons collectés par l'objectif lors de l'étude de la fluorescence sur le film continu et semi-continu, respectivement.

On voit donc que pour la comparaison des intensités, il faut, en plus de la réflexion, prendre en compte les probabilités de création du mono- et bi-exciton. Sur le verre, nous avons $[P(1) + P(2)] = 0,3$. Sur le film d'or continu, nous avons $[P(1) + \frac{3}{2} \times P(2)] = 0,41$. Enfin, sur le film d'or semi-continu, $[P(1) + 2 \times P(2)] = 0,38$.

Pour les comparaisons d'intensité dans la suite, nous appliquons directement ces corrections.

Nous allons donc pouvoir considérer plus en détail les effets des plasmons sur la fluorescence des nanocristaux, à la fois sur la modification de la durée de vie, de l'intensité et sur la statistique d'émission de photons (photons uniques ou cascades bi-excitoniques). Nous nous intéresserons aussi à l'ouverture de nouveaux canaux de désexcitation par le couplage aux plasmons et regarderons s'ils sont principalement radiatifs ou non-radiatifs. Pour apprécier les effets du désordre, nous allons commencer par étudier le couplage des nanocristaux avec un film continu. Ceci permettra dans un premier temps de valider le rôle de la coque. Ensuite, nous étudierons l'influence de la structure du film d'or.

4.3. Dépôt direct sur une surface métallique continue

La première chose marquante lors de l'observation d'un dépôt de ces nanocristaux de CdSe-CdS à grosse coque sur un film métallique continu, est que le signal de fluorescence est toujours observable. En champ large, avec excitation par lampe UV et observation sur la caméra, la densité de nanocristaux visibles sur le film d'or est sensiblement la même que pour un dépôt de même concentration sur lame de verre. En émettant l'hypothèse que le dépôt des nanocristaux se fait de la même façon sur l'or et sur le verre, le quenching, dans le sens de disparition totale de la fluorescence n'est donc pas mis en évidence. Seules varient les intensités des nanocristaux.

Lorsque les nanocristaux sont déposés sur le film métallique continu, l'image de champ large montre tout de même une diminution de leur intensité de fluorescence. Afin de chiffrer cette diminution et de caractériser finement le couplage, les nanocristaux sont étudiés un à un grâce au montage H-B & T présenté au chapitre 2.

Ainsi, nous avons accès à l'intensité de fluorescence pour une excitation contrôlée que nous allons pouvoir comparer à l'intensité des nanocristaux sur lame de verre.

4.3.1. Intensité de collection réduite

On peut voir sur la figure 4.3, présentant une trace d'intensité de fluorescence sur le film d'or comparée à celle sur lame de verre, que l'intensité est bien moins importante

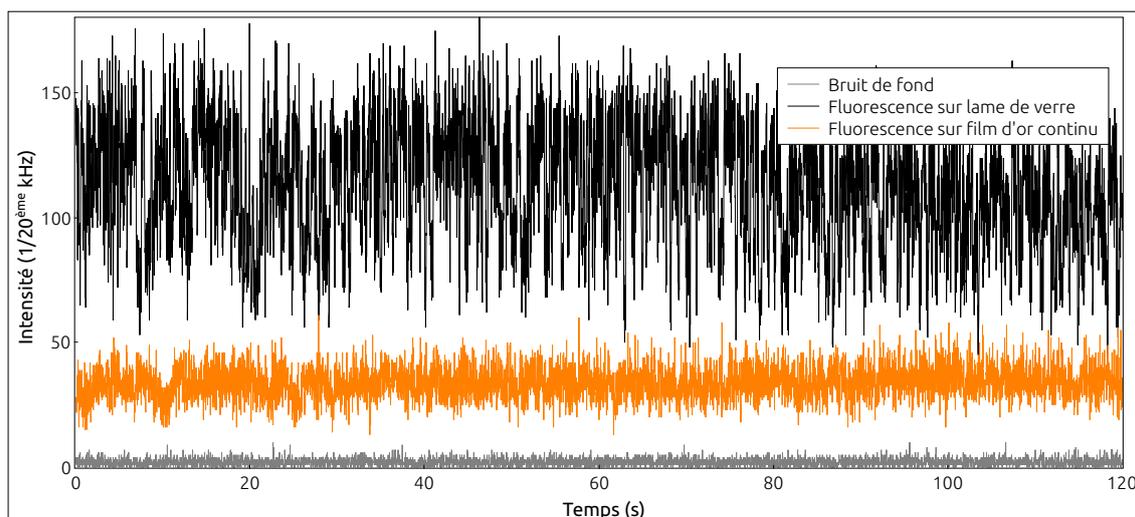


FIG. 4.3 – Trace de fluorescence sur films d’or continu et sur lame de verre, normalisée pour prendre en compte la différence de cadence d’excitation entre les deux expériences.

sur le film métallique que lorsqu’il est déposé sur lame de verre. Sur verre, l’intensité est de 7 kHz alors qu’elle est de 1,5 kHz sur le film d’or continu. Cependant, elle reste bien supérieure au bruit de fond, de l’ordre de 0,1 kHz.

Cette modification de l’intensité est globalement la même pour tous les nanocristaux déposés sur le film continu. De légères fluctuations apparaissent à cause de la dispersion en taille de l’échantillon et de l’orientation du dipôle émetteur de chaque nanocristal par rapport à la surface métallique. Cependant, le comportement reste très proche pour l’ensemble des nanocristaux étudiés dans ces conditions.

Nous observons donc une diminution de l’intensité d’un facteur 4 environ lors de ce dépôt. Mais la figure 4.3 montre aussi des fluctuations très réduites de cette intensité, que nous allons maintenant examiner.

4.3.2. Réduction du scintillement

Comme nous l’avons vu au cours du chapitre 2, l’intensité d’un émetteur ne possédant qu’un unique niveau d’émission subit des fluctuations décrites par une distribution de Poisson. Si l’émetteur possède plusieurs états d’émission d’intensités différentes, alors une seule distribution de Poisson ne suffit plus à décrire les fluctuations d’intensité. Cependant, plus l’efficacité radiative des deux niveaux est proches, plus les fluctuations vont s’approcher d’une distribution de Poisson unique, pour l’atteindre lorsque les deux niveaux possèdent exactement la même efficacité. Ainsi, l’ajustement de l’histogramme de la trace d’intensité par une telle fonction permet d’apprécier la présence d’un ou deux niveaux d’émission, si leur efficacité est différente.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.4(a), la trace de l’intensité de fluorescence présente de faibles fluctuations, sans alterner entre deux états d’intensités distinctes, contrairement à ce que l’on observe sur lame de verre. Cette observation est confirmée par l’histogramme de la trace d’intensité (figure 4.4(b)) qui ne présente qu’une seule *bosse*.

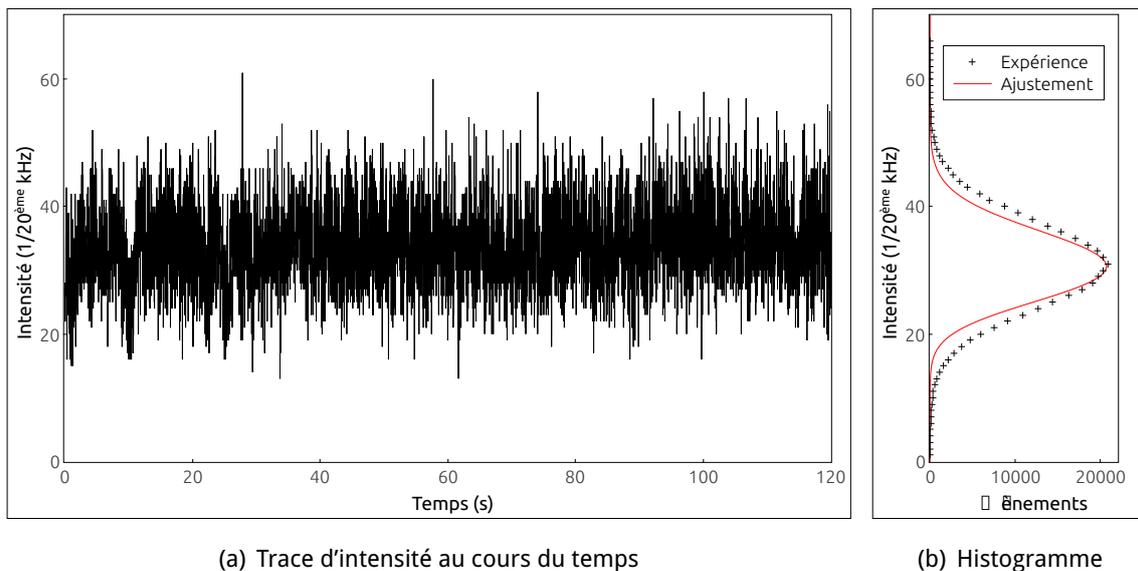


FIG. 4.4 – trace de fluorescence sur films d’or continu et son histogramme. La courbe rouge sur l’histogramme correspond à une distribution de Poisson centrée sur le maximum du pic de l’histogramme. On constate un écart entre les deux distributions.

Cependant, la figure 4.4(b) montre aussi que l’ajustement de l’histogramme par une distribution de Poisson n’est pas parfait. En effet, la largeur de la *bosse* de l’histogramme est plus importante que celle de la distribution de Poisson.

Le nanocrystal oscille donc toujours entre deux états d’émission, dont les efficacités sont maintenant trop proches pour faire apparaître clairement deux distributions de Poisson. Il n’est plus possible d’utiliser la technique du seuillage de l’intensité pour étudier séparément chacun des états.

Intéressons-nous maintenant à la modification de la durée de vie.

4.3.3. Facteurs de Purcell

Lorsque le nanocrystal est déposé sur une lame de verre, nous avons vu que son déclin de fluorescence était caractérisé par une décroissance bi-exponentielle, dont la composante longue correspond au déclin de l’état brillant, neutre, et la composante courte à celui de l’état gris, ionisé. Les durées de vies respectives étaient d’environ 65 et 11 ns. Ce déclin de fluorescence est reporté sur la figure 4.5.

Lorsqu’on dépose maintenant le nanocrystal sur le film d’or continu, en plus de l’intensité, le déclin de fluorescence est lui aussi modifié. On en voit l’illustration sur la même figure 4.5.

Sur le film d’or, le déclin de fluorescence est toujours ajusté par une décroissance bi-exponentielle.

Les valeurs prises par les deux composantes de cette nouvelle exponentielle décroissante sont de 9,2 ns pour la composante longue et 1,6 ns pour la composante courte. Ces valeurs sont très proches de celles du trion et du bi-exciton, respectivement, sur lame de verre, comme nous l’avons vu au chapitre 2. Mais le poids de la com-

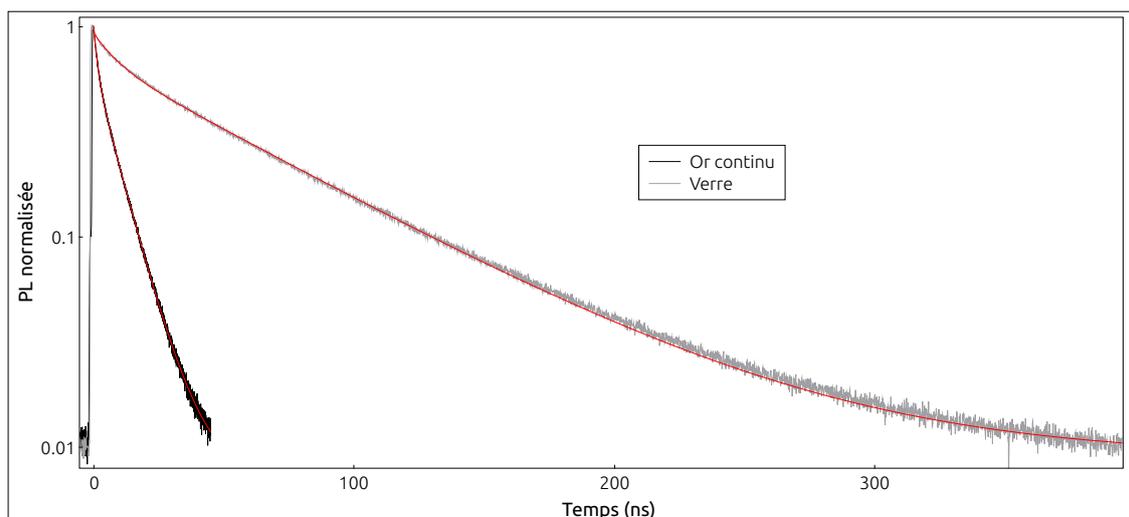


FIG. 4.5 – Durée de vie de fluorescence sur le film d’or continu comparé au dépôt sur verre, avec ajustements par décroissances bi-exponentielles (courbes rouges). Sur l’or, les deux temps caractéristiques de la décroissance bi-exponentielle sont de 9,2 ns et 1,6 ns.

posante courte, supérieur à 30 %, ne permet pas de la faire correspondre au déclin de fluorescence du bi-exciton. En effet, son poids statistique, même si son efficacité quantique était de 1, est inférieur à 25 %. Les deux états présents sont donc bien l’état neutre et le trion, dont les durées de vies respectives sont réduites.

Le dépôt des nanocristaux sur le film d’or continu fait donc passer la durée de vie de l’état neutre de 65 ns à 9,2 ns, correspondant à un facteur de Purcell $F_p = 7$. Pour l’état ionisé, le couplage fait passer la durée de vie de 11 ns à 1,6 ns, soit ici aussi un facteur de Purcell $F_p = 7$.

Ces résultats montrent que la coque épaisse de CdS joue efficacement le rôle d’entrelaça pour le couplage d’un nanocristal à une structure métallique.

Notons dès maintenant que dans la suite, nous n’étudierons que la composante longue de la décroissance bi-exponentielle. En effet, déjà dans ce cas, la composante courte est très courte. Sa durée de 1,6 ns n’est pas très éloignée de la résolution temporelle de notre montage, estimée à 0,2 ns. Dans la suite, nous verrons que l’émission sur un film semi-continu est encore plus accélérée, et la durée de vie de l’état ionisé devient si courte qu’elle n’est plus correctement mesurable. Par conséquent, nous nous focalisons sur la durée de vie de l’état neutre. Les F_p correspondront alors à ceux de l’état neutre.

4.3.4. Canaux radiatifs, canaux non-radiatifs

Le couplage entre la fluorescence des nanocristaux et le film d’or continu a donc des effets sur les propriétés de fluorescence du nanocristal, à la fois sur l’intensité et la durée de vie. Ce phénomène est caractéristique de la création de nouveaux canaux de désexcitation offerts aux porteurs de charge dans le nanocristal.

Les effets de la création de nouveaux canaux de désexcitation peuvent être décrits en deux temps.

Premièrement, leur nombre total influe sur la durée de vie de fluorescence. En effet, plus il y a de canaux disponibles aux porteurs de charges pour se recombinaison sera rapide.

Dans un second temps, la fraction de canaux radiatifs et non-radiatifs¹ joue sur l'intensité de la fluorescence.

Si la majorité de ces nouveaux canaux est de type radiatif, alors l'intensité de fluorescence sera aussi augmentée. À l'inverse, si les nouveaux canaux sont essentiellement non-radiatifs, l'intensité s'en trouvera diminuée.

Le nombre de ces différents canaux est relié aux taux de recombinaison radiatifs ($k_{rad} = 1/\tau_{rad}$) et non-radiatifs ($k_{non-rad} = 1/\tau_{non-rad}$). Leur calcul s'effectue à partir de formules analogues à celles utilisées pour trouver les durées de vies radiative et Auger (2.11 et 2.12) :

$$k_{tot} = k_{rad} + k_{non-rad} \tag{4.3}$$

$$F_{coll} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{non-rad}} \tag{4.4}$$

Les k_j ($j = rad, non-rad$) sont proportionnels au nombre de canaux de chaque type. L'efficacité quantique n'étant plus égal à 1 sur l'or et étant impossible à mesurer à cause de la modification du diagramme d'émission, elle est remplacée par la fraction de photons collectés (F_{coll}), correspondant à la portion de photons collectés par l'objectif multipliée par l'efficacité quantique ($F_{coll} = Q_X \times \chi_{obj}$).

	F_{coll} (%)	k_{rad} (MHz)	$k_{non-rad}$ (MHz)
NCx sur lame de verre	20	3.1	12.3
NCx sur film d'or continu	4,3	4,6	103

TABLE 4.2 – Fraction de photons collectés, nombre de canaux radiatifs et non-radiatifs pour un nanocrystal sur lame de verre et sur film d'or continu.

Un tel calcul nous donne les valeurs présentées dans le tableau 4.2. Les valeurs ne sont données que pour un seul nanocrystal sur verre et sur or, mais comme cela a été mentionné plus tôt dans cette section, les comportements sont similaires pour tous les nanocristaux déposés sur le film métallique continu. Ces seules valeurs permettent alors d'illustrer le comportement du couplage.

On peut donc voir sur le tableau 4.2 que, comme on pouvait s'y attendre, le couplage des nanocristaux sur film d'or continu est un processus essentiellement non-radiatif. En effet, la fraction de photons collectés est divisée par un facteur 5, confirmant l'observation de la trace d'intensité au cours du temps.

Si l'on s'intéresse au canaux radiatifs, on s'aperçoit que leur nombre a légèrement augmenté, passant de 3,1 à 4,6. D'après la figure 4.1, on devrait avoir une diminution

1. Dans la pratique, le montage confocal ne permet pas de collecter tous les photons produits par les canaux radiatifs à cause de l'ouverture numérique finie. Par conséquent, on devrait plutôt parler de canaux *collectés* et *non-collectés*, les canaux *non-collectés* regroupant les canaux non-radiatifs et les radiatifs, hors du cône de collection de l'objectif, ainsi que toutes les autres pertes. Par abus de langage, nous appellerons dans la suite ces canaux *radiatifs* et *non-radiatifs*.

de ces canaux. Cette différence s'explique par le fait que le nombre total de canaux est élevé et que la proportion de canaux radiatifs est très faible. Ainsi, une légère erreur sur l'intensité de fluorescence mesurée peut fausser le nombre de canaux radiatifs calculés. De plus, les courbes de la figure 4.1 sont données pour une surface parfaitement lisse, or nos films présentent une certaine rugosité, responsable d'une légère diffusion en champ lointain des plasmons polaritons de surface. Le changement le plus radical concerne les canaux non-radiatifs, dont le nombre est multiplié par plus d'un facteur 8, passant de 12,3 à 103.

Là encore, ces résultats sont en accord avec la théorie. Si l'on regarde les figures 4.1(a) et 4.1(b), on voit bien que quelque soit l'orientation du dipôle émetteur par rapport à la surface d'or, lorsque la distance les séparant passe en dessous de 50 nm, les phénomènes non-radiatifs prennent le dessus sur les phénomènes radiatifs.

4.3.5. Émission bi-excitonique

Jusqu'ici, nous avons montré les effets du couplage sur l'exciton et le trion. Nous allons maintenant voir comment est modifiée l'émission du bi-exciton.

Les chapitres 1 et 2 ont montré que la désexcitation du bi-exciton était principalement contrôlée par l'effet Auger, très présent dans ces structures. Pour être exacts, nous avons vu que l'émission bi-excitonique de l'état brillant était faible. La recombinaison de la première des deux paires électron-trou lorsque le nanocrystal est neutre se fait exclusivement de façon non radiative par effet Auger. Lorsque le nanocrystal est ionisé, cette désexcitation est alors due à la compétition entre l'émission d'un photon et la recombinaison Auger.

L'efficacité d'émission du bi-exciton peut être calculée grâce à la fonction d'auto-corrélation d'intensité aux délais courts, en comparant l'aire du pic autour du délai nul avec la moyenne de l'aire des pics latéraux [86].

Sur lame de verre, nous avons trouvé que l'émission du bi-exciton n'avait lieu que pour l'état ionisé et que son efficacité était de 30 % dans cet état. Comme l'efficacité de l'état ionisé est de 40 % environ, l'efficacité du bi-exciton chargé est de 12 % environ.

La figure 4.6 montre la fonction d'autocorrélation d'intensité de la fluorescence aux délais courts pour un nanocrystal déposé sur couche d'or continue. On peut y voir la présence d'un pic aux délais proches de 0.

Cependant, ce pic ne présente pas la même allure que les pics latéraux. Lorsque l'on fait le rapport des aires entre celle du pic central et celles des pics latéraux, on trouve environ 50 %.

Sur film d'or, il n'est plus possible de discerner l'état neutre de l'état ionisé par filtrage des intensités, il n'est donc pas possible de mesurer l'efficacité d'émission dans chacun de ces états. Cependant, même quand les poids des deux composantes de la décroissance bi-exponentielle d'ajustement de la durée de vie varient, donnant ainsi une estimation du temps passé dans chacun des états, le rapport de l'aire du pic aux délais proches de 0 avec la moyenne des pics voisins ne varie pas. Par conséquent, cela signifie que l'émission bi-excitonique provient aussi bien de l'état neutre que de l'état ionisé. L'efficacité du bi-exciton (neutre et chargé) est d'environ 50 %.

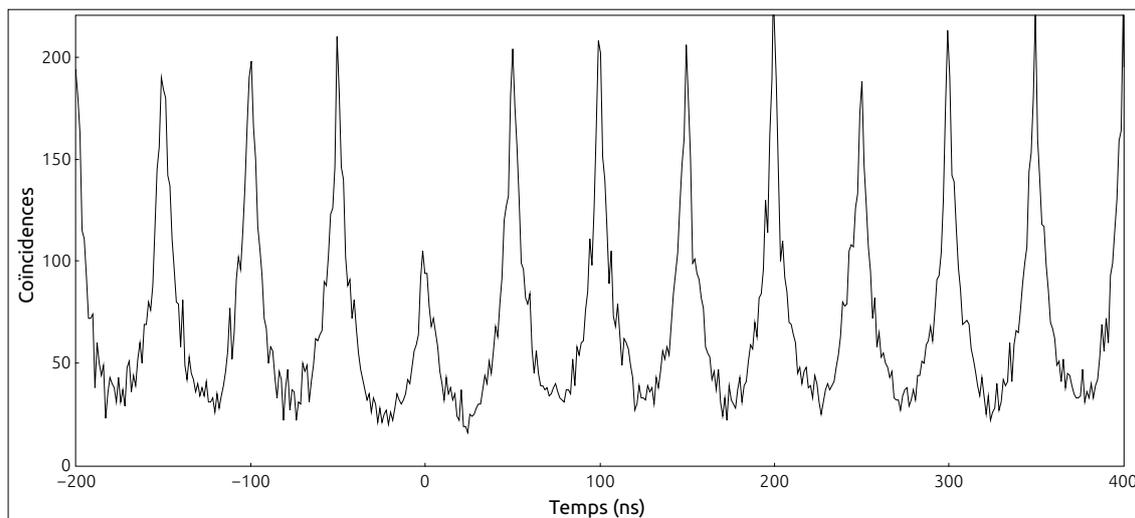


FIG. 4.6 – Autocorrélation de l'intensité de fluorescence aux délais courts, permettant d'apprécier l'émission bi-excitonique, dont l'aire atteint 50 % environ de celle de ses voisins.

