



HAL
open science

Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à températures ambiante et cryogénique

Fabien Eloi

► **To cite this version:**

Fabien Eloi. Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à températures ambiante et cryogénique. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLV117 . tel-01532128

HAL Id: tel-01532128

<https://theses.hal.science/tel-01532128v1>

Submitted on 2 Jun 2017

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.



NNT : 2016SACLV117

THÈSE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
PRÉPARÉE À
L'UNIVERSITÉ DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

ECOLE DOCTORALE N° 573,
INTERFACES

Spécialité de doctorat Physique

Par

M. Fabien ELOI

Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à températures ambiante et cryogénique

Thèse devant être présentée et soutenue à Versailles, le 5 Décembre 2016 :

Composition du Jury :

M. Gérard DUJARDIN	Directeur de recherche CNRS	Président du jury
M. Jean-Philippe POIZAT	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
M. Stéphane BERCIAUD	Maître de conférences à l'Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Philippe TAMARAT	Professeur à l'Université de Bordeaux	Examineur
M. Gérard COLAS DES FRANCS	Professeur à l'Université de Bourgogne	Examineur
M. Loïc LANCO	Maître de conférences à l'Université Paris-Diderot	Examineur
M. Jean-Pierre HERMIER	Professeur à l'UVSQ	Directeur de thèse
M. Xavier QUÉLIN	Maître de conférences à l'UVSQ	Codirecteur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué dans l'équipe Optique à l'Échelle Nanométrique du Groupe d'Étude de la Matière Condensée, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelinnes. Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs successifs du GEMaC, Niels Keller qui m'a accueilli, Pierre Galtier qui a assuré la période de transition ainsi que le nouveau directeur David Schmool.

Je remercie aussi monsieur Gérald Dujardin d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse dans un délai aussi court (raisons administratives) et de l'avoir présidé. Je tiens également à remercier messieurs Stéphane Berciaud et Jean-Philippe Poizat d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que les autres membres du jury messieurs Philippe Tamarat, Loïc Lanco et Gérard Colas-des-Francis.

Je tiens ensuite à remercier mes directeurs de thèse Jean-Pierre Hermier et Xavier Quélin, ainsi que Stéphanie Buil et Pierre Maso pour leur accueil très chaleureux au sein de l'équipe OEN, malgré mon arrivée un peu à l'improviste. Je n'oublierai pas ces trois années passées dans un cadre que je pense pouvoir qualifier d'exceptionnel.

Merci à Jean-Pierre de m'avoir offert cette opportunité, ainsi que pour sa disponibilité et sa gentillesse au cours de ces trois années. Son expertise et sa passion pour la physique ont été des facteurs déterminants à la réalisation de ces travaux. J'ai beaucoup appris sous sa direction à la fois sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Merci à Xavier pour sa disponibilité. Les discussions que nous avons eu m'ont souvent permis de voir les problèmes sous un angle différent ce qui m'a permis d'aller toujours plus loin dans mes travaux. Merci aussi pour l'élaboration des couches d'or fractales que je n'ai malheureusement pas eu le loisir d'étudier plus en détails.

Merci aussi à Stéphanie, la troisième chercheuse de l'équipe, qui est restée disponible sans être chargée de m'encadrer. Bien que nos domaines étaient légèrement différents, j'ai tout de même beaucoup appris de nos échanges. J'ai en fait accepté que mes encadrants n'étaient que deux quand j'ai dû résister à l'envie de l'embêter avec les corrections de mon manuscrit.

Merci enfin à Pierre, l'ingénieur de l'équipe, qui a toujours été d'une grande aide pour les manipes. Sa disponibilité et son expérience ont permis à mes travaux d'avancer en passant un minimum de temps sur les problèmes techniques et en obtenant rapidement les pièces supplémentaires nécessaires aux expériences.

Merci ensuite aux autres doctorants de l'équipe, Rabeb, Lien ainsi qu'Antoine qui prend ma place sur l'Attodry, pour ces bons moments passés ensemble. Je remercie également les anciens non permanents dont le travail m'a beaucoup aidé, Damien, Florent et Hugo avec qui j'ai eu le plaisir de travailler quelques mois au début de ma thèse.

Merci aux autres doctorants et stagiaires du labo pour avoir également contribué à faire de cette expérience un très bon souvenir. Merci Miguel, Leonard, Mouhamadou et à tous ceux que j'oublie.

Je remercie également tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Merci d'abord aux collaborateurs du projet pour les échanges fructueux lors des réunions et leur contribution à ce manuscrit. Merci à Arunandan Kumar et Jean-Claude Weeber pour les échantillons, ainsi qu'à Gérard Colas-des-Francis pour les simulations numériques et les discussions théoriques. Merci aussi à Benoît Dubertret et Michel Nasilowski de l'ESPCI pour les échantillons de nanocristaux.

Merci à Bruno pour ses couches d'or et les images AFM. Merci à Christèle pour les images MEB des échantillons. Merci à Fabrice et Stéphane de l'atelier mécanique pour leur disponibilité et leur aide. Merci à Christophe qui a également contribué aux manipes dès son arrivée. Merci à Guillaume pour les expériences de spectrophotométrie. Merci à Alain pour nous avoir dépanné lors de nos problèmes d'Hélium et de vide.

Merci également à Corinne, Danielle et Brigitte du service administratif pour leur travail qui n'est pas toujours des plus simples. Merci enfin au reste des membres du labo pour m'avoir offert ce cadre de travail, merci à Joseph, Ingrid, Rémi, Julien et tous ceux que je n'ai pas encore remercié.

Je souhaite enfin remercier tous ceux qui m'ont soutenu à commencer par ma famille qui m'a toujours soutenu. Merci de m'avoir toujours offert un havre où me reposer et me ressourcer. Merci de vous être intéressé à ce sujet si particulier et étranger à vos domaines, en particuliers merci à mon frère Arnaud d'avoir toujours répondu par l'affirmative (« ouais ») à mes requêtes.

Merci aussi à mes amis qui m'ont supporté trois années de plus et pour ne pas avoir fui quand je leur expliquais le but de mon travail. Merci Alex, Loïc, Pierre, Aymeric, Roger, Guillaume, Julien, Laurent, Damien, Andy et Charles. Merci également à Sato, Rito, Cristian et Siu pour leur support et leur travail. Je leur souhaite à tous bonne chance pour la suite et espère pouvoir un jour les soutenir à mon tour.

Table des matières

Introduction.....	4
1. Nanocristaux semi-conducteurs.....	8
1.1 Synthèse des nanocristaux semi-conducteurs.....	9
1.2 Structure de bande dans les nanocristaux de CdSe.....	10
1.2.1 CdSe massif, approximation des masses effectives.....	11
1.2.2 Confinement quantique.....	12
1.2.3 Quantification et niveaux d'énergie.....	13
1.2.4 Structure fine de l'exciton de bord de bande.....	14
1.2.5 Propriétés de fluorescence : absorption et émission spontanée.....	16
1.3 Relaxations et recombinaisons Auger : effet sur les propriétés optiques.....	17
1.3.1 Transitions intrabandes et effet de goulot d'étranglement.....	18
1.3.2 Dégrouperement de photons.....	19
1.3.3 Scintillement.....	21
1.4 Effets de la coquille épaisse de CdS.....	22
1.4.1 Délocalisation de l'électron dans la coquille.....	22
1.4.2 Scintillement et état « gris ».....	23
Conclusion.....	25
2 Plasmons, propriétés générales et couplage à un émetteur..	27
2.1 Émission spontanée dans un environnement.....	27
2.1.1 Régime de couplage faible.....	27
2.1.2 Facteur de Purcell.....	29
2.2 Plasmonique.....	31
2.2.1 Fréquence plasma et résonance plasmon.....	31
2.2.2 Plasmons de surface : relation de dispersion.....	32
2.2.3 Plasmons localisés.....	35
2.3 Couplage d'un émetteur à une interface.....	37
2.3.1 Configurations permettant le couplage aux plasmons de surface.....	38
2.3.2 Interaction entre un dipôle et une interface.....	40
Conclusion.....	43

3. Montage expérimental.....	44
3.1 Microscopie confocale.....	44
3.1.1 Microscope confocal standard (inversé).....	44
3.1.2 Microscope confocal couplé à un cryostat.....	46
3.1.3 Système de détection.....	48
3.2 Positionnement des émetteurs.....	50
3.2.1 Positionnement aléatoire.....	50
3.2.2 Positionnement contrôlé.....	51
3.3 Données TCSPC.....	52
3.3.1 Données de base.....	53
3.3.2 Polarisation du signal.....	54
3.3.3 Statistique d'émission.....	56
Conclusion.....	59
4. Émetteur unique sur réseau d'or à température ambiante.	60
4.1 Effet de la position.....	61
4.1.1 Émission spontanée assistée par plasmons de surface.....	61
4.1.2 Densité d'états et optimisation du réseau.....	64
4.2 Polarisation de l'émission.....	66
4.2.1 Étude théorique.....	66
4.2.1 Étude expérimentale.....	68
4.3 Dynamique d'émission.....	70
4.3.1 Temps de vie de fluorescence.....	70
4.3.2 Statistique d'émission.....	73
Conclusion.....	76
5. Influence de la température sur le couplage aux réseaux d'or.....	77
5.1 Effet du froid sur les différents éléments.....	77
5.1.1 Effet du froid sur l'émission des nanocristaux.....	78
5.1.2 Effet du froid sur l'or et le plasmon.....	80
5.2 Effet du froid sur le couplage aux plasmons.....	81
5.2.1 Résultats théoriques.....	81
5.3 Effet du froid sur les nanocristaux déposés sur réseaux.....	86
5.3.1 Temps de vie et intensité collectée.....	87

5.3.2 Groupement de photons.....90
 5.3.3 Études en polarisation.....91

Conclusion.....92

6 Post-traitement.....93

6.1 Présentation des émetteurs.....93

6.2 Distinction de deux états avec des temps de vie différents.....95

6.2.1 Principe de la méthode de sélection.....96

6.2.2 Méthode : deux approches différentes.....96

6.3 Résultats.....99

6.3.1 Résultats préliminaires.....99

6.3.2 Résultats du tri.....103

Conclusion.....104

Conclusion et perspectives.....105

Conclusion générale.....105

Perspectives.....107

Bibliographie.....109

Introduction

Contexte général

L'optique est aujourd'hui au cœur du développement technologique et de la recherche, comme l'atteste la proclamation de l'année 2015 comme année internationale de la lumière et de ses applications par l'Assemblée Générale des Nations Unies (ONU). L'optique est une discipline transverse indispensable à de nombreuses technologies comme l'imagerie médicale ou les télécommunications. En recherche scientifique, elle est couramment utilisée comme sonde (imagerie), source d'énergie (comme les lasers) ou source d'information (astronomie par exemple).

Les nanotechnologies sont un autre domaine, beaucoup plus récent, en plein essor ces dernières années. Le besoin de dispositifs toujours plus petits, plus performants et intégrant toujours plus de fonctions ont fait de la miniaturisation un enjeu majeur autant dans le développement technologique que dans la recherche. Cette miniaturisation apporte son lot de difficultés au niveau de la fabrication mais aussi de la compréhension et du contrôle des phénomènes physiques mis en jeux. En effet, les forces et interactions dominantes changent avec les distances ce qui entraîne des modifications drastiques dans le comportement des matériaux suivant l'échelle considérée.

À l'échelle micrométrique, il est très difficile de mesurer ou de modifier les propriétés physiques avec des outils macroscopiques. De par leur taille, ces outils vont influencer sur la mesure ou simplement ne pas pouvoir atteindre la précision requise. C'est ici qu'intervient la lumière : de par sa vitesse et sa longueur d'onde, elle permet d'accéder à ces phénomènes microscopiques. Elle est utilisée à la fois pour observer, manipuler ou fabriquer des objets à l'échelle micrométrique. Elle peut également être directement intégrée à des dispositifs par exemple en micro-électronique. L'un des systèmes de l'électronique grand public qui peut être pris comme exemple pour illustrer ces qualités est le lecteur de disque, qui utilise un laser pour enregistrer/lire l'information sur un très petit volume et à haut débit.

Si les matériaux semi-conducteurs ont d'abord été intensément étudiés et utilisés pour leurs propriétés électroniques puis électro-optiques, leur miniaturisation à des dimensions micrométriques voire nanométriques a suscité récemment un vif intérêt pour leurs propriétés optiques. Dans le cas des semi-conducteurs, des propriétés très particulières dues au confinement des électrons apparaissent lorsque le matériau est réduit à des dimensions nanométriques. Ce confinement peut être sur une dimension (objet 2D comme les puits quantiques), deux dimensions (objets 1D ou nano-fil) ou encore en trois dimensions donnant des objets 0D (aussi appelés boîtes quantiques ou points quantiques). À cause du confinement, les niveaux d'énergie de bord de bandes deviennent discrets comme ceux des atomes individuels et leur description physique doit alors passer par des concepts quantiques. Ces similitudes avec les atomes leur ont valu l'appellation d'atomes artificiels. Leurs propriétés optiques sont également modifiées, donnant par exemple une émission monochromatique et la possibilité d'émission de photons uniques. Les nano-objets semi-conducteurs deviennent alors des outils privilégiés pour l'étude des phénomènes quantiques mais aussi pour le développement de nouveaux objets à intégrer à des systèmes ou dispositifs électroniques.

Pour confiner les électrons dans un matériau semi-conducteur, plusieurs méthodes différentes existent et peuvent être utilisées. On peut créer des structures nanométriques isolées ou utiliser des hétérostructures composées de plusieurs matériaux différents. Les deux méthodes les plus utilisées sont la croissance épitaxiale auto-organisée et la nucléation de composés semi-conducteurs en milieu colloïdaux (solution ou matrice visqueuse). La raison principale au développement de ces techniques est qu'il est à l'heure actuelle beaucoup plus simple et moins coûteux de laisser les atomes s'assembler de manière contrôlée que d'élaborer un matériau à ces échelles.

La première méthode consiste à déposer des atomes de semi-conducteur sur un substrat cristallin de paramètre de maille différent. Pour cela, les deux techniques de croissance les plus courantes sont l'épitaxie par jet moléculaire et l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques. Dans les deux cas, le matériau déposé forme des îlots à cause des contraintes dues aux différences de paramètre de maille à l'interface avec le substrat. Ce sont ces îlots qui forment des boîtes quantiques où les électrons sont confinés. Ce mode de croissance est appelé Stranski-Krastanov, du nom des deux scientifiques l'ayant initialement observée en 1938. Cette méthode de croissance de boîtes quantiques a été développée et améliorée pendant de nombreuses années, ce qui permet à l'heure actuelle de les intégrer à des structures plus complexes, voire dans des composants ou circuits électroniques fonctionnels [1].

Un autre type de boîtes quantiques se développe en parallèle, les boîtes quantiques colloïdales. Ces boîtes quantiques sont synthétisées par voie chimique dans des matrices visqueuses (verre) ou liquides (solution organique). Elles se développent rapidement grâce à leur mode de synthèse économique et leur flexibilité d'utilisation. Il est aujourd'hui possible de synthétiser des hétéro-structures de différentes formes et tailles par cette méthode. Des applications prometteuses comme des diodes électro-luminescentes [2, 3, 4], des marqueurs biologiques [5, 6] ou encore des dispositifs pour le photovoltaïque [7, 8, 9] ont très récemment vu le jour. Des écrans de télévision ou de téléphone à nanocristaux ont même été commercialisés récemment par Samsung, LG ou encore Sony. Ces écrans utilisent ces nanocristaux comme source en convertissant le rétroéclairage d'une LED bleue en lumière verte et rouge particulièrement pure, donnant un gamut de couleur surpassant celui des écrans standards et même celui des OLEDs.

D'autres méthodes de synthèse ont vu le jour plus récemment, par exemple l'emploi de réactions électrochimiques ou encore de virus reprogrammés pour auto-organiser les nanocristaux [10, 11]. Certaines méthodes permettent même de les arranger en super-réseaux [12], ce qui ouvre des perspectives pour la fabrication de matériaux innovants aux propriétés uniques [13].

Contexte scientifique

Ce sont les propriétés optiques de ces boîtes quantiques (confinées dans les trois dimensions) qui nous intéressent ici. Pour contrôler la lumière émise par un objet émetteur, deux méthodes sont possibles. La première est la modification de l'émetteur lui-même, comme la transformation de sa structure électronique (dopage par exemple). La seconde est la modification de son environnement électromagnétique immédiat qui vient changer le couplage au champ. Chacune de ces méthodes possède ses limites et agit différemment sur l'émetteur.

Dans le cas des boîtes quantiques les méthodes pour modifier leurs propriétés optiques intrinsèques sont limitées par leur petite taille. Les méthodes de dopage par des ions [14], de changement de matériau par échange de cations [15] ou par changement de forme [16] sont efficaces sur ce point mais certaines propriétés comme le temps de vie radiatif restent difficiles à modifier. Il faut alors passer par la modification de l'environnement électromagnétique de l'émetteur, qui introduit un nouveau degré de liberté pour la modification des propriétés d'émission et d'absorption. Deux types de matériau aux propriétés très différentes permettent ce genre de modification : les diélectriques et les métaux.

Les matériaux diélectriques ont d'abord été préférés pour leurs faibles pertes et leurs capacité à générer des cavités aux facteurs de qualité très élevés [17] (10^3 et jusqu'à 10^8), limités par les défauts de fabrication (micro-piliers [18, 19], micro-disques [20, 21], cavités photoniques [22, 23]). De telles cavités possèdent des résonances très fines ce qui rend difficile l'accord entre émetteur et cavité. Les recherches se sont ensuite orientées vers des antennes diélectriques aux facteurs de qualité plus modestes ($\sim 10^2$) mais permettant un meilleur accord [24]. Les matériaux diélectriques ont aussi été utilisés pour la fabrication de guides d'ondes intégrés sur puce, ouvrant la voie à la création de puces partiellement ou entièrement optiques [25]. De telles puces permettraient de réduire l'échauffement par effet joule dans les circuits micro-électroniques, qui est une des limitations majeures pour la miniaturisation des composants à l'heure actuelle.

Les métaux quant à eux ont donné naissance à la plasmonique, domaine en plein essor actuellement et qui traite de l'interaction entre le champ électromagnétique et les électrons libres dans le métal. Les électrons du métal peuvent osciller avec le champ électromagnétique à une fréquence caractéristique appelée résonance plasmon [26]. Ils forment alors soit des ondes électromagnétiques se propageant le long d'une interface métal-diélectrique appelées communément plasmons-polaritons de surface (SPP pour *Surface Plasmon Polariton* en anglais), soit des exaltations locales de champ très fortes appelées plasmons localisés (LSP pour *Localized Surface Plasmon*) qui apparaissent dans des configurations où les électrons du métal sont plus confinés, comme dans les nanoparticules métalliques. Ces plasmons ont pour particularité de pouvoir générer des champs électromagnétiques intenses et beaucoup plus confinés que dans les matériaux diélectriques pour lesquelles le confinement est limité par la diffraction. Cependant, les métaux sont connus pour leurs fortes pertes ohmiques qui affectent également les plasmons. Il faut donc travailler sur de courtes distances pour voir diminuer l'effet de ces pertes. Elles donnent toutefois aux structures métalliques des propriétés spectrales plus larges, ce qui permet un couplage facile avec un émetteur.

Objectifs de la thèse

Mon travail de thèse s'inscrit dans le projet ANR QDOTICS qui réunit trois laboratoires français : le LPEM affilié à l'ESPCI à Paris, le LICB (Université de Bourgogne, Dijon) et le laboratoire dans lequel j'ai effectué ces travaux, le GEMaC (Université de Versailles Saint Quentin, à Versailles). Ma thèse s'étend sur les trois dernières années du projet QDOTICS et prolonge les travaux réalisés par Hugo Frederich (GEMaC) et Arunandan Kumar (LICB), les deux post-doctorants avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler.

Le projet a pour objectif l'étude de la modification de la fluorescence de nanocristaux semi-conducteurs par différents types de structures plasmoniques dans le but de générer des états quantiques de la lumière. La motivation principale est de pouvoir contrôler finement ce type d'émetteur afin de faciliter leur intégration dans des systèmes plus complexes voire de les utiliser comme brique de base pour des systèmes d'information quantique. Ces objectifs ambitieux s'alignent avec le récent engouement scientifique et industriel envers l'information quantique et ses promesses. Les résultats obtenus durant ma thèse sont un pas de plus vers ces objectifs.

L'équipe de Benoît Dubertret à l'ESPCI est chargée de la synthèse des nanocristaux et de la caractérisation de leurs propriétés de base. L'équipe du LICB menée par Gérard Colas des Francs s'occupe de l'élaboration des structures plasmoniques utilisées pour modifier l'émission des nanocristaux, ainsi que d'une première caractérisation de cette émission modifiée. Elle s'occupe également de la modélisation et de la simulation de l'effet de ces structures sur le nanocristal, afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Enfin, l'équipe du GEMaC s'occupe de la caractérisation optique fine de l'émission des nanocristaux. Les moyens à disposition de l'équipe ainsi que son expertise permettent de caractériser en détail les propriétés d'émission comme la polarisation de la lumière émise, le scintillement du signal de fluorescence ou encore la statistique d'émission des photons. Grâce au système de microscopie confocale à température cryogénique acquis durant le projet, l'équipe peut également observer les effets des basses températures sur ces propriétés d'émission.