Ce couplage montre donc une augmentation de l'efficacité générale de l'émission bi-excitonique par rapport à l'émission de l'exciton et du trion, tout comme nous avons pu le voir lors de la descente en température sur lame de verre. Par conséquent, la désexcitation radiative devient plus efficace (rapide) que la désexcitation Auger.

4.3.6. Conclusion

Nous avons donc vu les effets du couplage entre un nanocrystal de CdSe-CdS à coque épaisse et un film d'or continu, par dépôt direct sur le-dit film métallique. Les résultats de ce couplage sont en bon accord avec les résultats théoriques ainsi qu'expérimentaux, réalisés à l'aide d'un film diélectrique permettant de contrôler la distance du nanocrystal (à coque de ZnS beaucoup moins épaisse, 2 mono-couches [88]).

En effet, l'émission est accélérée d'un facteur 7, proche de ce qui a été prédit et observé avec spacer. L'intensité est plus faible sur l'or, et les nouveaux canaux de désexcitation créés sont principalement de type non radiatif, comme prédit, là encore, par la théorie.

Pour finir, nous avons vu qu'un tel couplage permettait l'augmentation de l'efficacité d'émission du bi-exciton, passant de 12 % à 50 %.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'apport du désordre sur les modifications de la fluorescence des nanocristaux lorsqu'ils sont déposés, toujours sans spacer, sur les films semi-continus que nous avons présentés au chapitre précédent.

4.4. Le désordre

Nous avons vu au chapitre précédent que ces films présentent des zones de forte localisation et exaltation du champ électromagnétique. Ainsi, il devrait être possible d'obtenir des résultats intéressants pour le couplage des nanocristaux avec de telles couches.

I. Mallek-Zouari [99] a montré de tels comportements pour des nanocristaux à coque moins épaisse, avec l'utilisation d'un film de silice pour contrôler leur distance à la surface du film.

Ici encore, nous allons utiliser la seule coque du nanocristal comme spacer pour nous intéresser à la modification de la durée de vie, de l'intensité de fluorescence et de ses fluctuations ainsi que de l'émission bi-excitonique.

4.4.1. Inhomogénéité des effets du couplage

Une nouvelle fois, la première chose marquante est que les nanocristaux déposés directement sur les films d'or semi-continus sont toujours visibles en champ large sur la caméra. Cette fois-ci, l'intensité des nanocristaux sur la surface paraît différente d'un nanocristal à l'autre. On peut en voir de très brillants et d'autres presque éteints. Cependant, la densité de nanocristaux visibles à la surface du film semi-continu reste très proche de celle observée sur lame de verre. Par conséquent, toujours en émettant l'hypothèse d'un étalement des nanocristaux sur la surface métallique similaire à celui sur lame de verre lors du dépôt pas tournette, le *quenching* reste très peu présent, même sur ces couches.

Les effets du couplage entre les nanocristaux et la couche semi-continue présentent de l'inhomogénéité, comme attendu pour ces couches où le champ électromagnétique présente lui aussi une forte inhomogénéité.

Par conséquent, la position des nanocristaux par rapport à ces *hot spots* est un paramètre crucial pour les effets du couplage.

Les mêmes protocoles que précédemment seront appliqués à l'étude de ce couplage, mais les résultats seront donnés sous une forme synthétique, permettant une approche plus statistique.

4.4.2. Intensité de fluorescence

Intéressons-nous une nouvelle fois à l'intensité de fluorescence des nanocristaux. Dans un souci de facilité de comparaison, les intensités présentées sont normalisées par l'intensité des mêmes nanocristaux sur lame de verre.

La figure 4.7 montre la distribution des intensités de fluorescence des nanocristaux à la surface de ces films métalliques (évaporation thermique et pulvérisation plasma). On y voit clairement que le comportement diffère d'un nanocristal à l'autre. Les nanocristaux les moins brillants présentent une intensité de fluorescence dix fois plus faible que sur le verre alors que les nanocristaux les plus brillants montrent jusqu'à deux fois plus d'intensité.

Ce point confirme bien l'inhomogénéité du champ électromagnétique à la surface des films d'or semi-continus.

On observe aussi sur cette figure deux groupes de répartition d'intensité. Pour expliquer cela, il est nécessaire de regarder les résultats obtenus pour les deux types de dépôts semi-continus séparément.

On constate alors que le premier groupe contenant des nanocristaux dont l'inten-

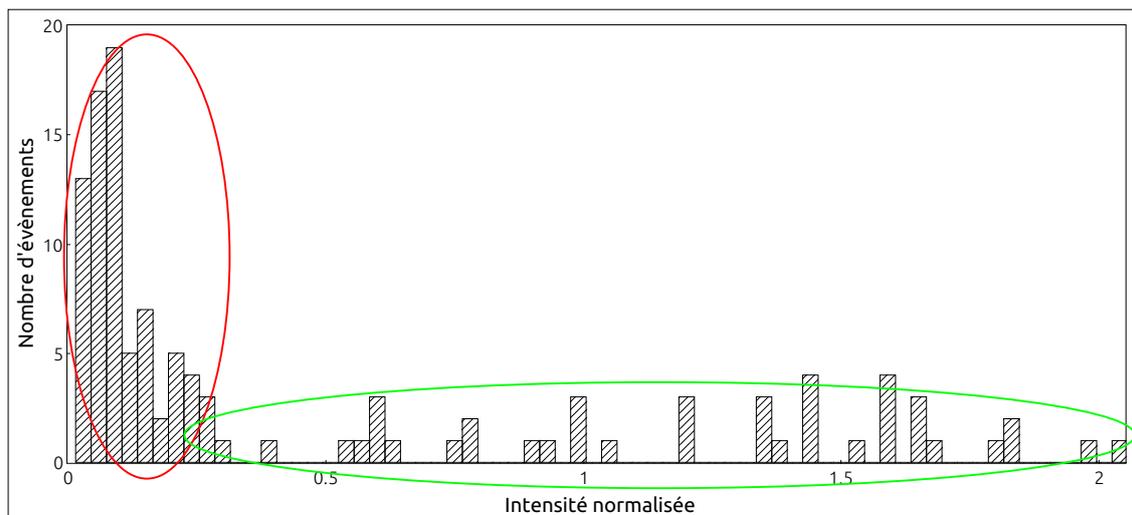


FIG. 4.7 – Distribution des intensité de fluorescence des nanocristaux à la surface des films d'or semi-continus. On distingue deux comportements, entourés en rouge et vert, correspondant à l'émission des nanocristaux déposés respectivement sur le film à petits grains obtenu par pulvérisation plasma et sur le film à gros grains obtenu par évaporation thermique.

sité est comprise entre 3 % et 30 % de celle du verre vient de la fluorescence des nanocristaux déposés sur le film semi-continu présentant des *petits* grains, obtenu par pulvérisation plasma. Le deuxième groupe contenant les nanocristaux dont l'intensité est comprise entre 30 % et 200 % de celle du verre vient de la fluorescence des nanocristaux déposés sur le film présentant des *gros* grains, obtenu par évaporation thermique.

Les propriétés de ces deux groupes seront examinées plus en détail dans la section 4.4.6. Nous y verrons que malgré des propriétés optiques très similaires, la taille des grains composant les films semi-continus joue un rôle important dans le couplage.

4.4.3. Accélération extrême du déclin de fluorescence

Avant d'aller plus loin dans l'étude de l'intensité de fluorescence, en particulier le scintillement et la création de nouveaux canaux de désexcitation, il est nécessaire de s'intéresser à la modification du temps de déclin de fluorescence.

Tout comme nous l'avons vu pour la modification de l'intensité de fluorescence, une large plage de modifications de durées de vie est observée sur ces films. Suivant le nanocristal étudié, l'accélération peut être modérée ou bien très forte.

La figure 4.8 montre la distribution de facteurs de Purcell de l'état brillant pour un grand nombre de nanocristaux déposés sur les couches d'or semi-continues, une nouvelle fois sans distinction entre les deux types de couches. On peut y voir que cette distribution est bien différente de celle observée sur la figure 4.7 pour les intensités de fluorescence, montrant a priori l'absence de corrélation entre facteur de Purcell et intensité.

On peut comparer les valeurs du facteur de Purcell des nanocristaux les moins accélérés avec ceux obtenus pour les nanocristaux déposés sur le film continu. Nous

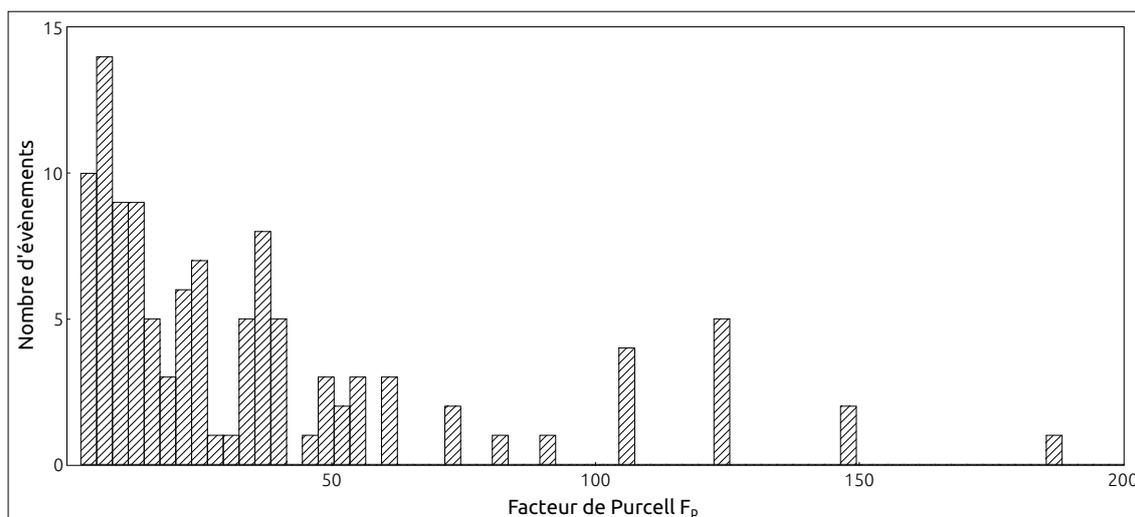


FIG. 4.8 – Distribution des facteurs de Purcell F_p des nanocristaux à la surface des films d'or semi-continus.

avons alors obtenu un résultat proche de la théorie : $F_p = 7$. Ici, les nanocristaux les moins accélérés présentent le même facteur de Purcell.

À l'autre extrémité de la figure 4.8, on peut voir que les nanocristaux les plus accélérés, ou plus exactement le nanocristal le plus accéléré, montre un facteur de Purcell de $F_p = 180$. Soit une durée de vie de 0,3 ns, correspondant à la limite de résolution de notre montage !

Il est donc possible d'obtenir, sur ces couches, à la fois un couplage modéré, avec des facteurs de Purcell proches de ceux obtenus sur un film continu, ou au contraire un couplage intense et des facteurs de Purcell très importants.

En observant de plus près la distribution des facteurs de Purcell, et en séparant les résultats obtenus pour les deux types de couches, présentées sur la figure 4.9, on peut remarquer que la distribution des facteurs de Purcell n'est pas très éloignée d'une courbe log-normale, représentée par la courbe rouge, dans les deux cas.

Or la répartition de l'intensité des *hot spots* à la surface du film semi-continu est caractérisée par une distribution log-normale [98]. Cela suggère une corrélation entre la durée de vie et les *hot spots*. Une telle corrélation ne semble pas avoir lieu pour l'intensité de fluorescence.

Nous voyons donc que le couplage des nanocristaux sur les films semi-continus donne des résultats variables d'un nanocristal à l'autre, avec de grandes variations d'intensité, et surtout avec de grandes variations de facteurs de Purcell. Pour la suite de l'étude sur le scintillement et la statistique d'émission de photons, nous nous intéresserons aux deux cas extrêmes, concernant la durée de vie, avec des nanocristaux de *faible* facteur de Purcell, que nous appellerons *lents* et des nanocristaux de *fort* facteur de Purcell, que nous appellerons *rapides*.

En effet, nous allons voir que suivant la valeur de l'accélération des processus de recombinaison subie par le nanocristal, les propriétés statistiques de la fluorescence évoluent.

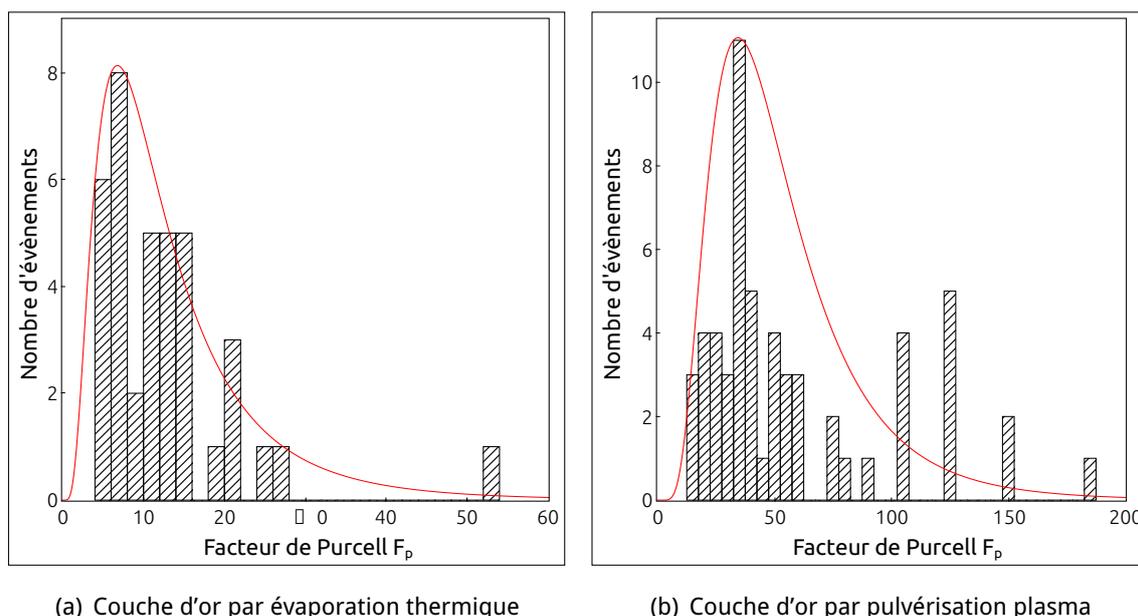


FIG. 4.9 – Distribution des facteurs de Purcell sur les couches obtenues par (a) évaporation thermique et (b) pulvérisation plasma. Les courbes rouges présentent des distributions log-normales.

4.4.4. Scintillement

Maintenant que nous avons vu qu'il y avait une large distribution d'intensités de fluorescence et de durées de vie lorsque les nanocristaux sont déposés à la surface de ces films, intéressons-nous aux fluctuations de la fluorescence. Reste-t-il deux états d'émission ? Quelles sont leurs efficacités respectives ?

Pour cela, comme nous l'avons fait avec le dépôt sur le film continu, il faut regarder l'histogramme de la trace d'intensité de fluorescence au cours du temps. La figure 4.10 montre cet histogramme pour un nanocristal dont la durée de vie est très courte, de 1,3 ns, et un autre dont la durée de vie est *assez longue*, de 5,5 ns.

On peut voir deux comportements différents selon que l'émission du nanocristal est très fortement ou *seulement* fortement (nous dirons *peu* dans un souci de contraste avec le premier cas) accélérée. Dans le premier cas, lorsque le nanocristal est très fortement accéléré, les fluctuations de l'intensité de fluorescence suivent parfaitement une distribution de Poisson.

Comme nous l'avons vu à plusieurs reprises, cela signifie que l'émission provient soit d'un seul état, soit de plusieurs états dont les efficacités sont parfaitement identiques.

Le deuxième cas, celui du nanocristal *lent* nous permet de trancher entre l'ionisation totale des nanocristaux ou l'égalité de l'efficacité d'émission de l'exciton et du trion. En effet, les fluctuations de son intensité de fluorescence ne suivent plus tout à fait une distribution de Poisson, à l'instar de ce que nous avons observé lorsque le nanocristal est déposé sur le film continu.

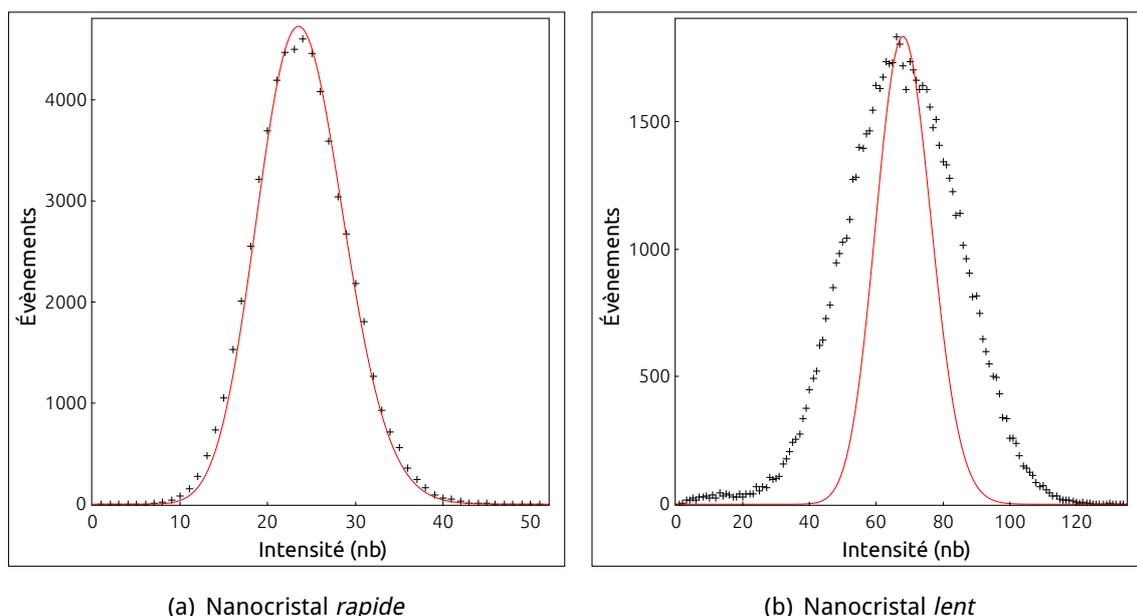


FIG. 4.10 – Histogramme de l’intensité de fluorescence d’un nanocristal *rapide* et d’un nanocristal *lent*. Les courbes rouges présentent une distribution de Poisson centrée sur le maximum du pic de l’histogramme correspondant.

Par conséquent, l’émission provient toujours de l’état neutre et de l’état ionisé du nanocristal, mais leurs efficacités sont proches, allant même jusqu’à s’égaliser pour les plus rapides. Cette hypothèse est confirmée par l’étude du déclin de fluorescence, qui montre une décroissance bi-exponentielle à deux composantes, et dont le poids de la composante courte est trop important pour être imputé à la desexcitation du bi-exciton.

Il est donc possible, sur ces couches semi-continues, d’obtenir une fluorescence ne présentant plus de scintillement. La figure 4.11 confirme cela à toutes les échelles de temps en montrant, comme pour les nanocristaux à froid, une fonction d’autocorrélation dont la valeur est à égale 1 quel que soit le délai considéré entre 30 ns et 10 ms.

Nous allons maintenant envisager ce qu’il se passe pour la statistique d’émission de photons. Avons-nous toujours émission de photons uniques ou sommes nous en présence de cascades bi-excitoniques ?

4.4.5. Fort dégroupement de photons ou cascades bi-excitoniques

À nouveau, tout dépend du nanocristal que l’on observe, ou, plus exactement, de sa position sur le film.

Ainsi, comme pour le scintillement, nous avons deux cas distincts. Le cas du nanocristal *très* accéléré et le cas du nanocristal *peu* accéléré.

La fonction d’autocorrélation d’intensité de fluorescence aux délais courts pour le premier cas est donnée par la figure 4.12(a) et celle pour le deuxième cas par la figure 4.12(b). On peut y voir des comportements différents.

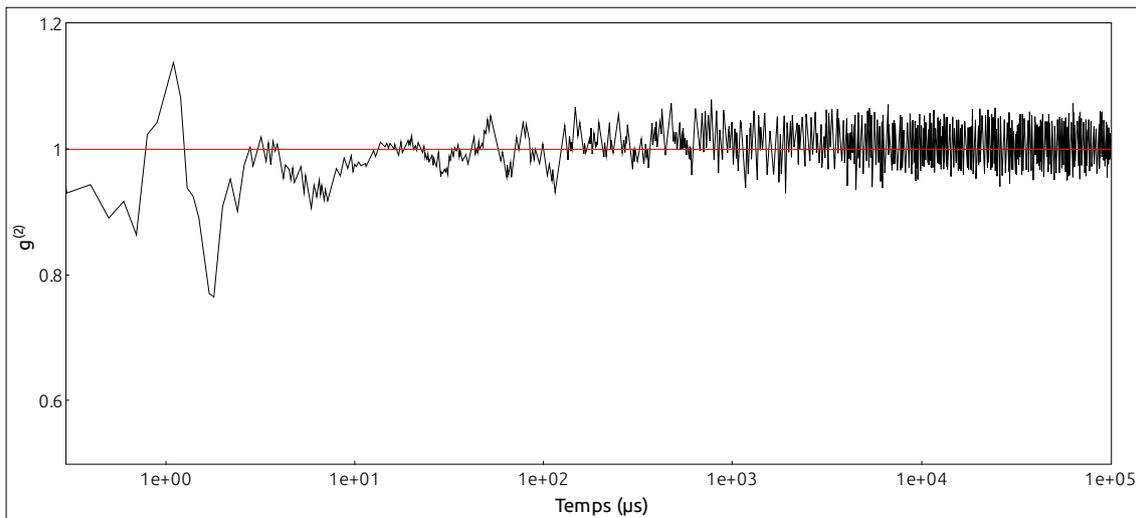


FIG. 4.11 – Fonction d'autocorrélation montrant l'absence de scintillement pour des délais allant de 30 ns à 10 ms.

Hormis la largeur des pics, provenant directement de la durée de vie de fluorescence du mono-exciton et du trion, la différence importante entre les deux figures vient de la hauteur du pic aux délais proches de 0, comparée à celle des pics qui l'entourent. On voit alors que, pour le nanocristal le moins accéléré, ce pic est bien plus petit que les pics latéraux. Au contraire, pour le nanocristal le plus accéléré, ce pic a une hauteur qui atteint celle de ses voisins.

Comme nous l'avons vu plusieurs fois maintenant, nous pouvons mesurer l'efficacité d'émission bi-excitonique. Comme pour le cas du film d'or continu, il n'est pas possible de séparer le bi-exciton neutre du chargé et à cause des pertes, nous ne pouvons pas mesurer son efficacité quantique. Nous nous intéressons donc à son efficacité globale par rapport à l'émission de l'exciton (et du trion). Pour le nanocristal *lent*, celle-ci atteint 35 %, soit une augmentation d'un peu plus d'un facteur 4 par rapport à la référence sur lame de verre. Pour le nanocristal *rapide*, l'efficacité du bi-exciton atteint plus de 97 %. Dans ce cas, nous sommes donc en présence de cascades bi-excitoniques aussi efficaces que l'émission du mono-exciton et du trion.

Suivant l'accélération de la fluorescence sur les films semi-continus d'or, il est possible de voir la suppression complète de l'effet Auger, donnant alors lieu aux cascades radiatives très efficaces. Quand l'accélération est modérée, la compétition entre les processus radiatifs et l'effet Auger donne lieu à un fort dégroupement de photon, de l'ordre de 65 %.

L'émission bi-excitonique est une propriété de plus en plus recherchée, car elle permet l'utilisation des nanocristaux pour développer de nouveaux dispositifs laser [100, 101]. Très récemment, il a été montré qu'en augmentant l'excitation, pour des nanocristaux couplés à des films d'argent rugueux, il était même possible d'obtenir du groupement de photons [102].

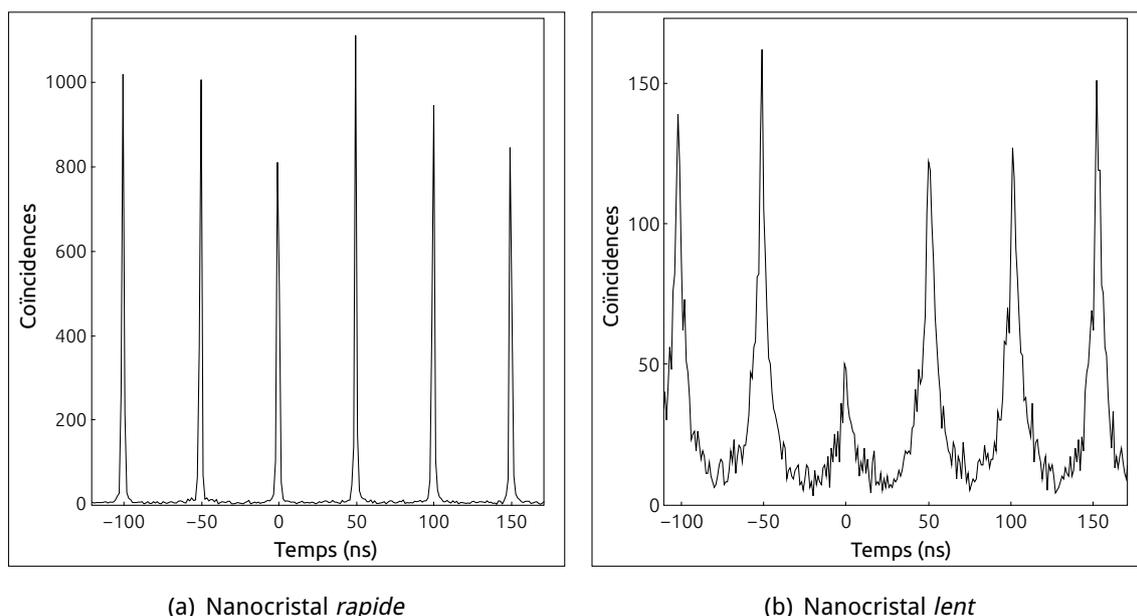


FIG. 4.12 – Cascades bi-excitoniques (a) ou fort dégroupement de photons (b) suivant la *rapidité* de désexcitation du nanocrystal sur la surface du film semi-continu. Dans le cas du fort dégroupement de photons (b), l'émission bi-excitonique a une efficacité de 35 %. Dans le cas des cascades bi-excitoniques (a), elle atteint plus de 97 %.

4.4.6. Rôle de la taille de la structure

Nous allons maintenant nous intéresser aux différences de couplage qui peuvent exister entre les deux types de films semi-continus que nous avons étudiés. Ceci afin d'essayer de comprendre pourquoi, malgré des propriétés similaires, la modification de l'intensité de fluorescence et l'accélération de la durée de vie ne sont pas les mêmes sur les deux films.

4.4.6.1. Collection

La figure 4.13 nous montre l'intensité de fluorescence, normalisée à celle des nanocristaux sur lame de verre, en fonction du facteur de Purcell, soit une fusion des figures 4.7 et 4.8, mettant en lumière les différents comportements correspondants aux deux types de films étudiés.

Le premier groupe est le groupe des nanocristaux déposés sur la couche à *gros* grains. On y voit une large plage d'intensités, se répartissant de part et d'autre de l'intensité de référence (d'une valeur de 1), d'environ un tiers de cette dernière jusqu'à son double. Ceci correspond à la distribution entourée en vert dans la figure 4.7.

Le second groupe est celui des nanocristaux déposés sur la couche à *petits* grains. On y voit une distribution qui semble beaucoup moins large, mais surtout qui est toujours largement en dessous de l'intensité de référence, en dessous même des intensités les plus faibles mesurées pour les nanocristaux sur la couche à *gros* grains. Ici, l'intensité varie entre 3 % et 30 % de celle de référence sur lame de verre. Cette distribution correspond à celle sous la courbe rouge de la figure 4.7.

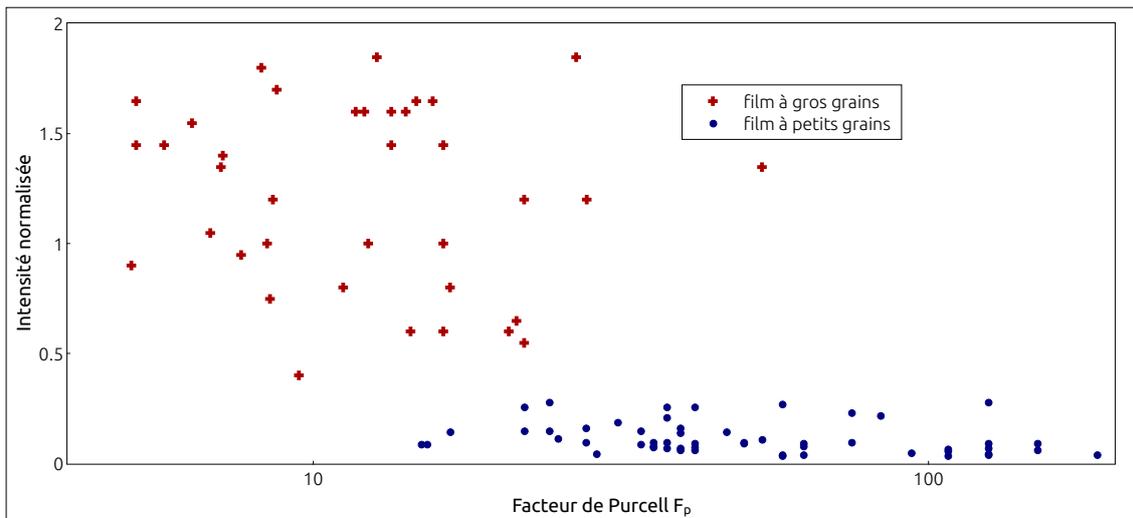


FIG. 4.13 – Intensité de fluorescence en fonction du facteur de Purcell F_p pour les nanocristaux sur film semi-continu à gros grains (croix rouges) et petits grains (disques bleus).

4.4.6.2. Durée de vie

Intéressons-nous donc à la durée de vie, toujours sur la figure 4.13, mais en regardant l'axe des abscisses, cette fois-ci. On voit alors que, même s'il existe une plage de recouvrement pour les facteurs de Purcell entre 15 et 60, généralement les nanocristaux déposés sur le film à *gros* grains sont moins accélérés, en moyenne, que ceux déposés sur le film à *petits* grains, comme nous avons déjà pu le voir sur la figure 4.9. De plus, même sur cette plage de recouvrement, on constate une intensité bien plus grande pour les nanocristaux déposés sur le film à gros grains.

L'observation de chaque groupe séparément ne montre pas de corrélation entre l'accélération de la désexcitation et l'intensité de fluorescence. La différence vient des films d'or eux mêmes.

Le caractère fractal de ces couches ne leur donne pas des propriétés identiques en terme de couplage avec un émetteur. La taille des grains qui les composent ainsi que l'intergrain doivent avoir un rôle prépondérant.

Pour aller plus loin dans la description du couplage entre les nanocristaux et les films semi-continus, examinons les caractéristiques des canaux de désexcitation.

4.4.7. Canaux de désexcitation

Nous allons directement prendre en compte la couche sur laquelle sont déposés les nanocristaux, puisque nous venons de voir que celle-ci a une influence cruciale sur l'intensité de fluorescence. Le calcul se fait de la même façon que celui que nous avons effectué pour le calcul des taux de désexcitation sur le film continu.

Le résultat est donné sur la figure 4.14, qui nous montre les canaux non-radiatifs en fonction des canaux radiatifs.

Comme pour la figure 4.13, nous montrant l'intensité en fonction du facteur de Purcell, nous pouvons observer deux groupes distincts.

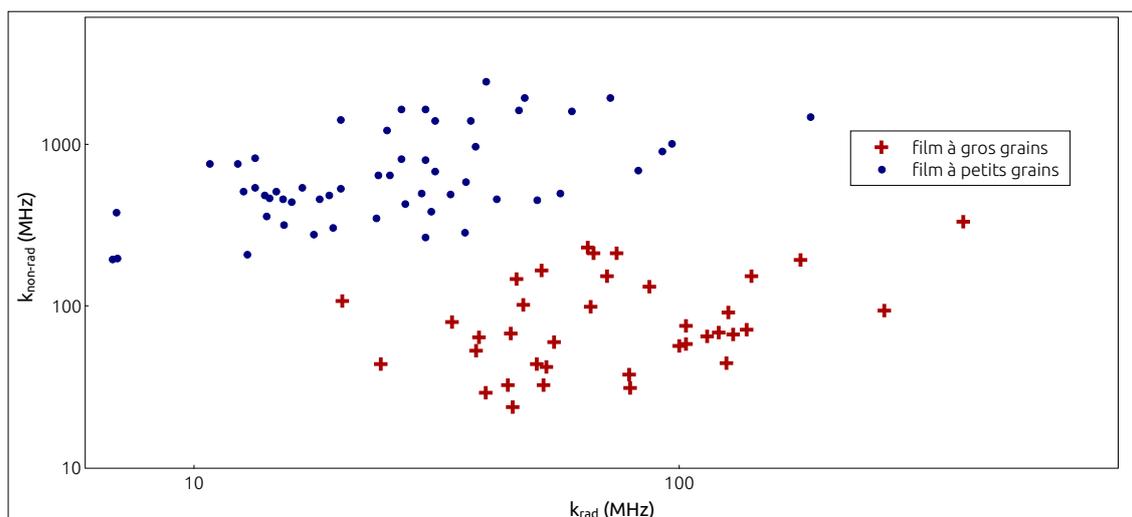


FIG. 4.14 – Taux de recombinaison non-radiatif en fonction du taux de recombinaison radiatif pour les nanocristaux sur film semi-continu à gros grains (croix rouges) et petits grains (disques bleus).

Pour le groupe des nanocristaux déposés sur le film à *gros* grains, nous voyons que les taux radiatifs et non-radiatifs prennent des valeurs similaires, entre 20 et 385 MHz pour les taux radiatifs, et entre 23 et 328 MHz pour les taux non-radiatifs.

Pour les nanocristaux déposés sur le film à *petits* grains, ce n'est plus le cas, et les taux non-radiatifs sont plus élevés que les taux radiatifs. Compris entre 193 et 2460 MHz pour les premiers et entre 7 et 186 MHz pour les seconds.

Nous pouvons aussi voir que ces deux groupes sont disjoints. Le groupe des nanocristaux déposés sur le film à *petits* grains est toujours au dessus de celui des nanocristaux déposés sur le films à *gros* grains, en ce qui concerne les taux de recombinaison non-radiatifs.

Si l'on compare le nombre total de canaux de désexcitation pour les nanocristaux sur les deux différentes couches, on peut voir que ceux déposés sur le film à *petits* grains possèdent plus de canaux de désexcitation que ceux déposés sur le film à *gros* grains.

En résumé, lorsque les nanocristaux sont déposés sur le film à *petits* grains, ils disposent d'un très grand nombre de canaux de désexcitation, mais principalement non-radiatifs. Lorsqu'ils sont déposés sur le film à *gros* grains, ils ont moins de canaux de désexcitation à disposition, mais la proportion de canaux radiatifs est plus grande.

Le tableau 4.3 résume cette observation, en plaçant les cas extrêmes des nanocristaux sur les films à *petits* et *gros* grains, et en rappelant les résultats obtenus sur le verre et sur la couche d'or continue.

L'explication de ces différents comportements n'est pas triviale à cause de la complexité des phénomènes entrant en jeu sur les structures désordonnées (plasmons localisés, délocalisés...). Nous pouvons juste donner quelques pistes qui pourraient appuyer ces observations.

Par exemple, l'influence de la taille des grains sur le couplage avec des émetteurs

	F_{coll} (%)	k_{rad} (MHz)	$k_{non-rad}$ (MHz)
NCx sur lame de verre	20	3.1	12.3
NCx sur film d'or continu	4,3	4,6	103
Films semi-continus			
- NC <i>rapide</i> (petits grains)	1,6	40	2460
- NC <i>lent</i> (petits grains)	3,4	7	193
- NC <i>intense</i> (petits grains)	11	36	286
- NC <i>faible</i> (petits grains)	1,4	20	1409
- NC <i>rapide</i> (gros grains)	54	385	328
- NC <i>lent</i> (gros grains)	66	45	23
- NC <i>intense</i> (gros grains)	74	264	93
- NC <i>faible</i> (gros grains)	16	20	106

TABLE 4.3 – Fraction de photons collectés, nombre de canaux radiatifs et non-radiatifs pour un nanocrystal sur lame de verre et sur film d'or continu et pour les cas extrêmes des nanocristaux déposés sur les films à *petits* et *gros* grains.

a été mise en évidence pour des particules sphériques d'or [103]. Il a été montré que plus les particules sont petites, plus le couplage est fort et engendre des réductions de durées de vie importantes. Par contre, les canaux radiatifs sont moins importants sur les petites particules et la section efficace de diffusion est plus petite que pour les grosses particules.

D'un autre coté, l'intergrain doit aussi jouer un rôle important. Comme nous l'avons montré précédemment, plus celui-ci est petit, plus l'exaltation du champ électromagnétique entre les grains est forte.

Ces deux phénomènes semblent corroborer les résultats engendrant les différences de comportement observées sur les couches.

Même si la compréhension des phénomènes engendrant les différences de comportement n'est pas complète, ces résultats peuvent expliquer les différences avec les comportements présentés dans d'autres publications sur des structures désordonnées analogues [104, 105]. Nous montrons dans ce travail qu'il est nécessaire d'ajouter aux habituelles courbes d'absorption, taux de remplissage et coefficients fractals, la taille moyenne des grains d'or constituant le film semi-continu. Sans la prise en compte de ce paramètre, la comparaison des comportements laisse de côté un élément essentiel.

4.5. Conclusion

Nous avons donc étudié le couplage entre les nanocristaux de CdSe-CdS à coquille épaisse et des films continus et désordonnés. Nous avons montré que grâce à l'épaisseur de la coquille, il n'est plus nécessaire d'utiliser de *spacer*, et que par conséquent, des couplages assez importants peuvent être obtenus, tout en gardant une fluorescence en champ lointain.

Nous avons vu que le dépôt sur film continu donnait des résultats cohérents avec la théorie et que l'utilisation de films métalliques semi-continus permettait d'obtenir des

modifications de la fluorescence plus importantes.

Sur ces derniers films, nous avons vu qu'il était possible d'accélérer fortement l'émission de fluorescence, tout en gardant une intensité importante, voire largement supérieure à celle obtenue pour un dépôt sur lame de verre. Cela dépend du film sur lequel on se place ainsi que la position du nanocristal sur ce film. De même, il est possible d'obtenir une suppression complète du scintillement, ainsi que des cascades bi-excitoniques ou un fort dégroupement de photons.

Pour finir, nous avons vu que la taille des grains composant les films d'or semi-continus est un point crucial dans le couplage avec les nanocristaux, à la fois en ce qui concerne l'accélération de leur durée de vie et surtout leur intensité de fluorescence. Cependant, une explication complète de ce phénomène reste encore à trouver.

L'ensemble de ces travaux sur le couplage des nanocristaux de CdSe-CdS à coquille épaisse avec les plasmons de films d'or continus et désordonnés a donné lieu à une publication dans Phys. Rev. B, une autre dans New J. Phys. ainsi qu'une dernière, acceptée pour publication dans Gold Bulletin.

PHYSICAL REVIEW B **84**, 245423 (2011)

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

D. Canneson,¹ I. Mallek-Zouari,¹ S. Buil,¹ X. Quélin,¹ C. Javaux,² B. Mahler,² B. Dubertret,² and J.-P. Hermier^{1,3}

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

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

³*Institut Universitaire de France, 103, boulevard Saint-Michel, F-75005 Paris, France*

(Received 16 November 2011; published 13 December 2011)

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

DOI: [10.1103/PhysRevB.84.245423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.245423)

PACS number(s): 78.67.Bf, 42.50.Ar, 73.63.Bd, 73.20.Mf

I. INTRODUCTION

Colloidal core-shell nanocrystals (NCs) are very promising emitters for a wide range of applications, such as quantum information,¹ optoelectronics,² and biological labeling.³ They are photostable at room temperature and present high quantum efficiency (QE). Recently, the synthesis of novel CdSe/CdS NCs, characterized by a very thick shell, resulted in drastically reducing their blinking.^{4,5}

This result also illustrates a means to modify the fluorescence of a single emitter. Besides the modification of the fluorophore, it can be placed in a controlled electromagnetic environment. This strategy has been widely implemented using cavities. In particular, the spontaneous emission rate can be controlled according to the Purcell approach,⁶ with important implications in the field of quantum optics.

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

The most common approach to improve cavities has consisted in making well-ordered structures, which require nanoscale engineering.⁷⁻⁹ An alternative strategy, based on Anderson localized modes obtained by a controlled disorder in a photonic crystal,¹⁴ resulted in simultaneously high Q value and very low V value ($\sim\lambda^3$). With the use of a metallic film, the disorder leads to even stronger confinement, at the nanometer scale.¹⁵⁻¹⁷

Here, we demonstrate the very promising opportunities presented by the coupling of thick shell NCs with disordered metallic structures, exhibiting very localized plasmon modes.

In contrast with many previous experiments,¹⁸⁻²² there is no excitation enhancement near the metal film, which could contribute to the fluorescence enhancement. The coupling with the metal plasmons is solely due to the QD emission, resulting in F_p values as high as 60. The analysis of the photon's time statistics demonstrates that strong antibunching or biexcitonic cascades can be achieved. The Auger processes, modified by the CdS's shell thickness, and the acceleration of the radiative processes bring about the strong antibunching or biexcitonic cascades. Complete suppression of the blinking is also reported. Finally, it will be shown that a very high efficiency of the photon collection is obtained. Up to 37% (a value twice as high as that for a glass coverslip) of the propagative photons emitted during the decay processes are collected through the microscope objective.

II. PRELIMINARY CHARACTERIZATION OF THE CDSE/CDS NANOCRISTALS AND OF THE RANDOM GOLD FILM

A. CdSe/CdS nanocrystals

The CdSe/CdS NCs ($\lambda = 660$ nm) are composed of a CdSe core (3-nm radius) and a giant crystalline shell of CdS (10 nm, rms ~ 1 nm). Their synthesis was realized by the authors and is described in Ref. 4. In quasi-type II CdSe/CdS NCs, the electron is partially delocalized in the shell. Hence, Coulomb interactions are reduced, resulting in an increase of the lifetimes of Auger processes. Since these processes control the quantum properties of the emission, this increase has important consequences. In contrast with standard CdSe/ZnS NCs, the fluorescence of charged CdSe/CdS NCs is not quenched by the Auger processes. Under low power pulse excitation, the probability to generate one electron-hole (e-h) pair per pulse is much higher than that to create several. In this case, CdSe/CdS NCs oscillate between two states,²³ a bright and a grey one. The bright state corresponds to the monoexciton radiatively recombined (neutral NC), and the grey state corresponds to the recombination of the trion (ionized NC) [see Fig. 1(a)]. For the trion state, two recombination processes have to be considered: an electron hole-pair can recombine radiatively (rate k_{rad})

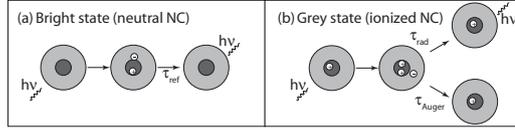


FIG. 1. Schematic representation of the bright (a) and gray (b) states.

or through an Auger process (rate k_A), the energy being then transferred to the remaining charge [Fig. 1(b)]. Indeed ionization of the NC does not modify its close environment and does not create new nonradiative pathways except the Auger one. The total desexcitation rate k is then the sum $k_{\text{rad}} + k_A$.

B. Random gold film

Au films characteristics depend strongly on the gold concentration and on the substrate. However, the metallic structure used in the experiments is a random gold film near the percolation threshold deposited on a glass coverslip. It is realized by the authors and studied in detail by several groups including ours.^{15–17,24} It is prepared by evaporation under ultrahigh vacuum (10^{-9} torr). The mass thickness is 61 Å. A typical AFM image is shown in Fig. 2(a). Its optical properties are very well known. It is characterized by a wide distribution of plasmon resonances. They cover the visible spectrum above 550 nm [see Fig. 2(b)]. Thus, the emission of the NCs is within the plasmon resonances.²⁴ Figure 2(b) also illustrates the originality of our approach: the optical excitation ($\lambda = 485$ nm, see Sec. II C) cannot be enhanced by the excitation of plasmons of the random gold film. In these disordered films, high localization of plasmon modes has been identified. The electromagnetic energy is confined in subwavelength-sized regions called “hot spots.” A strong enhancement of the intensity has been theoretically predicted and experimentally observed.^{15,24} These localized surface plasmons have also recently been identified due to the fluctuations of the local density of optical states.¹⁷ The properties of the metallic structure as well as those of the nanocrystals have been mastered in this work.

C. Experimental setup

The fluorescence of individual NCs is analyzed with a confocal microscope and a Hanbury-Brown and Twiss setup (PDM photodiodes, time resolution = 50 ps, Picoquant PicoHarp300). A pulsed laser diode (Picoquant, $\lambda = 485$ nm,

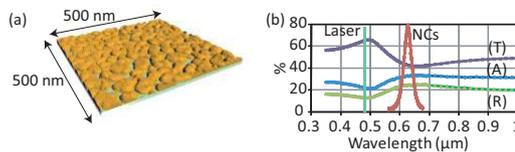


FIG. 2. (Color online) (a) Topography of the gold film realized with an AFM. (b) Absorbance (A), transmittance (T), and reflectance (R) of the random gold film. The laser diode wavelength (Laser) is represented as well as the NCs photoluminescence (NCs).

pulses duration = 100 ps) provides the optical excitation. This setup captures the absolute time of arrival of photons with a 64 ps accuracy. The time evolution of the intensity, the histogram of the delays between photons pairs, as well as the photoluminescence (PL) decay can be analyzed. An arbitrary range of intensity of the photons can also be selected in order to extract the abovementioned properties for the neutral and ionized states of the NC.²³

D. Fluorescence properties of individual CdSe/CdS nanocrystals deposited on a glass coverslip

To begin, the emission of individual NCs on a glass coverslip (oil objective, N.A. = 1.4) is characterized. As in Refs. 4 and 23, a perfect antibunching (see Fig. 3) was always observed, confirming that the studied NCs are individual.