Plan de la thèse

Dans le premier chapitre, les caractéristiques optiques des nanocristaux semi-conducteurs sont détaillées. Un bref historique des méthodes de synthèse est d'abord présenté puis une modélisation simple de leur structure électronique permet d'expliquer leurs propriétés d'émission et d'absorption. Des propriétés électroniques plus avancées pour les nanocristaux de CdSe utilisés sont ensuite introduites pour comprendre les mécanismes plus complexes comme le scintillement ou l'émission de photons uniques. Une dernière partie vient enfin présenter les spécificités de la coquille de CdS utilisée pour nos nanocristaux.

Le deuxième chapitre introduit la notion de plasmons de surface et leur effet sur l'émission d'un émetteur placé à proximité. La modification des propriétés d'émission d'un fluorophore par son environnement est d'abord présentée. Après une rapide introduction des spécificités des métaux par rapport aux matériaux diélectriques, une modélisation simple permet d'expliquer ce que sont les plasmons de surface. Les plasmons n'étant pas des modes électromagnétiques radiatifs en champ lointain, différentes approches pour les coupler à des modes propagatifs sont ensuite présentées.

Le troisième chapitre est consacré au dispositif expérimental. Une première partie décrit les deux systèmes de microscopie confocale utilisés ainsi que le système d'acquisition de données. Les problèmes inhérents au positionnement dans les systèmes à l'échelle nanométrique sont ensuite traités par différentes approches. Une dernière partie vient enfin détailler les propriétés optiques qui peuvent être extraites des données acquises, comme le scintillement de la fluorescence mais aussi le taux ou l'angle de polarisation.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus pour des nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS couplés à des réseaux linéaires d'or à température ambiante. Ces résultats sont interprétés en s'appuyant sur les simulations numériques effectuées au LICB. En particulier, des effets sur la polarisation de l'émission, le taux de recombinaison et le scintillement du signal de fluorescence sont observés. Les résultats sont comparés à ceux obtenus sur film d'or plan afin de mettre en évidence l'effet du réseau.

Le cinquième chapitre expose les premières approches et les résultats préliminaires obtenus pour des nanocristaux déposés sur réseaux d'or linéaires et circulaires à température cryogénique. L'effet des basses températures sur le couplage entre le nanocristal et un film d'or plan est d'abord analysé afin de pouvoir le séparer des modifications apportées par le réseau. Une étude est ensuite réalisée sur des nanocristaux déposés sur les réseaux.

Dans le sixième chapitre, une nouvelle méthode de traitement de données permettant de séparer les contributions de différents états d'excitation est proposée. Les nanocristaux utilisés dans cette partie, enrobés d'un nano-résonateur en or, sont tout d'abord décrits. Le principe de la méthode est ensuite exposé pour un cas simple puis appliqué à nos données. Une autre méthode de traitement de données pour mesurer le temps de vie de fluorescence est également utilisée et permet d'obtenir des informations complémentaires à la courbe de déclin de fluorescence.

1. Nanocristaux semi-conducteurs

Parmi les boîtes quantiques à base de semi-conducteurs, les nanoparticules de semi-conducteur colloïdales se sont rapidement développées ces vingt dernières années. Les avancées dans leurs méthodes de synthèse ont en effet permis de diversifier leur composition et d'améliorer leurs propriétés. La possibilité de les synthétiser en solution organique permet également une grande flexibilité d'utilisation qui en fait des objets prometteurs pour la fabrication de systèmes complexes utilisant leurs propriétés particulières.

Les méthodes de synthèse toujours plus affinées et innovantes permettent un contrôle précis de leur taille et de leur forme [27]. Elles ouvrent aussi la voie vers la synthèse de structures toujours plus complexes. Originellement développées pour la synthèse de boîtes quantiques, elles permettent d'obtenir des structures moins confinées comme les tétrapodes [16] ou plus récemment les nanoplaquettes [28]. Il est aussi possible de fabriquer des hétéro-structures, composées de plusieurs matériaux semi-conducteurs différents organisés en différentes couches voire en gradient de composition [29], ou encore des structures hybrides avec une partie métallique. Ces différentes formes et composition viennent modifier les propriétés de confinement et donc les niveaux électroniques des nanoparticules. C'est l'une des deux façons de contrôler les propriétés optiques de ces particules.

Les propriétés optiques des nanostructures semi-conductrices peuvent également être ajustées en contrôlant les modes du champ électromagnétique environnant. Il est ainsi possible de changer leurs propriétés d'émission, en modifiant ou en structurant le matériau sur lequel on les dépose ou dans lequel on les insère. De nombreuses structures ont été utilisées au cours des dernières années, présentant divers avantages, comme les antennes diélectriques [24, 30], les cavités photoniques [17, 23], ou encore les structures plasmoniques [26].

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux émetteurs étudiés dans cet ouvrage, les nanocristaux de semi-conducteurs. Ces objets possèdent un confinement quantique dans les trois directions de l'espace, et sont aussi appelés boîtes quantiques. Ces structures sont constituées d'un noyau (ou cœur) semi-conducteur qui constitue la partie émettrice, ainsi que d'une coquille d'un autre matériau permettant en particulier de passiver la surface. Les nanoparticules de sélénure de cadmium (CdSe) sont les plus abouties au niveau synthèse et ont donc été les plus étudiées. Sous forme massive, le CdSe possède une énergie de bande interdite $E_g = 1.74$ eV correspondant à une longueur d'onde de 695 nm, ce qui permet une émission dans une bonne partie de la gamme des longueurs d'onde visibles après confinement quantique (voir figure 1.1 a). Les nanocristaux que nous avons utilisé sont constitués d'un cœur (ou noyau) de CdSe qui constitue la partie émettrice et d'une coquille de CdS assurant un confinement des charges ainsi qu'une bonne passivation de sa surface.

Nous présenterons dans un premier temps un bref historique sur la synthèse des nanocristaux de semi-conducteurs. Une seconde partie détaillera ensuite les propriétés électroniques du CdSe pour comprendre l'effet du confinement quantique sur l'émission et l'absorption du matériau. Une troisième partie est dédiée à l'effet Auger, un type de transfert d'énergie entre porteur de charges qui apparaît avec le confinement et particulièrement efficace dans les nanostructures. Cet effet est particulièrement important pour comprendre les propriétés optiques des nanocristaux individuels comme le scintillement ou l'émission de photons uniques. La dernière partie est consacrée aux spécificités des structures cœur/coquille CdSe/CdS.

1.1 Synthèse des nanocristaux semi-conducteurs

Les plus anciennes méthodes de synthèse de nanoparticules colloïdales métalliques et semi-conductrices remontent au Moyen-Âge, où des nanoparticules d'or ou d'argent étaient utilisées pour la fabrication de verres colorés par exemples dans les vitraux. L'exemple le plus ancien est la célèbre coupe de Lycurgue, œuvre d'art présentant un dichroïsme causé par la présence de nanoparticules métalliques dans le verre qui la constitue (voir figure 1.1 b). Bien qu'à l'époque les processus microscopiques à l'œuvre n'étaient évidemment pas connus, les conditions de croissance comme la durée ou la température étaient déjà utilisées pour faire varier les caractéristiques des nanoparticules ainsi que les couleurs du verre. Ces synthèses utilisaient déjà le phénomène de nucléation.

Le processus complet consiste à faire diffuser des atomes dans une matrice de verre chauffée à haute température. Ces atomes vont ensuite se regrouper d'eux-même et s'assembler en structures de quelques centaines d'atomes (nucléation), puis croître en captant d'autres atomes.

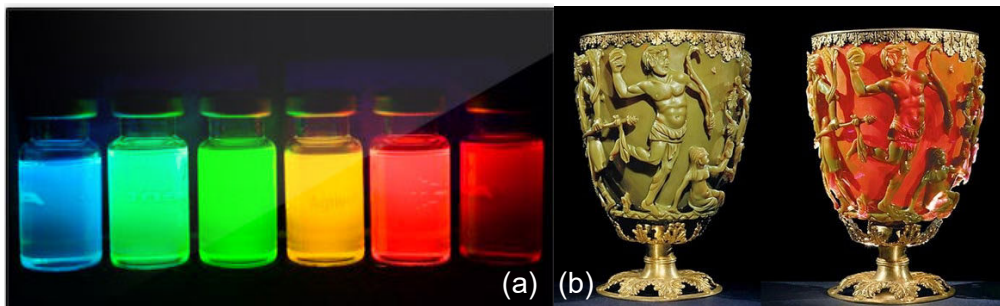


Figure 1.1 : (a) Solutions de nanocristaux semi-conducteurs de tailles croissantes (gauche à droite). Le confinement lié à la taille modifie leur longueur d'onde d'absorption et d'émission comme on peut le voir dans le changement de couleur de la solution. (b) Coupe de Lycurgue, célèbre œuvre d'art romaine du IV^e siècle dont le verre contient des nanoparticules métalliques. Le changement de couleur du verre selon l'éclairage est dû aux propriétés plasmoniques des nanoparticules d'or et d'argent qu'il contient.

Les premières synthèses de nanocristaux de semi-conducteurs colloïdaux II-VI utilisent le même principe : la nucléation dans des matrices visqueuses [31, 32]. Il faudra attendre les années 1990 pour passer à la synthèse en solution organique [33], qui permet une flexibilité d'utilisation similaire aux molécules en solution ainsi qu'un contrôle plus précis sur la taille. Il devient aussi possible de les diluer pour les observer à l'échelle individuelle, de contrôler précisément leur structure [29], ou encore de les fonctionnaliser pour les utiliser comme marqueurs en biologie [5, 6] ou les assembler en super-réseaux [12, 13].

Les nanocristaux utilisés pendant ma thèse sont synthétisés par la méthode de décomposition de précurseurs organométalliques, qui permet la synthèse en solution organique et avec une dispersion en taille très faible, des nanocristaux semi-conducteurs de type II-VI (l'un des éléments appartient à la colonne II, l'autre à la colonne VI du tableau périodique) comme le CdSe ou le ZnS. Initialement développée dans les équipes de M. Bawendi, P. Guyot-Sionnest et P. Alivisatos au cours des années 1990 [33, 34, 35], la technique a été améliorée depuis et permet d'obtenir des nanocristaux de taille, forme et composition variées de manière reproductible.

Des précurseurs sont d'abord mis en solution et chauffés. Ils vont alors se décomposer en éléments de base du nanocristal (Cadmium et Sélénium par exemple), puis former rapidement des « noyaux » semi-conducteurs de petite taille suivant le processus de nucléation. La température est ensuite abaissée pour permettre une croissance lente et uniforme de ces « noyaux » en nanocristaux de quelques nanomètres de

diamètre. La présence de ligands qui viennent passiver la surface ralentit la croissance et évite la formation d'agrégats pendant et après la synthèse. Cette méthode permet également de prélever des nanocristaux durant la croissance et ainsi d'avoir différentes tailles provenant des mêmes noyaux. Un nanocristal de CdSe par exemple, peut croître de 2 nm à 6 nm de diamètre environ par cette méthode, pour un nombre d'atomes compris entre une centaine et quelques milliers. Cette croissance s'accompagne d'un rougissement de la solution au fur et à mesure que la taille augmente et donc que l'énergie de confinement des électrons diminue (voir 1.2.2). Il est très facile d'estimer la taille des nanocristaux au cours de la croissance par spectrométrie, ce qui rend la méthode très reproductible.

Les ligands ne sont toutefois pas suffisants pour passiver la surface, car ils ne couvrent que 50 % de celle-ci. Des liaisons pendantes sont donc présentes et engendrent des états de surface qui peuvent, par un mécanisme de piégeage de charge, inhiber la recombinaison radiative [16]. Le nanocristal est alors dans un état dit non brillant et le rendement quantique est très faible, de l'ordre de 10 %. La solution à ce problème est de passiver la surface pour empêcher le piégeage des charges, par exemple en ajoutant une couche protectrice d'un autre matériau semi-conducteur qu'on appellera coque ou coquille par la suite.

Deux contraintes se posent pour le choix du matériau de la coquille. Il faut d'abord que les paramètres de maille des deux matériaux soient proches pour éviter les contraintes mécaniques, qui peuvent créer des défauts à l'interface et ainsi générer d'autres pièges pour les charges. Il faut également que la bande interdite (et donc l'énergie de gap E_g) du matériau constituant la coque soit plus grande que celle du cœur ($E_g(\text{coque}) > E_g(\text{cœur})$), pour que les charges restent confinées dans le cœur.

Les premières coquilles ont été réalisées en ZnS et permettent d'atteindre des rendements quantiques de 80 % [34] grâce à une bonne passivation de la surface. Ce matériau présente une bande interdite ($E_g(\text{ZnS}) \approx 3,73 \text{ eV}$) plus grande que celle du CdSe ($E_g(\text{CdSe}) = 1,8 \text{ eV}$) ainsi que des niveaux de Fermi respectifs proches. Le confinement des charges est alors assuré à la fois dans les bandes de valence et de conduction. Cependant, la différence de paramètre de maille importante entre les deux matériaux ($\sim 14 \%$) ne permet pas la croissance épitaxiale de coquilles épaisses. Les contraintes à l'interface créent des défauts dans la coquille lorsque celle-ci dépasse une à deux mono-couches atomiques ce qui n'est pas suffisant pour isoler le cœur de l'environnement (voir section scintillement).

Des études plus récentes ont montré qu'une coquille de sulfure de cadmium (CdS) peut croître sur plusieurs nanomètres grâce à son paramètre de maille très proche de celui du cœur de CdSe (différence $\sim 4 \%$) [35]. Le CdS n'est cependant pas le matériau idéal car il possède une bande interdite moins large que le ZnS et sa structure de bande est décalée vers le bas dans le diagramme de bandes de l'hétéro-structure. Les bords de bandes de conduction des deux matériaux sont très proches ce qui réduit le confinement des électrons dans le cœur de CdSe (voir section 1.4 sur la coquille de CdS).

1.2 Structure de bande dans les nanocristaux de CdSe

Les propriétés optiques des semi-conducteurs découlent tout d'abord de leurs propriétés électroniques particulières. Dans le cas des nanocristaux, le confinement quantique des charges modifie ces propriétés électroniques et joue un rôle essentiel dans leur émission et absorption [36]. Nous présenterons ici d'abord les propriétés électroniques du CdSe massif puis celles liées au confinement des charges.

Le séléniure de cadmium peut se trouver sous deux formes cristallines différentes à température ambiante. La première et la plus répandue est la structure Wurtzite composée de deux sous réseaux hexagonaux compacts pour les atomes de cadmium et de sélénium. L'axe c cristallin est alors orthogonal aux

plans formés par ces sous réseaux. La deuxième est la structure sphalérite où les deux types d'atomes forment chacun un réseau cubique face centrée décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de maille (celle-ci est également appelée structure blende de Zinc ou *Zinc-Blende*). La différence d'énergie de bande interdite entre les deux structures est minime et le paramètre de maille ne change pratiquement pas. Il est possible d'obtenir de manière reproductible des nanocristaux de structure blende de Zinc ou des nanocristaux de structure Wurtzite en changeant la température de synthèse. La température de transition faible (95,5 °C) permet de facilement passer de l'une à l'autre. Ce sont des structures Wurtzite que nous utiliserons dans cette thèse.

1.2.1 CdSe massif, approximation des masses effectives

Pour décrire la structure électronique des nanocristaux de CdSe, nous nous plaçons dans l'approximation des masses effectives. Cette approximation est valable si la taille du nanocristal est suffisamment grande devant le paramètre de maille dans le cristal de CdSe ($a_{\text{CdSe}} = 0,43\text{nm}$), ce qui est le cas pour nos nanocristaux de diamètre $d = 2$ à 3 nm [37, 38]. Cette approximation permet de traiter l'électron et le trou dans les bandes de valence et de conduction comme des particules libres de masse effective différentes. Dans cette approximation, les bandes de valence et de conduction sont considérées comme isotropes dans le matériau massif. Leurs énergies ont une dépendance parabolique en fonction des vecteurs d'onde k , la courbure définissant la masse effective du porteur de charge considéré. Les relations de dispersion dans le matériau massif pour les bandes de valence et de conduction sont alors respectivement données par [39, 44] :

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (1.1)$$

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.2)$$

m_h^* et m_e^* étant les masses effectives du trou dans la bande de valence et de l'électron dans la bande de conduction, et \hbar la constante de Plank réduite.

Dans le CdSe, la bande de conduction provient de l'orbitale '5s' ($L = 0$) du Cadmium vidée de ses deux électrons (colonne II du tableau périodique) [38, 39] et est donc dégénérée deux fois à cause du spin des électrons. Ces deux électrons viennent finir de remplir l'orbitale '4p' ($L = 1$) du Sélénium à laquelle il manque deux électrons (colonne VI du tableau périodique) [38, 39], formant alors la bande de valence. La bande de valence possède une dégénérescence de 6 à cause du caractère 'p' de l'orbitale du Sélénium qui la constitue [40]. La dégénérescence sur la bande de valence est en partie levée par l'interaction spin-orbite forte dans le sélénium et l'anisotropie de la structure cristalline [41]. On obtient alors une structure fine à trois bandes au niveau de l'orbitale p du Sélénium, différenciées par le moment angulaire total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{s}_h$ du trou (où \vec{s}_h est le moment de spin 1/2 du trou). La bande $J = 1/2$ est dégénérée deux fois avec des projections du moment angulaire total \vec{J} sur l'axe cristallin différentes ($J_z = \pm 1/2$, avec z parallèle à l'axe c du cristal) et séparée des 4 autres bandes correspondant à $J = 3/2$ par la constante de couplage spin-orbite Δ_{so} ($\Delta_{so} = 420\text{meV}$ pour le CdSe). Les trous ont des masses effectives différentes pour les différentes valeurs de J_z (voir figure 1.2). Les bandes $J_z = \pm 3/2$ ont une plus faible courbure que celles correspondant à $J_z = \pm 1/2$. On parle de trou lourd (*heavy hole* de masse m_{hh}) pour les premières (le trou ayant une masse effective plus élevée) et de trou léger (*light hole* de masse m_{lh}) pour les secondes.

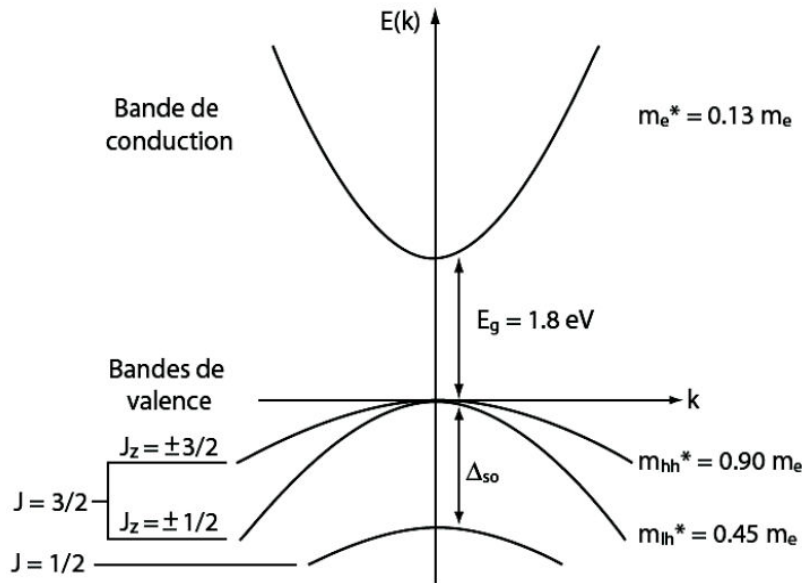


Figure 1.2: Structure de bandes du CdSe massif adaptée de [43]. La dégénérescence de la bande de valence est en partie levée par l'interaction spin-orbite du Sélénium ayant une énergie $\Delta_{so} = 420$ meV. Le nombre quantique $\vec{J} = \vec{L} + \vec{s}_h$ correspond au moment cinétique total (où $s_h = 1/2$ correspond au moment cinétique de spin du trou), J_z étant sa projection sur l'axe cristallin c. La dégénérescence entre les bandes de trou léger et de trou lourd est également partiellement levée dans certains cas, ce qui n'est pas montré ici (voir 1.2.4).

1.2.2 Confinement quantique

Dans un matériau semi-conducteur massif, un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent former des états liés provenant de l'interaction coulombienne entre les charges. La paire électron-trou est aussi appelée exciton, dénomination utilisée par la suite.

Prenons maintenant le cas d'un exciton dans un nanocristal de CdSe seul. La réduction de la taille confine les charges dans le matériau. Les niveaux d'énergie du trou et de l'électron dépendent alors à la fois de l'interaction coulombienne et du confinement dû au puits de potentiel. Ces deux interactions n'évoluent pas de la même façon avec la taille du système. L'énergie de confinement évolue en $1/R^2$ alors que l'énergie d'interaction coulombienne évolue en $1/R_b \cdot R$ où R_b est le rayon de Bohr de l'exciton, qui correspond à l'orbitale excitonique de plus basse énergie et est défini par :

$$R_b = \varepsilon \cdot R_h \cdot \frac{m_e}{m_x} \quad (1.3)$$

avec ε la susceptibilité diélectrique du matériau, R_h le rayon de Bohr de l'hydrogène, m_e la masse de l'électron et m_x la masse réduite de l'exciton. Il existe alors deux cas distincts [36, 44] :

- si $R > R_b$, l'interaction coulombienne est dominante et on parle de régime de confinement faible. Dans ce cas, on traite les effets du confinement comme une perturbation.
- si $R < R_b$, l'interaction coulombienne est cette fois traitée de manière perturbative, les charges étant confinées fortement dans leurs bandes respectives. On parle de régime de confinement fort.