The radiative lifetime of the bright state is found to be around $\tau_{\text{ref}} = 75$ ns [Fig. 4(c)]. The monoexcitonic state always recombines radiatively. As for standard CdSe/ZnS NCs,²⁵ the QE efficiency of the bright state of CdSe/CdS NCs has been measured very close to unity.²³ The histogram of the intensity shows that the occurrence of the gray state is very low [Fig. 4(b)]. Following the method of Ref. 23, from the histogram of the intensity [Fig. 4(b)], the QE of the trion state $Q = k_{\text{rad}}/(k_{\text{rad}} + k_A)$ can be deduced. It is equal to the ratio between the intensities of the gray and bright states, which are given by the relative positions of bumps A (28 counts/10 ms) and B (68 counts/10 ms) in Fig. 4(b). Since the QE of the bright state is close to 100%, the QE of the gray state is about 40%. The PL decay during gray periods is well adjusted by a biexponential. The short component provides the trion lifetime (12 ns). The long component of 69 ns is very close to τ_{ref} . Indeed, due to the finite duration of the time bin (t_b), photons emitted during bright states contribute to the intensity of low emitting periods. From $Q = k_{\text{rad}}/(k_{\text{rad}} + k_A) = 40\%$ and $k = k_{\text{rad}} + k_A = 1/12 \text{ ns}^{-1}$, the Auger lifetime ($1/k_A \sim 20$ ns) and the radiative lifetime ($1/k_{\text{rad}} \sim 30$ ns) of the trion state are deduced. These values are used as references in the following.

III. FLUORESCENCE PROPERTIES OF INDIVIDUAL CDSE/CDS NANOCRYSTALS COUPLED TO A RANDOM GOLD FILM

A. Probability of excitation

When an emitter is coupled to a metallic structure, radiative and nonradiative channels are strongly modified. Their relative importance depends crucially on the distance between the

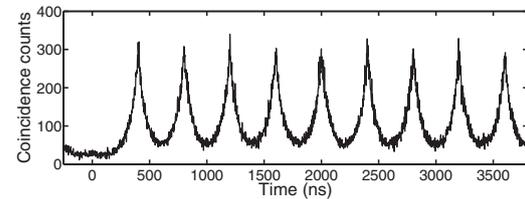


FIG. 3. Coincidence counts for a typical NC deposited on a glass coverslip.

STRONG PURCELL EFFECT OBSERVED IN SINGLE . . .

PHYSICAL REVIEW B **84**, 245423 (2011)

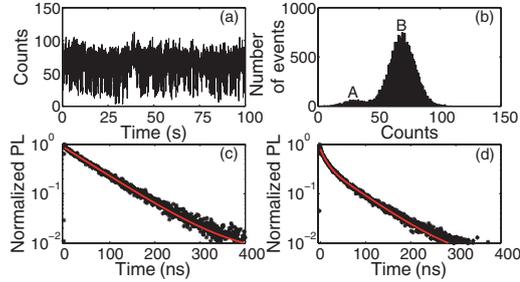


FIG. 4. (Color online) (a) Fluorescence intensity of a single CdSe/CdS NC on a glass coverslip ($t_b = 10$ ms). The background level is 0.3 count per time bin and can be neglected. (b) Histogram of the intensity corresponding to (a). (c) PL decay of the bright state (peak B). The red line is a monoexponential fit (with an offset, lifetime of 75 ns). (d) PL decay of the low emitting periods (bump A). The red line is a biexponential fit (lifetimes of 69 and 12 ns).

fluorophore and the metal. Intensity enhancement as well as quenching is observed.¹⁹ The distance between the metal and the emitter can be controlled through various approaches such as the use of a silica spacer²⁶ or biomolecules.²⁷ A previous study has also shown results concerning NCs being deposited on the metal itself.¹⁸ However, in our paper, the crucial role of a spacer played by the thick shell of the NC is demonstrated. In contrast with our previous study²⁶ concerning CdSe/CdS NCs with a thinner shell (5 nm), no silica spacer is needed to avoid quenching of the fluorescence.

The relative part of radiative versus nonradiative processes can be studied through the collection efficiency of far field photons. Several references are needed to determine these fundamental parameters. The emission of individual NCs on a glass coverslip is collected through an air objective (N.A. = 0.95, always used in the following experiments). At saturation, the bright states correspond to a single photon emission. The collection efficiency is then equal to 0.4%, i.e., 0.4% of the laser pulses generate a photon that is detected by the optical setup. Considering the transmission (2%) of the optical setup excluding the objective, a collection efficiency of about 20% of the air objective is calculated. This value is consistent with theoretical predictions.²⁸ In the following, the pump power is set to the value μ corresponding to a fluorescence intensity ten times lower than the intensity at saturation. The probability to excite several e-h pairs by one pulse is very low. The probability $P(n)$ to generate n e-h pairs per pulse follows Poissonian statistics;²³ thus, $P(n) = \eta^n \exp(-\eta)/n!$ (η is the average of the distribution). $\eta = 10.5\%$, $P(1) = 9.5\%$, and $P(2) = 0.5\%$ are deduced from the value $\sum_{n=1}^{\infty} P(n) = 10\%$. The probability to excite several e-h pairs is about 20 times lower than the probability to excite one. This probability is not modified by the random gold film. Indeed, the reflectivity of the film at the laser wavelength is very low [13%; see Fig. 2(b)]. No plasmon resonances are excited and the fluctuations of the near-field intensity at 485 nm are lower than 10%.²⁴ The excitation power does not depend on the NC position and is assumed to be equal to that of the glass coverslip. This property is a key point since it enables us to control the

pump power and to make a precise assessment of the collected photons under pulsed excitation. Moreover, the fluorescence enhancement described below is solely due to the coupling of the NC emission with the gold film and is not obtained, even partially, through excitation enhancement as described in many works.¹⁸⁻²²

B. Photoluminescence decay

The fluorescence of NCs directly deposited on the metal film will now be investigated. A drastic modification in the decrease of the NCs PL is reported. For more than 50 NCs, the PL decay at $1/e$ ranges from 0.8 to 2.9 ns. When compared to τ_{ref} , these very low values show a strong Purcell effect. Figure 5(b) represents the results corresponding to 3 NCs. The NC labeled NC_{FAST} is a typical NC with a very fast decay (~ 0.8 ns), while the NC labeled NC_{SLOW} is representative of NCs with a relatively slow decay (~ 2.9 ns). NC_{INT} represents an intermediate case. The large dispersion in the decay rates that is observed can be attributed to the random spatial localization of the plasmons on the disordered gold film.²⁴ This dispersion has already been observed for NCs deposited on such films covered with a 30-nm silica spacer.²⁶

C. Coincidence counts

The histogram of the delays between photons is also strongly modified. For NC_{FAST} [Fig. 6(a)], the peak at zero delay has the same area as the other ones (large fluctuations are observed in the peak heights but not in the peak areas). This NC is no more a single photon emitter. The biexcitonic state recombines radiatively. Bear in mind that, due to low pumping, multiexcitonic states of higher order can be neglected. The radiative recombinations are drastically accelerated, being faster than the Auger ones.

As stated before, the pump power μ corresponds to a low probability to create several e-h pairs. However, the peak at zero delay has the same area as the other ones. This can be deduced from the Poissonian statistics followed by $P(n)$. Since $\eta = 0.105 \ll 1$, $P(n)$ can be approximated by $P(n) = \eta^n/n!$, leading to $P(1) = \eta$ and $P(2) = \eta^2/2$. Radiative recombination of all pairs is assumed. The peak at zero delay corresponds to the probability to detect two photons emitted by the NC after a single laser pulse. This

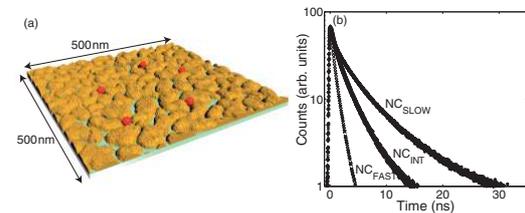


FIG. 5. (Color online) (a) Sketch of NCs deposited on the semicontinuous gold film. The topography of the gold film has been realized with an AFM. NCs are represented to scale. (b) PL decay of three NCs illustrating the range of decay rates. The PL decay of NC_{FAST} is very fast. NC_{INT} corresponds to an intermediate case. For the NC labeled NC_{SLOW}, the decay is relatively slow.

D. CANNESON *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **84**, 245423 (2011)

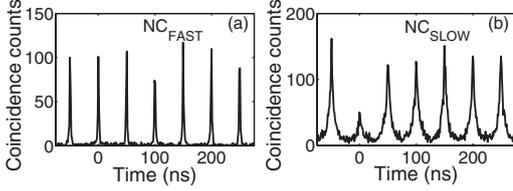


FIG. 6. Coincidence counts for NC_{FAST} (a) and NC_{SLOW} (b).

area is proportional to $P(2)/2 = \eta^2/4$ (the divider 2 accounts for the Hanbury-Brown and Twiss setup). At low excitation, the peak at the delay T ($T \neq 0$) corresponds to the probability to detect two photons generated by two pulses separated by T . This area is proportional to $P(1)/2 \times P(1)/2 = \eta^2/4$. Despite the weak probability to create two e-h pairs [$P(2)/P(1) = 20$], the peak at zero delay has the same area as the other ones. For NC_{FAST}, the probability that the biexciton recombination leads to the collection of two photons is the same as the probability that the monoexciton recombination induces the collection of one photon. In addition to the Auger processes suppression, Fig. 6(a) shows that the biexcitonic and monoexcitonic states are equally coupled to the gold film. This is due to the spectral width of a plasmon mode (>30 nm¹⁵), which is much larger than the total linewidth of the NC emission (15 nm). In the case of NC_{FAST}, biexcitonic cascades are observed.

In strong contrast, the peak at zero delay for NC_{SLOW} is smaller than the other ones [Fig. 6(b)]. Auger processes dominate radiative ones. Strong antibunching (64%) is observed.

D. Histogram of the intensity

Figure 7 presents the fluorescence intensity of NC_{FAST} and NC_{SLOW} and the histogram of the intensity. For a NC on a glass coverslip, the histogram shows two states corresponding to the gray and bright ones [Fig. 7(b)]. On the random gold film, the shape of the curve is modified. Moreover, for NC_{FAST}, no blinking or gray states are observed, in contrast with the results presented in Ref. 26, where a silica spacer is used. More quantitatively, the histogram of the intensity is very well adjusted by a Poissonian distribution. The NC_{FAST} no longer oscillates between the two states, each of different QE. Two explanations are possible. First, the radiative recombinations have become faster than the Auger recombination, and the QE of the trion state is equal to that of the neutral state. Second, NC_{FAST} has exchanged an electron with the metallic surface and remains ionized. The emission is always due to the trion recombination and is associated to only one state.

The histogram of the intensity for NC_{SLOW} [Fig. 7(e)], is no more well fitted by a Poissonian distribution. The QE of ionized and neutral states are similar but not equal. Radiative processes are slower and the Auger recombination is sometimes faster than the radiative ones. The trion has a lower QE than the neutral exciton. The fit of the PL decays for NC_{FAST}, and NC_{SLOW} [Figs. 7(c) and 7(f)] reinforces the interpretation assuming two states. For a minimum of two decades, the PL decay of the two NCs is very well fitted by a biexponential curve. These decay rates can be

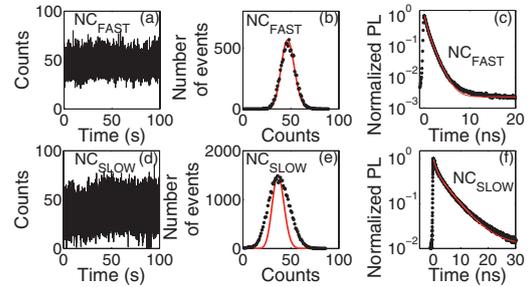


FIG. 7. (Color online) (a) Fluorescence intensity of NC_{FAST} ($t_b = 10$ ms). (b) Histogram of the intensity corresponding to (a). The dots are the experimental results. The red line is a Poissonian distribution fit (mean value of 47). (c) PL decay of NC_{FAST}. The red line is a biexponential fit (lifetimes of 0.49 and 1.28 ns). (d) Fluorescence intensity of NC_{SLOW} ($t_b = 2.5$ ms). (e) Histogram of the intensity corresponding to panel (d). The dots are the experimental results. The red line is a Poissonian distribution fit (mean value of 37). (f) PL decay of NC_{SLOW}. The red line is a biexponential fit (lifetimes of 0.9 and 5.49 ns).

interpreted as the rates of the neutral and ionized states. In addition, the blinking of the QDs emission is suppressed, but for reasons fundamentally different than the one evoked in Ref. 18. Here, we are using thick-shell QDs that have strongly suppressed Auger recombination.²³ Radiative lifetimes shorter than the Auger recombination implies that QDs will be bright even if charged. This result is completely different from the assumption that the blinking is suppressed because the QDs are still in neutral state.¹⁸

E. Purcell factor

The F_p factor for the neutral state can also be calculated from these decay rates. F_p is defined as τ_{ref}/τ_b ($1/\tau_b$ is the total decay rate of the bright state, that includes the radiative and non radiative contributions).¹³ For NC_{SLOW}, a F_p factor of 14 is calculated, while for NC_{FAST}, F_p can be as high as 60. These values demonstrate the dramatic increase of the decay rate of the monoexcitonic state. This increase could mainly correspond to the opening of nonradiative channels. The energy would be transferred to the gold film and dissipated, resulting in a strong quenching of the NCs' fluorescence. On the contrary, the following results concerning the collection efficiency will show that plasmons are effectively coupled to the far field by the film structure.

F. Percentage of collected photons

The relative part of the radiative versus nonradiative processes leading to the deexcitation of the monoexcitonic state are determined by studying the photon collection. Values of 4.7 kHz for NC_{FAST} and 14.8 kHz for NC_{SLOW} are deduced from the intensity histograms (pulse repetition rate = 20 MHz). For a NC on a glass coverslip, the intensity is 2 kHz (laser repetition rate = 5 MHz) and corresponds to a collection efficiency of the objective of 20%. Since the probability to excite the NC per pulse is equal in both

STRONG PURCELL EFFECT OBSERVED IN SINGLE . . .

PHYSICAL REVIEW B **84**, 245423 (2011)

TABLE I. PL lifetime and decay rates of the 3 NCs corresponding to Fig. 5(b). “Reference” corresponds to the mean results obtained for NCs deposited on a glass coverslip.

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

configurations, a precise assessment of photons collected can be made. The total decay rate k_n is the sum of $k_{\text{rad, coll}}$ and k_{other} ($k_{\text{rad, coll}}$ is the decay rate corresponding to photons emitted in the far field and collected by the objective, k_{other} is the decay rate corresponding to other processes—noncollected photons, nonradiative processes, nonscattered plasmons). The probability to excite the NC (10%), the repetition rate (20 MHz), and the total optical transmission (2%), excluding the objective, give the percentage of collected photons. Due to low-power excitation, the probability to generate two photons by one pulse is negligible (even in the case of NC_{FAST}). For NC_{SLOW}, the percentage of photons collected is equal to 37% [$14.8 \times 10^3 / (20 \times 10^6 \times 0.02 \times 0.1)$]. For NC_{FAST}, the result is 12%. These values are of the order or higher than in the case of a glass coverslip.

Each decay rate for a NC deposited on a glass coverslip or on a random gold film (Table I) is deduced from the total decay rate k_n and from the fraction of photons collected $k_{\text{rad, coll}}/k_n$. The results of Table I show that a large number of radiative

channels are opened by the coupling of NCs on gold film. This number largely exceeds the number of radiative channels for a NC on a glass coverslip. As for the total decay rate, the number of opened radiative channels depends on the position of the NC. The percentage of photons collected appears to be correlated to the decay rate: the increase of coupling of NCs on gold film induces a decrease in the percentage of photons collected. However, the emission of NCs can never be quenched; thus, it can be assumed that the giant shell acts as a spacer. The shell (thickness = 10 nm) is thick enough to avoid quenching as theoretically predicted.^{29,30} A nonquenching quality is another crucial characteristic of these NCs.

IV. CONCLUSION

In conclusion, the fluorescence of giant shell CdSe/CdS NCs directly deposited on a random gold film has been studied in detail. The “hot spots,” generated by the disorder, induce strong Purcell effects, which results in an almost complete suppression of blinking. The quantum properties of the emission are determined by the strength of the NC/random film coupling. Strong antibunching or biexcitonic radiative cascades are observed with a very large collection efficiency. In the field of quantum plasmonics, this paper highlights the great interest of coupling thick shell NCs with metallic structures.

ACKNOWLEDGMENTS

B.D. and J.-P.H. thank Région Ile de France, Agence Nationale de la Recherche, and Institut Universitaire de France for fundings. All the authors thank F. Vega for fruit ful discussions and advices.

¹X. Brokmann, G. Messin, P. Desbiolles, E. Giacobino, M. Dahan, and J. P. Hermier, *New J. Phys.* **6**, 99 (2004).
²D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **110**, 389 (2010).
³X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. Weiss, *Science* **307**, 538 (2005).
⁴B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, *Nat. Mater.* **7**, 659 (2008).
⁵Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. Casson, D. Werder, D. Bussian, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5026 (2008).
⁶E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **69**, 681 (1946).
⁷J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1110 (1998).
⁸A. Badolato, K. Hennessy, M. Atatüre, J. Dreiser, E. L. Hu, P. M. Petroff, and A. Imamoğlu, *Science* **308**, 1158 (2005).
⁹K. Hennessy, A. Badolato, M. Winger, D. Gerace, M. Atatüre, S. Gulde, S. Falt, E. L. Hu, and A. Imamoğlu, *Nature (London)* **445**, 896 (2007).
¹⁰A. F. Koenderink, *Opt. Lett.* **35**, 4208 (2010).
¹¹A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, and M. D. Lukin, *Nature (London)* **450**, 402 (2007).

¹²M. Orrit, *Nat. Phys.* **3**, 755 (2007).
¹³R. Esteban, T. V. Teperik, and J. J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 026802 (2010).
¹⁴L. Sapienza, H. Thyrestrup, S. Stobbe, P. D. Garcia, S. Smolka, and P. Lodahl, *Science* **327**, 1352 (2010).
¹⁵S. Ducourtieux *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 165403 (2001).
¹⁶M. I. Stockman, S. V. Faleev, and D. J. Bergman, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167401 (2001).
¹⁷V. Krachmalnicoff, E. Castanié, Y. De Wilde, and R. Carminati, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 183901 (2010).
¹⁸Y. Ito, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **75**, 033309 (2007).
¹⁹K. Matsuda, Y. Ito, and Y. Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211911 (2008).
²⁰S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, and O. Benson, *Nano Lett.* **9**, 1694 (2009).
²¹X. W. Wu, M. Gong, C. H. Dong, J.-M. Cui, Y. Yang, F.-W. Sun, Z.-F. Han, and G.-C. Guo, *Expr.* **18**, 6340 (2010).
²²C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Schwob, J.-M. Frigerio, J.-P. Hermier, and A. Maitre, *Opt. Express* **18**, 7440 (2010).
²³P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136801 (2009).
²⁴S. Buil, J. Aubineau, J. Laverdant, and X. Quélin, *J. Appl. Phys.* **100**, 063530 (2006).

D. CANNESON *et al.*

PHYSICAL REVIEW B **84**, 245423 (2011)

²⁵X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J.-P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107403 (2004).

²⁶I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 053109 (2010).

²⁷Z. Gueroui and A. Libchaber, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 166108 (2004).

²⁸X. Brokmann, L. Coolen, J.-P. Hermier, and M. Dahan, *Chem. Phys.* **318**, 91 (2005).

²⁹J. R. Lakowicz, *An. Biochem.* **337**, 171 (2005).

³⁰H. Mertens, A. F. Koenderink, and A. Polman, *Phys. Rev. B* **76**, 115123 (2007).

New Journal of Physics

The open-access journal for physics

Enhancing the fluorescence of individual thick shell CdSe/CdS nanocrystals by coupling to gold structures

D Canneson¹, I Mallek-Zouari¹, S Buil¹, X Quélin¹, C Javaux²,
B Dubertret^{2,4} and J-P Hermier^{1,3,4}

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

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

³ Institut Universitaire de France, 103, boulevard Saint-Michel, F-75005 Paris,
France

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

New Journal of Physics **14** (2012) 063035 (16pp)

Received 14 December 2011

Published 26 June 2012

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

doi:10.1088/1367-2630/14/6/063035

Abstract. The fluorescence properties of individual CdSe/CdS nanocrystals (NCs) with a very thick shell and deposited on metallic structures are analyzed in detail. The results obtained for two metallic structures consisting of a continuous or a semi-continuous gold film are compared. Under low pulsed excitation, a strong acceleration of radiative processes is observed. The probability of electron-hole pair recombinations through Auger processes dramatically decreases, resulting in a suppression of blinking and the appearance of biexcitonic cascades. An original method of photons postselection also enables us to determine the decay rate corresponding to biexcitonic recombinations. Finally, a detailed analysis of the excitation process and the photon collection efficiency enables us to discriminate the effect of the gold structure in terms of excitation and fluorescence acceleration. It is found that high collection percentages can be achieved through the modification of NC emission with plasmonic structures.

⁴ Authors to whom any correspondence should be addressed.

Contents

1. Introduction	2
2. Experimental setup	3
3. Results	4
3.1. Preliminary results	4
3.2. Photoluminescence decay	6
3.3. Fluorescence intensity	7
3.4. Autocorrelation of the intensity	9
3.5. Postselection of the photons: measurement of the decay rate of the biexciton for a nanocrystal deposited on the semi-continuous film	9
3.6. Collection efficiency	11
4. Conclusion	12
Acknowledgments	13
Appendix	13
References	14

1. Introduction

The effects of metallic surfaces on fluorescence have been studied since 1968 when Drexhage first reported the possibility of modifying the spontaneous emission of Eu^{3+} ions by locating them close to a silver film [1]. More recently, the interactions of fluorophores with metallic structures were used in biology to increase intensities of fluorescence but also to design detection systems based on fluorescence quenching [2, 3].

Developments in the field of plasmonics also open up the possibility of controlling the emission of a single emitter for the generation of quantum states of light such as single photons [4–8]. The radiation pattern of the emitter is modified by its coupling with the structure, and a better collection efficiency can be achieved [9]. The spontaneous decay rate can also be increased through the Purcell effect [10] that is quantified by the Purcell factor F_P . For an emitter coupled to a cavity, with a linewidth narrower than the spectral width of the cavity mode, the Purcell factor is proportional to Q/V , where V is the volume of the electromagnetic mode and Q its quality factor. With the dielectric nanocavities such as micropillars [11], microdiscs [12] or photonic crystals [13] exhibiting quality factors greater than thousands, Purcell factors greater than 10 have been obtained.

In the visible range of the electromagnetic spectrum, losses make the quality factor of metallic nanocavities lower than that of dielectric ones. But the spatial confinement of the electromagnetic field is much higher. Even if the volume V cannot be rigorously defined as for dielectric cavities [14], a strong spatial localization of the electromagnetic field is achieved with the metallic nanostructures. The volume V can be much lower than the cube of the wavelength that is the limiting value for dielectric cavities.

Moreover, metallic structures are especially suited for emitters operating at room temperature, such as colloidal nanocrystals (NCs), since they present a rather large linewidth (for a standard NC, the typical quality factor of the emitter is $Q_e \sim 20$ at $\lambda = 660$ nm). Indeed, when Q_e is lower than Q , there is no gain sharpening the resonance of the cavity. In a general way, the use of metallic structures gives the opportunity for developing devices exhibiting a

very broad bandwidth that increases the accordability of the cavity with the emission of the fluorophore [15]. Several groups are now involved in the control of a single NC fluorescence with a metallic nanostructure [16–19].

Due to losses in a metal, it is also difficult to predict whether the coupling of a nano-emitter with a metallic structure, such as a nanoparticle, a rough or a continuous surface, will quench or enhance fluorescence [20]. In the case of standard CdSe/ZnS NCs [17, 18], quenching is often observed. Electron transfers between the NC and the metal are not prevented by the thin shell (about 1 atomic layer) of these core/shell structures as well as the excitation of lossy modes. In this paper, the opportunities opened by a new type of colloidal semiconductor NCs are investigated. Recently, two groups succeeded in synthesizing core/shell structures consisting of a CdSe core and a very thick and crystalline shell (≥ 5 nm) of CdS [21, 22]. These core/shell NCs exhibit very low blinking. The duration of low emitting periods never exceeds 50 ms, in sharp contrast with standard CdSe/ZnS NCs [23]. Moreover, these periods are not completely dark as for CdSe/ZnS NCs but correspond to a gray state with a quantum efficiency (QE) at least of the order of 20% [24]. When they are coupled to metallic structures, the following results show that the thick shell provides an intrinsic spacer between the emitter and the metal that avoids the quenching of the fluorescence.

Here, the coupling of single CdSe/CdS NCs deposited directly on a continuous or a semi-continuous gold film is studied in detail. In comparison with many previous experiments [7, 17, 18, 25], the improvements induced by the metallic structure in terms of excitation and increase of the fluorescence decay of the NC are distinguished. Moreover, a detailed assessment of the radiative and non-radiative channels opened by the coupling between the NCs and the gold structures is provided. For a low optical excitation, we characterize the photoluminescence (PL) decay and the time statistic of the photons emitted by individual NCs with original methods. An analysis of the excitation process under pulsed excitation provides the contribution of the excitation enhancement near the metal film. The coupling between the NC and the gold structure results in a strong enhancement of the fluorescence, corresponding to F_p values up to 60. The blinking suppression is also observed. The histogram of the intensity shows that this suppression corresponds to a strong reduction of Auger recombinations. By using second-order autocorrelation function measurements, we show that this reduction also leads to very efficient biexcitonic cascades. The data concerning the time detection of the photons also enable us to determine the PL decay corresponding to the recombinations of biexcitons. Finally, a precise analysis of the excitation process and the rate of collected photons is performed. It is shown that a high efficiency of the photon collection and a strong reduction of the excited state lifetime can be simultaneously achieved.

2. Experimental setup

The CdSe/CdS NCs ($\lambda = 660$ nm with a full-width at half-maximum of 32 nm) are core/shell structures composed of a CdSe core (3 nm radius) and a thick crystalline shell of CdS (7 nm, rms ~ 1 nm). Their synthesis is presented in detail in [21]. In quasi-type II CdSe/CdS NCs, the electron is partially delocalized in the shell. The overlap between the electron and hole wavefunctions is reduced, resulting first in an increase of the radiative and Auger lifetimes. In contrast with standard CdSe/ZnS NCs, the fluorescence of ionized CdSe/CdS NCs is not quenched by Auger recombination. Under low power pulsed excitation, when the probability of generating one electron–hole (e–h) pair per pulse is much higher than the probability of

creating several ones, CdSe/CdS NCs oscillate between two states: a bright state corresponding to a monoexciton (denoted as X) that always recombines radiatively ($QE_X = 100\%$ [24]), and a gray state for a trion (denoted as X*) that decays with a lower radiative QE.

The gold film is prepared by evaporation under ultra-high vacuum (10^{-9} torr). By adjusting the duration of deposition, a semi-continuous film just below the percolation threshold [26–28] or a continuous film can be obtained. The standard continuous and flat film presents a thickness of 20 nm and a roughness of 0.8 nm (rms, AFM measurements). The properties of its delocalized plasmon modes have been widely studied [29]. For the semi-continuous gold film, a wide distribution of plasmon resonances has been observed. Their spectrum covers the visible range above 550 nm [30] and includes the wavelength emission ($\lambda = 660$ nm) of the NCs. In sharp contrast with the continuous film, these disordered nanostructures also exhibit high localization of plasmon modes. The electromagnetic energy confinement in subwavelength-sized regions called ‘hot spots’ [26, 28, 31] has been identified. Strong intensities are theoretically predicted and experimentally observed [30]. More recently, these localized plasmon resonances have also been studied through the fluctuations of the local density of optical states [32].

The NCs are suspended in a mixture of 90% hexane and 10% octane and spin coated in such a way that individual NCs could be observed with an epifluorescent microscope (IX 71, Olympus). The NCs are excited by a pulsed laser diode emitting at 485 nm (LDH 485, Picoquant, pulse duration ≤ 100 ps). Their fluorescence is collected through an air objective with a numerical aperture (NA) of 0.95 and sent into a Hanbury-Brown and Twiss setup presenting a high sensitivity (avalanche photodiodes MPD; time resolution of 50 ps). The photodetection signals were analyzed by a PicoHarp 300 module (Picoquant). For each photon, an internal clock (with a click every 50 ns) records the absolute time of arrival with respect to the beginning of the whole measurement. The card also records the delay between the photons and the laser pulse (64 ps accuracy). Since there is no drift between the laser diode and the internal clock of the module, the addition of the two times provides the absolute time of arrival of each photon with a precision limited by a time resolution of 64 ps. The time evolution of the fluorescence intensity, the second-order autocorrelation function and the PL decay can be extracted from these data. Moreover, when biexcitonic cascades are observed, in contrast with a standard setup that only records the delay between photons, the setup enables us to distinguish unambiguously the photons stemming from the emissions of the biexciton or of the monoexciton.

3. Results

3.1. Preliminary results

First of all, the emission of individual NCs spin coated on a glass coverslip (oil objective, NA = 1.4) under low-power excitation is recorded. The fluorescence intensity of a single NC switches between two values corresponding to the bright (X) and the gray (X*) states (figure 1). As in [24], perfect antibunching (data not shown) was always observed, showing that the NCs are individual. The histogram of the intensity shows two bumps denoted as A and B with areas proportional to the probability occurrence of the bright and gray states. The relative positions of the A and B bumps in figure 1(b) correspond, respectively, to the mean intensity of X* and X states. They are proportional to the radiative QE of each state. Since the QE of the bright state QE_X is 100%, $QE_{X^*} = 40\%$ is calculated [24]. The total PL decay is well adjusted by a bi-exponential decay function (figure 1(c)). The short component is the charged exciton (X*)

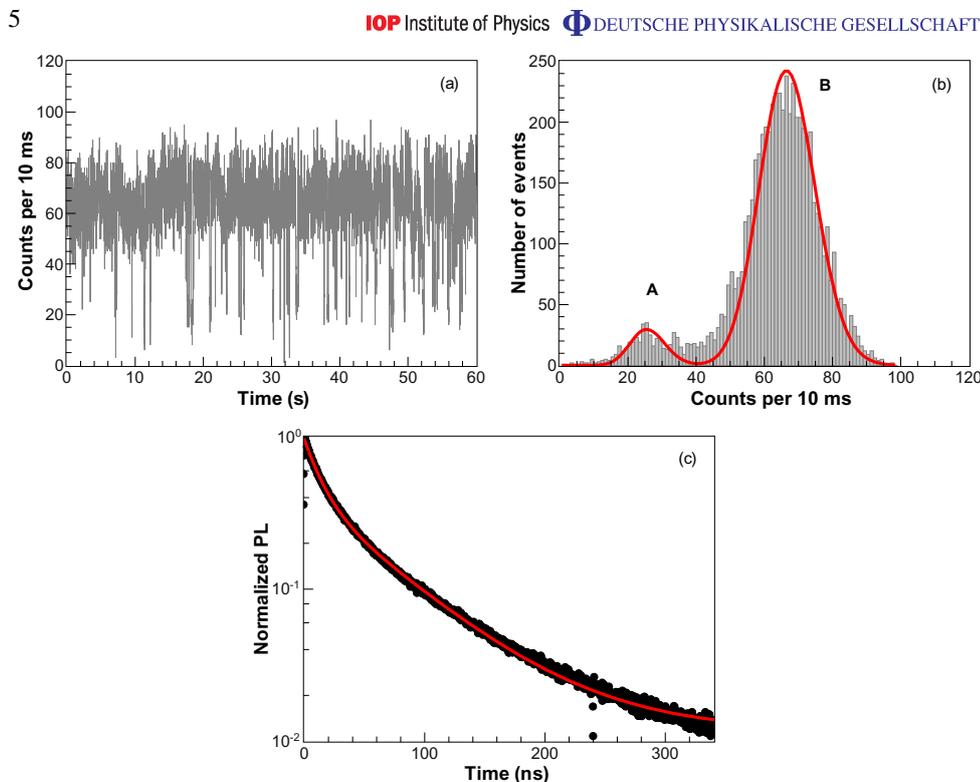


Figure 1. (a) Fluorescence intensity of a single CdSe/CdS NC on a glass coverslip (time binning $t_b = 10$ ms). (b) Intensity histogram corresponding to panel (a). (c) PL decay of the fluorescence. The red line is a bi-exponential fit (with an offset; lifetimes of 13 and 65 ns).

lifetime (13 ns), while the long component (65 ns) is the monoexciton (X) lifetime. From the procedure described in [24], the Auger lifetime (~ 20 ns) and the radiative lifetime (~ 30 ns) of the X* state are deduced. These values are slightly higher than those reported in [24] owing to the thicker shell of the NC used here. They will be used as references in the following.

For a further precise determination of the collection efficiency on gold films, the probability of excitation with the air objective is now to be determined. First, the emission of individual NCs spin coated on a glass coverslip is analyzed. At saturation, for a repetition rate of 5 MHz, the intensity I_{sat} is equal to 20 kHz, i.e. 0.4% of the laser pulses generate a photon detected by the optical setup. In the following experiments, the laser power is set to a constant value. For the glass coverslip, the pump power μ_{Glass} then corresponds to a fluorescence intensity equal to 6 kHz (30% of I_{sat}). The probability $P(n)$ to generate n e-h pairs per pulse follows a Poissonian statistics [24], $P(n) = \eta^n \exp(-\eta)/n!$ (η is the mean of the distribution). From the value $\sum_1^\infty P(n) = 30\%$, $\eta_{\text{Glass}} = 36\%$, $P(1) = 25\%$ and $P(2) = 4.5\%$ are calculated. The probability of exciting several e-h pairs is more than 5 times lower than the probability of exciting only one, which means that NCs are operating in a low excitation regime. In order

Table 1. The mean number η of e–h pairs created per pulse and probabilities $P(n)$ for the different configurations.

Configuration	Pump	η (%)	$P(1)$ (%)	$P(2)$ (%)
Glass coverslip	μ_{Glass}	36	25	4.5
Continuous film	μ_{CF}	48	30	7.2
Semi-continuous film	μ_{SCF}	40	27	5.4

to precisely calculate the excitation probability of a NC when coupled to one of the gold films, the reflectivity of each film at the excitation wavelength of 485 nm has to be taken into account (in a previous paper [33], the probability of excitation was lower and the effect of the gold film reflectivity could be neglected). Spectrophotometric measurements give $R = 13\%$ for the semi-continuous film and $R = 35\%$ for the continuous gold film. The pump power μ_{CF} can be assumed to be equal to $\mu_{\text{CF}} = 1.35 \times \mu_{\text{Glass}}$. Concerning the semi-continuous film, an important point is that no plasmon can be excited at 485 nm and the fluctuations of the near-field intensity at this wavelength due to the metallic pattern are lower than 10% [30]. So, the pump power is considered to be homogeneous on the surface and equal to $\mu_{\text{SCF}} = 1.13 \times \mu_{\text{Glass}}$. In table 1, we summarize the pump power for the different configurations, the mean number η of e–h pairs created and the corresponding probabilities $P(n)$. The control of the excitation power will be a key point to infer the collection efficiency of the photons. In the following, the contribution of biexcitonic cascades to the total fluorescence intensity will also be evaluated.

3.2. Photoluminescence decay

In this section, the PL decay acceleration is compared on continuous and semi-continuous films. Figure 2(a) shows the PL decay measurements for four NCs directly deposited on the continuous film. They can be fitted by a bi-exponential decay function. As in the case of a glass coverslip, the long component is interpreted as the lifetime of X, while the short one is that of X* (in the following, we will see that a low percentage of the short component also corresponds to biexcitonic emission). As expected, the lifetimes of X and X* (see table 2) do not also depend on the NC (the PL decay of NC_d is faster since it spends more time in the ionized state). The Purcell factor for the bright state is close to 6, a value that is consistent with theoretical predictions [3]. For the semi-continuous gold film, due to the strong localization and exaltation of the intensity characterizing the plasmons, the PL decay is much faster than that in the case of the continuous film (figure 2(b)). The Purcell factor can reach values as high as 60. For NC2, NC3 and NC4, the time resolution of the experiment (~ 150 ps) does not allow us to distinguish the PL decay of X and X*. The data's adjustment only provides an approximate value of the X lifetime (see table 2). Moreover, the decay rate depends on the NC considered. This feature can be attributed to the very specific plasmon modes on the disordered gold film. Localized at the nanometer scale, they exhibit random spatial localization which induces strong fluctuations in the local density of states already observed through a modification of the fluorescence of polystyrene beads [32].

7

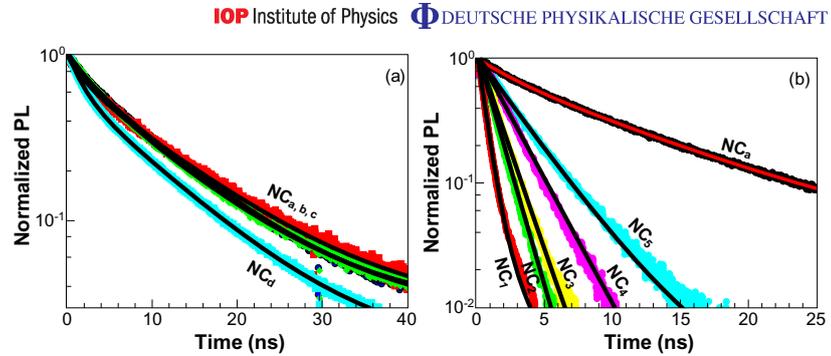


Figure 2. (a) PL decay of four NCs deposited on the continuous film (NC_a , NC_b , NC_c and NC_d). (b) PL decay of five NCs deposited on the semi-continuous film (NC_1 , NC_2 , NC_3 , NC_4 and NC_5), illustrating the range of decay rates. The PL decay of NC_a for the same range is also plotted for comparison.

Table 2. X , X^* lifetimes and the Purcell factor (for the bright state X) of the nine NCs corresponding to figure 2. The row ‘Glass coverslip’ corresponds to the mean results obtained for NCs deposited on a glass coverslip. For NC_2 , NC_3 and NC_4 deposited on the semi-continuous film, lifetimes are too short to distinguish the two components.

		τ_X (ns)	τ_{X^*} (ns)	$F_p(X)$
Glass coverslip		65	13	
Continuous film	NC_a	11	2	5.9
	NC_b	10	3	6.5
	NC_c	10	2.5	6.5
	NC_d	9.3	1.7	7
Semi-continuous film	NC_1	2	0.6	33
	NC_2		1.1	~60
	NC_3		1.3	~50
	NC_4		2.1	~30
	NC_5	4	2.6	16

3.3. Fluorescence intensity

Next, the difference in fluorescence intensity between the continuous and semi-continuous films is analyzed. In both cases, the very thick shell of the NCs minimizes the generation of lossy surface waves and prevents the fluorescence quenching of the NCs coupled to the continuous or semi-continuous gold films. Figure 3(a) presents the results obtained for a NC coupled to the semi-continuous film. No blinking is observed. The histogram of the intensity (figure 3(b)) is perfectly fitted by a Poissonian distribution corresponding to the fluctuations observed for a single emitting state. The radiative recombinations have become so fast that Auger recombination of the X^* is prevented. The radiative efficiency of the trion state is then equal to that of the neutral state.

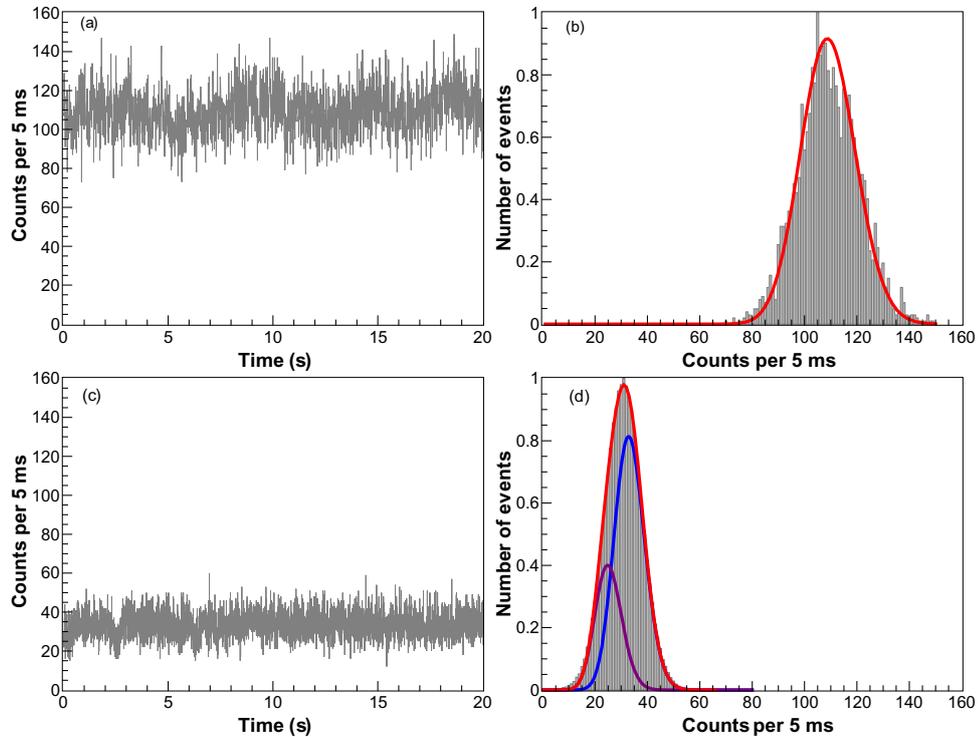


Figure 3. (a) Fluorescence intensity of a NC deposited on the semi-continuous film (zoom on 20 s; $t_b = 5$ ms). (b) Intensity histogram corresponding to panel (a). The bars represent the experimental results. The red line is a Poissonian distribution fit (mean value of 109). (c) Fluorescence intensity of a NC deposited on the continuous film (zoom on 20 s; $t_b = 5$ ms). (d) Intensity histogram corresponding to panel (c). The bars represent the experimental results. The red line is a fit corresponding to the sum of two Poissonian distributions (violet and blue lines; mean values of 25 and 33).

The histogram of the intensity of a NC coupled to the continuous film (figure 3(d)) is not fitted well by a Poissonian distribution but can be numerically fitted by the sum of two Poissonian distributions corresponding to the intensity fluctuations of the ionized and neutral states (the emission for these two states can be considered as independent processes, so we can add the two Poissonian distributions). The acceleration of the radiative recombination of the trion is lower than that in the case of a semi-continuous film. Auger recombinations can still occur and the QE of X^* is lower than the QE of X . From the mean value of the two Poissonian distributions, $QE_{X^*} = 0.76 \times QE_X$ is deduced.

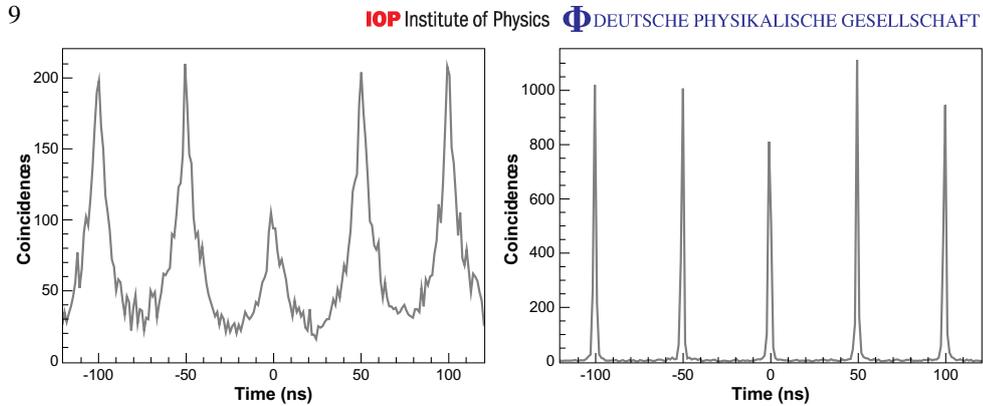


Figure 4. Coincidence counts for a NC deposited on the continuous (a) and semi-continuous (b) films.

3.4. Autocorrelation of the intensity

The suppression of blinking under low-power excitation comes from the enhancement of radiative processes. In the case of the semi-continuous film, the radiative recombination of X^* is so fast that Auger recombination can be completely neglected. The Auger processes also being at the very origin of the single-photon emission in colloidal NCs, the consequences of increasing the radiative decay rate are now studied from the point of view of the quantum properties of NC emission. Figure 4(a) shows the histogram of delays between photons for a NC deposited on the continuous gold film. The antibunching is still observed but the presence of a peak at zero delay is evidence that radiative recombination of the neutral (XX) or charged (XX^*) biexcitonic states occurs. The QE of the biexcitonic emission is now analyzed by using a method based on the intensity autocorrelation measurement (it is presented in detail in [36]). The area of the peak at zero delay is about 50% of the mean area of the lateral peaks. Under low excitation, this value is the ratio between the mean radiative QE of the biexcitonic emission and the mean radiative QE of the monoexcitonic one (X and X^* present very close QEs and we assume that XX and XX^* QEs are also very close).

When a semi-continuous film is used as metallic structure (figure 4(b)), Auger recombination of the XX and XX^* states can be completely neglected. The peak at zero delay has the same area as the other ones; the NC is no longer a single-photon emitter. This also shows that the biexcitonic and monoexcitonic states are characterized by the same coupling to the semi-continuous film. Due to the spectral width of its plasmon mode (≥ 30 nm), the gold film can be considered as a photonic system with a large bandwidth that includes all the radiative processes involved in the NC de-excitation.