Les nanocristaux que nous utilisons ont un cœur de CdSe de diamètre $d = 2$ à 3 nm alors que le rayon de Bohr du CdSe est d'environ 5.6 nm, nous plaçant donc systématiquement dans le régime de confinement fort. L'interaction coulombienne entre l'électron et le trou est donc traitée de manière perturbative.

Pour étudier les effets du confinement des charges sur les propriétés électroniques, il est nécessaire d'utiliser un formalisme quantique pour la description de la structure électronique. Nous allons décrire la charge par une fonction d'onde qui vérifie l'équation de Schrödinger. Dans l'approximation des masses effectives, on définit la fonction d'onde d'un porteur de charge dans la bande d'indice n par une combinaison linéaire de fonctions de Bloch [43] :

$$\psi_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} (u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) c_{n,\vec{k}} e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})}) \quad (1.4)$$

où $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ est une fonction périodique du réseau cristallin qui correspond au comportement local de la charge dans la bande n .

Les fonctions $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ varient lentement avec le vecteur d'onde \vec{k} à cause du confinement, qui limite les valeurs de $k = \|\vec{k}\|$ à un intervalle réduit à $\sim 1/d \ll 1/a$ (où d est le diamètre du nanocristal et a le paramètre de maille) [39]. On peut alors considérer que $u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \approx u_{n,\vec{0}}(\vec{r})$ et ainsi simplifier l'équation (1.4) en introduisant une fonction dite enveloppe $\phi_n(\vec{r})$ qui correspond à la distribution de charges dans la bande d'indice n sur l'ensemble du nanocristal :

$$\psi_n(\vec{r}) = u_{n,\vec{0}}(\vec{r}) \cdot \phi_n(\vec{r}) \quad (1.5)$$

$$\phi_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} (c_{n,\vec{k}} e^{(i\vec{k} \cdot \vec{r})}) \quad (1.6)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour la fonction enveloppe donne alors les valeurs possibles pour l'énergie d'un porteur de charge de la bande n .

1.2.3 Quantification et niveaux d'énergie

Nous nous plaçons par la suite dans le cas d'un confinement parfait *i.e.* avec une barrière de potentiel infinie. Cette approximation est valide pour les nanocristaux de CdSe seuls, l'air environnant pouvant être considéré comme un milieu diélectrique. Pour les nanocristaux cœur-coque, cette approche est valide lorsque le matériau constituant la coquille est choisi pour garder le confinement dans la partie CdSe. Une bande interdite plus large que le CdSe, par exemple dans le cas d'une coquille de ZnS, permet d'avoir une barrière de potentiel importante aussi bien dans la bande de valence que dans la bande de conduction.

– Pour un électron de masse effective m_e^* dans la bande de conduction, l'énergie se calcule facilement et donne :

$$E_e^{nlm} = \frac{\hbar^2 \cdot k_{l,n}^2}{2 m_e^*} \quad (1.7)$$

À cause de la symétrie sphérique du potentiel, les solutions sont de type hydrogénoïde, avec n le nombre quantique principal et l et m les nombres quantiques angulaires. Les vecteurs d'ondes $k_{l,n}$ sont

quantifiés à cause du confinement. La première valeur possible de $k_{1,n}$ est π/R . Cette orbitale est dégénérée 2 fois quand on tient compte du spin s_e de l'électron de projection $s_{ez} = \pm 1/2$. L'énergie associée est alors :

$$E_e^{1S} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m_e^* R^2} \quad (1.8)$$

On note $1S$ ou $1S_e$ le niveau fondamental de l'électron dans la bande de conduction. Cette énergie augmente quadratiquement lorsque le rayon du nanocrystal diminue.

– Pour le trou, le calcul est plus complexe en raison de la dégénérescence d'ordre 6 de la bande de valence qui donne trois bandes distinctes. La bande correspondant à $J = 1/2$ est plus élevée en énergie à cause de l'interaction spin-orbite importante dans le Sélénium. Le niveau le plus bas en énergie correspondant à $J = 3/2$ est noté $1S_{3/2}$ et est donc dégénéré 4 fois pour les projections $J_z = -3/2, -1/2, 1/2$ et $3/2$. Le trou de plus basse énergie possède alors une énergie donnée par :

$$E_h^{1S_{3/2}}(\beta) = \frac{\hbar^2 \phi^2(\beta)}{2 m_{hh} R^2} \quad (1.9)$$

où $\beta = m_{lh}/m_{hh}$ est le rapport entre les masses du trou léger m_{lh} et du trou lourd m_{hh} et $\phi(\beta)$ est la première racine de l'équation [45] :

$$j_0(\phi) \cdot j_2(\sqrt{\beta\phi}) + j_2(\phi) \cdot j_0(\sqrt{\beta\phi}) = 0 \quad (1.10)$$

où j_n est la fonction de Bessel d'ordre n .

Il est alors possible de déduire l'énergie de l'état excitonique de plus basse énergie dans le CdSe (noté par la suite $1S_e 1S_{3/2}$), qui est la somme de ces deux énergies et de l'énergie d'interaction coulombienne entre l'électron et le trou :

$$E_{1S_e 1S_{3/2}} = E_e^{1S} + E_h^{1S_{3/2}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1.11)$$

Les énergies E_e^{1S} et $E_h^{1S_{3/2}}$ sont inversement proportionnelles au carré du rayon du nanocrystal. Lorsque le rayon augmente, celles-ci tendent vers 0 et l'énergie de l'exciton de plus basse énergie tend alors vers sa valeur dans le matériau massif. Inversement, lorsque le confinement est plus fort (le rayon diminue), on observe un décalage de l'énergie de l'exciton vers le bleu (*blue shift*). On peut montrer par des calculs similaires que les excitons de plus haute énergie se comportent de la même manière avec le rayon du nanocrystal.

Ces énergies de liaison excitoniques sont à l'origine des propriétés optiques que nous décrirons par la suite.

1.2.4 Structure fine de l'exciton de bord de bande

Cette description de l'état $1S_e 1S_{3/2}$ de l'exciton n'est pas suffisante pour comprendre les propriétés d'émission des nanocristaux de CdSe, en particulier à basse température. On s'intéresse donc maintenant à la structure fine de l'état $1S_e 1S_{3/2}$. Celui-ci est dégénéré 2 fois à cause du spin de l'électron s_e et 4 fois si on tient compte du moment angulaire total J , soit une dégénérescence totale de 8. Cette dégénérescence est en partie levée par l'ellipticité du nanocrystal [41] et l'interaction d'échange coulombienne [45], donnant une structure

fine à 5 sous-niveaux. Pour la structure Wurtzite, la maille hexagonale du réseau introduit également une perturbation affectant l'écart en énergie entre les sous-niveaux.

Pour décrire ces niveaux d'énergie, le bon nombre quantique est la projection $K_{\text{chz}} = J_z + s_z$ du moment cinétique $\vec{K}_{\text{eh}} = \vec{J} + \vec{s}_e$. La levée de dégénérescence donne les 5 sous-niveaux notés par ordre d'énergie croissant : $|\pm 2\rangle$, $|\pm 1^L\rangle$, $|0^L\rangle$, $|\pm 1^U\rangle$ et $|0^U\rangle$. On distingue les niveaux de même nombre quantique K_{chz} mais d'énergie différentes en utilisant les lettres « U » et « L » correspondant respectivement à « upper » et « lower » [45]. Les positions des différents niveaux d'énergie et les propriétés optiques de ces niveaux ont été déterminées par Efros et al. dans [45].

En particulier, l'interaction avec le champ électromagnétique environnant n'est pas la même pour ces différents états d'énergie excitonique (voir figure 1.3).

En raison de la conservation du moment cinétique, le système ne peut pas absorber ou émettre un photon (de projection de moment cinétique angulaire 0 ou $\pm\hbar$) depuis le niveau $|\pm 2\rangle$ par un processus purement dipolaire. Cet état de plus basse énergie est donc passif optiquement et on parle alors d'état non-brillant ou sombre (dark exciton).

Les deux états $K_{\text{chz}} = 0$ proviennent des états $(J_z, s_z) = (1/2, -1/2)$ et $(-1/2, 1/2)$. Les fonctions d'onde de ces deux états excitoniques indiscernables interfèrent soit constructivement pour donner l'état de plus haute énergie $|0^U\rangle$ soit destructivement pour donner l'état $|0^L\rangle$, ce dernier étant donc optiquement interdit. Les deux états dégénérés $|\pm 1^L\rangle$ et $|\pm 1^U\rangle$ sont quant à eux optiquement actifs, et sont avec $|0^U\rangle$ les états de force d'oscillation la plus forte, donc les plus couplés au champ électromagnétique. Ce sont les états de basse énergie $|\pm 1^L\rangle$ qui sont communément appelés excitons brillants.

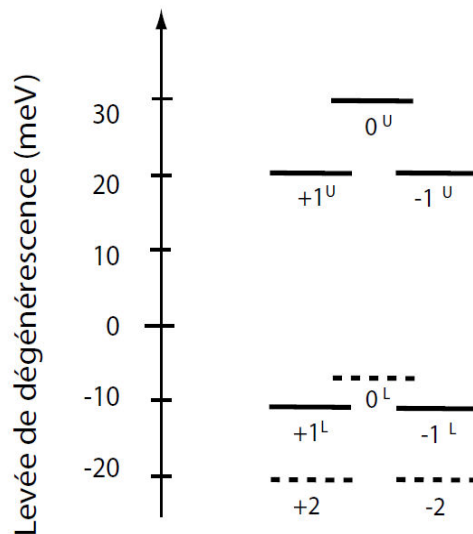


Figure 1.3 : Structure fine d'un nanocristal de CdSe [46]. Les états passifs optiquement sont indiqués en pointillés.

Il a été montré que le nanocristal émet en fait à partir des deux niveaux de plus basse énergie $|\pm 2\rangle$. Ces niveaux sont couplés aux niveaux $|\pm 1^L\rangle$ par agitation thermique, ce qui permet la recombinaison radiative de l'exciton sombre. Cet effet est confirmé par des études à basse température, où l'agitation thermique est moins forte ce qui entraîne un allongement du temps de vie de fluorescence [47], ainsi que par des études utilisant un champ magnétique pour coupler les états non-brillants $|\pm 2\rangle$ aux états brillants $|\pm 1^L\rangle$ [48]. L'émission se fait donc dans tous les cas à partir de deux états dégénérés et incohérents. Cette particularité permettra par la suite de modéliser la fluorescence d'un nanocristal par l'émission de deux

dipôles orthogonaux entre eux et à l'axe c du cristal.

La structure fine de l'exciton de bord de bande permet aussi de comprendre en détail de nombreuses propriétés optiques des nanocristaux comme le taux de déclin de la fluorescence à basse température [47] ou le décalage de Stokes [45] (voir section suivante).

Il est à noter que cette structure fine est spécifique à l'état neutre. Lorsque le nanocristal est chargé, pour le trion négatif (2 électrons et un trou) comme pour le trion positif (2 trous et un électron), l'interaction d'échange à l'origine de la structure fine disparaît. Les différentes charges occupent toujours les états $1S_0$ (électrons) et $1S_{3/2}$ (trous).

L'émission radiative correspond alors aux différentes recombinaisons dans ces systèmes à deux niveaux dégénérés. Cette dégénérescence implique, comme pour l'exciton, que la fluorescence correspond alors à celle de deux dipôles orthogonaux et incohérents.

1.2.5 Propriétés de fluorescence : absorption et émission spontanée

De manière générale, les semi-conducteurs possèdent des propriétés optiques particulièrement intéressantes de par leur faible bande d'énergie interdite. En effet, le faible écart entre les bandes de valence et de conduction leur permet d'absorber et d'émettre des photons dans la gamme des longueurs d'onde visibles et proche infrarouge par la création et la recombinaison de paires électron-trous ou excitons.

Nous venons de voir que dans les nanocristaux semi-conducteurs, le confinement donnait lieu à la quantification des niveaux d'énergie électroniques. Ce phénomène influence de façon cruciale leurs propriétés optiques.

Dans les années 1990, les raies d'absorptions pour différentes tailles de nanocristaux de CdSe ont été mesurées grâce à des expériences pompe-sonde [49]. Ces bandes ont ensuite été modélisées et identifiées en tenant compte de la structure complexe de la bande de valence [50]. Il a notamment été montré que les raies d'absorption formaient un quasi-continuum à partir d'une certaine énergie (figure 1.4 b). Ceci est dû aux niveaux d'énergies élevées du trou qui sont très rapprochés (figure 1.4 a). De plus, cette proximité entre les niveaux d'énergie permet une relaxation très rapide qui entraîne un élargissement des raies [51], augmentant le recouvrement des niveaux d'énergie. Cette particularité permet aux nanocristaux de CdSe d'absorber efficacement sur une très large plage d'énergie.

La figure 1.4 (b) montre le spectre d'absorption et d'émission d'une solution de nanocristaux de CdSe. On voit qu'il est possible d'exciter les nanocristaux à résonance mais aussi sur une large plage d'énergies plus élevées.

L'émission se fait quant à elle presque exclusivement depuis les niveaux fondamentaux de l'électron et du trou, ce qui donne une raie d'émission fine et bien définie en longueur d'onde. Cette longueur d'onde dépend de la taille du nanocristal comme montré précédemment.

La raie d'émission est de plus légèrement décalée vers le rouge par rapport à l'absorption (phénomène appelé décalage de Stokes ou *Stokes Shift*), ce qui est attribué à la structure fine de l'exciton de plus basse énergie [45] (figure 1.3). Les états d'énergie intervenant dans le mécanisme d'absorption sont les états optiquement actifs, qui relaxent ensuite vers les états de plus basse énergie brillants $|\pm 1^1\rangle$ et sombres $|\pm 2\rangle$. Il apparaît alors un décalage vers les basses énergies du spectre d'émission par rapport au spectre d'absorption du nanocristal. Un décalage de Stokes important est souvent recherché, par exemple pour des applications photovoltaïques, car il évite la réabsorption de la lumière émise par un autre nanocristal proche [8].

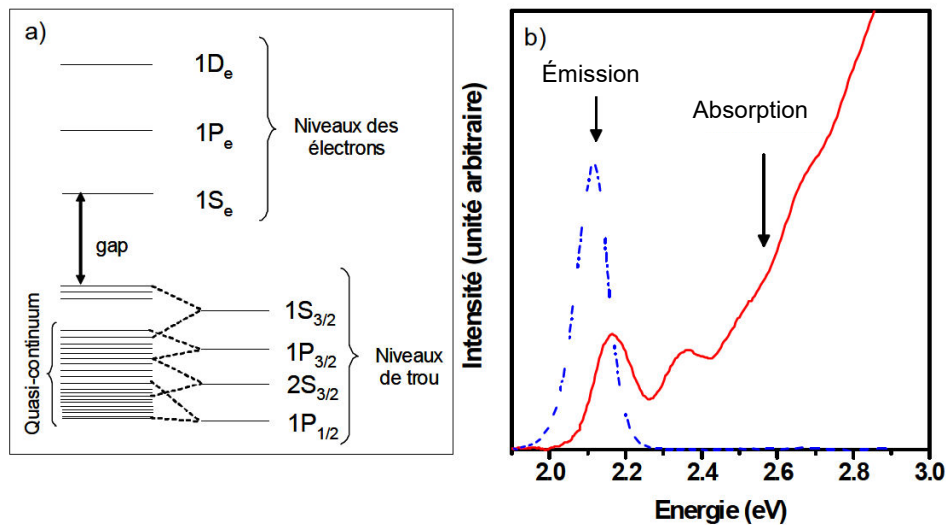


Figure 1.4 : (a) Niveaux d'énergie de l'électron et du trou. On voit pour les niveaux du trou la superposition des niveaux à haute énergie qui crée un quasi-continuum en énergie. (b) Émission et absorption d'un nanocristal de CdSe en fonction de l'énergie. L'émission se fait à partir du niveau excitonique de plus basse énergie en raison de la relaxation intrabande rapide, ce qui donne une raie étroite. L'absorption peut se faire également à plus haute énergie grâce à la présence du quasi-continuum. Le léger décalage en énergie entre l'émission et l'absorption, appelé décalage de Stokes vient de la structure fine de l'exciton de bord de bande (figure 1.3). Adaptée de [52].

1.3 Relaxations et recombinaisons Auger : effet sur les propriétés optiques

Nous avons vu dans la partie précédente comment la structure de bande et le confinement définissent les propriétés optiques d'émission et d'absorption des nanocristaux. Les interactions entre porteurs de charge dans le nanocristal influent aussi fortement sur la dynamique d'émission, et sont également à l'origine de deux autres propriétés optiques : l'émission de photons uniques et le scintillement. Toutes ces propriétés sont dues à un même type de transfert d'énergie entre charges appelé effet Auger (figure 1.5).

On appelle transfert d'énergie de type Auger ou effet Auger le transfert de l'énergie d'un porteur de charge d'énergie élevée vers un autre porteur de charge par interaction coulombienne. L'effet Auger est bien plus efficace dans les nanocristaux que dans le matériau massif. Cette exaltation a été examinée en détail en particulier par A. Efros [53]. Elle provient du confinement des charges dans le nanocristal qui augmente les interactions coulombiennes mais aussi et surtout de la forme abrupte du potentiel de confinement. Celui-ci, en rompant l'invariance par translation, relaxe les contraintes en terme de conservation de l'impulsion pour les processus Auger. De nouvelles transitions deviennent alors autorisées. On peut donc dire que le potentiel de confinement abrupt assiste les processus Auger.

Il existe plusieurs types de transfert d'énergie par effet Auger, chacun ayant des conséquences distinctes sur les propriétés optiques. Dans la section suivante, nous allons examiner ces différents processus Auger.

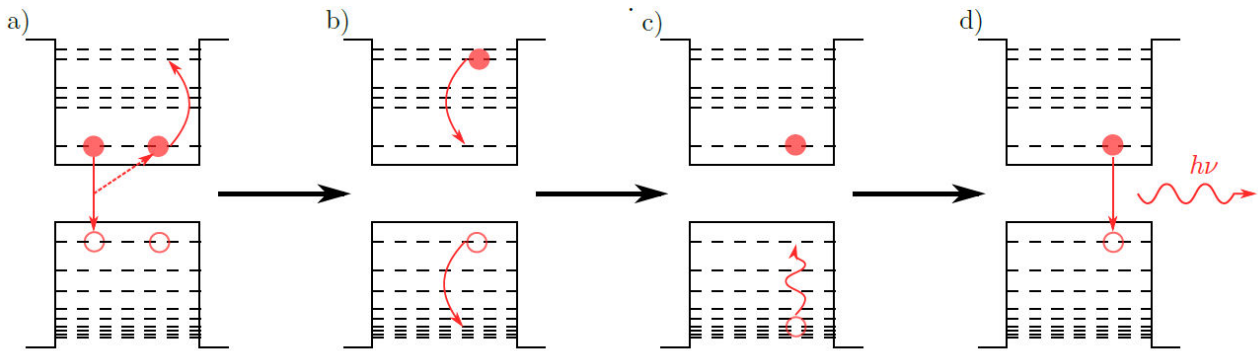


Figure 1.5 : Exemple de deux transferts d'énergie de type Auger. (a) Une des paires électron-trou se recombine en transférant son énergie à un autre porteur de charge par effet Auger, par exemple l'électron. (b) L'électron de l'autre paire, excité par effet Auger, transfère cette énergie au trou par le même type de processus. (c) Le trou relaxe par couplage aux phonons jusqu'à revenir dans l'état fondamental. (d) Recombinaison radiative de l'exciton de plus basse énergie.

1.3.1 Transitions intrabandes et effet de goulot d'étranglement

Suite à la discrétisation des niveaux d'énergie due au confinement, on s'attend à ce que les relaxations intrabandes soient plus lentes que dans le matériau massif. En effet, celles-ci se font habituellement par l'émission de phonons, qui ont à priori une énergie bien plus faible que la différence d'énergie entre deux états électroniques. Dans le cas de niveaux d'énergie discrets, les règles de sélection résultant de la conservation de l'énergie et du moment cinétique limitent ainsi les voies possibles de désexcitation par émission de phonons. On parle de goulot d'étranglement de phonons ou *phonon bottle-neck* en anglais [54].

Si on compare les nanocristaux au matériau massif, les relaxations intrabandes des électrons sont cependant aussi voire plus rapide (de l'ordre de la picoseconde). Ce phénomène de thermalisation électronique rapide a été attribué à un transfert d'énergie de type Auger (voir figure 1.6), par lequel l'excès d'énergie de l'électron est transféré au trou [55, 56, 57]. Le trou peut ensuite relaxer plus rapidement par émission de phonons, car ses niveaux d'énergie supérieurs forment un quasi-continuum qui n'est pas sujet au phénomène de goulot d'étranglement [54].

L'hypothèse que la relaxation très rapide d'un électron d'énergie élevée est liée au transfert d'énergie vers le trou par un processus Auger a été confirmée d'abord par des observations indirectes. Ces études montrent qu'en piégeant le trou ou en modifiant la façon dont il est lié à l'électron par l'énergie d'interaction coulombienne, on peut affecter la relaxation de l'électron, ce qui prouve que les deux sont liées [56, 58]. Plus récemment, une étude a permis d'observer directement ce transfert d'énergie en mesurant séparément les taux de relaxation de l'électron et du trou [59]. Cette étude montre que la thermalisation du trou dépendait fortement de celle de l'électron.

Le processus de thermalisation électronique Auger permet donc à l'exciton d'énergie élevée de relaxer très rapidement vers son niveau fondamental. La paire électron-trou se recombine ensuite en émettant un photon. Il existe deux autres types de transfert d'énergie Auger dont l'effet est observable sur des nanocristaux individuels.