3.5. Postselection of the photons: measurement of the decay rate of the biexciton for a nanocrystal deposited on the semi-continuous film

Under low-power excitation, the probability of generating two photons is much lower than the probability of generating one ($P(2)/P(1)$ ranges between 0.18 and 0.26). Moreover, in the case of the semi-continuous film, XX and XX^* states recombine on a very short time scale, like the

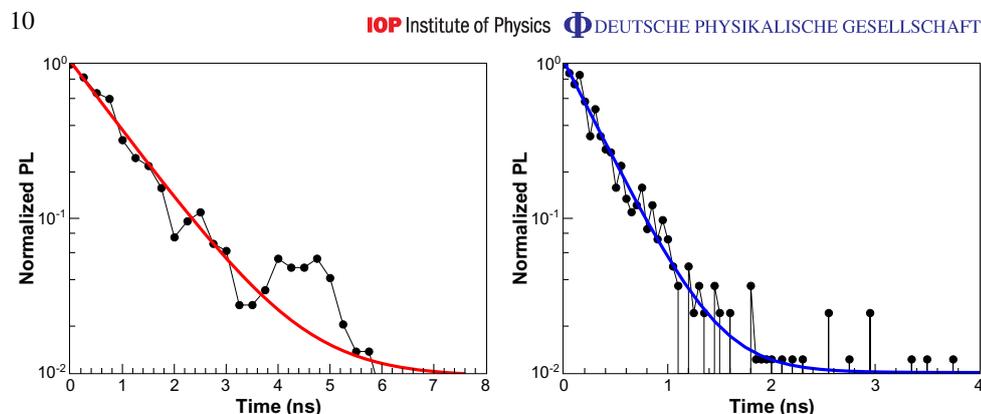


Figure 5. (a) PL decay of X^* states. The red line is a monoexponential decay (with an offset, lifetime of 0.96 ns). (b) PL decay of XX^* states. The blue line is a monoexponential decay (with an offset, lifetime of 0.32 ns).

X^* state. A precise determination of the decay rate of the biexcitonic states through the fit of the PL decay with a multiexponential distribution is not possible. To circumvent this difficulty, an original method based on the autocorrelation measurements is now presented. In the peak at delays close to zero (figure 4(a)), coincidences correspond to the detection of a two-photon cascade. The first photon is due to the radiative recombination of XX or XX^* , while the second photon corresponds to X or X^* de-excitation. Since the delay between the laser pulse and each collected photon is recorded, we are able to identify unambiguously the photons stemming from biexciton recombinations and those stemming from the monoexciton recombinations and to plot the PL decay for each kind of state. Figure 5 presents the results obtained for a NC whose PL decay has a short component of 0.48 ns and a long component of 2.6 ns. Since the normalized amplitude of the short component is about 20 times higher than the amplitude of the long one, the NC is mostly ionized. X and XX emission can be neglected with a very good approximation in this case. In figure 5(a) (respectively figure 5(b)), the PL decay corresponding to X^* recombination is represented (respectively XX^*) after the postselection of the photons corresponding to the peak at zero delay. As expected, biexcitonic recombinations occur very fast (lifetime = 0.33 ns), on a time scale close to the resolution of the experiment. A decay of 0.96 ns is found for the monoexcitonic recombination, on the sub-ns time scale. From these data, a lifetime of 0.96 ns can be assumed for X^* (the long component of 2.6 ns present in the total PL decay of figure 5(a) and corresponding to X recombination is too weak to be evidenced in the filtered signal). For this NC that is mostly ionized, the postselection method thus provides information on the emission at a very short time scale and the biexcitonic emission from the X^* emission can be precisely discriminated. When the NC spends time in both states (neutral and ionized), the method provides the order of magnitude of the XX and XX^* decay rates.

From a general point of view, the absence of drift between the laser and the data acquisition card enables us to know the absolute time of arrival for each photon and to calculate the autocorrelation function of the intensity, the PL decay or the variations of the intensity. Since all functions of interest are extracted from the same set of data, postselection methods can be applied very efficiently. This is very general and could be applied to other fluorophores.

3.6. Collection efficiency

In this section, the collection efficiency is properly estimated. The intensity histogram is now used to make a precise assessment of the radiative and non-radiative processes leading to the de-excitation of the X state. In contrast with dielectric structures, the coupling between an emitter and a metallic structure may result in the opening of a large number of non-radiative channels and in the suppression of the fluorescence. The acceleration of the decay is then useless. The relative importance of the radiative and non-radiative channels depends crucially on the distance between the fluorophore and the metal. The distance between the metal and the emitter can be controlled through various approaches such as the use of a silica spacer [33] or biomolecules [34]. Through a detailed analysis of the collection efficiency of the photons, the crucial role of the thick shell of the NC as a spacer can be proved. From histograms such as those of figure 3, the intensities of the X state emission can be deduced for both the continuous film and the semi-continuous film. The results obtained for all the NCs considered in figure 2 are presented in table 3. For a NC on a glass coverslip (the ‘Reference’ line), the intensity is 2 kHz (laser repetition rate = 5 MHz) and corresponds to a collection efficiency of the objective $\chi_{\text{obj}}^{\text{Glass}} = 20\%$ [35]. In order to calculate the collection for the gold structures, the intensity has to be corrected by taking into account the modification of the NC excitation for each structure and the QE of biexcitonic emission. For a low excitation, the collected intensity can be written as follows (see the [appendices](#) for the detailed demonstration):

- Glass coverslip: $I_{\text{tot}} = [P(1) + P(2)] \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}^{\text{Glass}}) \times N$
- Continuous gold film: $I_{\text{tot}} = [P(1) + \frac{3}{2} \times P(2)] \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}^{\text{CF}}) \times N$
- Semi-continuous gold film: $I_{\text{tot}} = [P(1) + 2 \times P(2)] \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}^{\text{SCF}}) \times N$

where

- $\chi_{\text{obj}}^{\text{CF}}$ (respectively $\chi_{\text{obj}}^{\text{SCF}}$) is the percentage of photons collected by the objective for the continuous (respectively semi-continuous) film,
- T is the transmission of the setup except the objective,
- N is the repetition rate of the laser diode,
- Q_X is the radiative QE of X.

$Q_X \times \chi_{\text{obj}}$ represents the percentage F_{coll} of pulses leading to a photon that is collected by the objective. This value can be calculated by dividing the collected intensity by $T \times N$ and by

- $P(1) + \frac{3}{2}P(2) = 0.41$ for the continuous film,
- $P(1) + 2 \times P(2) = 0.38$ for the semi-continuous film.

For the glass coverslip, $Q_X = 100\%$, $\chi_{\text{obj}}^{\text{Glass}} = 20\%$ and $F_{\text{coll}} = Q_X \times \chi_{\text{obj}}^{\text{Glass}} = 20\%$. For the continuous and semi-continuous films, Q_X and χ_{obj} cannot be known independently; only F_{coll} can be evaluated. The radiative and non-radiative channels are characterized by $k_{\text{rad, coll}}$ and k_{other} . $k_{\text{rad, coll}}$ is the decay rate of processes leading to the photons emitted in the far field and collected by the objective and k_{other} is the decay rate corresponding to all the other processes: photons not collected, non-radiative recombinations, plasmons which are not coupled to the far field. Since $k_{\text{tot}} = k_{\text{rad, coll}} + k_{\text{other}}$ and $F_{\text{coll}} = k_{\text{rad, coll}} / (k_{\text{rad, coll}} + k_{\text{other}})$, $k_{\text{rad, coll}}$ and k_{other} can be calculated. If we consider the NC1, the intensity is equal to 28×10^3 counts s^{-1} and the total decay

Table 3. X lifetime and decay rates of the nine NCs corresponding to figure 2. The row ‘Glass coverslip’ corresponds to the mean results obtained for NCs deposited on a glass coverslip.

		I (kHz)	X lifetime (ns)	F_{coll} (%)	$k_{\text{rad, coll}}$ (MHz)	k_{other} (MHz)
Glass coverslip		6	65	20	3.1	12.3
Continuous film	NC _a	7	11	4.3	3.9	87
	NC _b	6	10	3.7	3.7	96
	NC _c	8	10	4.9	4.9	95
	NC _d	7	9.3	4.3	4.6	103
Semi-continuous film	NC ₁	28	2	19	93	410
	NC ₂	23	1.1	15	140	770
	NC ₃	9	1.3	6	46	720
	NC ₄	22	2.1	15	69	410
	NC ₅	20	4	13	33	220

rate $k_{\text{tot}} = 1/2 \text{ ns}^{-1} = 500 \text{ MHz}$. Taking into account the pulse rate 20 MHz, the transmission $T = 2\%$ and $P(1) + 2 \times P(2) = 0.38$, a fraction of collected photons $k_{\text{rad, coll}} / (k_{\text{rad, coll}} + k_{\text{other}})$ equal to $28 \times 10^3 / (20 \times 10^6 \times 0.02 \times 0.38) = 0.19$ is calculated. From this fraction and the total decay rate, the values $k_{\text{rad, coll}} = 93 \text{ MHz}$ and $k_{\text{other}} = 410 \text{ MHz}$ are deduced.

In the case of continuous films, the fraction of radiative processes is relatively low. Indeed, the surface plasmon excited by the NC cannot be coupled to the far field. Most of the exciton recombinations are then non-radiative. In sharp contrast with this result, a NC coupled to the semi-continuous gold film may present a collection efficiency of photons F_{coll} equal to that of a NC on a glass coverslip. The plasmons excited by the NC can be coupled to the far field due to the random structure of the film. The percentage of collected photons then depends strongly on the NC position. A crucial result is that whatever the gold structure or the position of the NC, its fluorescence is never quenched. In contrast with the results reported in previous works [9, 33], there is no need of a silica spacer between the NC and the gold structure to prevent energy transfer. In [9], standard CdSe/ZnS NCs of shell thickness lower than 1 nm were used, while in [33], CdSe/CdS with a shell of about 5 nm were used. In this work, even though most decay rates are still non-radiative, the NCs (shell thickness = 7 nm) can be detected at the single emitter level. All these results show that a size of the shell layer of about 10 nm provides an intrinsic and very efficient spacer to this kind of semiconductor quantum dot.

4. Conclusion

In conclusion, the fluorescence of individual CdSe/CdS NCs with a very thick shell and directly deposited on metallic structures has been studied in detail. A comparison of the results obtained for a continuous film and for a semi-continuous film allowed us to illustrate the changes in classical and quantum properties of the emission of the NCs. Strong Purcell effects are observed that result in a dramatic reduction of the efficiency of Auger processes. As a consequence, the blinking is suppressed and radiative recombinations of biexcitonic states occur. Through the control of the excitation, we also show that a very large collection efficiency can be achieved. In

the field of quantum plasmonics, this paper highlights the great interest of associating metallic structures and NCs, with a thick shell playing the role of a spacer. It also presents several original data analyses which could be used to study the emission of other fluorophores.

Acknowledgments

BD and J-PH acknowledge the Région Ile de France, Agence nationale de la recherche and Institut Universitaire de France for funding.

Appendix

Here the formula of the emission intensity used in section 3.6 is demonstrated. Due to the low excitation, only the generation of one e–h pair and two e–h pairs per single pulse has to be considered. In what follows, note that:

- χ_{obj} is the fraction of photons collected by the objective. It depends on the configuration (glass coverslip, continuous film (CF) or semi-continuous film (SCF)) through the radiative pattern of the NC.
- T is the transmission of the setup except the objective.
- N is the repetition rate of the laser diode.
- Q_X is the radiative QE of X.

A.1. Monoexcitonic excitation

The probability that a pulse generates one e–h pair is denoted as $P(1)$. The corresponding intensity is

$$I_1 = P(1) \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \times N. \quad (\text{A.1})$$

A.2. Biexcitonic excitation

When two e–h pairs are excited by a single pulse, several recombination processes have to be considered:

- The two e–h pairs recombine radiatively. The probability of this event is $Q_X \times Q_{XX}$. The probability that the two photons are detected is $(T \times \chi_{\text{obj}})^2$. So we can neglect this correction. The probability that only one photon is detected is $2 \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \times [1 - (T \times \chi_{\text{obj}})]$. The corresponding intensity is

$$I_{2a} = P(2) \times Q_X \times Q_{XX} \times [2 \times (T \times \chi_{\text{obj}})^2 + 2 \times (T \times \chi_{\text{obj}}) [1 - (T \times \chi_{\text{obj}})]] \times N. \quad (\text{A.2})$$

- Only the biexcitonic state recombines radiatively. The probability of detecting the photon is

$$I_{2b} = P(2) \times Q_{XX} \times (1 - Q_X) \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \times N. \quad (\text{A.3})$$

- The monoexcitonic state recombines radiatively. The probability of detecting the photon is

$$I_{2c} = P(2) \times Q_X \times (1 - Q_{XX}) \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \times N. \quad (\text{A.4})$$

A.3. Total intensity

The total intensity is obtained by adding the contributions of the different decay processes. A straightforward calculation gives

$$\begin{aligned}
 I_{\text{tot}} &= P(1) \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \times N + P(2) \times [Q_X \times (1 - Q_{XX}) \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \\
 &\quad + Q_{XX} \times (1 - Q_X) \times (T \times \chi_{\text{obj}}) Q_X \times Q_{XX} [2 \times (T \times \chi_{\text{obj}})^2 \\
 &\quad + 2 \times (T \times \chi_{\text{obj}}) [1 - (T \times \chi_{\text{obj}})]]] \times N \\
 &= P(1) \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \times N + P(2) \times [Q_X + Q_{XX}] \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \times N \\
 &= [(P(1) + P(2)) \times Q_X + P(2) \times Q_{XX}] \times (T \times \chi_{\text{obj}}) \times N. \tag{A.5}
 \end{aligned}$$

The interpretation of this equation is straightforward: the contribution of the monoexcitonic X and biexcitonic XX states to the total intensity is proportional to the probability of generating the state by one laser pulse multiplied by its radiative QE.

This equation can be simplified by considering the value of Q_{XX} with respect to Q_X , obtained through the area of the peak at zero delay of the autocorrelation function. One obtains

- Glass coverslip

In this case, $Q_{XX} = 0$, which leads to

$$I_{\text{tot}} = [P(1) + P(2)] \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}^{\text{Glass}}) \times N. \tag{A.6}$$

- Continuous gold film

In this case, $Q_{XX} = \frac{1}{2} Q_X$, which leads to

$$I_{\text{tot}} = [P(1) + \frac{3}{2} \times P(2)] \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}^{\text{CF}}) \times N. \tag{A.7}$$

- Semi-continuous gold film

In this case, $Q_{XX} = Q_X$, which leads to

$$I_{\text{tot}} = [P(1) + 2 \times P(2)] \times Q_X \times (T \times \chi_{\text{obj}}^{\text{SCF}}) \times N. \tag{A.8}$$

References

- [1] Drexhage K H, Kuhn H and Schäfer F P 1968 Variation of the fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72** 329
- [2] Lakowicz J R 2001 Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications *Anal. Biochem.* **298** 1–24
- [3] Lakowicz J R 2005 Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission *Anal. Biochem.* **337** 171–94
- [4] Akimov A V, Mukherjee A, Yu C L, Chang D E, Zibrov A S, Hemmer P R, Park H and Lukin M D 2007 Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots *Nature* **450** 402–6
- [5] Orrit M 2007 Nano-optics: quantum light switch *Nature Phys.* **3** 755–6
- [6] Chang D E, Sorensen A S, Hemmer P R and Lukin M D 2006 Quantum optics with surface plasmons *Phys. Rev. Lett.* **97** 053002
- [7] Schietinger S, Barth M, Aichele T and Benson O 2009 Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal–diamond hybrid structure at room temperature *Nano Lett.* **9** 1694–8

- [8] Barthes J, Colas des Francs G, Bouhelier A, Weeber J C and Dereux A 2011 Purcell factor for a point-like dipolar emitter coupled to a two-dimensional plasmonic waveguide *Phys. Rev. B* **84** 073403
- [9] Vion C, Spinicelli P, Coolen L, Schwob C, Frigerio J M, Hermier J P and Maitre A 2010 Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface *Opt. Express* **18** 7440
- [10] Purcell E M 1946 Spontaneous emission probabilities at radio frequencies *Phys. Rev.* **69** 681
- [11] Gérard J M, Sermage B, Gayral B, Legrand B, Costard E and Thierry-Mieg V 1998 Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity *Phys. Rev. Lett.* **81** 1110
- [12] Gayral B, Gérard J M, Sermage B, Lemaître A and Dupuis C 2001 Time-resolved probing of the Purcell effect for InAs quantum boxes in GaAs microdisks *Appl. Phys. Lett.* **78** 2828
- [13] Laurent S, Varoutis S, Le Gratiet L, Lemaître A, Sagnes I, Raineri F, Levenson A, Robert-Philip I and Abram I 2005 Indistinguishable single photons from a single-quantum dot into a two-dimensional photonic crystal cavity *Appl. Phys. Lett.* **87** 163107
- [14] Koenderink A F 2010 On the use of Purcell factors for plasmon antennas *Opt. Lett.* **35** 4208
- [15] Maksymov I S, Besbes M, Hugonin J P, Yang J, Beveratos A, Sagnes I, Robert-Philip I and Lalane P 2010 Metal-coated nanocylinder cavity for broadband nonclassical light emission *Phys. Rev. Lett.* **105** 180502
- [16] Song J H, Atay T, Shi S, Urabe H and Nurmikko A V 2005 Large enhancement of fluorescence efficiency from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons *Nano Lett.* **5** 1557
- [17] Ito Y, Matsuda K and Kanemitsu Y 2007 Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces *Phys. Rev. B* **75** 033309
- [18] Matsuda K, Ito Y and Kanemitsu Y 2008 Photoluminescence enhancement and quenching of single CdSe/ZnS nanocrystals on metal surfaces dominated by plasmon resonant energy transfer *Appl. Phys. Lett.* **92** 211911
- [19] Yuan C T, Pyng Yu, Ko H C, Huang J and Jau Tang 2009 Antibunching single-photon emission and blinking suppression of CdSe/ZnS quantum dots *ACS Nano* **3** 3051
- [20] Mertens H, Koenderink A K and Polman A 2007 Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model *Phys. Rev. B* **76** 115123
- [21] Mahler B, Spinicelli P, Buil S, Quélin X, Hermier J P and Dubertret B 2008 Towards non-blinking colloidal quantum dots *Nature Mater.* **7** 659
- [22] Chen Y, Vela J, Htoon H, Casson J L, Werder D J, Bussian D A, Klimov V I and Hollingsworth J A 2008 'Giant' multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking *J. Am. Chem. Soc.* **130** 5026
- [23] Brokmann X, Hermier J P, Messin G, Desbiolles P, Bouchaud J P and Dahan M 2003 Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals *Phys. Rev. Lett.* **90** 120601
- [24] Spinicelli P, Buil S, Quélin X, Mahler B, Dubertret B and Hermier J P 2009 Bright and grey states in CdSe–CdS nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking *Phys. Rev. Lett.* **102** 136801
- [25] Wu X W, Gong M, Dong C H, Cui J M, Yang Y, Sun F W, Han Z F and Guo G C 2010 Anti-bunching and luminescence blinking suppression from plasmon-interacted single CdSe/ZnS quantum dot *Opt. Express* **18** 6340
- [26] Ducourtieux S *et al* 2001 Near-field optical studies of semicontinuous metal films *Phys. Rev. B* **64** 165403
- [27] Stockman M I, Faleev S V and Bergman D J 2001 Localization versus delocalization of surface plasmons in nanosystems: can one state have both characteristics? *Phys. Rev. Lett.* **87** 167401
- [28] Grésillon S, Aigouy L, Boccara A C, Rivoal J, Quélin X, Desmarest C, Gadenne P, Shubin V A, Sarychev A K and Shalaev V M 1999 Experimental observation of localized optical excitations in random metal–dielectric films *Phys. Rev. Lett.* **82** 4520
- [29] Raether H 1988 *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings (Springer Tracts in Modern Physics vol. 111)* (New York: Springer)

Noname manuscript No. (will be inserted by the editor)
--

Influence of the cluster's size of random gold nanostructures on the fluorescence of single CdSe-CdS nanocrystals

Damien Canneson · Stéphanie Buil · Xavier Quélin · Clémentine Javaux · Benoît Dubertret · Jean-Pierre Hermier

Received: date / Accepted: date

Abstract It is well known that coupling a single emitter to metallic structures modifies drastically its fluorescence properties compared to single emitter in vacuum. Depending on various parameters such as the nature of the metal or the geometry of the metallic structure, quenching or intensity enhancement as well as radiative processes acceleration are obtained through the creation of new desexcitation channels. The use of metallic random structures gives the opportunity to magnify the effect of the coupling by strongly confined electromagnetic fields. A gold film at the percolation threshold is an interesting illustration of that effect. Here we study the influence of the method used to realize these films through two different examples. First, we show that the mean size of the gold clusters constituting the film depends on the deposition method. Even if similar optical properties (in particular far field absorption) are exhibited by the structures, crucial differences appear in the fluorescence of single emitters when coupled to the two kinds of random gold film. Especially, we focus our attention on the creation of desexcitation channels and show that they are cluster-size dependent.

Keywords Nanocrystals · Metallic random structures · Surface plasmon resonances · Purcell effect

D. Canneson · S. Buil · X. Quélin · J.-P. Hermier
Groupe d'Étude de la Matière Condensée
Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, CNRS UMR8635
45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles, France
E-mail: jean-pierre.hermier@uvsq.fr

C. Javaux · B. Dubertret
Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux
CNRS UMR8213, ESPCI
10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France

J.-P. Hermier
Institut Universitaire de France
103 boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France

1 Introduction

Colloidal core-shell nanocrystals (NCs) are promising single emitters. They are synthesized in solution and so are easy to use and to prepare at low cost. They are bright (high quantum yield (QY)) and photostable at room temperature, opening a wide variety of applications, such as quantum optics [1], biomedical applications [2,3] or optoelectronics [4–6]. But for an optimal use of NCs, a fine tailoring of their fluorescence properties is needed.

It is well known [7] that the control of the fluorescence properties, such as polarization, emission diagram or photoluminescence (PL) decay, can be achieved by modifying the electromagnetic (EM) surroundings of the emitter. For example, the modification of the PL decay can be achieved by the use of cavities. In the weak coupling regime, the modification of the PL decay can be quantified through the Purcell factor ($F_P = \frac{\tau_0}{\tau}$) [8] where $\frac{1}{\tau_0}$ and $\frac{1}{\tau}$ are the decay rates of the emitter in free space and in the cavity, respectively.

Specific dielectric structures have been investigated, such as micro-disks [9], micro-pillars [10,11] or other microcavities [12]. Dielectric cavities with very high quality factors (Q) can be designed and Purcell factors (F_P) greater than 10 have been obtained. In these cavities, F_P is proportional to the ratio $\frac{Q}{V}$, where V is the modal volume in the cavity. It is obvious that increasing F_P can be obtained either by increasing Q or decreasing V . The reduction of V is limited by the diffraction: it is not possible to obtain, in cavities, smaller modal volume than the cube of the wavelength. Then, increasing Q is the key to achieve high F_P . But this is meaningful only if the bandwidth of the emitter is narrower than Q . Otherwise, in the F_P expression Q is replaced by the bandwidth of the emitter. This is a strong limitation for controlling the emitter's emission with dielectric cavities at room temperature, where emitters usually exhibit a large bandwidth.

Since the results obtained by Drexhage [13], it is known that metallic structures can also be used to modify the fluorescence properties of an emitter. Two major advantages of the metallic structures are due to plasmon resonances: strong localizations of EM field and wide bandwidths. Thanks to the strong localization of the EM field, modal volumes smaller than the cube of the wavelength can easily be obtained and thanks to the spectral width of the plasmon resonances, it is possible to couple efficiently large bandwidth emitters or different kind of emitters to the same metallic structure.

However, a strong drawback of the metallic films is losses. Some metallic structures [14, 15] have been specifically designed to redirect the non radiative plasmons. The parameters involved in these studies are the size of the metallic nanostructure and its distance and orientation with respect to the emitter [16, 17]. In these kind of studies, mastering the relative position of the emitter to the metallic cluster plays a crucial role. In this paper, we propose to use random gold films, allowing us to skirt this major difficulty. These random gold films have many advantages for the coupling with the fluorescence of the emitter. Due to a large number of plasmon resonances, the coupling can be efficient whatever the emission wavelength is. A wide variety of plasmons is also observed on these films, including radiative ones that can induce an efficient collection of the fluorescence. It will be shown in this article that randomness is not the only parameter controlling the coupling between emitters and metallic structures. The size of the random metallic clusters also plays a great role in the modification of the fluorescence properties.

2 Samples and experimental setup

The random gold structures were elaborated using two different methods: thermal evaporation under ultra-high vacuum (10^{-9} torr, method 1) and radio frequency sputtering (method 2). For both methods, the films were obtained on the same kind of substrate and below the percolation threshold. In this concentration regime, the deposited layer exhibit a wide variety, in shapes and sizes, of unconnected gold clusters.

The local structure of the gold films was observed with an Atomic Force Microscope (AFM, Dimension 3100, Bruker AXS). Their optical properties (transmission, reflection and absorption) were studied with a Perking Elmer LAMBDA 950 spectrophotometer.

The NCs have been synthesized following the method described in [18]. They are core-thick shell CdSe-CdS NCs, with a 5 nm diameter core and a 10 nm thick shell. The fluorescence emission is around 660 nm with a full width at half maximum of 30 nm.

The fluorescence of the NCs was analyzed with an inverted confocal microscope (IX 71, Olympus). The excita-

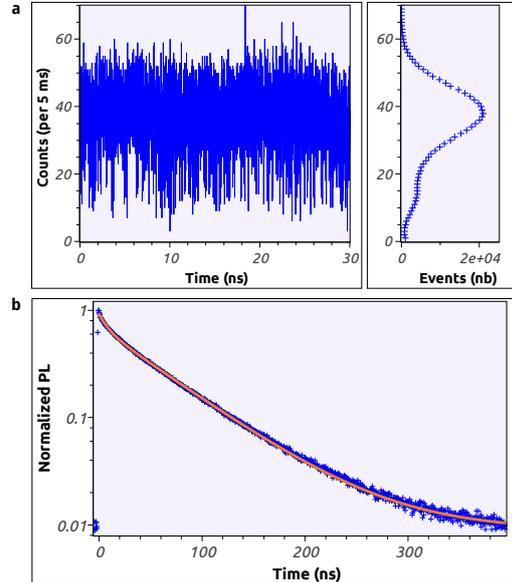


Fig. 1 Properties of the fluorescence of a single NC on reference substrate (glass coverslip): (a) intensity versus time of the fluorescence and its histogram, and (b) PL decay, fitted by a bi-exponential decay curve ($\tau_{slow} = 70$ ns, $\tau_{fast} = 15$ ns)

tion was performed with a pulsed diode laser (LDH 485, PicoQuant, pulse duration ~ 100 ps) emitting at 485 nm, with a repetition rate of 2.5 MHz for NCs deposited on glass coverslip (reference) and 40 MHz for NCs deposited on the gold films.

The fluorescence was collected through an air objective with numerical aperture (NA) of 0.95. An oil objective with NA of 1.4 was also used for the characterization on glass coverslip.

The optical signal is sent in a high sensitivity Hanbury-Brown and Twiss (HB-T) setup (avalanche photodiodes PDM series, MPD, time resolution 50 ps). The signal is recorded by a PicoHarp 300 module (PicoQuant, time resolution 64 ps). For each experiment, the absolute time of arrival of the photons with close to 100 ps accuracy is given. Then the time evolution of the intensity, the correlation between photon pairs and the photoluminescence decay (PL) are extracted.

3 The CdSe-CdS nanocrystals

Unlike usual CdSe-ZnS NCs, for which it is impossible to grow a thick shell without defects, CdSe-CdS NCs can have shells as thick as fifteen nanometers. Due to relative positions of the conduction and valence bands at the interface between CdSe and CdS, when an electron-hole (e-h) pair

is created, the electron is delocalized in the whole structure of the nanocrystal while the hole remains confined in the core. This affects the fluorescence lifetime, increasing from ~ 20 ns for CdSe-ZnS NCs to ~ 70 ns for CdSe-CdS NCs. The blinking phenomenon, which is the main drawback of CdSe-ZnS NCs and consists on non emitting periods due to ionization and Auger effect [19], is strongly reduced. More precisely, the ionized state of CdSe-CdS NCs is still a radiative state but with a reduced efficiency. The duration of the ionization periods does not exceed tens of ms [20]. The thick shell also plays the role of a spacer. It prevents the quenching due to non radiative processes occurring close to a metallic surface. Depositing directly these thick-shell NCs on gold films is then possible [21].

Typical fluorescence properties are depicted on Fig. 1. The record of the intensity versus time (Fig. 1.a) shows the fluctuations of the intensity. The histogram of this trace exhibits a maximum value with a tail due to the remaining flickering. The most probable value will be used to compare intensities on gold films.

The PL decay is showed on Fig 1.b and is well fitted by a bi-exponential decay curve. The longest time decay of the bi-exponential corresponds to the neutral state of the NC and the shortest one is due to the ionized state of the NC. Details can be found in [22].

NCs were excited in the low power excitation regime (10 % of the saturation regime). In this regime, the probability to create e-h pairs is described by a Poisson statistics [20] and 90 % of the pulses will not generate a e-h pair, 9.5 % will generate one e-h pair and only 0.5 % will generate more than one e-h pair. The fraction of multi-excitons is small enough to be neglected for future intensity comparisons.

4 The gold structures

The two methods used to elaborate the gold films lead to structures with similarities and differences which can be observed through the local structure and the far field spectrum (Fig. 2). The topographic images (Fig. 2.a and 2.b) show a similar general structure of the films, i. e. non connected random clusters of widely different shapes. But either the mean lateral dimensions or the height of the clusters are smaller, roughly by a factor two, for the films elaborated by method 2 (Fig. 2.b) compared to those elaborated by method 1 (Fig. 2.a). The mass thickness (~ 7.5 nm) is very close for the two films. Despite the difference in size of the clusters, the same quantity of metal is deposited on the films. To the end of the study, the structures elaborated by method 1 will be called *big* structures and the structures elaborated by method 2 will be called *small* structures.

Far field optical spectrum are depicted on Fig. 2.c and 2.d. The general behavior of absorption, reflection and transmission are nearly the same. The values of the reflection and

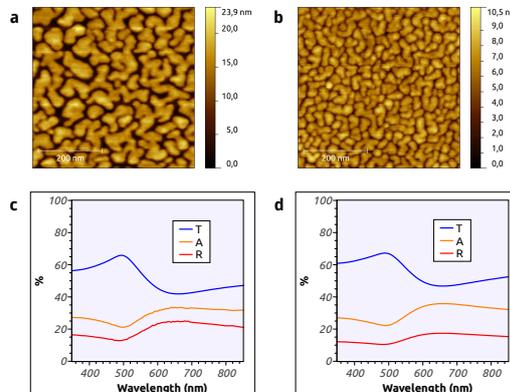


Fig. 2 AFM topography (a,b) and far field spectra (c,d) of the random gold structures deposited by thermal evaporation under ultra-high vacuum (a,c) and radio frequency sputtering (b,d)

the transmission are slightly different but the absorption is the same for both structures with a plateau covering a part of the visible and extending to the infra-red. This plateau corresponds to a wide range of plasmon resonances due to the distribution of metallic cluster sizes and shapes.

To evaluate the disorder, it is common to calculate the fractality of the perimeter of the clusters [23]. The perimeter P_c of a cluster is said to be fractal when $P_c \propto S^{D/2}$, where S is the surface of the cluster and D , the fractal dimension, is a non-integer number. Here, for the *big* structures, $D = 1.88$. For the *small* ones, $D \simeq 1.9$. For the two films, D is nearly the same and very close to the well known Hausdorff value for these kinds of structure [23].

Due to the disorder of these metallic structures, strong localizations and enhancements of the EM fields have been observed [24]. These localizations of energy are usually called *hot spots*. Their position, number and intensity depend on the excitation parameters. The higher the wavelength is, the stronger the enhancement and localization are.

5 Coupling NCs to the gold structures

NCs are directly deposited on the gold nanostructures without any spacer. Only their fluorescence is coupled to the plasmon resonances, but not the excitation laser which is outside the absorption plateau. The main modification induced by the coupling between plasmons and NCs emission is a strong acceleration of the fluorescence decay (Fig. 3.a). Due to this strong acceleration, the lifetime of the ionized state becomes too short to be correctly extracted with our setup. Consequently, we only focus on the modifications of the neutral state's lifetime. The acceleration is due to the opening of new desexcitation channels that can be radia-

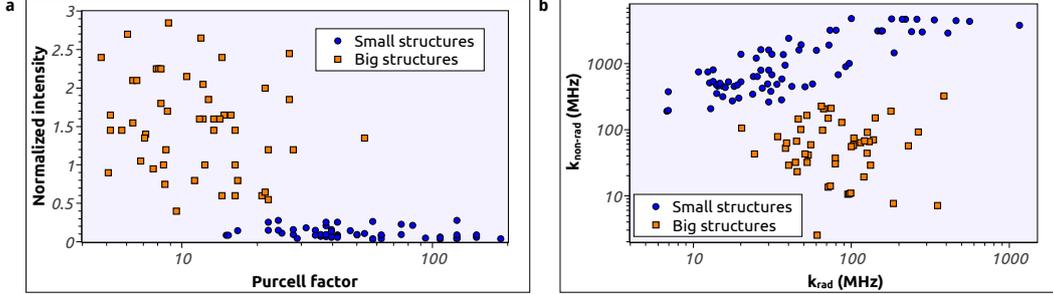


Fig. 3 Modification of the single NCs fluorescence properties due to the coupling with the gold films: (a) the normalized intensity ($\frac{I}{I_{glass}}$) versus the Purcell factor ($\frac{\omega}{\tau}$) for NCs deposited on *big* (orange squares) and *small* (blue circles) structures and (b) radiative against non radiative decay rates both for the coupling on *big* (orange squares) and *small* (blue circles) structures.

tive or non-radiative. The intensity of the fluorescence is then strongly modified. Fig. 3.a shows these modifications on both structures, where the intensity is plotted versus F_p for a large set of NCs.

On Fig. 3.a, a strong increase of the decay rate is observed. For each set of data, the range of F_p values is wide, with a factor of 10 between the less and the most accelerated NCs. For the *big* structures, F_p ranges from 6 to 60. For the *small* structures, F_p ranges from 12 to 120. This wide distribution is attributed to the random distribution of positions and intensities of the *hot spots* on the surface of the film. Comparing the two sets of data, it is clear that the emission is more accelerated on the *small* structures: the F_p distribution is centered on higher values on the *small* structures than on the *big* ones but with a comparable width.

The strong modification of the collected fluorescence intensity is observed on Fig. 3.a. The intensity of fluorescence collected by the setup for NCs on gold structures is normalized by the intensity collected on glass coverslip. The different repetition rates of the laser used in both cases has been taken into account. The intensity is far lower on *small* structures and the ratio of signal-to-noise is too low to keep the same excitation power than on *big* structures. A higher excitation, still remaining in a low power excitation regime, has been needed but intensity results have been re-normalized. A wide range of intensities can be obtained, up to 3 times and down to 0.05 times the reference intensity on glass coverslip. Here again, this distribution is due to the wide variety of plasmons existing on this type of structures. The intensities are clearly higher for the *big* structures, with values ranging from 0.4 to 2.9 times the reference on glass coverslip. For the *small* structures, most of the fluorescence is lost in non-radiative channels as the intensity is always lower than 0.4 times that on the glass coverslip.

A common set of F_p values can be found on both structures, from 12 to 60, but even for this set, intensities are far lower on *small* structures. This means that the desexcitation

channels on the two structures are completely different. The number of non-radiative channels is more important on the *small* structures. The calculation of the number of radiative and non-radiative channels is done as follows. First, we select the intensity corresponding to the neutral state, giving us F_{coll} . Then, we extract the fluorescence lifetime, giving us the total decay rate $\tau = \frac{1}{k_{tot}}$. Using the two well-known equations

$$k_{tot} = k_{rad} + k_{non-rad}$$

and

$$F_{coll} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{non-rad}}$$

we can deduce the values of k_{rad} and $k_{non-rad}$, respectively (details can be found in [25]). This procedure has been applied on the experimental data and the results are plotted on Fig. 3.b.

A wide range of radiative and non-radiative decay rates is obtained. For both structures, the range of radiative decay rates is nearly the same, slightly wider for the *small* structures. The radiative channels are comparable on both structures. On the contrary, the value of the non-radiative decay rate is always higher for the *small* structures. The distribution is still wide, clearly higher for *small* structures. Non-radiative channels are much more likely than radiative ones. This explains the data shown on Fig. 3.a. For the *small* structures, desexcitation is mostly due to non-radiative processes. The acceleration of PL decay is higher on *small* structures due to a higher total number of decay channels. Then, higher F_p s on the *small* structures correspond to lower intensities.

The size of the initial clusters seems to play a crucial role. This could be in agreement with results obtained for the coupling of single emitter with gold nanospheres [26]. The smallest the sphere is, the strongest the coupling is, but also the lowest the collection is. Nevertheless one has to bear in mind that the metallic structures studied in this article are much more complex than single nanoparticles. For a more

complete understanding, one has to take into account the distance between the clusters, the fact that the emitter interacts with many of them and the roughness of the film [27]. The influence of long range interaction processes might also be considered.

However, our results could explain crucial differences obtained by several groups concerning the coupling of single emitters with random structures [28–30]: it strongly depends on the size of the golds clusters and the method used to obtain the random gold films.

6 Conclusion

All the above results show that the desexcitation channels are really different on both structures even if the two films are at the vicinity of the percolation threshold. A higher number of desexcitation channels are present on the *small* structures but they are mainly non radiative. It results in strongly accelerated decay processes with very low collected intensity. Fastening the desexcitation processes on *small* structures is mainly due to non radiative processes. On the contrary, on the *big* structures, the total number of desexcitation channels is lower, but the ratio between radiative and non-radiative ones is more balanced. The radiative processes are slightly less accelerated, but the collection of the fluorescence intensity is far higher. The coupling then realizes a compromise between the fastening of recombination process and the collection efficiency. Our results finally show that the coupling between a single emitter and a random gold film near the percolation threshold depends strongly on the microscopic structure of the film, both in terms of Purcell effect and far field emission.

Acknowledgements B. D. and J.-P. H. thank Région Ile de France, Agence Nationale de la Recherche and Institut Universitaire de France fundings.

References

1. Brokmann X, Messin G, Desbiolles P, Giacobino E, Dahan M, Hermier J-P (2004) Colloidal CdSe/ZnS quantum dots as single-photon sources, *New J. Phys.*, 6, 99
doi:10.1088/1367-2630/6/1/099
2. Michalet X, Pinaud F F, Bentolila L A, Tsay J M, Doose S, Li J J, Sundaresan G, Wu A M, Gambhir S S, Weiss S (2005) Quantum Dots for Live Cells, in Vivo Imaging, and Diagnostics, *Science*, 307, 538-544
doi:10.1126/science.1104274
3. Tomczak N, Jańczewski D, Dorokhin D, Han M-Y, Vancso G J (2012) Enabling biomedical research with designer quantum dots, *Nanotechnology in Regenerative Medicine, Methods in Molecular Biology*, 811, 245-265
doi:10.1007/978-1-61779-388-2_16
4. Talapin D V, Lee J S, Kovalenko M V, Shevchenko E V (2010) Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications, *Chem. Rev.*, 110, 389-458
doi:10.1021/cr900137k
5. Sargent E H (2012) Colloidal quantum dot solar cells, *Nature Photonics*, 6, 133-135
doi:10.1038/nphoton.2012.33
6. Shirasaki Y, Supran G J, Bawendi M G, Bulović V (2013) Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies, *Nature Photonics*, 7, 13-23
doi:10.1038/nphoton.2012.328
7. Lakowicz J R (2006) Principles of fluorescence spectroscopy, Springer, New York
8. Purcell E M (1946) Spontaneous emission probabilities at radio frequencies, *Phys. Rev.*, 69, 681
doi:10.1103/PhysRev.69.674.2
9. Gayral B, Gérard J M, Sermage B, Lemaître A, Dupuis C (2001) Time-resolved probing of the Purcell effect for InAs quantum boxes in GaAs microdisks, *Appl. Phys. Lett.*, 78, 2828
doi:10.1063/1.1370123
10. Gérard J M, Sermage B, Gayral B, Legrand B, Costard E, Thierry-Mieg V (1998) Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity, *Phys. Rev. Lett.*, 81, 1110-1113
doi:10.1103/PhysRevLett.81.1110
11. Kahl M, Thomay T, Kohnle V, Beha K, Merlein J, Hagner M, Halm A, Ziegler J, Nann T, Fedutik Y, Woggon U, Artemyev M, Pérez-Willard F, Leitenstorfer A, Bratschitsch R (2007) Colloidal quantum dots in all-dielectric high-Q pillar microcavities, *Nano Lett.*, 7, 2897-2900
doi:10.1021/nl071812x
12. Goldberg D, Menon V M (2013) Enhanced amplified spontaneous emission from colloidal quantum dots in all-dielectric monolithic microcavities, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 081119
doi:10.1063/1.4793753
13. Drexhage K H, Kuhn H, Schäfer F P (1968) Variation of the fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72, 329
doi:10.1002/bbpc.19680720261
14. Song J-H, Atay T, Shi S, Urabe H, Nurmikko A V (2005) Large enhancement of fluorescence efficiency from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons, *Nano Lett.*, 5, 1557-1561
doi:10.1021/nl050813r
15. Belacel C, Habert B, Bigourdan F, Marquier F, Hugonin J-P, Michaelis de Vasconcellos S, Lafosse X, Coolen L, Schwob C, Javaux C, Dubertret B, Greffet J-J, Senellart P, Maitre A (2013) Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas, *Nano Lett.*, 13, 1516-1521
doi:10.1021/nl3046602
16. Pfeiffer M, Lindfors K, Wolpert C, Atkinson P, Benyoucef M, Rastelli A, Schmidt O G, Giessen H, Lippitz M (2010) Enhancing the optical excitation efficiency of a single self-assembled quantum dot with a plasmonic nanoantenna, *Nano Lett.*, 10, 4555-4558
doi:10.1021/nl102548t
17. Manjavacas A, García de Abajo F J, Nordlande P (2011) Quantum Plexitronics: Strongly Interacting Plasmons and Excitons, *Nano Lett.*, 11, 23182323
doi:10.1021/nl200579f
18. Mahler B, Spinicelli P, Bul S, Quélin X, Hermier J-P, Dubertret B (2008) Towards non-blinking colloidal quantum dots, *Nature Mater.*, 7, 659-664
doi:10.1038/nmat2222
19. Efros A L, Rosen M (1997) Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1110-1113
doi:10.1103/PhysRevLett.78.1110

20. Spinicelli P, Buil S, Quélin X, Mahler B, Dubertret B, Hermier J-P (2009) Bright and grey states in CdSe-CdS nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking, *Phys. Rev. Lett.*, 102, 136801
doi:10.1103/PhysRevLett.102.136801
21. Canneson D, Mallek-Zouari I, Buil S, Quélin X, Javaux C, Mahler B, Dubertret B, Hermier J-P (2011) Strong Purcell effect observed in single thick-shell CdSe/CdS nanocrystals coupled to localized surface plasmons, *Phys. Rev. B*, 84, 245423
doi:10.1103/PhysRevB.84.245423
22. Javaux C, Mahler B, Dubertret B, Shabaev A, Rodina A V, Efros A L, Yakovlev D R, Liu F, Bayer M, Camps G, Biadala L, Buil S, Quélin X, Hermier J-P (2013) Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals, *Nature Nano.*, 8, 206-212
doi:10.1038/nnano.2012.260
23. Mandelbrot B (1983) *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York
24. Buil S, Aubineau J, Laverdant J, Quélin X (2006) Local field intensity enhancements on gold semicontinuous films investigated with an aperture nearfield optical microscope in collection mode, *J. Appl. Phys.*, 100, 063530
doi:10.1063/1.2335664
25. Brokmann X, Coolen L, Hermier J-P, Dahan M (2005) Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface, *Chem. Phys.*, 318, 91
doi:10.1016/j.chemphys.2005.06.032
26. Mertens H, Koenderink A K, Polman A (2007) Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres: comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model, *Phys. Rev. B*, 76, 115123
doi:10.1103/PhysRevB.76.115123
27. Biehs S-A, Greffet J-J (2011) Statistical properties of spontaneous emission from atoms near a rough surface, *Phys. Rev. A*, 84, 052902
doi:10.1103/PhysRevA.84.052902
28. Cazé A, Pierrat R, Carminati R (2012) Radiative and non-radiative local density of states on disordered plasmonic films, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 10, 339-344
doi:10.1016/j.photonics.2012.03.001
29. Canneson D, Mallek-Zouari I, Buil S, Quélin X, Javaux C, Dubertret B, Hermier J-P (2012) Enhancing the fluorescence of individual thick shell CdSe/CdS nanocrystals by coupling to gold structures, *New J. Phys.*, 14, 063035
doi:10.1088/1367-2630/14/6/063035
30. Shimizu K T, Woo W K, Fisher B R, Eisler H J, Bawendi M G (2002) Surface-enhanced emission from single semiconductor nanocrystals, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 117401
doi:10.1103/PhysRevLett.89.117401

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes principalement intéressés à la modification de la fluorescence de nanocristaux semi-conducteurs de CdSe-CdS à coquille épaisse, via leur couplage à des nanostructures métalliques.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé leurs propriétés d'émission lorsqu'ils sont déposés sur une lame de verre, sous atmosphère et à température ambiante. Ces conditions ont servi de référence pour les autres études. Contrairement aux nanocristaux standards de CdSe-ZnS, les nanocristaux que nous avons utilisés ici présentent une très forte réduction du phénomène de scintillement, une durée de vie allongée et un état ionisé dont la recombinaison radiative entre en compétition avec la recombinaison Auger.

Afin de caractériser au mieux les propriétés classiques et quantiques de ces nanocristaux, nous avons exploité les possibilités offertes par deux outils de l'optique quantique : la fonction d'autocorrélation et le facteur de Mandel. Nous avons ainsi pu caractériser les fluctuations d'intensité de l'émission entre l'état neutre et l'état ionisé sur des échelles de temps allant de 1 μ s jusqu'à la ms.