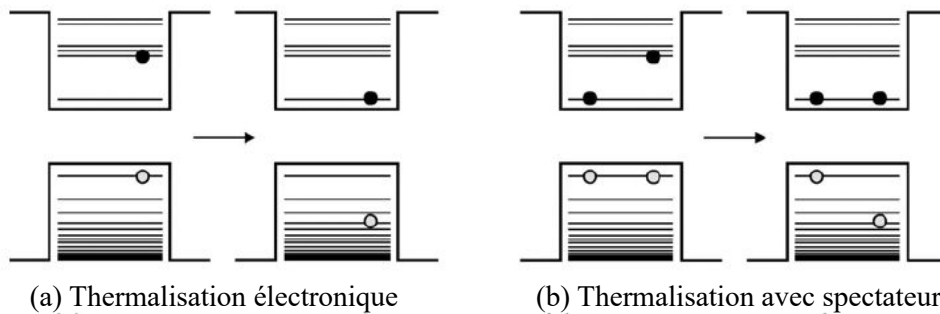


Figure 1.6 : Processus de thermalisation électronique par effet Auger. Un électron d'énergie élevée transfère son énergie à un trou. Ce dernier peut ensuite relaxer rapidement vers son niveau fondamental par émission de phonon car les états de la bande de valence forment un quasi-continuum. Adaptée de [60].

1.3.2 Dégrouperment de photons

Une des premières propriétés très recherchée dans le cas d'un émetteur individuel est l'émission de photons uniques, soit l'émission d'un photon au maximum par impulsion excitatrice. Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, on cherche alors à rendre les recombinaisons multi-excitoniques non radiatives.

Dans les nanocristaux de CdSe, les recombinaisons multi-excitoniques par processus Auger sont bien plus efficaces que les recombinaisons radiatives. Lorsqu'il existe plusieurs paires électron-trou dans un nanocristal, elles se recombinent donc par effet Auger jusqu'à atteindre l'état mono-excitonique fondamental (voir figure 1.7).

Lorsqu'il ne reste qu'un exciton sans charge spectatrice, celui-ci peut se recombiner radiativement et émet alors un unique photon. Ces relaxations multi-excitoniques par effet Auger ont une efficacité qui croît avec le confinement [61]. Cette particularité des nanocristaux de CdSe en font de bons émetteurs de photons uniques.

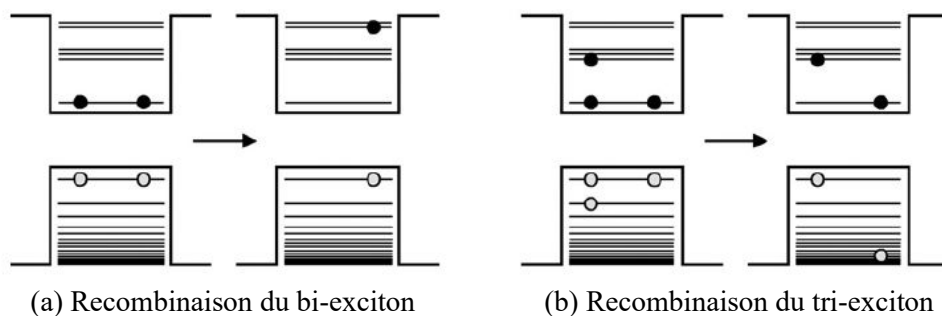


Figure 1.7 : Processus de recombinaison multi-excitonique assistée par effet Auger. L'énergie de l'une des paires électron-trou de l'état multi-excitonique est transférée à l'un des autres porteurs de charge présents. (a) Cas du bi-exciton. (b) Cas du tri-exciton. Adaptée de [60].

Les nanocristaux peuvent alors être assimilés à un système à 2 niveaux, car leur luminescence ne provient que de l'état mono-excitonique, et tout autre état excité relaxe rapidement vers cet état mono-excitonique.

Pour observer l'émission de photons uniques, il est nécessaire d'utiliser un montage spécifique car il n'existe pas à l'heure actuelle de détecteur capable de faire la différence entre 1 photon ou plusieurs photons arrivant sur une plage de temps très courte. L'approche la plus simple pour contourner cette limitation expérimentale est d'utiliser un montage Hanbury-Brown & Twiss (HB&T, présenté en détail chapitre 3). Constitué de deux détecteurs de photons très sensibles et d'une lame séparatrice, il permet de dépasser la limitation due à l'utilisation d'un seul détecteur en séparant les événements trop proches sur des détecteurs différents (figure 1.8 a).

On peut mettre en évidence l'émission de photons uniques à partir de la fonction d'auto-corrélation de l'intensité de fluorescence :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) * I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t) \rangle} \quad (1.12)$$

avec $I(t)$ l'intensité instantanée à l'instant t , et $\langle I(t) \rangle$ la moyenne temporelle sur la grandeur $I(t)$.

En effet, si l'émetteur émet plusieurs photons dans un intervalle de temps très court, la probabilité de détecter des photons avec un intervalle de temps arbitrairement court est non nulle et $g^{(2)}(\tau \rightarrow 0) \neq 0$.

En revanche, lorsqu'un photon unique est émis, on ne peut détecter simultanément deux photons sur un délai arbitrairement court, ce qui se traduit par $g^{(2)}(\tau \rightarrow 0) = 0$. C'est ce qu'on appelle le phénomène de dégroupement de photons (*anti-bunching* en anglais).

Dans le cas d'une excitation continue pour un émetteur de photons uniques, les cycles du système à deux niveaux sont limités par le taux de recombinaison du système Γ et le taux de pompage P . La fonction d'autocorrélation prend alors la forme (voir figure 1.8 b) :

$$g^{(2)}(\tau) = (1 - e^{-(\Gamma+P)\tau}) \quad (1.13)$$

La fonction d'autocorrélation en intensité est non-nulle pour $\tau > 0$ car il est possible d'avoir une émission de deux photons successifs provenant de recombinaisons mono-excitoniques consécutives.

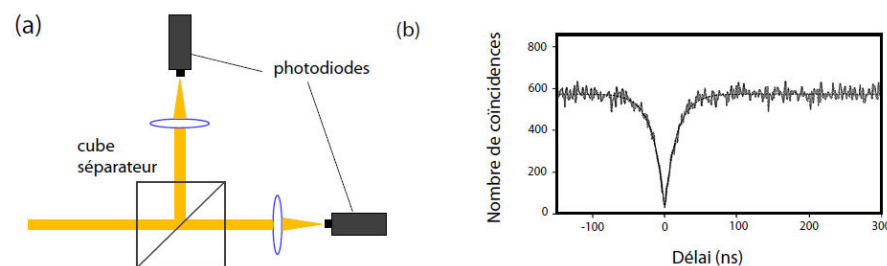


Figure 1.8 : (a) Schéma d'un montage Hanbury-Brown and Twiss, constitué d'un cube séparateur et de deux photodiodes. (b) Histogramme des coïncidences en régime continu mettant en évidence le dégroupement de photons aux délais nuls. Adaptée de [62].

Expérimentalement, on peut montrer que l'histogramme normalisé des corrélations enregistrées entre les deux photodiodes du montage H-B&T donne directement la fonction d'autocorrélation $g^2(\tau)$.

1.3.3 Scintillement

Lors de l'étude de nano-émetteurs individuels, une autre propriété apparaît souvent, et pose problème pour de potentielles applications : le scintillement (ou clignotement, *blinking* en anglais). Ce phénomène a été observé sur de très nombreux fluorophores individuels, comme les nanocristaux semi-conducteurs [63, 64], les molécules de colorant [65], les polymères [66] ou encore les nanotubes de carbone [67]. Le scintillement se caractérise par des baisses de l'intensité d'émission qui peuvent durer de quelques millisecondes à des temps de l'ordre de grandeur de la durée de l'expérience (*i.e.* plusieurs heures). Le clignotement, à cause de son imprédictibilité, rend délicate l'étude des émetteurs eux-même mais constitue surtout une limitation importante pour leurs applications (en temps que marqueurs biologiques par exemple).

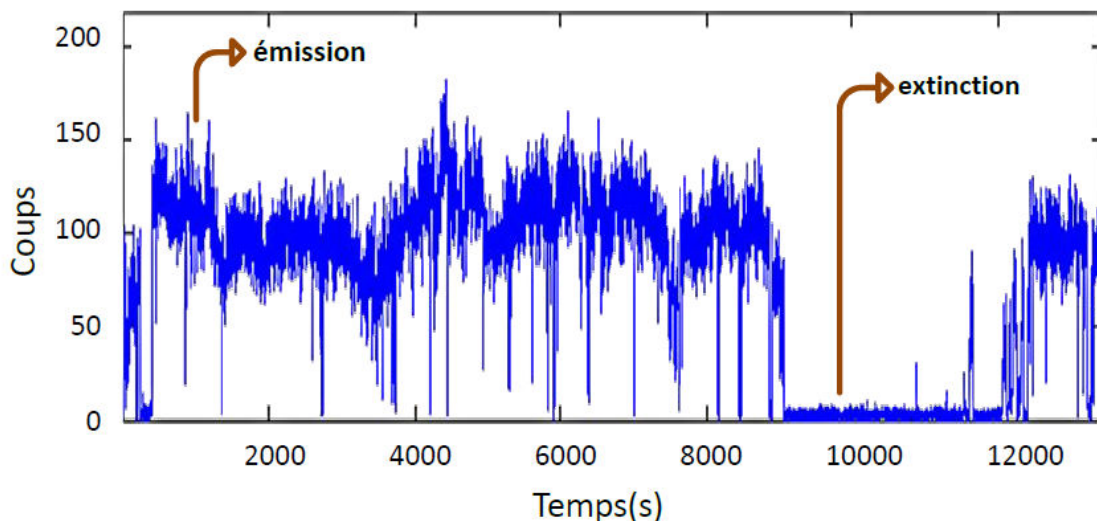


Figure 1.9 : Exemple de trace d'intensité d'un nanocristal de CdSe/ZnS avec scintillement. On voit clairement l'extinction de la fluorescence à la fois sur des périodes très courtes et une plus longue.

Dans le cas des nanocristaux de CdSe ou de nanocristaux cœur-coque à coquille fine (CdSe/ZnS), l'intensité de fluorescence fluctue entre deux valeurs « *on* » (état dit brillant, le nanocristal émet) et « *off* » (état dit noir, le nanocristal n'émet pas). La figure 1.9 est un exemple de trace d'intensité d'un nanocristal au cours du temps mettant en évidence ce clignotement. Ces extinctions ont été attribuées essentiellement à la présence d'une charge spectatrice dans le nanocristal. Cette charge viendrait alors du piégeage d'une charge de signe opposé par un état de surface [64]. Le nanocristal peut s'ioniser simplement par effet thermique [68] mais aussi par le processus de thermalisation Auger mentionné en 1.3.1. En effet, la thermalisation d'un électron par transfert d'énergie Auger (voir figure 1.6 b) augmente les chances du trou d'être piégé par un état de surface [64, 69].

Lorsque le nanocristal est ionisé puis excité optiquement, on est en présence d'un état trion constitué d'une charge spectatrice et d'un exciton (figure 1.10). La recombinaison par effet Auger du trion est beaucoup plus efficace que la recombinaison radiative et le nanocristal n'émet donc pas tant qu'il est ionisé. Cette explication a été confirmée par des études corrélant traces d'intensités et mesures spectrales sur des nanocristaux individuels à basse température [70]. Ces études montrent qu'après chaque période sombre où le nanocristal n'émet pas, la longueur d'onde d'émission du nanocristal change légèrement par rapport à la période brillante précédente. Ce phénomène est attribué à une réorganisation des charges au moment de la libération de la charge piégée, qui change légèrement les niveaux d'énergie de structure fine du nanocristal [70].

Des études statistiques sur le clignotement ont révélé des propriétés surprenantes de ce phénomène. La durée des périodes d'extinction suit une statistique en loi de puissance sans valeur moyenne ni écart-type.

Il s'agit de lois dites larges [71, 72] qui induisent des phénomènes exotiques comme un vieillissement statistique ou encore la non-ergodicité de la fluorescence d'un ensemble de nanocristaux [73]. Sur un plan pratique, les périodes sombres peuvent être très brèves (plus courtes qu'une milliseconde) ou avoir des durées de l'ordre de celle de l'expérience [73]. Des études plus récentes ont montré que le scintillement était un phénomène plus complexe que la simple inhibition de la recombinaison radiative par la recombinaison Auger d'un nanocristal chargé [74, 75, 76]. Des états complexes et les réorganisations des charges peuvent donner lieu à des variations de temps de vie au cours de l'expérience ou à des déclin à plus de deux exponentielles. La présence de scintillement semble toutefois être systématiquement liée aux états de surfaces.

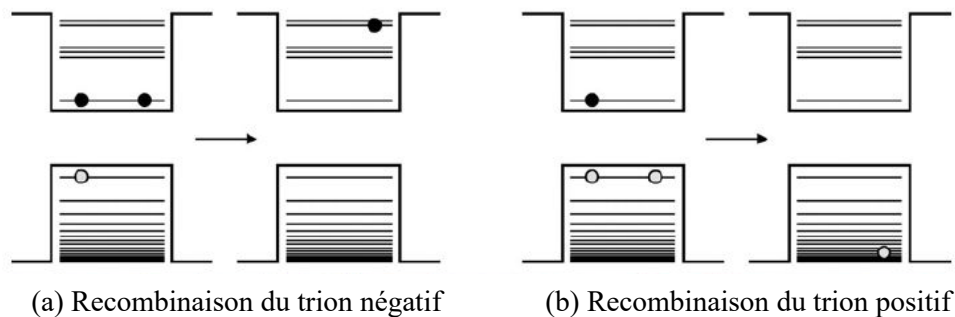


Figure 1.10 : Recombinaisons par effet Auger d'un état ionisé (trion). (a) Pour le trion négatif, un trou a été piégé et il y a donc un électron en excès. La recombinaison se fait en transférant l'énergie de l'exciton vers l'électron spectateur. (b) Cas du trion positif, avec transfert de l'énergie de l'exciton vers le trou spectateur. Adaptée de [60].

Pour supprimer ce clignotement, une bonne passivation de la surface est donc nécessaire. Si les coquilles de ZnS ont représenté une première avancée, elles sont trop fines pour bien jouer ce rôle [69]. De ce point de vue, les coquilles de CdS sont alors apparues comme un bon candidat pour remplacer le ZnS. Leur synthèse a constitué une avancée majeure car elle a en particulier permis de supprimer les longues périodes d'extinction.

1.4 Effets de la coquille épaisse de CdS

En utilisant du CdS comme matériau pour la coquille, il est possible de faire croître une coquille épaisse de plusieurs nanomètres sans défauts cristallins, ce qui permet de bien mieux isoler le cœur comparativement à la coquille d'une à deux couches atomiques de ZnS [77, 78]. L'interface cœur-coquille présente également moins de défauts susceptibles de générer des pièges pour les charges. Des défauts à l'interface peuvent cependant apparaître pour des coquilles d'une épaisseur supérieure à 5 nm et il faut alors s'orienter vers des coquilles à gradient de concentration ou alliage [79].

L'utilisation de CdS modifie cependant les propriétés de confinement des charges dans le cœur du nanocristal. Les propriétés optiques des nanocristaux de CdSe/CdS présentent certaines spécificités que nous allons présenter maintenant.

1.4.1 Délocalisation de l'électron dans la coquille

Le CdS possède une bande interdite moins large que le ZnS ce qui réduit le confinement. Les positions relatives des niveaux de Fermi du CdSe et du CdS sont également décalées dans ce type d'hétérostructure (figure 1.11 a). La cause de ce décalage est complexe et dépend entre autres de l'affinité

électronique des deux matériaux semi-conducteurs. Plusieurs théories et méthodes expérimentales ont été développées pour expliquer cette asymétrie des bandes [80], la plus précise étant celle des orbitales atomiques de Harrison [81]. Le confinement reste important dans la bande de valence avec une barrière énergétique de plus de 400 meV. En revanche, les bandes de conduction sont très proches (l'écart peut aller de 0 à 300 meV suivant la taille du nanocrystal). Le confinement des électrons dans la bande de conduction est donc réduit et on observe une délocalisation partielle de ces porteurs dans l'ensemble de la structure cœur/coquille (figure 1.11 b). Une telle structure de bande est appelée hétéro-structure de quasi type II, avec des propriétés de confinement bien distinctes des hétéro-structures de type I comme le CdSe/ZnS (figure 1.11 a).

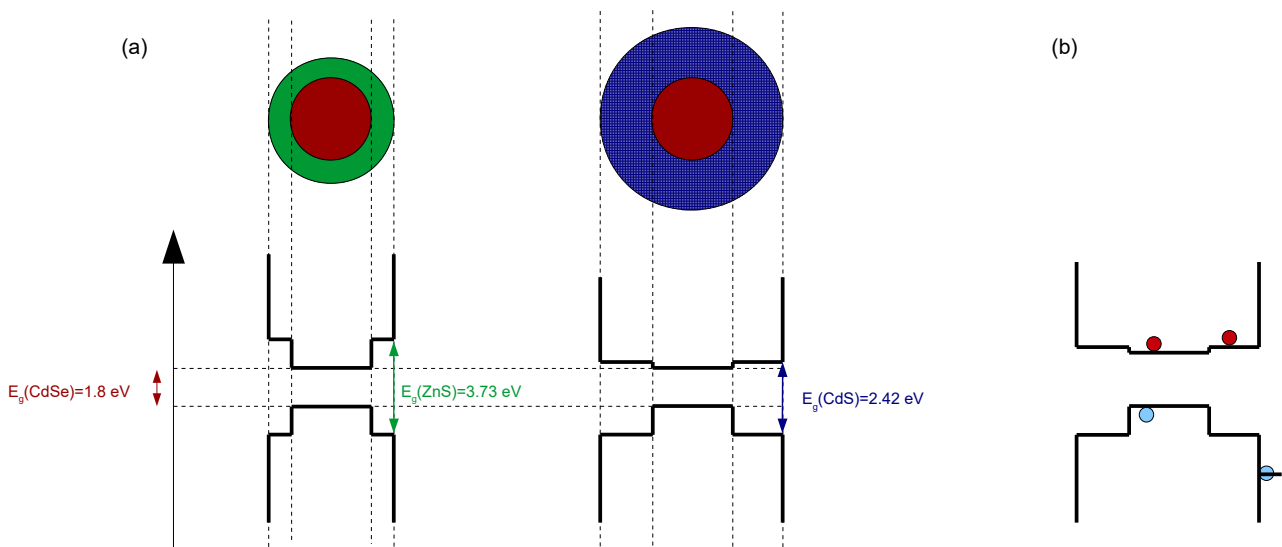


Figure 1.11 : (a) Représentation schématique des structures de bande des nanocristaux de CdSe/ZnS (gauche) et CdSe/CdS (droite). Le CdSe/ZnS est une hétéro-structure de type I avec un confinement similaire pour les bandes de valence et de conduction. Le CdSe/CdS est une hétéro-structure de quasi type II, avec un confinement plus faible dans la bande de conduction. (b) Exemple de délocalisation d'un électron dans la bande de conduction de la coquille dans le cas du trion négatif (avec un trou piégé par exemple à la surface).

La délocalisation de l'électron a plusieurs effets sur les propriétés du nanocrystal. La recombinaison de l'exciton est tout d'abord plus lente que dans les nanocristaux de CdSe/ZnS. En effet, à cause de la délocalisation de l'électron, les fonctions d'ondes de l'électron et du trou ne se recouvrent que partiellement et la recombinaison est donc moins probable. Le temps de vie radiatif passe alors d'une vingtaine de nanosecondes à cinquante voire plus suivant la taille de la coquille.

1.4.2 Scintillement et état « gris »

La coquille de CdS a plusieurs effets sur le scintillement. L'excellente passivation de la surface et l'épaisseur importante de la coquille évitent toute interaction avec les pièges de surfaces, et les périodes d'extinction longues (>100ms) sont totalement supprimées (figure 1.12) [77]. Il reste cependant un scintillement résiduel très rapide (marqué en marron sur la figure 1.12) [78].

La coquille de CdS a un autre effet sur le scintillement dû à la délocalisation de l'électron. Dans la partie 1.3.3, nous avons vu que l'effet Auger était lié au confinement des charges. Un confinement moindre, à

la fois à cause de la délocalisation de l'électron mais aussi de la taille plus importante du nanocrystal (coquille plus épaisse) réduit les interactions coulombiennes et l'efficacité des transferts d'énergie Auger.

Avec la délocalisation de l'électron, on pourrait s'attendre à ce que cet électron soit la cause de l'ionisation du nanocrystal et donc du scintillement. Des mesures magnéto-optiques menées par l'équipe de M. Bayer à l'université de Dortmund ont pourtant démontré que le trion pour les nanocristaux de CdSe/CdS était en fait un trion négatif, c'est-à-dire que c'est le trou qui est piégé et l'électron reste en excès [82]. Ce processus de scintillement rapide a donc une origine différente de celui, plus lent, des nanocristaux de CdSe/ZnS. Des études récentes suggèrent que ce scintillement rapide n'est pas lié à une simple ionisation du nanocrystal [75]. Les recombinaisons Auger du trion et les recombinaisons radiatives entrent donc en compétition et l'état ionisé devient émissif.

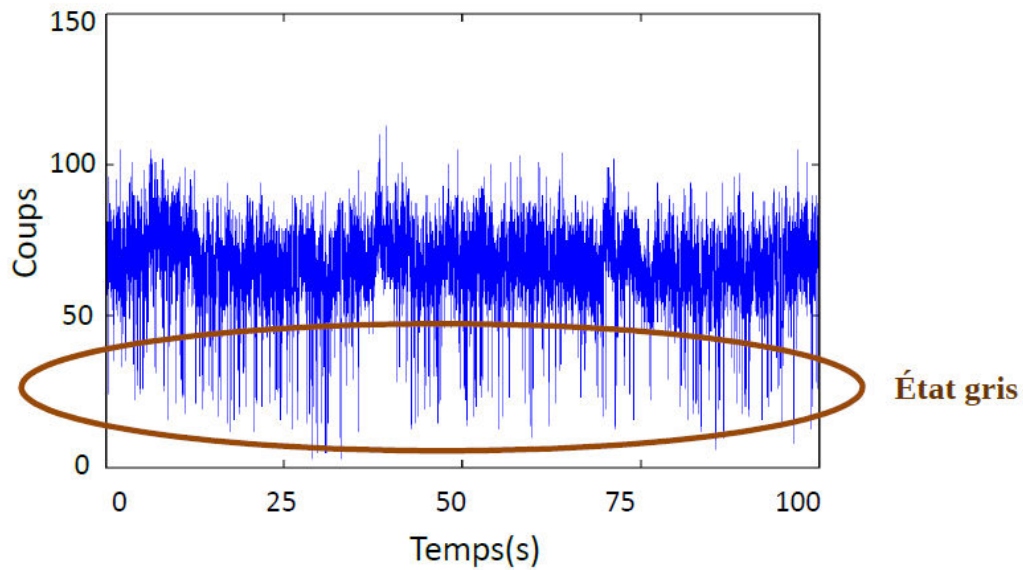


Figure 1.12 : Trace d'intensité d'un nanocrystal de CdSe/CdS. On voit que le scintillement sur de longues périodes est supprimé. On constate que lorsque le nanocrystal s'ionise, causant le scintillement, il reste dans un état émissif bien que l'efficacité soit faible (entouré en marron).

On définit l'efficacité quantique Q en fonction des taux de recombinaisons radiatif Γ_{rad} et non radiatif Γ_{nrad} du nanocrystal, ou en fonction des temps de recombinaisons radiatif et totaux τ et τ_{rad} :

$$Q = \frac{\Gamma_{\text{rad}}}{\Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_{\text{nrad}}} = \frac{\tau}{\tau_{\text{rad}}} \quad (1.14)$$

Ici, les recombinaisons non radiatives sont les recombinaisons par effet Auger. Dans le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS ionisés, les recombinaisons Auger présentent un temps caractéristique de 100 ps environ. On a alors $\Gamma_{\text{rad}} \ll \Gamma_{\text{nrad}}$ et l'émission dans l'état ionisé est totalement inhibé. Dans le cas des nanocristaux de CdSe/CdS, le temps caractéristique de l'effet Auger est d'environ 10 ns, du même ordre de grandeur que celui de la recombinaison radiative de l'état ionisé. Γ_{rad} et Γ_{nrad} sont alors proches et les deux processus entrent en compétition. L'efficacité quantique est inférieure à celle de l'état neutre mais on n'observe plus d'extinction totale du signal de fluorescence. Cet état peu émissif est appelé état « gris » [78] et son efficacité quantique est typiquement de 40 %. Dans l'état brillant, l'efficacité quantique reste proche de 100 % car $\Gamma_{\text{nrad}} \ll \Gamma_{\text{rad}}$. Les mesures de fluorescence donnent en fait uniquement le temps de recombinaison total et on doit supposer que l'efficacité quantique du mono-exciton, pour lequel l'effet Auger est absent, est proche de 100 %.

L'efficacité quantique de cet état gris peut être augmentée en favorisant encore les recombinaisons radiatives. Cet effet a été observé par exemple en accélérant les processus radiatifs via couplage avec des structures d'or [83, 84]. Il est aussi possible de diminuer l'efficacité des processus Auger en utilisant des structures cœur/coquille à gradient de composition qui diminuent le caractère abrupt du potentiel de confinement. Récemment, des études en température ont montré que l'efficacité Auger décroissait de façon notable à température cryogénique. À 4K, l'excitation thermique est insuffisante pour porter les électrons de la bande de conduction hors du cœur. Ceux-ci ne perçoivent plus le potentiel abrupt à la surface du nanocristal ce qui réduit l'efficacité des processus Auger. À 4K, l'efficacité quantique du trion est alors proche de 100 % [82].

Que ce soit à température ambiante ou cryogénique, le trion a toutefois un temps de vie différent du mono-exciton. En effet, dans le cas du trion, chacun des deux électrons peut se recombinaison avec le trou, la recombinaison est alors plus probable et donc plus rapide [85] (figure 1.13). Cette particularité fait que le déclin de fluorescence est bi-exponentiel. La différence de temps de vie entre les deux états peut être exploitée en termes de traitements de données comme nous le verrons en chapitre 6.

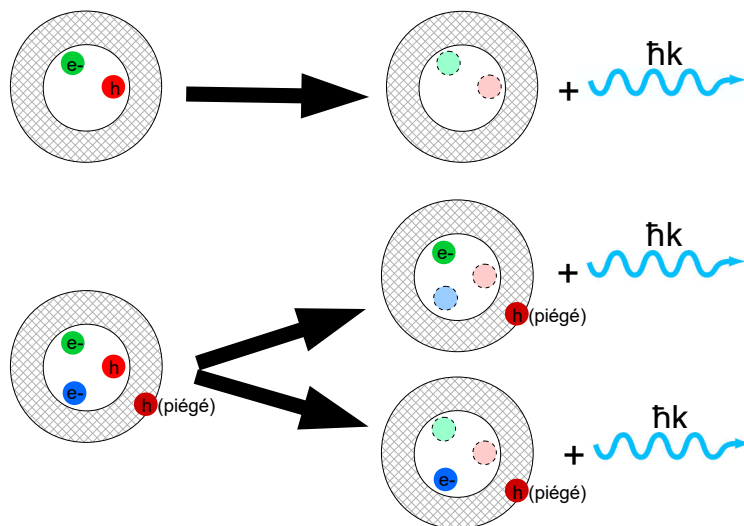


Figure 1.13 : Recombinaison de l'exciton (haut) et du trion négatif (bas). Dans le cas du trion, il y a deux voies de recombinaisons possibles de par la présence de 2 électrons. La recombinaison Auger n'est pas représentée ici, mais elle rentre en compétition avec la recombinaison du trion et est affectée de la même façon pour un nombre de charges encore supérieur.

La réduction de l'effet Auger dans les nanocristaux de CdSe/CdS n'affecte pas uniquement les recombinaisons dans l'état ionisé mais aussi les recombinaisons multi-excitoniques. Avec la diminution d'efficacité de l'effet Auger, les recombinaisons multi-excitoniques ne sont plus totalement inhibées et on peut observer dans ces nanocristaux l'émission du bi-exciton [86].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés optiques des nanocristaux colloïdaux et comment ces propriétés pouvaient dépendre de la taille et de la composition de ceux-ci. Nous avons d'abord détaillé le processus de synthèse et les différentes possibilités offertes par la synthèse en solution colloïdale.

Nous avons ensuite détaillé la structure électronique de ces nanocristaux, en commençant par les propriétés des semi-conducteurs et en s'intéressant ensuite au confinement des charges dans les nanocristaux. En particulier, ce sont les interactions entre porteurs de charge dans cette structure électronique complexe par le biais de l'effet Auger qui régissent les propriétés optiques comme le scintillement ou l'émission multi-excitonique. Nous avons enfin détaillé le cas des nanocristaux de CdSe/CdS utilisés par la suite, dont la structure électronique différente entraîne d'importants effets sur la dynamique d'émission et induit notamment la suppression du scintillement.

La modification de l'émetteur ne permet toutefois pas à elle seule d'obtenir un émetteur avec des propriétés optiques sur mesure, car les différentes propriétés sont liées. Nous allons voir dans la partie suivante une autre façon de contrôler les propriétés optiques des nanocristaux, cette fois en modifiant leur environnement électromagnétique.

2 Plasmons, propriétés générales et couplage à un émetteur

Historiquement, c'est au début du XX^e siècle qu'Einstein formule une première théorie phénoménologique sur l'émission spontanée. En 1930, Weisskopf et Wigner développent l'approche quantique qui permet d'avoir une compréhension détaillée du phénomène.

L'émission spontanée résultant du couplage entre un émetteur et les fluctuations du vide du champ électromagnétique, le taux d'émission spontanée n'est pas une propriété intrinsèque de l'émetteur. En 1946, Purcell montre qu'il est possible de contrôler l'émission spontanée d'un émetteur en modifiant son environnement électromagnétique [87].

Les premières expériences dans ce domaine datent de 1966 où Drexhage mesure la variation de l'émission spontanée d'atomes d'euporium en fonction de leur distance à un miroir métallique [88]. Par la suite, dans les années 80, des expériences de physique atomique et d'électrodynamique en cavité montrent qu'il est possible d'exalter ou d'inhiber l'émission spontanée [89, 90]. Dans le domaine de la matière condensée, de nombreux travaux rapportent des résultats importants à partir des années 90 [91, 92, 93, 94]. Les progrès en matière d'élaboration et de structuration des matériaux diélectriques en particulier permettent de coupler des émetteurs tels que les boîtes quantiques réalisées par épitaxie par jet moléculaire à des cavités telles que des micro-piliers [18, 19, 95], des micro-disques [20, 21] ou des cristaux photoniques [22, 23].

En parallèle, les progrès réalisés en élaboration pour les matériaux métalliques ont offert de nouvelles opportunités. Ces progrès ont donné naissance à une nouvelle branche de l'électromagnétisme étudiant les structures métalliques : la plasmonique [26, 96].

À travers le confinement au-delà de la limite de diffraction, les structures métalliques permettent d'exalter l'interaction lumière-matière. Dans ce chapitre, nous verrons d'abord comment l'émission spontanée d'un émetteur individuel évolue avec son environnement électromagnétique. La seconde partie sera une introduction à la plasmonique en général. La troisième partie sera dédiée aux différentes méthodes permettant le couplage entre le plasmon de surface, confiné à l'interface avec le métal, et le champ électromagnétique propagatif.

2.1 Émission spontanée dans un environnement

2.1.1 Régime de couplage faible

Les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe sont souvent appelés « atomes artificiels ». La relaxation très rapide de l'exciton dans son niveau de plus basse énergie $1S_e1S_{3/2}$ ainsi que l'efficacité des recombinaisons Auger dans les états multi-excitoniques permet en effet de considérer ces nanocristaux comme des systèmes à deux niveaux. L'état excité correspond au mono-exciton tandis que l'état fondamental correspond au vide. La dégénérescence des niveaux de structure fine émetteurs $|\pm 1^L\rangle$ est prise en compte en modélisant le nanocristal par deux dipôles incohérents. On peut donc modéliser le nanocristal par deux dipôles orthogonaux.

On considère un système à deux niveaux couplé à un quasi-continuum de modes optiques modélisant l'environnement électromagnétique dans lequel il est placé. Dans le régime de couplage faible, cet

environnement est traité comme un terme perturbatif. La dynamique du système est alors décrite par l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi\rangle = (H_0 + H') |\Phi\rangle \quad (2.1)$$

où H_0 est l'hamiltonien du système à deux niveaux et H' celui d'interaction avec le champ électromagnétique. Dans le cas d'un émetteur dipolaire, ce dernier terme prend la forme suivante :

$$H' = \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{D}} \quad (2.2)$$

où $\hat{\mathbf{E}}$ est l'opérateur associé au champ électromagnétique et $\hat{\mathbf{D}}$ l'opérateur associé au dipôle.

Le taux de relaxation du système est donné par la règle d'or de Fermi et on obtient alors le taux d'émission spontanée du système de l'état initial $|i\rangle$ vers l'état final $|f\rangle$:

$$\Gamma_{\text{rad}} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{D}} | i \rangle|^2 \rho(\omega) \quad (2.3)$$

où $\rho(\omega)$ est la densité d'états finaux à la fréquence ω . Cette densité d'états finaux dépend de l'environnement électromagnétique tout comme l'élément de transition entre les deux états $|\langle f | \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{D}} | i \rangle|^2$.

Pour un système à deux niveaux placé dans un vide de volume V , la densité de modes électromagnétiques à la fréquence ω est donnée par :

$$\rho_0(\omega) = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} \quad (2.4)$$

Le terme $\rho(\omega)/V$ représente le nombre de modes électromagnétiques à la fréquence ω par unité de volume et est appelé densité d'états locale ou LDOS (pour *Local Density Of States*).

Cette densité d'états locale est directement liée à la dynamique d'émission du système et donc, par son inverse, au temps de vie radiatif du système. On a alors en remplaçant dans Eq (2.3) :

$$\Gamma_{\text{rad}0} = \frac{2\omega^2 V}{\pi \hbar^2 c^3} |\langle f | \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{D}} | i \rangle|^2 \quad (2.5)$$

L'élément de transition entre l'état initial et l'état final moyenné sur toutes les directions de l'espace est exprimé par :

$$|\langle f | \hat{\mathbf{E}} \cdot \hat{\mathbf{D}} | i \rangle|^2 = \frac{1}{3} D^2 E^2 \quad (2.6)$$

où D^2 est le module carré du dipôle électrique et E^2 celui du champ électrique. Pour un système dans une enceinte sous vide de volume V , le module du champ électrique E_0 vaut :

$$E_0^2 = \frac{\hbar \omega}{2 \epsilon_0 V} \quad (2.7)$$

On obtient alors, en remplaçant les équations (2.6) et (2.7) dans l'équation (2.5), le taux d'émission spontanée dans le vide :

$$\Gamma_{\text{rad}0} = \frac{\omega^3 D^2}{3\pi \epsilon_0 \hbar c^3} \quad (2.8)$$

2.1.2 Facteur de Purcell

Considérons maintenant un émetteur dans un milieu d'indice n . Seule la densité d'états change dans le calcul précédent. Il est alors pratique d'exprimer le taux d'émission spontanée Γ_{rad} dans le milieu en fonction de celui dans le vide $\Gamma_{\text{rad}0}$.

$$\Gamma_{\text{rad}} = F_p(n, \vec{k}, \hbar\omega) \Gamma_{\text{rad}0} \quad (2.9)$$

Facteur de Purcell pour une cavité diélectrique

Le facteur de Purcell F_p a été introduit par Purcell en 1946 [87] et permet de quantifier la modification de l'émission spontanée dans le milieu considéré par rapport au vide. Dans le cas d'un émetteur placé dans une cavité diélectrique au maximum du champ électrique et dans le cas idéal où l'accord en \vec{k} et en énergie de l'émetteur avec la cavité sont vérifiés, le facteur de Purcell s'écrit :

$$F_p = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda_0}{n} \right)^3 \frac{Q}{V} \quad (2.10)$$

Q est le facteur de qualité de la cavité défini par le rapport de sa fréquence de résonance sur sa largeur spectrale $Q = \omega_r/\Delta\omega$. V est le volume modal de la cavité et $\lambda_0/n = 2\pi\omega/c$ est la longueur d'onde dans le milieu avec λ_0 la longueur d'onde dans le vide.

Bien que des applications aient vu le jour où la réduction du taux d'émission spontanée est recherchée [97], la plupart des applications recherchent l'accélération de celle-ci. En effet, accélérer l'émission permet d'augmenter le nombre de cycles d'émission et donc l'intensité lumineuse. En régime impulsif, cette accélération permet également de diminuer le temps de réponse du système et donc de travailler à plus haute fréquence. Des équations (2.9) et (2.10), on peut déduire que pour accélérer les recombinaisons radiatives c'est-à-dire augmenter Γ_{rad} , il faut avoir un facteur de Purcell supérieur à 1 et le plus grand possible. Bien qu'il soit possible de jouer sur le matériau pour modifier le facteur de Purcell via l'indice n , les effets les plus importants proviennent du facteur Q/V .

Historiquement, l'approche adoptée en premier fut de réaliser des cavités avec des facteurs de qualité Q très élevés, car réduire le volume modal s'avérait plus difficile avec les techniques de fabrications disponibles au début des années 90. Pour avoir un grand facteur de qualité, il faut limiter au maximum les pertes qui engendrent un élargissement spectral et donc une augmentation de $\Delta\omega$. Les diélectriques qui sont des milieux sans pertes ont donc été utilisés pour réaliser ces cavités.

Différentes structures diélectriques ont donc été étudiées au cours des années [17, 24]. Les micro-piliers qui utilisent deux miroirs de Bragg avec une boîte ou un puits quantique inséré entre les deux ont des facteurs de qualités théoriques de l'ordre de 10^3 et jusqu'à 10^5 [18, 19, 95]. Les micro-disques [20, 21] et plus

généralement les antennes diélectriques [24, 98], ou encore les cavités à cristaux photoniques [22, 23, 99] permettent d'atteindre des facteurs de qualité théoriques encore plus élevés jusqu'à 10^9 [100]. La grande finesse spectrale de ces cavités permet leur utilisation pour observer des phénomènes d'électrodynamique quantique comme le couplage fort [101, 102] ou fabriquer des nano-lasers [1, 103]. Ces structures ont un facteur de qualité limité uniquement par la géométrie et le matériau, ainsi que par les défauts inhérents à l'élaboration.

Vers la plasmonique

L'inconvénient principal des structures diélectriques est que le confinement du champ est limité par la diffraction et le volume modal V reste donc de l'ordre de $(\lambda/n)^3$, limitant le facteur de Purcell. Pour ce type de structure, le facteur de Purcell reste alors de l'ordre de la dizaine, atteignant la centaine dans les structures les plus abouties [103, 104].

Une autre limitation est également apparue avec la fabrication de cavités aux facteurs de qualité très élevés : l'accord spectral entre l'émetteur et la cavité devient très difficile à obtenir. En effet, un facteur de qualité très élevé nécessite une réponse spectrale très étroite, plus étroite même que celle de l'émetteur. Dans ce cas, la finesse spectrale de l'émetteur remplace celle de la cavité dans le calcul du facteur de Purcell. Pour atteindre des facteurs de Purcell élevés il faut donc un émetteur très fin spectralement comme une boîte quantique opérant à température cryogénique et accordée à une cavité également très fine spectralement.

Une solution utilisée pour les micro-piliers est de fabriquer en grand nombre des demi cavités, puis des boîtes quantiques bien positionnées au centre de celle-ci. Il est alors possible de sélectionner les boîtes quantiques potentiellement bien accordées à leur cavité puis de finir les dites cavités uniquement pour les émetteurs sélectionnés [95]. Cette approche permet à la fois d'assurer le positionnement de la boîte quantique au maximum du champ et d'éliminer les boîtes quantiques mal accordées.

L'amélioration des techniques de fabrication pour les métaux a cependant ouvert une voie alternative utilisant des structures métalliques comme structure photonique pour la modification de l'émission. Il est important de noter que le facteur de Purcell tel que définit dans l'équation (2.11) ne convient pas pour décrire l'interaction d'un émetteur avec une cavité métallique [105]. En effet, les métaux possèdent une permittivité diélectrique relative ϵ_r , dont la partie imaginaire est non nulle (ce qui correspond à des pertes) et empêche une définition rigoureuse du volume modal V .

Cette équation permet toutefois de comprendre qualitativement l'attrait double qu'ont les métaux par rapport aux diélectriques. Les pertes ohmiques réduisent le facteur de qualité Q des cavités ce qui élargit spectralement la résonance et donc facilite l'accord avec l'émetteur. Les propriétés électroniques donnent de plus naissance à des résonances électromagnétiques particulières appelées plasmons qui permettent de confiner le champ électromagnétique de manière beaucoup plus forte que dans le diélectrique. On peut dépasser la limite de diffraction et atteindre des confinements 10 à 1000 fois plus importants [26].

Beaucoup d'études ont porté sur l'exaltation de l'émission par le raccourcissement de la durée de vie ou l'augmentation de l'absorption. Cependant, l'utilisation de nanostructures métalliques permet de transposer au domaine optique des concepts utilisés pour les ondes radio. Ainsi, des antennes peuvent être réalisées pour contrôler la directionnalité de l'émission et accroître le taux de collection des photons [106, 107]. La difficulté pour ce type de nanostructures réside dans les contraintes en termes de positionnement de l'émetteur.

Dans nos expériences, nous utiliserons des réseaux métalliques. Ils permettront de contrôler les taux d'émission, d'optimiser la collection des photons mais aussi la polarisation de l'émission tout en imposant des contraintes modérées sur la position de l'émetteur au sein de la structure.

2.2 Plasmonique

Comme celles des semi-conducteurs, les propriétés optiques des métaux proviennent de leurs propriétés électroniques. Dans les métaux, la bande de conduction est partiellement occupée même à température nulle. Les électrons de cette bande ne sont alors plus liés à un atome particulier et peuvent circuler librement dans le métal, ce qui en fait de bons conducteurs électriques. Le métal se comporte comme un plasma constitué d'électrons libres et d'ions considérés comme immobiles du fait de leur masse bien supérieure à celle des électrons.

2.2.1 Fréquence plasma et résonance plasmon

Considérons un film métallique soumis à un champ électrique \vec{E}_0 normal à celui-ci. Les électrons libres sont déplacés par rapport aux ions et une différence de charge apparaît entre les deux surfaces (figure 2.1). Elle induit un champ annulant le champ total au sein du métal. Si on coupe le champ électrique externe, les électrons tendent à être ramenés vers leur position d'équilibre sous l'effet du champ induit. Les électrons vont par inertie dépasser cette position d'équilibre et créer un champ inverse. Ce processus se répète et génère une oscillation. C'est cette oscillation des électrons dans le métal qui une fois quantifiée est appelée plasmon. Elle se poursuit jusqu'à dissipation totale de l'énergie du plasmon par effet Joule.