Nous avons ensuite appliqué cette approche à la fluorescence des nanocristaux à 4 K. Nous avons pu poursuivre les travaux menés précédemment dans l'équipe en étroite collaboration avec l'équipe de Benoît Dubertret. Nous avons tout d'abord mis en évidence l'absence totale de scintillement aux échelles de temps courtes qui renforce la portée du résultat concernant l'efficacité quantique parfaite de l'état trion du nanocristal à 4 K. A cette température, le trion est isolé de l'environnement du nanocristal et se recombine de façon purement radiative. L'activation de l'effet Auger avec la température est aussi observée pour le bi-exciton chargé. L'évolution avec la température des propriétés de recombinaison des états trion et bi-exciton chargé apparaissent similaires. La durée de vie radiative diminue avec la température tandis que la durée de vie Auger augmente. Ce résultat a priori paradoxal a pu être expliqué auparavant pour le trion par le modèle développé par A. V. Rodina et A. L. Efros. Nos résultats sur le bi-exciton chargé renforcent la validité de ce modèle.

Le chapitre suivant nous a permis de présenter les structures métalliques spécifiques que nous avons utilisées dans nos études sur le couplage entre des résonances plasmons et des nanocristaux de CdSe-CdS. Il s'agit de films d'or semi-continus, désordonnés et proches du seuil de percolation. Le champ électromagnétique à leur surface présente des zones de forte localisation et de forte exaltation. Nous avons aussi présenté les particularités liées aux deux modes d'élaboration possibles de ces films (évaporation ou pulvérisation). En particulier, la taille des structures métalliques se révèle

bien plus faible dans le cas du film obtenu par pulvérisation.

Pour l'étude du couplage entre les nanocristaux et les structures d'or, nous avons choisi de déposer directement les émetteurs sur les films métalliques. La coquille épaisse de CdS protège en effet efficacement le nanocristal de l'ionisation et éloigne les excitons de la surface métallique empêchant le quenching de la fluorescence.

Nous avons tout d'abord examiné le cas de nanocristaux disposés sur un film d'or continu. Cette structure modèle largement étudiée, à la fois théoriquement et expérimentalement, nous a permis de valider notre approche. Nous avons observé une forte accélération des processus de désexcitation en particulier par des voies non radiatives en champ lointain.

Une fois cette première étape validée, nous nous sommes intéressés au couplage des nanocristaux avec des films d'or semi-continus. Lorsque les nanocristaux sont déposés sur de tels films, ils subissent de fortes modifications de leurs propriétés de fluorescence. Les résultats de ce couplage sont spectaculaires à la fois en termes de réduction du taux de déclin de la fluorescence mais aussi en termes de suppression du scintillement et de génération de cascades bi-excitoniques. Des facteurs de Purcell pouvant atteindre 180 ont été observés. Le scintillement est quant à lui supprimé sur des échelles de temps couvrant 5 ordres de grandeurs (de 100 ns à 10 ms). Pour ces structures, l'effet de la coquille épaisse est aussi primordial. Le quenching n'est jamais observé. Plus intéressant encore, pour certains nanocristaux, une accélération des processus de désexcitation et une augmentation du taux de collection sont simultanément observés, mettant en évidence la création de nombreux canaux radiatifs. Sur le plan des propriétés quantiques de l'émission, nous avons montré la possibilité d'obtenir soit un fort dégroupement de photons (lorsque l'accélération des processus de recombinaison est modérée) soit une émission bi-excitonique aussi efficace que la recombinaison radiative de l'exciton et du trion (lorsque ces processus sont extrêmement rapides). Les processus Auger sont alors supprimés.

Pour finir, nous avons aussi mis en évidence le fait que, si les films obtenus par évaporation et pulvérisation ont des propriétés optiques similaires, les effets du couplage avec les nanocristaux diffèrent grandement à cause de la structure fine de leur morphologie. En effet, lorsque les films présentent de petits grains, l'accélération des processus de recombinaison est très forte, mais la fluorescence collectée est réduite. À l'inverse, lorsque les grains sont de taille plus importante, les accélérations sont plus modérées, mais l'intensité de l'émission des nanocristaux est beaucoup plus importante, allant jusqu'à dépasser largement celle obtenue sur lame de verre pour un objectif de même ouverture numérique.

Ce travail montre tout l'intérêt des nanocristaux de CdSe-CdS à la coquille épaisse en termes de plasmonique quantique. Il a ouvert la voie à leur utilisation en association à des structures métalliques ordonnées dont les modes plasmons peuvent être modélisés et contrôlés. À l'heure actuelle, en collaboration avec l'équipe de Benoît Dubertret, Jean-Claude Weeber et Gérard Colas des Francs, l'équipe coordonne un projet qui vise à la réalisation d'états complexes de la lumière. Cette étude s'appuie sur le contrôle des propriétés d'émission de nanocristaux de CdSe-CdS couplés à des structures métalliques innovantes supportant des modes plasmons originaux. Il s'agit de plasmons hybrides résultant du couplage fort entre des modes plasmons étendus et des résonances

plasmons de surface localisées autour de nanoparticules métalliques. Cette approche originale illustre la diversité des approches possibles à partir des structures plasmoniques.

Un premier objectif est d'obtenir une source de photons uniques à température ambiante. Les structures plasmoniques permettront de réduire par effet Purcell la durée de vie radiative, de contrôler la polarisation des photons et d'améliorer leur collection en ajustant le diagramme de rayonnement de l'émission.

La possibilité de coupler des nanocristaux de CdSe-CdS au scintillement très réduit à des structures métalliques ouvre la voie à des applications plus complexes que la distribution de clé de cryptage. À travers l'utilisation des structures à plasmons hybrides mais aussi des structures désordonnées étudiées dans ce manuscrit, la génération de deux types d'états à la base de nombreux protocoles d'information quantique est envisagée. Il s'agit de photons indiscernables et de photons intriqués en polarisation. Dans ce manuscrit, nous avons en particulier montré qu'il était possible de maîtriser l'efficacité respective des recombinaisons Auger et des recombinaisons radiatives en jouant sur la structure du nanocristal ou en le couplant à des structures d'or. Actuellement, des premiers travaux sur des structures à base de réseaux à une ou deux dimensions ont confirmé par leurs résultats prometteurs l'intérêt de ce projet.

Bibliographie

- [1] H. Fröhlich. Die spezifische wärme der elektronen kleiner metallteilchen bei tiefen temperaturen *Physica*. 1937;4 :406.
- [2] R. Kubo. Electronic properties of metallic Fine Particules. I. *J. Phys. Soc. Jap.*. 1962;17 :975.
- [3] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko. Quantum size effect in 3-dimensional microscopic semiconductor crystals *Jetp Letters*. 1981 ;34 :345-349.
- [4] L. E. Brus. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state *The Journal of Chemical Physics*. 1984 ;80 :4403.
- [5] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko. Quantum size effect in the optical-spectra of semiconductor micro-crystals *Soviet Physics Semiconductores-Ussr*. 1982;16 :775-779.
- [6] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko. Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal *Jetp Letters*. 1984 ;40 :1136-1139.
- [7] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites *Journal of the American Chemical Society*. 1993 ;115 :8706-8715.
- [8] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. 2007 ;46 :4630-4660.
- [9] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes *Chemical Reviews*. 2005 ;105 :1025-1102.
- [10] Y. Yin, P. Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface *Nature*. 2005 ;437 :664-670.
- [11] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, et al. Quantum dots for live cells *Science*. 2005 ;307 :538-544.
- [12] Nikodem Tomczak, Dominik Jańczewski, Denis Dorokhin, Ming-Yong Han, G. Julius Vancso. Enabling Biomedical Research with Designer Quantum Dots 2012 ;811 :245-265.
- [13] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, Shevchenko E. V.. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications *Chem. Rev.*. 2010 ;110 :389-458.
- [14] E. H. Sargent. Colloidal quantum dot solar cells *Nature Photonics*. 2012 ;6 :133-135.
- [15] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, V. Bulović. Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies *Nature Photonics*. 2013 ;7 :13-23.

- [16] B. Lounis, H.A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, W.E. Moerner. Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence *Chemical Physics Letters*. 2000 ;329 :399 - 404.
- [17] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, S. K. Buratto. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature *Nature*. 2000 ;406 :968.
- [18] X. Peng, L. Manna, W. Yang, et al. Shape control of CdSe nanocrystals *Nature*. 2000 ;404 :59-61.
- [19] Sandrine Ithurria, Benoit Dubertret. Quasi 2D Colloidal CdSe Platelets with Thicknesses Controlled at the Atomic Level *Journal of the American Chemical Society*. 2008 ;130 :16504-16505.
- [20] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest. Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals *The Journal of Physical Chemistry*. 1996 ;100 :468-471.
- [21] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt. Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior *The Journal of Chemical Physics*. 2000 ;112 :3117-3120.
- [22] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, D. J. Nesbitt. "On"/"off" fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots *The Journal of Chemical Physics*. 2001 ;115 :1028-1040.
- [23] Sungchul Hohng, Taekjip Ha. Near-Complete Suppression of Quantum Dot Blinking in Ambient Conditions *Journal of the American Chemical Society*. 2004 ;126 :1324-1325.
- [24] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, J.-P. Hermier, B. Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots *Nature Materials*. 2008 ;7 :659-664.
- [25] Yongfen Chen, Javier Vela, Han Htoon, et al. "Giant" Multishell CdSe Nanocrystal Quantum Dots with Suppressed Blinking *Journal of the American Chemical Society*. 2008 ;130 :5026-5027. PMID : 18355011.
- [26] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, V. Thierry-Mieg. Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity *Phys. Rev. Lett.*. 1998 ;81 :1110-1113.
- [27] M. Kahl, T. Thomay, V. Kohnle, et al. Colloidal quantum dots in all-dielectric high-Q pillar microcavities *Nano Lett.*. 2007 ;7 :2897-2900.
- [28] D. Goldberg, Menon V. M.. Enhanced amplified spontaneous emission from colloidal quantum dots in all-dielectric monolithic microcavities *Appl. Phys. Lett.*. 2013 ;102 :081119.
- [29] V. S. C. Manga Rao, S. Hughes. Single Quantum Dot Spontaneous Emission in a Finite-Size Photonic Crystal Waveguide : Proposal for an Efficient "On Chip" Single Photon Gun *Phys. Rev. Lett.*. 2007 ;99 :193901.
- [30] A. Kress, F. Hofbauer, N. Reinelt, et al. Manipulation of the spontaneous emission dynamics of quantum dots in two-dimensional photonic crystals *Phys. Rev. B*. 2005 ;71 :241304.
- [31] Antonio Badolato, Kevin Hennessy, Mete Atatüre, et al. Deterministic Coupling of Single Quantum Dots to Single Nanocavity Modes *Science*. 2005 ;308 :1158-1161.

- [32] D. Dregely, K. Lindfors, J. Dorfmüller, et al. Plasmonic antennas, positioning, and coupling of individual quantum systems *Physica Status Solidi*. 2012;249 :666-667.
- [33] J.-H. Song, T. Atay, S. Shi, H. Urabe, A. V. Nurmikko. Large enhancement of fluorescence efficiency from CdSe/ZnS quantum dots induced by resonant coupling to spatially controlled surface plasmons *Nano Lett.*. 2005;5 :1557-1561.
- [34] C. Belace, B. Habert, F. Bigourdant, et al. Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas *Nano Lett.*. 2013;13 :1516-1521.
- [35] D. E. Chang, A. S. Sørensen, E. A. Demler, M. D. Lukin. A single-photon transistor using nanoscale surface plasmons *Nature Physics*. 2007;3 :807-812.
- [36] S. Grésillon, L. Aigouy, A. C. Boccarda, et al. Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films *Phys. Rev. Lett.*. 1999;82 :4520-4523.
- [37] Benoit Mahler, Brice Nadal, Cecile Bouet, Gilles Patriarche, Benoit Dubertret. Core/Shell Colloidal Semiconductor Nanoplatelets *Journal of the American Chemical Society*. 2012;134 :18591-18598.
- [38] Michael B. Sigman, Ali Ghezelbash, Tobias Hanrath, Aaron E. Saunders, Frank Lee, Brian A. Korgel. Solventless Synthesis of Monodisperse Cu₂S Nanorods, Nanodisks, and Nanoplatelets *Journal of the American Chemical Society*. 2003;125 :16050-16057.
- [39] R. Malakooti, L. Cademartiri, A. Migliori, G. A. Ozin. Ultrathin Sb₂S₃ nanowires and nanoplatelets *J. Mater. Chem.*. 2008;18 :66-69.
- [40] James E. Murphy, Matthew C. Beard, Andrew G. Norman, et al. PbTe Colloidal Nanocrystals : Synthesis, Characterization and Multiple Exciton Generation *Journal of the American Chemical Society*. 2006;128 :3241-3247.
- [41] Yin Yadong, A. Paul Alivisatos. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface *Nature*. 2005;437 :664-670.
- [42] Z. Alfassi, D. Bahnemann, A. Henglein. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 3. Photoelectron emission from cadmium sulfide and cadmium sulfide-zinc sulfide cocolloids *The Journal of Physical Chemistry*. 1982;86 :4656-4657.
- [43] Fabien Dubois, Benoît Mahler, Benoît Dubertret, Eric Doris, Charles Mioskowski. A Versatile Strategy for Quantum Dot Ligand Exchange *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129 :482-483.
- [44] Angang Dong, Xingchen Ye, Jun Chen, et al. A Generalized Ligand-Exchange Strategy Enabling Sequential Surface Functionalization of Colloidal Nanocrystals *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133 :998-1006.
- [45] Claudia Querner, Peter Reiss, Joël Bleuse, Adam Pron. Chelating Ligands for Nanocrystals' Surface Functionalization *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126 :11574-11582.
- [46] Matthias Kahl, Tim Thomay, Verena Kohnle, et al. Colloidal Quantum Dots in All-Dielectric High-Q Pillar Microcavities *Nano Letters*. 2007;7 :2897-2900.
- [47] S. A. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu, M. G. Bawendi. Photoluminescence from single semiconductor nanostructures *Advanced Materials*. 1999;11 :1243-1256.

- [48] D. E. Gomez, M. Califano, P. Mulvaney. Optical properties of single semiconductor nanocrystals *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2006;8 :4989-5011.
- [49] A. I. Ekimov, A. L. Efros, A. A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals *Solid State Communications*. 1985;56 :921-924.
- [50] A. L. Efros. Interband absorption of light in a semiconductor sphere *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*. 1982;16 :772-775.
- [51] Peter Reiss, Myriam Protière, Liang Li. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals *Small*. 2009;5 :154-168.
- [52] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, et al. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots : Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites *The Journal of Physical Chemistry B*. 1997;101 :9463-9475.
- [53] Xavier Brokmann. *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. PhD thesis Université Paris VI Pierre et Marie Curie 2004.
- [54] Benoît Mahler, Nicolas Lequeux, Benoît Dubertret. Ligand-Controlled Polytypism of Thick-Shell CdSe/CdS Nanocrystals *Journal of the American Chemical Society*. 2010;132 :953-959. PMID : 20043669.
- [55] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid state physics*. Brooks Cole 1976.
- [56] M.G. Bawendi. Synthesis and Spectroscopy of II-VI Quantum Dots : An Overview in *Confined Electrons and Photons* (Elias Burstein, Claude Weisbuch. , eds.) ;340 of *NATO ASI Series* :339-356 Springer US 1995.
- [57] Al. L. Efros. Luminescence polarization of CdSe microcrystals *Phys. Rev. B*. 1992;46 :7448-7458.
- [58] Clémentine Javaux. *Étude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse*. PhD thesis Université Paris VI Pierre et Marie Curie 2012.
- [59] Han Htoon, Paris J. Cox, Victor I. Klimov. Structure of Excited-State Transitions of Individual Semiconductor Nanocrystals Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy *Phys. Rev. Lett.*. 2004;93 :187402.
- [60] Al. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, M. Bawendi. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states *Phys. Rev. B*. 1996;54 :4843-4856.
- [61] Lin-Wang Wang, Marco Califano, Alex Zunger, Alberto Franceschetti. Pseudopotential Theory of Auger Processes in CdSe Quantum Dots *Phys. Rev. Lett.*. 2003;91 :056404.
- [62] Al. L. Efros, V.A. Kharchenko, M. Rosen. Breaking the phonon bottleneck in nanometer quantum dots : Role of Auger-like processes *Solid State Communications*. 1995;93 :281 - 284.
- [63] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, et al. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals *Nature*. 1996;308 :802.
- [64] Al. L. Efros, M. Rosen. Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot *Phys. Rev. Lett.*. 1997;78 :1110-1113.

- [65] A. L. Efros. Nanocrystals : Almost always bright *Nature Materials*. 2008;7 :612-613.
- [66] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, M. Dahan. Statistical Aging and Nonergodicity in the Fluorescence of Single Nanocrystals *Phys. Rev. Lett.*. 2003 ;90 :120601.
- [67] Matthew Pelton, David G. Grier, Philippe Guyot-Sionnest. Characterizing quantum-dot blinking using noise power spectra *Applied Physics Letters*. 2004 ;85 :819-821.
- [68] Ou Chen, Jing Zhao, Vikash P. Chauhan, et al. Compact high-quality CdSe–CdS core–shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking *Nature Materials*. 2013 ;12 :445-451.
- [69] Wan Ki Bae, Lazaro A Padilha, Young-Shin Park, et al. Controlled Alloying of the Core–Shell Interface in CdSe/CdS Quantum Dots for Suppression of Auger Recombination *ACS nano*. 2013 ;7 :3411–3419.
- [70] Anton Malko, Siddharth Sampat, Young-Shin Park, et al. Complete suppression of Blinking and convergence to a single emissive state in giant nanocrystal quantum dots *Bulletin of the American Physical Society*. 2011 ;56.
- [71] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, J.-P. Hermier. Bright and Grey States in CdSe–CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking *Phys. Rev. Lett.*. 2009 ;102 :136801.
- [72] L. Mandel, E. Wolf. *Optical Coherence and Quantum Optics*. Cambridge University Press 1995.
- [73] L. Fleury, J.-M. Segura, G. Zumofen, B. Hecht, U. P. Wild. Nonclassical Photon Statistics in Single-Molecule Fluorescence at Room Temperature *Phys. Rev. Lett.*. 2000 ;84 :1148–1151.
- [74] G. Messin, J. P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, M. Dahan. Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals *Opt. Lett.*. 2001 ;26 :1891–1893.
- [75] L. Mandel. Sub-Poissonian photon statistics in resonance fluorescence *Opt. Lett.*. 1979 ;4 :205–207.
- [76] R. Hanbury Brown, R. Q. Twiss. Correlation between photons in two coherent beams of light *Nature*. 1956 ;177 :27-29.
- [77] Alexis Beveratos. *Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : application à la cryptographie quantique*. PhD thesis Université Paris XI 2002.
- [78] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, J. P. Hermier. Measurement of the Radiative and Nonradiative Decay Rates of Single CdSe Nanocrystals through a Controlled Modification of their Spontaneous Emission *Phys. Rev. Lett.*. 2004 ;93 :107403.
- [79] Xavier Brokmann, Laurent Coolen, Jean-Pierre Hermier, Maxime Dahan. Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface *Chemical Physics*. 2005 ;318 :91 - 98.
- [80] K. Shimizu. . PhD thesis Massachusetts Institute of Technology, Boston 2002.

- [81] M. Achermann, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov. Multiexcitons confined within a subexcitonic volume : Spectroscopic and dynamical signatures of neutral and charged biexcitons in ultrasmall semiconductor nanocrystals *Phys. Rev. B.* 2003 ;68 :245302.
- [82] C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, et al. Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals *Nat Nano.* 2013 ;8 :206-2012.
- [83] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors *Physica.* 1967 ;34 :149 - 154.
- [84] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov. Multiple temperature regimes of radiative decay in CdSe nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime *Applied Physics Letters.* 2003 ;82 :2793-2795.
- [85] A. Shabaev, A. V. Rodina, Al. L. Efros. Fine structure of the band-edge excitons and trions in CdSe/CdS core/shell nanocrystals *Phys. Rev. B.* 2012 ;86 :205311.
- [86] Gautham Nair, Jing Zhao, Mounqi G. Bawendi. Biexciton Quantum Yield of Single Semiconductor Nanocrystals from Photon Statistics *Nano Letters.* 2011 ;11 :1136-1140.
- [87] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë. *Mécanique quantique II.* Hermann 1997.
- [88] Céline Vion. *Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques.* PhD thesis Université Paris VI Pierre et Marie Curie 2009.
- [89] E. M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies *Phys. Rev.* 1946 ;69 :681.
- [90] B. Gayral, J. M. Gérard, B. Sermage, A. Lemaître, C. Dupuis. Time-resolved probing of the Purcell effect for InAs quantum boxes in GaAs microdisks *Appl. Phys. Lett.* 2001 ;78 :2828.
- [91] K. H. Drexhage, H. Kuhn, F. P. Schäfer. Variation of the fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1968 ;72 :329.
- [92] A. F. Koenderink. On the use of Purcell factors for plasmon antennas *Optics Letters.* 2010 ;35 :4208-4210.
- [93] W. M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press/Taylor and Francis 2012.
- [94] Mark I. Stockman, Sergey V. Faleev, David J. Bergman. Localization versus Delocalization of Surface Plasmons in Nanosystems : Can One State Have Both Characteristics ? *Phys. Rev. Lett.* 2001 ;87 :167401.
- [95] J. Aubineau. *Modélisation de couches minces métalliques fractales et calculs d'exaltation de champs électromagnétiques.* PhD thesis Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines 2005.
- [96] B. Mandelbrot. *Les objets fractals : forme, hasard et dimension.* Flammarion 1973.
- [97] B. Mandelbrot. *The fractal geometry of nature.* W. H. Freeman 1977.
- [98] Julien Laverdant. *Nanosoures exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique.* PhD thesis Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines 2007.

- [99] I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, J.-P. Hermier. Plasmon assisted single photon emission of CdSe/CdS nanocrystals deposited on random gold film *Applied Physics Letters*. 2010 ;97 :053109.
- [100] V. I. Klimov, S. A. Ivanov, J. Nanda, et al. Single-exciton optical gain in semiconductor nanocrystals *Nature*. 2007 ;447 :441-446.
- [101] T. D. Krauss. Laser technology : Less excitement for more gain *Nature*. 2007 ;447 :385-386.
- [102] Young-Shin Park, Yagnaseni Ghosh, Yongfen Chen, et al. Super-Poissonian Statistics of Photon Emission from Single CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals Coupled to Metal Nanostructures *Phys. Rev. Lett.*. 2013 ;110 :117401.
- [103] H. Mertens, A. F. Koenderink, A. Polman. Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres : Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model *Phys. Rev. B*. 2007 ;76 :115123.
- [104] A. Cazé, R. Pierrat, R. Carminati. Radiative and non-radiative local density of states on disordered plasmonic films *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. 2012 ;10 :339 - 344.
- [105] K. T. Shimizu, W. K. Woo, B. R. Fisher, H. J. Eisler, M. G. Bawendi. Surface-Enhanced Emission from Single Semiconductor Nanocrystals *Phys. Rev. Lett.*. 2002 ;89 :117401.