La fréquence de cette oscillation est appelée fréquence plasma et provient de la résolution de l'équation du mouvement des électrons libres sous l'action du champ induit. Elle dépend de la masse effective de l'électron m^* et de la densité d'électrons dans la bande de conduction n_e . On trouve [108] :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m^* \epsilon_0}} \quad (2.11)$$

Pour d'autres géométries (sphères, ellipsoïdes, etc) il faut rajouter un facteur supplémentaire, mais celui-ci ne dépend pas d'autres grandeurs physiques et est uniquement lié à la géométrie du système.

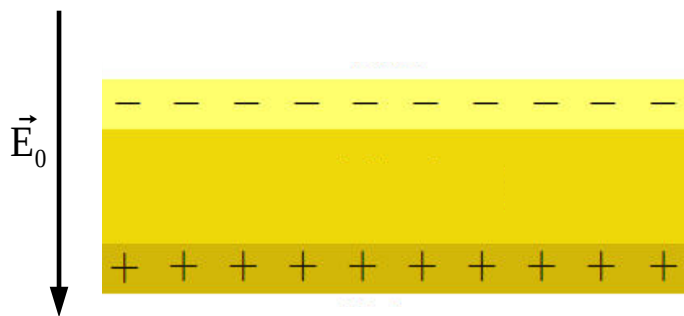


Figure 2.1 : Répartition des charges dans un film métallique mince soumis à un champ externe \vec{E}_0 .

Lorsque le champ incident a une fréquence inférieure à cette fréquence plasma, les électrons dans le métal se réorganisent rapidement pour annuler le champ dans le métal. Le champ ne peut donc pas se propager dans le métal et est réfléchi. Ce phénomène appelé écrantage est à l'origine des propriétés de réflexion des métaux, pour lesquels la fréquence plasma est généralement dans l'ultraviolet. Pour une fréquence supérieure, les électrons ne sont pas assez rapides pour suivre les variations du champ et le milieu devient propagatif.

Les oscillations décrites ici se produisent à l'intérieur du métal et on parle alors de plasmon de

volume. D'autres modes collectifs peuvent être observés à l'interface entre un métal et un diélectrique comme nous allons le voir maintenant.

2.2.2 Plasmons de surface : relation de dispersion

La résolution des équations de Maxwell à une interface métal/diélectrique donne des solutions non radiatives appelées plasmons polaritons de surface (SPP pour *Surface Plasmon Polariton*). Ces ondes électromagnétiques proviennent de l'oscillation des électrons proches de la surface du métal et se propagent le long de l'interface métal/diélectrique. Nous calculons dans cette partie la relation de dispersion $k_{SP}(\omega)$ des plasmons de surface, afin de pouvoir identifier les règles de sélection à appliquer pour bien comprendre comment les plasmons se couplent au champ électromagnétique et comment on peut utiliser ces résonances pour modifier la fluorescence d'un émetteur individuel.

Équation de Helmholtz

On considère une interface dans le plan ($z = 0$) entre un milieu diélectrique de permittivité relative $\epsilon_d(\omega) = \epsilon_d'(\omega) + i\epsilon_d''(\omega)$ et un milieu métallique de permittivité relative $\epsilon_m(\omega) = \epsilon_m'(\omega) + i\epsilon_m''(\omega)$. Chacun des deux milieux est homogène et la permittivité diélectrique en un point ne dépend donc que du milieu. Le milieu diélectrique a une absorption et une dispersion négligeable donc $\epsilon_d''(\omega) = 0$ et $\epsilon_d(\omega) = \epsilon_d$. Le milieu métallique est dispersif et possède une partie imaginaire non-nulle qui correspond aux pertes ohmiques.

On considère un champ électrique harmonique $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r})e^{-i\omega t}$. En l'absence de charges et de densité de courant ainsi que pour un milieu non magnétique, on obtient depuis les équations de Maxwell l'équation de Helmholtz à laquelle obéit le champ électrique dans le milieu ($j = m$ pour le métal et d pour le diélectrique) [108] :

$$\nabla^2 \vec{E}_j(\vec{r}) + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_j(\omega, \vec{r}) \vec{E}_j(\vec{r}) = 0 \quad (2.12)$$

avec $\epsilon_j(\omega, \vec{r}) = \epsilon_m(\omega)$ pour $z < 0$ et $\epsilon_j(\omega, \vec{r}) = \epsilon_d$ pour $z > 0$ (figure 2.2).

Onde de surface ou évanescente

Les solutions recherchées sont des ondes de surface et on choisit l'axe x selon la direction de propagation dans le plan. On a donc un vecteur d'onde $\vec{k}_j = (\alpha_j, 0, \gamma_j)$ avec une composante complexe α_j dans la direction de propagation x et une composante γ_j imaginaire traduisant le caractère évanescent de l'onde. Le champ électromagnétique s'écrit alors :

$$\vec{E}_j(\vec{r}) = \vec{E}_j e^{-\gamma_j z} e^{i\alpha_j x} \quad (2.13)$$

avec $\gamma_m < 0$ et $\gamma_d > 0$ (γ_j du même signe que z pour que le terme $\gamma_j z$ soit toujours positif).

En remplaçant dans l'équation (2.12) et en introduisant $k_0 = \omega^2/c^2$, on obtient :

$$\gamma_j^2 \vec{E}_j + (k_0^2 \epsilon_j(\omega, z) - \alpha_j^2) \vec{E}_j = 0 \quad (2.14)$$

Le même raisonnement peut être tenu pour le champ magnétique \vec{H} dans le cas d'une densité de courant nul. On obtient une équation similaire. La continuité du champ doit être satisfaite en tout point de l'interface de sorte que la dépendance en x et en y doit être la même. Ceci implique que le vecteur parallèle à l'interface est le même dans les deux milieux et $\alpha_m = \alpha_d = \alpha$. On a alors pour un champ $|\vec{E}_j|$ non nul :

$$\boxed{\gamma_j^2 = \alpha^2 - \epsilon_j k_0^2} \quad (2.15)$$

Condition sur la polarisation du champ

On distingue deux cas suivant la polarisation du champ électromagnétique :

- Pour une onde de polarisation TE (ou 's'), $E_{j,x} = E_{j,z} = 0$ et $E_{j,y} \neq 0$.

La continuité de la composante transverse du champ ($E_{j,y}$) à l'interface donne alors en $z=0$:

$$E_{m,y}(z=0) = E_{d,y}(z=0) = E_{y,z=0} \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial E_{m,y}(\vec{r})}{\partial z} = \frac{\partial E_{d,y}(\vec{r})}{\partial z} \quad (2.17)$$

En combinant les deux équations, on obtient $\gamma_m = \gamma_d$. Cependant, pour une onde confinée à l'interface, ces deux termes doivent être de signes opposés (pour que le champ soit nul en $z = \pm\infty$), ce qui donne donc $\gamma_m = \gamma_d = 0$. Il n'y a donc pas d'onde de surface TE.

- Pour une onde TM (ou 'p'), on a $H_{j,x} = H_{j,z} = 0$ et $H_{j,y} \neq 0$.

La continuité de la composante transverse du champ (H_y) donne :

$$H_{m,y}(z=0) = H_{d,y}(z=0) = H_{y,0} \quad (2.18)$$

$$\frac{1}{\epsilon_m} \frac{\partial H_{m,y}(\vec{r})}{\partial z} = \frac{1}{\epsilon_d} \frac{\partial H_{d,y}(\vec{r})}{\partial z} \quad (2.19)$$

En combinant les deux équations (2.18) et (2.19), on obtient :

$$\epsilon_d \gamma_m = \epsilon_m \gamma_d \quad (2.20)$$

Après avoir remplacé les expressions des γ_j ($j = m$ ou d) obtenues dans l'équation (2.15) et avec $k_0 = \omega/c$, on obtient la relation de dispersion pour le plasmon de surface de vecteur d'onde α suivante :

$$\boxed{\alpha^2 = \frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_d + \epsilon_m} \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (2.21)$$

En conclusion, les plasmons polaritons de surface n'existent qu'en polarisation TM.

Condition sur la permittivité diélectrique

On rappelle que $\epsilon_m(\omega)$ est complexe et donc que $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ avec $\alpha'' \neq 0$, α' et α'' réels. On a ainsi avec $\epsilon''_m \ll \epsilon'_m$ [108] :

$$\alpha' = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon'_m \epsilon'_d}{\epsilon'_m + \epsilon'_d}} \quad \text{et} \quad \alpha'' = k_0 \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_m \epsilon'_d}{\epsilon'_m + \epsilon'_d}\right)^3 \frac{\epsilon''_m}{2 \epsilon'^2_m}} \quad (2.22)$$

Pour que α' et α'' soient réels et α'' positif, il faut que $\frac{\epsilon'_m \epsilon'_d}{\epsilon'_m + \epsilon'_d} > 0$ soit $\epsilon_d < -\epsilon_m$. Comme $\epsilon_d > 0$ pour les matériaux diélectriques, on conclut que les plasmons polaritons de surface ne peuvent exister que si la partie réelle de la permittivité diélectrique relative du métal est négative et en valeur absolue supérieure à celle du diélectrique.

Extension spatiale du plasmon

On s'intéresse ici aux dimensions caractéristiques du plasmon polariton de surface. Deux grandeurs peuvent être extraites de la dépendance spatiale du champ donnée par l'équation (2.11) :

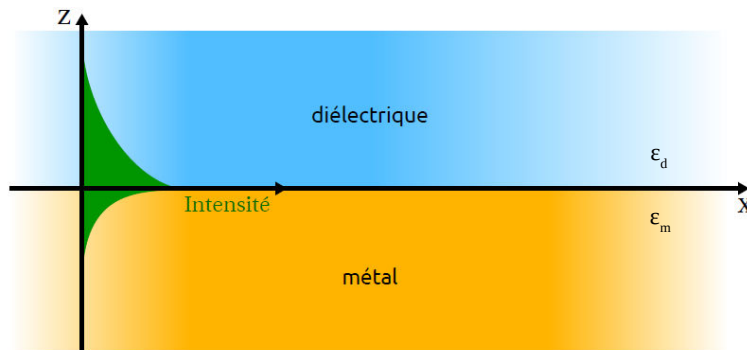


Figure 2.2 : Représentation schématique d'un plasmon de surface se propageant le long d'une interface métal/diélectrique dans le plan (x,y). L'onde se propage sur une certaine distance $1/\alpha''$ suivant x et possède une extension spatiale δ verticale différente dans les deux matériaux.

- Le terme $\exp(-\gamma_j z)$ décroît lorsque $|z|$ croît car γ_j est défini comme étant du signe de z . On a donc une onde évanescente à l'interface. La longueur caractéristique $\delta_j = 1/\gamma_j$ est appelée épaisseur de peau et représente la profondeur de pénétration du plasmon dans le milieu j (voir figure 2.2). Cette longueur est aux fréquences optiques de quelques dizaines de nanomètres pour l'or, et de quelques centaines de nanomètres pour le verre ou l'air. On a en combinant les équations (2.15) et (2.21) :

$$\delta_j = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{|\epsilon'_m + \epsilon'_d|}{\epsilon_j^2}} \quad (2.23)$$

- Le terme $\exp(i\alpha x)$ représente la propagation de l'onde le long de l'axe x. Comme α est complexe, il se décompose en $\exp(i\alpha'x) \times \exp(-\alpha''x)$. Le premier terme caractérise la propagation de l'onde de long de l'interface. Le second terme est une exponentielle décroissante et représente l'amortissement de la

propagation à cause des pertes dans le métal (ϵ_m''). La longueur caractéristique $1/\alpha''$ correspondant à la distance de propagation du plasmon le long de l'interface. Pour une interface or/verre et aux longueurs d'ondes visibles, cette distance de propagation est de l'ordre de 20 μm . Le champ étant continu à l'interface, cette distance est la même pour les deux milieux.

2.2.3 Plasmons localisés

Une autre forme de plasmons apparaît dans le cas de structures confinées dans plusieurs directions de l'espace. Ceux-ci sont appelés plasmons localisés et ont des propriétés différentes des plasmons de surface. Ils apparaissent dans des structures dont plusieurs dimensions sont de l'ordre de quelques nanomètres, comme les nanoparticules métalliques, les nano-antennes métalliques ou encore les films d'or semi-continus. Ils induisent des résonances très localisées avec des champs intenses ce qui les rend intéressant pour des applications en biologie par exemple en temps que senseurs [109, 110, 111]. Nous allons dans cette partie décrire les propriétés de ce type de plasmons.

Modèle électrostatique pour une nano-bille métallique

On considère le cas simple d'une nano-bille métallique de rayon $a \ll \lambda$ placée dans un milieu diélectrique. Dans ces conditions, le champ électromagnétique varie sur des dimensions grandes par rapport à la structure et il est possible de le considérer homogène à l'échelle de la structure. Cette configuration, appelée approximation quasi-statique, permet de simplifier le problème au cas électrostatique.

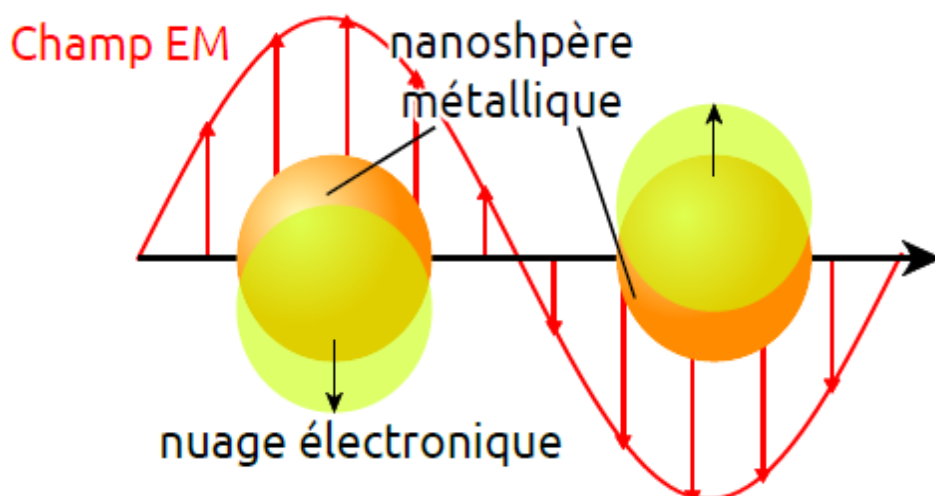


Figure 2.3 : Représentation schématique de l'oscillation des électrons avec le champ électromagnétique dans une nano-bille métallique. Schéma extrait de [62].

Lorsque la nano-bille est soumise à un champ électrique \vec{E}_0 , les électrons libres dans le métal vont osciller avec le champ électrique comme montré en figure 2.3. Ce comportement est similaire au cas du film mince vu en 2.2.1. La nano-bille acquiert ainsi un moment dipolaire $\vec{p}(\omega)$ qui prend la forme [112] :

$$\vec{p}(\omega) = a^3 \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d} \vec{E}_0 \quad (2.24)$$

dans la direction du champ extérieur \vec{E}_0 , avec $\epsilon_m(\omega)$ et ϵ_d les permittivités diélectriques relatives du métal

et du diélectrique respectivement et a le rayon de la nano-bille. On constate que cette expression présente une fréquence de résonance ω_r telle que $\text{Re}\{\epsilon_m(\omega_r)\} = -2\epsilon_d$ et $\text{Im}\{\epsilon_m(\omega_r)\} \rightarrow 0$. À cette fréquence, le champ rayonné par le dipôle devient très intense.

Cette fréquence de résonance ne varie pas avec la taille de la nano-bille dans le cadre de ce modèle simplifié. En réalité, plusieurs paramètres peuvent influencer sur la fréquence de résonance. Pour des nano-billes de très petite taille, des phénomènes de confinement quantique peuvent apparaître ce qui modifie la permittivité diélectrique de la nano-bille. Au contraire, pour des nano-billes aux dimensions de l'ordre de la longueur d'onde l'approche quasi-statique n'est plus pertinente et il faut prendre en compte l'apparition d'ordres quadripolaires ou plus.

Champ rayonné

Le champ électrique rayonné par un tel dipôle oscillant à la fréquence $\omega = kc$ s'écrit sous la forme [113] :

$$\vec{E}_d = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} e^{i\vec{k}\vec{r}} \left(k^2 \frac{\vec{u}_r \times (\vec{u}_r \times \vec{p})}{r} + (1 - ikr) \frac{(\vec{p} - 3(\vec{u}_r \cdot \vec{p})\vec{u}_r)}{r^3} \right) \quad (2.25)$$

où $\vec{r} = r\vec{u}_r$. Cette expression est séparée en deux termes. Le premier terme en $1/r$ correspond au rayonnement du dipôle en champ lointain et s'annule dans la direction parallèle au moment dipolaire. Le second terme en $1/r^3$ correspond au rayonnement en champ proche et est au contraire maximum dans la direction parallèle au moment dipolaire. Pour nos études en champ proche, seul le second terme nous intéresse. Si on utilise l'expression du moment dipolaire de l'équation (2.24), le terme de champ proche s'écrit :

$$\vec{E}_{d-nf} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} e^{i\vec{k}\vec{r}} (1 - ikr) \frac{a^3}{r^3} \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d} (\vec{E}_0 - 3(\vec{n} \cdot \vec{E}_0)\vec{n}) \quad (2.26)$$

pour $r > a$, le champ étant nul à l'intérieur de la nano-bille métallique.

La figure 2.4 (a) présente une cartographie 2D du champ électromagnétique induit au voisinage d'une bille d'or de 30 nm de rayon, obtenue par simulation FDTD (différences finies sur le domaine temporel ou *Finite Difference Time Domain* en anglais). L'onde incidente arrive orthogonale au plan de la figure et est polarisée de sorte que le champ électrique incident soit selon la direction horizontale. La longueur d'onde est de 600 nm. On observe comme attendu des zones de champ plus intenses localisées à la surface de la bille dans la direction du champ électrique incident.

La géométrie et la taille de la nanoparticule métallique influent sur la fréquence de résonance et la localisation du champ. Dans le cas d'une nanoparticule de forme ellipsoïdale par exemple, les axes de dimensions différentes auront des fréquences de résonance différentes. Dans le cas d'un nanobâtonnet ou d'un patch métallique de forme triangulaire par exemple, les pointes sont les zones de plus forte intensité dû à la localisation plus forte du champ (effet de pointe, figure 2.4 b).

Il est également possible de localiser davantage le champ en utilisant des système à plusieurs particules. Lorsque deux nanoparticules sont suffisamment proches, il est possible de coupler les oscillations des électrons dans les deux nanoparticules. Le champ induit est alors encore plus intense entre les deux nanoparticules (figure 2.4 c). Les dimères constitués de deux nanoparticules métalliques sont très répandus, utilisés en temps que nano-antennes ou pinces optiques notamment [111].

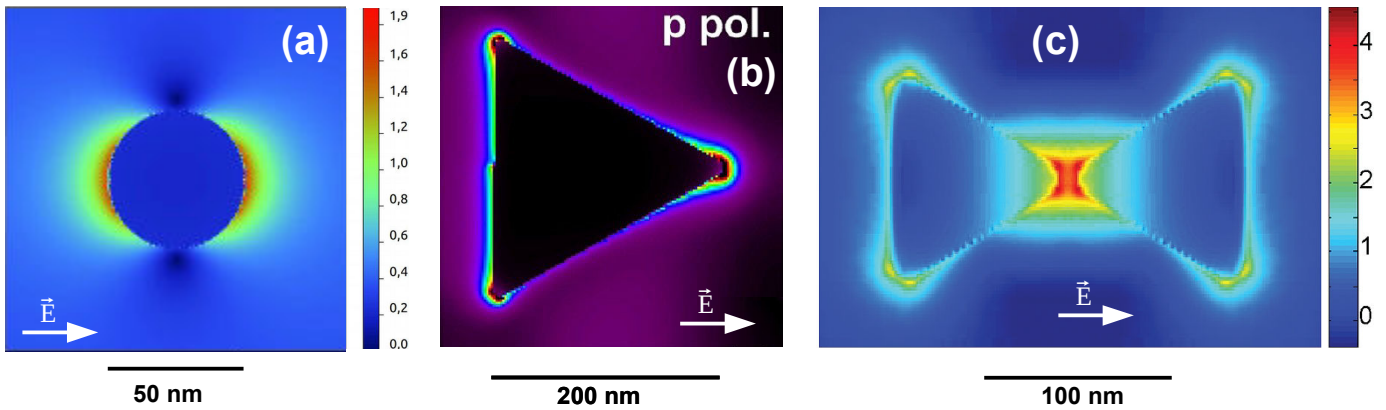


Figure 2.4 : (a) Carte du champ électromagnétique autour d'une nano-bille d'or de 30 nm de rayon. La longueur d'onde d'excitation est de 600 nm et la propagation de l'onde est perpendiculaire au plan. L'onde incidente est polarisée de sorte que le champ électrique est dans la direction x (horizontale). (b) Exemple de confinement du champ pour un nano-triangle d'or, extrait de [114] (c) Exemple de confinement du champ pour une structure à deux nanoparticules (aussi appelé dimère), extrait de [115]

2.3 Couplage d'un émetteur à une interface

Le couplage entre une onde électromagnétique dans le diélectrique et le plasmon de surface nécessite l'accord de leurs vecteurs d'ondes. Le vecteur d'onde propagatif du plasmon étant tangentiel, il faut que la composante tangentielle du vecteur d'onde de l'onde dans le diélectrique lui soit égale. Ceci n'est pas possible dans une configuration standard car le vecteur d'onde du plasmon est toujours plus grand que celui de l'onde dans le diélectrique (illustré en figure 2.5). Ce désaccord entre les vecteurs d'ondes empêche donc un couplage direct entre une onde électromagnétique se propageant dans le milieu diélectrique et les plasmons de surface.

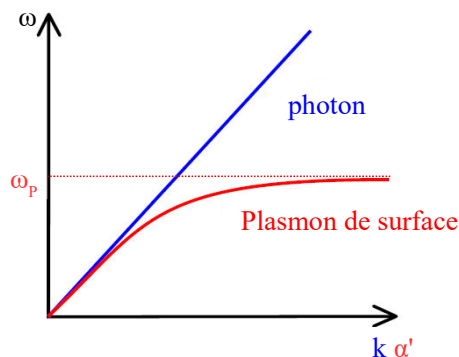


Figure 2.5 : Relation de dispersion du plasmon de surface à l'interface entre un métal et un diélectrique (rouge). Relation de dispersion du photon dans le même diélectrique (bleu) en incidence rasante. Un angle d'incidence inférieur donne une relation de dispersion à l'intérieur de la zone délimitée par l'axe ω et la droite bleue (zone appelée cône de lumière). Adaptée de [62].

2.3.1 Configurations permettant le couplage aux plasmons de surface

Pour pouvoir coupler les plasmons de surface au champ lointain, il faut donc se placer dans des configurations particulières. Plusieurs méthodes ont vu le jour au cours des années [26]. Il est important de noter que si une configuration permet d'exciter le plasmon de surface, une configuration similaire permettra de le collecter, bien que l'efficacité du couplage ne sera pas toujours identique pour les deux sens (excitation et collection). Dans les exemples suivants, seule l'excitation du plasmon de surface est représentée.

Configurations à prisme

Historiquement, la première méthode d'observation des plasmons est proposée par Otto en 1968 [116]. Elle utilise les ondes évanescentes générées lors de la réflexion totale dans un prisme. Le prisme est placé très proche d'un film métallique ce qui permet aux ondes évanescentes de se coupler aux plasmons de surface. On voit alors une baisse du signal réfléchi (réflexion totale) par le prisme, signe qu'une partie de l'énergie incidente est transmise au plasmon. Cette configuration est assez difficile à mettre en œuvre car il faut approcher le film métallique à une centaine de nanomètre du prisme. Elle a rapidement été remplacée par une autre configuration utilisant un prisme et présentée quelques mois plus tard par Kretschmann [117].

La configuration de Kretschmann utilise un prisme sur lequel est directement déposé un film d'or mince. Les ondes évanescentes générées à l'interface prisme-or par réflexion totale se couplent alors aux plasmons de surface au niveau de l'autre interface du film d'or. Ce couplage est possible uniquement si l'épaisseur du film est inférieure à l'épaisseur de peau du plasmon de surface.

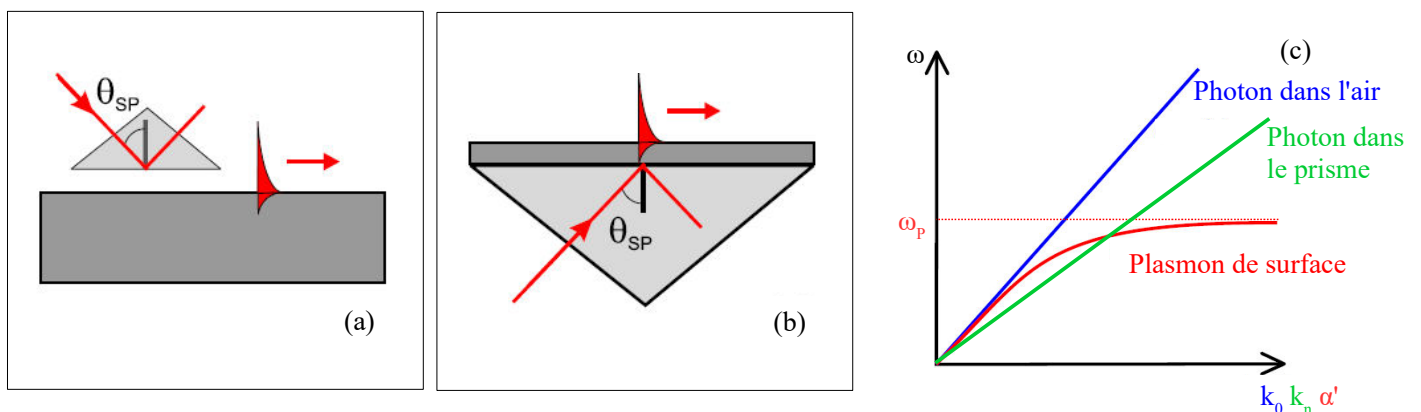


Figure 2.6 : Configuration d'Otto (a) et de Kretschmann (b) pour l'excitation d'un plasmon. (c) Relation de dispersion d'une onde électromagnétique dans l'air (bleu), le prisme (vert) et du plasmon à l'interface air/métal. La pente limitant le cône de lumière est plus faible dans le prisme que dans l'air, ce qui permet le couplage de l'onde électromagnétique dans le prisme au plasmon de l'interface air/métal. Le prisme doit être proche de l'interface air/métal pour que l'onde évanescente créée à la réflexion totale dans le prisme atteigne l'interface air/métal. Adapté de [26] et [62].

En termes de cônes de lumière, on a deux relations de dispersion pour la lumière : $k_n = n\omega/c$ pour le prisme d'indice n et $k_0 = \omega/c$ pour l'air. Les plasmons de surface à une interface ne peuvent pas se coupler à l'onde incidente sur la même interface à cause de la condition sur les vecteurs d'onde (figure 2.6 c courbes rouges et bleues). Il est cependant possible de coupler les plasmons à l'onde propagative si le milieu

propagatif possède un indice plus large que celui constituant l'interface où est généré le plasmon (figure 2.6 c courbes rouges et vertes). En effet, le cône de lumière de l'onde électromagnétique est alors plus étendu et coupe donc la relation de dispersion du plasmon de surface, rendant le couplage possible.

On notera que le cône de lumière est appelé ainsi car il délimite les vecteurs d'ondes accessibles dans le milieu. Sur la figure 2.6 (c), les lignes bleue et verte sont donc les limites pour \vec{k}_0 et \vec{k}_n longitudinaux *i.e.* parallèles à $\vec{\alpha}$. Si on change l'angle d'incidence θ , on se retrouve à l'intérieur du cône sur une droite plus pentue car il faut projeter \vec{k}_n sur x : $k_{n,x} = (n\omega/c) \times \sin(\theta)$. On peut alors choisir à quelle fréquence on excite le plasmon en changeant l'angle d'incidence, la plus grande valeur de ω étant atteinte en incidence rasante.

Configurations à sonde locale

Une autre méthode est d'exciter le plasmon directement en champ proche, là où l'onde évanescente est encore présente. En plaçant un émetteur en champ proche, il est ainsi possible d'exciter ou de collecter le plasmon de surface. On peut utiliser par exemple un élément de petite taille pour générer des ondes évanescentes, comme un défaut de surface (figure 2.7 a) ou une pointe de microscope à balayage (figure 2.7 b) (SNOM pour *Scanning Near-field Optical Microscopy*). Ces objets vont agir comme source secondaire locale à proximité du plasmon de surface [118]. Il est également possible de mettre directement l'émetteur en champ proche. Cette méthode est pourtant apparue plus tard à cause des limitations techniques qu'elle impose.

Cette approche s'appuie sur le fait que dans ces systèmes, on crée des ondes évanescentes similaires aux plasmons, c'est-à-dire possédant des vecteurs d'onde de norme supérieure à celui d'une onde propagative de même fréquence. Ces vecteurs d'ondes plus grands peuvent alors dépasser les limites des ondes propagatives dans le milieu, rendant le couplage possible (en vert figure 2.7 c).

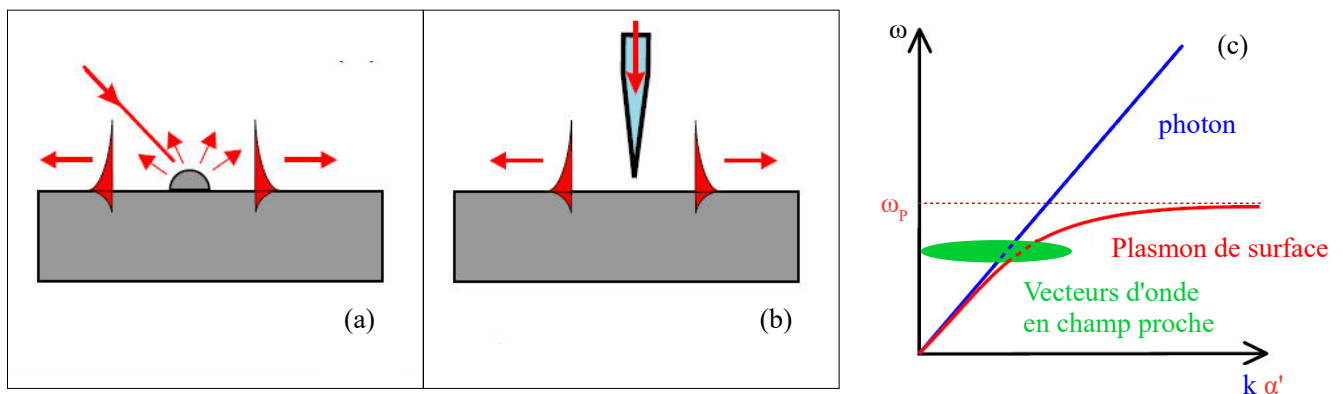


Figure 2.7 : Configuration en champ proche. Excitation du plasmon via un défaut de surface (a) et une pointe de SNOM (fibre optique) (b). La diffraction par un objet de petite taille excite le plasmon de surface par le biais d'ondes évanescentes. (c) En champ proche, des vecteurs d'onde non propagatifs (ondes évanescentes, vert sur la figure) sont disponibles dans l'air. Adaptée de [26] et [62].

Structures périodiques

Les structures périodiques (figure 2.8 a) sont souvent utilisées en optique pour manipuler les ondes électromagnétiques, comme par exemple dans les miroirs de Bragg. Les conditions de propagation dans les réseaux rendent la relation de dispersion périodique, la période étant liée à celle du réseau. La périodicité du réseau permet alors le repliement de la relation de dispersion dans la première zone de Brillouin de la

structure rendant ainsi possible le couplage (figure 2.8 b).

En termes de vecteurs d'onde, l'explication la plus simple est que le vecteur d'onde du réseau est utilisé pour combler le désaccord entre les vecteurs d'ondes du photon et du plasmon de surface :

$$\alpha' = k_n + \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.28)$$

où Λ est le pas du réseau et k_n le vecteur d'onde du photon dans le milieu d'indice n .

Dans ces conditions, le pas du réseau peut être ajusté en fonction de la longueur d'onde à laquelle le couplage doit s'effectuer. Ce sont ces structures que nous avons choisies d'étudier.

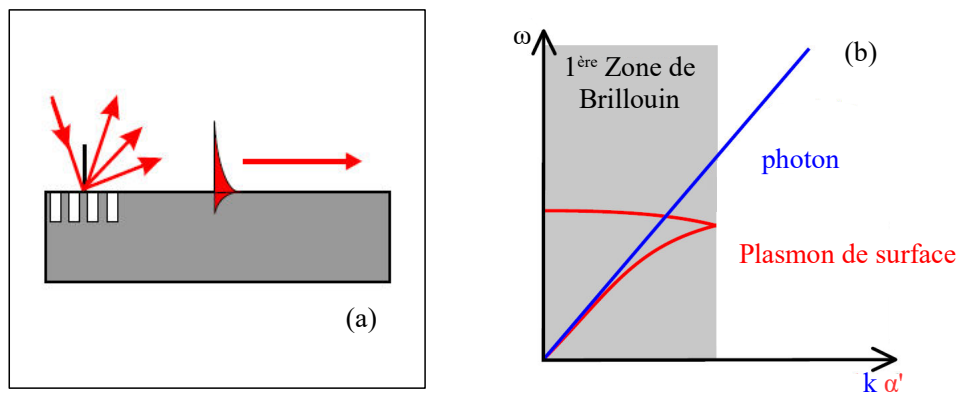


Figure 2.8 : (a) Schéma de l'excitation du plasmon par une onde électromagnétique incidente grâce à un réseau dans le métal. (b) Relation de dispersion sur le réseau, montrant le repliement de la relation de dispersion à cause de la structure périodique du réseau. Adaptée de [26] et [62].

2.3.2 Interaction entre un dipôle et une interface

Nous allons dans cette section détailler l'interaction entre un dipôle et une interface, afin de mieux comprendre les différents phénomènes pouvant influencer sur l'émission d'un nanocrystal déposé sur un substrat. Le cas d'un substrat d'or est traité comme un cas particulier.

Effets de la surface

Des études antérieures se sont déjà intéressées à la modification de la fluorescence d'émetteurs individuels par une interface (phénomènes regroupés sous l'appellation *Surface Enhanced Fluorescence* ou SEF) [119, 120, 121, 122]. L'interface peut avoir plusieurs effets sur le signal de fluorescence final collecté, qui dépendent tous fortement de la distance à l'interface :

- Augmentation du champ exciteur : l'interface agit comme miroir pour l'onde incidente. Dans ce cas, l'onde excitatrice incidente peut interférer avec l'onde excitatrice réfléchie et le fluorophore voit un champ plus ou moins intense en fonction de la distance. Il peut alors recevoir une intensité excitatrice jusqu'à 4 fois plus intense dans le cas d'interférences constructives. Une surface métallique augmente cet effet de miroir.

- Augmentation du signal de fluorescence : le champ émis par l'émetteur interfère en champ lointain avec sa réflexion sur l'interface. Là encore, suivant la distance, les interférences sont constructives ou destructives et le signal collecté peut être jusqu'à 4 fois plus intense.
- Redirection de la fluorescence : l'interface modifie le diagramme de rayonnement en changeant la répartition des modes de désexcitation disponibles sur les différents \vec{k} . La fluorescence peut être redirigée vers l'objectif, augmentant ainsi le signal collecté. Une surface structurée notamment peut grandement modifier le diagramme de rayonnement [118, 123].
- Couplage de la fluorescence à des modes de surface : regroupe plusieurs effets et diffère suivant le matériau constituant l'interface. Certains comme le transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET pour *Förster Resonance Energy Transfer*, n'intervient pas dans notre cas) [124, 125] ou les pertes par effet Joule dans un métal (processus appelé LSW pour *Lossy Surface Waves* en anglais) sont non-radiatifs. Le couplage aux plasmons de surface fait partie de cette catégorie.

Les deux premiers effets sont purement géométriques et sont les premiers à avoir été modélisés [126]. Ils sont prédominants à une distance de l'interface de l'ordre d'une demi longueur d'onde ou plus, et ne seront donc pas considérés par la suite car nos nanocristaux sont déposés directement sur la surface (quelques nanomètres).

Les deux derniers requièrent une distance à l'interface plus faible comme c'est le cas dans nos expériences. Nous allons donc devoir déterminer quels effets nous devons prendre en compte pour comprendre nos résultats.

Compétition entre les différents modes de désexcitation

Le nanocristal est placé proche de l'interface ce qui permet de profiter des grands vecteurs d'ondes disponibles en champ proche afin d'exciter les plasmons de surface. Mais placer un émetteur trop proche d'une interface est connu pour supprimer sa fluorescence (*quenching*). Pour un nanocristal, le dipôle se couple directement aux paires électron-trou du métal qui dissipent leur énergie par effet Joule. Suivant la distance d du nanocristal à l'interface, ces phénomènes sont plus ou moins efficaces.

Une première approche classique exacte des transferts d'énergie pour un dipôle proche d'une interface a d'abord été introduite par Chance et al. en 1974 [119], complétant les travaux antérieurs de Drexhage et Tews [88, 126, 127]. Cette théorie a été ensuite étendue par Lukosz et al. en 1977 [120, 121], qui donnent une expression analytique du rapport entre les puissances dissipées par un dipôle d'orientation arbitraire à une distance d d'une interface et par le même dipôle sans interface :

$$\alpha = \frac{P(d)}{P(d \rightarrow \infty)} \quad (2.29)$$

On peut exprimer ce rapport en termes de taux de recombinaisons Γ en utilisant le principe de correspondance :

$$\alpha = \frac{\Gamma(d)}{\Gamma(d \rightarrow \infty)} \quad (2.30)$$

La théorie de Lukosz donne les valeurs de α pour un dipôle parallèle (α_{\parallel}) ou perpendiculaire (α_{\perp}) à l'interface

[121] en fonction des coefficients de Fresnel et du vecteur d'onde considéré.

Grésillon et al. ont utilisé ce modèle appliqué à une interface métallique [122]. Ils ont notamment utilisé la dépendance en vecteur d'onde pour séparer les contributions des différents modes de désexcitation. En effectuant une sélection en vecteurs d'ondes, il est possible de séparer les recombinaisons radiatives, les transferts d'énergie aux plasmons de surface et les pertes par effet Joule. Cette approche permet de mettre en évidence quels modes sont dominants en fonction de la distance.

Elle a été notamment utilisée pour l'étude de la modification de la fluorescence de nanocristaux semi-conducteurs par Céline Vion dans ses travaux de thèse [128, 129]. La figure 2.9 montre la proportion de puissance dissipée par les différents processus en fonction de l'orientation de l'axe c du nanocristal (i.e. α_{\parallel} et α_{\perp}). La méthode complète est détaillée dans [129].

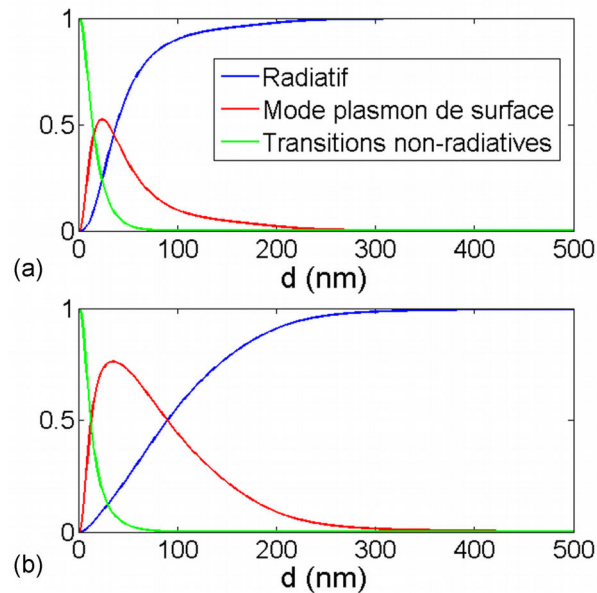


Figure 2.9 : Puissance dissipée dans les différents modes (radiatif, plasmon et pertes non radiatives) en fonction de la distance pour un dipôle 2D dégénéré d'axe c (a) perpendiculaire ou (b) parallèle à une interface diélectrique/métal. Extrait de [129]

Pour une distance supérieure à 300 nm, l'effet de la surface est minime et le nanocristal se désexcite exclusivement par recombinaison radiative. Toute la puissance est rayonnée, mais le diagramme de rayonnement reste altéré par la surface.

Les pertes par effet Joule ont une dépendance en $1/d^4$ et deviennent rapidement négligeables. Elles ne sont cependant pas négligeables à nos distances de travail (< 20 nm). Les pertes par effet Joule diminuent avec la température, c'est pourquoi nous étudierons l'effet des températures cryogéniques sur nos structures dans le chapitre 5.

Le transfert d'énergie aux plasmons de surface est dominant entre les deux, à une distance entre 20 nm et 50 nm. Il diminue avec la distance parce que l'accord des vecteurs d'onde vu en 2.3.1 (champ proche) n'est plus vérifié. Les vecteurs d'ondes élevés (ondes évanescentes) générés par le dipôle n'atteignent plus la surface du métal et ne se couplent donc plus aux plasmons.

Conclusion

Le contrôle de l'environnement électromagnétique d'un fluorophore permet de modifier ses propriétés d'émission spontanée. Les techniques de fabrications développées au cours des dernières décennies permettent aujourd'hui la structuration des matériaux à l'échelle nanométrique. Il est maintenant possible de modifier très localement le champ électromagnétique et de contrôler finement l'émission d'un nano-objet individuel.

A cause de leurs pertes dans le domaine des longueurs d'onde visibles, les métaux ont été relativement peu utilisés en optique. A l'échelle nanométrique, ces pertes deviennent toutefois suffisamment faibles pour les rendre attractifs. On peut alors tirer profit des résonances résultant du couplage entre les électrons libres du métal et le champ électromagnétique : les plasmons. Les plasmons permettent notamment de générer des champs très intenses et très confinés. Ils présentent aussi des résonances spectrales larges ce qui rend l'accord avec un émetteur plus aisé.

Toutefois, les conditions de conservation des vecteurs d'onde rendent non trivial le couplage entre plasmons et champ électromagnétique propagatif. Plusieurs méthodes permettant d'exciter ou de collecter un plasmon sont présentées dans ce chapitre. Enfin, l'influence de la fonction diélectrique du métal sur le couplage d'un émetteur aux plasmons a été étudiée.

3. Montage expérimental

Le but ultime est d'utiliser les nanocristaux comme émetteurs individuels. Par ailleurs, à l'échelle de l'objet individuel, l'effet de moyenne des mesures d'ensemble disparaît et de nouveaux effets peuvent être identifiés comme le scintillement. En répétant les expériences sur un grand nombre de nanocristaux individuels, on obtient des distributions statistiques pour les différents paramètres mesurés, dans différentes conditions de mesure par exemple en changeant la température ou la puissance d'excitation. Il est même possible de révéler ainsi des corrélations entre différents paramètres comme l'intensité ou la durée de vie, ou des fluctuations temporelles de certains paramètres (fluctuations spectrales, scintillement). L'étude des nanocristaux individuels est donc très utile pour comprendre leurs propriétés optiques. Les nanocristaux étant sensibles aux champs extérieurs, ils peuvent également être utilisés comme sonde locale pour d'autres systèmes nanoscopiques.

3.1 Microscopie confocale

3.1.1 Microscope confocal standard (inversé)

Pour mener une caractérisation des propriétés optiques de fluorophores, le microscope confocal constitue un système de choix largement utilisé. Au cours de ma thèse, j'ai employé deux dispositifs de ce type, l'un fonctionnant à température ambiante (figure 3.2), l'autre étant destiné essentiellement à des mesures à température cryogénique (figure 3.3).

Le premier s'appuie sur un microscope inversé standard (Microscope Olympus IX 71), rendu confocal par un trou de confocalité (*pinhole* en anglais) placé en sortie. Il permet d'augmenter la résolution tout en diminuant le bruit et d'observer plus facilement des objets individuels.

L'excitation optique est obtenue à partir de diodes laser pulsées (LDH 405 ou 485 Picoquant) fonctionnant à des longueurs d'onde de 405 nm et 485 nm. Ces diodes lasers impulsionnelles présentent des taux de répétitions allant de 80 MHz à 31.25 kHz. Les fréquences que nous utiliserons dépendent du temps de vie de fluorescence que nous voulons mesurer. Elles seront comprises entre 1 MHz et 5 MHz pour les nanocristaux déposés sur verre qui serviront de référence et entre 10 MHz et 40 MHz lorsque le nanocristal est couplé à une structure plasmonique. Les impulsions lasers changent légèrement de forme avec la cadence et ont une durée de l'ordre de 70 ps à 405 nm et 150 ps à 485 nm (données du constructeur Picoquant). L'influence de cette durée sur les données est détaillée dans la partie 3.1.3. Ces diodes laser peuvent aussi fonctionner en mode continu, permettant d'avoir une excitation plus importante pour réaliser les images de repérage obtenues en balayant l'échantillon. Un filtre passe bande centré à la longueur d'onde laser permet de supprimer la fluorescence de la fibre de la diode laser.

On notera que nos expériences sont toujours réalisées en comparant les résultats avec et sans la structure considérée. La puissance est la même entre les deux séries de mesures comparées et n'est donc pas considérée comme déterminante. Cette décision provient des difficultés que nous avons eu pour conserver un signal exploitable sans que les nanocristaux ne photo-blanchissent, ce qui est courant sur or.. La transmission du cryostat aux différents étages rend également difficile toute estimation de la puissance incidente au niveau de l'échantillon.

Le laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif à air d'ouverture numérique $ON = 0.95$ ou à huile d'ouverture numérique $ON = 1.4$.

L'échantillon est posé sur un porte-échantillon, qui peut être déplacé pour changer de zone aux moyens de vis micrométriques (x,y). La focalisation sur l'échantillon se fait d'abord en approchant l'objectif, puis en déplaçant finement le porte-échantillon dans les trois directions de l'espace (x, y et z) grâce à des cales piézoélectriques.

Le signal de fluorescence est collecté via le même objectif puis séparé de la réflexion du laser par un miroir dichroïque. La voie de collection est également munie d'un filtre passe-bande centré autour de la longueur d'onde de fluorescence pour supprimer la lumière laser résiduelle. Le signal de fluorescence passe ensuite par un trou de confocalité avant d'être envoyé vers le système de détection. Un miroir amovible permet de visualiser le signal ou le laser sur une caméra CCD. Cette image en champ large permet d'observer une zone de $80 \times 60 \mu\text{m}$.

En outre, l'excitation laser peut être remplacée par une excitation en champ large au moyen d'une lampe UV, ce qui permet de voir l'échantillon et les nanocristaux sur une large zone à la caméra CCD. On peut alors pointer spécifiquement le laser (repéré au préalable) sur la zone qui nous intéresse avec les vis micrométriques avant de régler finement grâce aux cales piézoélectriques.

Il est également possible d'utiliser une autre sortie du microscope pour caractériser le signal de fluorescence à l'aide d'un spectromètre.

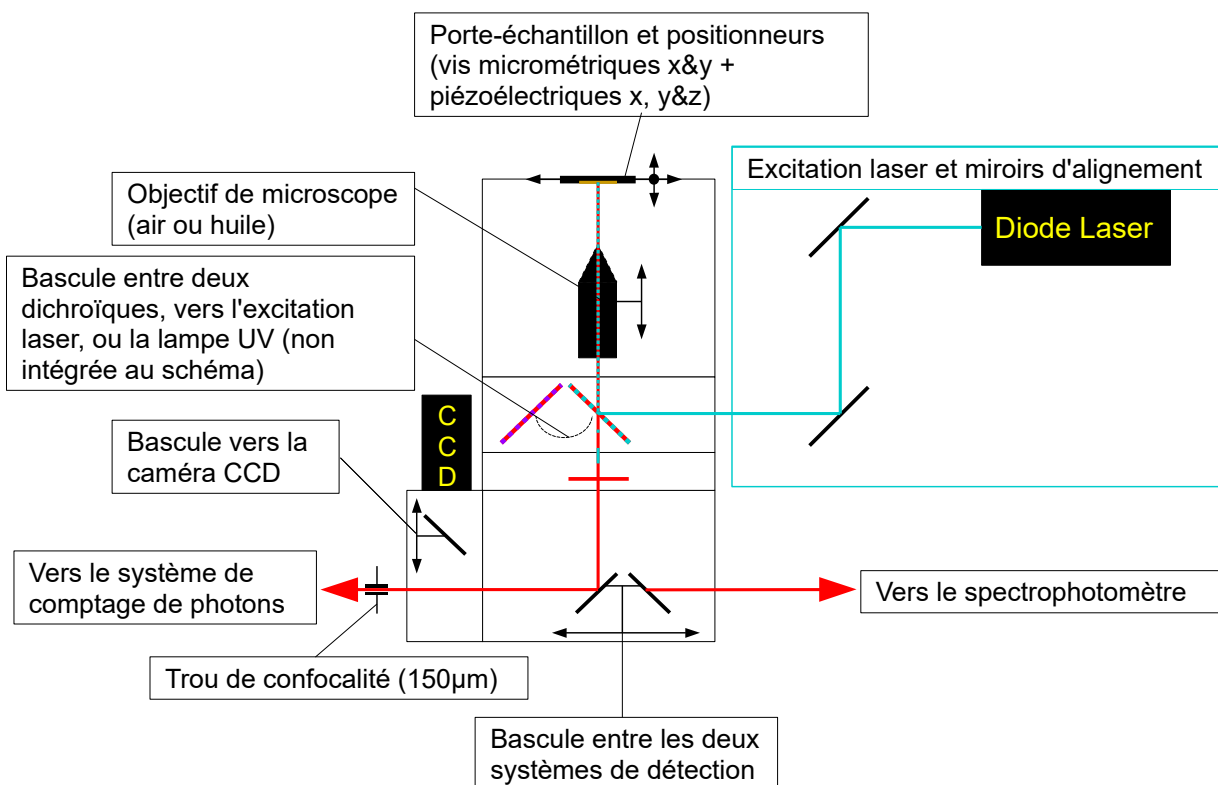


Figure 3.2 : Schéma du microscope confocal inversé standard utilisé pour les mesures préliminaires et à température ambiante. L'excitation laser (bleue) est réfléchiée par le miroir dichroïque et focalisée par l'objectif sur l'échantillon. Le signal (rouge) est collecté via le même objectif et transmis par le dichroïque puis orienté vers la sortie adéquate (comptage de photons ou spectrophotomètre).

Ce montage a pour avantages, par rapport à celui fonctionnant à 4K, d'être plus simple d'utilisation notamment au niveau du repérage grâce à la lampe UV et de l'accessibilité de l'échantillon. L'inconvénient majeur est que l'échantillon et le microscope en lui même ne peuvent être bien isolés de la lumière

extérieure, ce qui augmente le bruit par rapport à un système complètement fermé, et ce même avec les lumières éteintes. Un autre inconvénient est que les positionneurs piézoélectriques dérivent pendant les acquisitions (dérive thermique) ce qui pose problème pour les acquisitions longues.

3.1.2 Microscope confocal couplé à un cryostat

Un autre microscope confocal est utilisé pour les études à basse température. Il s'agit d'un microscope optique directement inséré dans un cryostat en circuit fermé (cryostat Attodry 1100, Attocube). La figure 3.3 donne une représentation schématique du système (a) ainsi qu'une image de la canne porte échantillon et du bâti (b). Le système fonctionne en circuit fermé avec un cryogénérateur et a été étudié pour limiter l'influence des vibrations (dues au refroidissement) sur les mesures.

L'échantillon est placé au bout d'une canne insérée dans le cryostat. L'objectif est spécialement conçu pour le vide et les basses températures. Il possède une ouverture numérique de 0.82, malheureusement plus faible que sur le montage précédent ce qui diminue le taux de collection des photons. Le porte-échantillon est placé directement sur un capteur de température et une petite résistance permettant de bien contrôler la température de l'échantillon. Trois cales piézoélectriques x, y et z agissent comme positionneurs et sont commandées à la main depuis une alimentation externe, tandis que deux autres commandées par un programme réalisé dans l'équipe permettent de balayer l'échantillon.

L'excitation laser est amenée par une fibre optique vers la boîte optique fixée en haut de la canne, et provient des mêmes diodes lasers impulsives mentionnées en 3.2.1. La voie d'excitation est constituée de deux miroirs d'alignement, puis du miroir dichroïque qui renvoie le laser vers la canne.

La voie de collection est située à l'étage supérieur de la boîte optique. Le signal venant de la canne passe d'abord à travers le dichroïque mentionné plus haut, puis par un jeu de deux miroirs d'alignement. Il est ensuite couplé dans une fibre à maintien de polarisation via un objectif, et envoyé vers le système de détection, le cœur de la fibre faisant office de trou de confocalité. Un porte-filtre est présent entre les deux miroirs sur chaque voie pour par exemple atténuer le laser ou filtrer la réflexion laser qui masque le signal. Cette voie possède également deux miroirs d'alignement.

Une voie de visualisation (caméra CCD et diode simple pour l'éclairage) est également intégrée à la boîte optique pour pouvoir éclairer et observer directement l'échantillon. La diode de visualisation ne permet pas de voir des structures à faible contraste. La caméra sert à vérifier que les deux voies (excitation et collection) sont bien alignées avec la canne. On utilise alors une diode rouge pour visualiser la voie de collection (on remplace la fibre de collection par la fibre de la diode laser rouge).

La boîte optique complète est alignée avec la canne par un jeu de deux miroirs proches de l'entrée et dont l'un est réglable. Ce miroir est nécessaire car la boîte optique n'est pas solidaire de la canne et doit être réalignée à chaque changement d'échantillon ou de température de travail.

Les deux voies sont alignées l'une par rapport à l'autre pour que l'excitation et la collection soient optimisées au même point de l'échantillon, comme sur le confocal standard. On peut également séparer les voies d'excitation et de collection en les ajustant séparément afin d'exciter en un point et d'observer en un autre. Cette configuration est utile pour l'étude de guides photoniques ou plasmoniques par exemple, car elle permet d'exciter l'entrée du guide et de collecter à la sortie de celui-ci. Quelques travaux préliminaires sur des guides photoniques (non présentés dans ce manuscrit) ont été réalisés avec cette configuration dans le cadre de la collaboration avec l'équipe du LICB.

La seule manière de voir la position des nanocristaux est de balayer l'échantillon tout en acquérant l'intensité du signal de fluorescence. Les piézoélectriques du scanner sont commandées par un programme Labview développé antérieurement dans l'équipe et modifié spécifiquement pour le système. On obtient ainsi des cartes d'intensité de fluorescence de $10 \times 10 \mu\text{m}$ à 4 K, et jusqu'à $40 \times 40 \mu\text{m}$ à température ambiante. Les piézoélectriques du scanner permettent ensuite de se positionner sur la zone de la carte qui nous intéresse. Les piézo-positionneurs permettent quant à eux de déplacer plus amplement l'échantillon et de régler la focalisation. Le fait de ne pas pouvoir régler rapidement à la caméra la position de la zone d'intérêt (comme un réseau par exemple) puis d'être obligé de faire une carte d'intensité pour repérer les nanocristaux rend le positionnement plus long que sur le montage standard décrit en 3.2.1.

Le contrôle de la température (de 4 K à 300 K) est automatisé et stable dans le temps, la température ne variant que lors de l'utilisation des piézoélectriques (de 0,5 à 1 K maximum). Il est aussi possible de réaliser des rampes de température, bien qu'il faille alors réajuster régulièrement la position latérale de l'échantillon et la focalisation pour conserver la zone d'intérêt. Le pointé est très stable quand la température est contrôlée, permettant des acquisitions de plusieurs heures consécutives sans perte du signal.

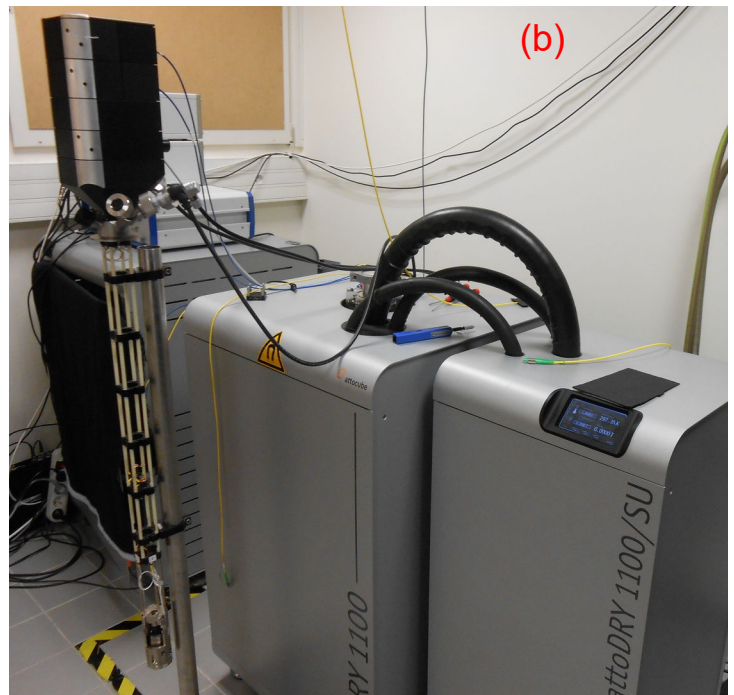
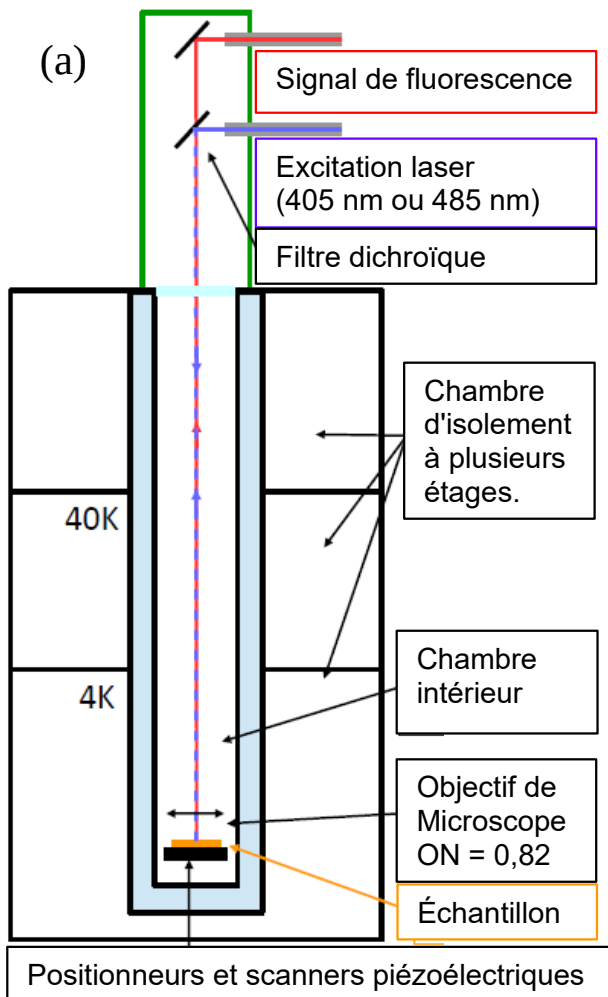


Figure 3.3 : Microscope confocal et cryostat (a) Schéma du système. (b) Photo de la canne porte-échantillon et du système de cryogénie. L'échantillon est situé au bout de la canne placée dans une chambre intérieure sous vide ($\sim 10^{-3}$ mbar). Une chambre intermédiaire sert de conducteur ou isolant thermique entre la chambre intérieure et la chambre d'isolement qui est refroidie par un circuit fermé d'Hélium. Une chambre extérieure isole le tout de l'environnement. Le système est contrôlé par un écran tactile ou par ordinateur.

3.1.3 Système de détection

Pour le système de détection, nous utilisons des photodiodes à avalanche (PDA) PDM Series de MicroPhotonDevices disposées suivant un montage Hanbury-Brown et Twiss (HB&T) standard. Ces photodiodes sont reliées à une carte d'acquisition PicoHarp (PicoQuant) munie d'un système de comptage de photons uniques corrélés en temps (ou TCSPC pour *Time Correlated Single Photon Counting*). Ce système de comptage permet non seulement de compter le nombre de photons émis, mais aussi d'avoir le temps absolu d'arrivée des photons ce qui permet l'utilisation de plusieurs méthodes de post-sélection comme le calcul des corrélations croisées.

Le système HB&T (figure 3.4) est nécessaire pour la détection de 2 photons émis à des intervalles de temps très courts à cause des temps morts des photodiodes à avalanche. De même, une ligne à retard entre les deux signaux électriques délivrés par les photodiodes est nécessaire pour s'affranchir du temps mort de la carte d'acquisition. Cette ligne introduit un retard de 505 ns entre les signaux des deux photodiodes pour une même impulsion laser.

Le spectrophotomètre (Princeton Instruments) est muni de trois réseaux de diffraction de 300, 600 et 1200 traits envoyant sur une barrette CCD de 100×1340 pixels de $20 \times 20 \mu\text{m}$. La CCD (SPEC-10 100BIXTE) du spectrophotomètre est refroidie à -80°C par un module Peltier. Il est utilisé pour étudier les changements de longueur d'onde d'émission avec la température ou les élargissements du spectre avec la puissance d'excitation.

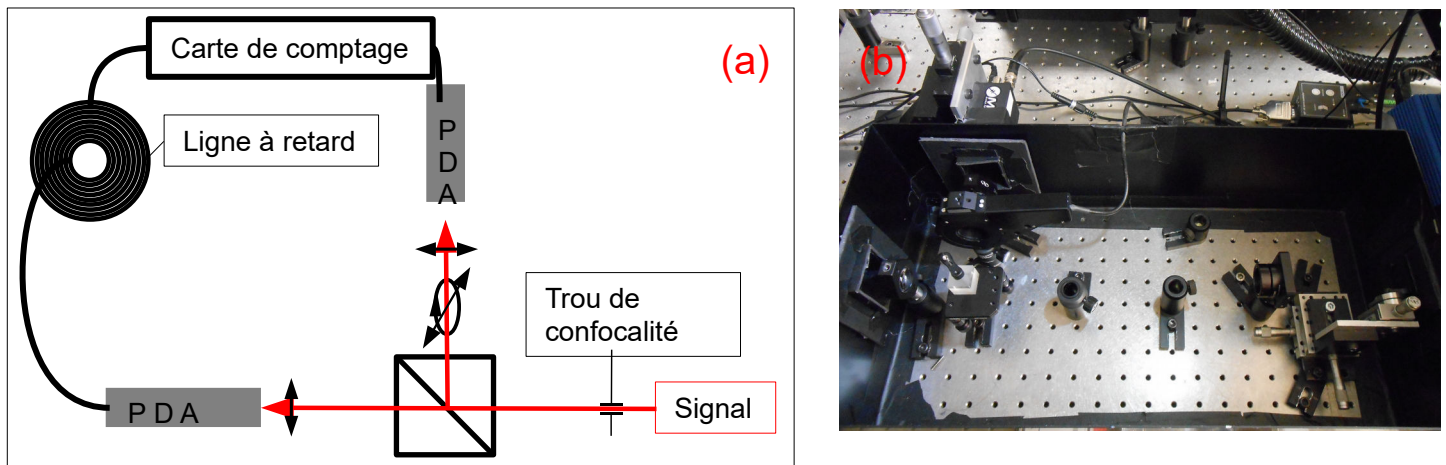


Figure 3.4 : Système d'acquisition du microscope confocal standard. (a) Schéma. (b) Photo du montage.

Le signal de fluorescence passe par un trou de confocalité puis est envoyé dans un montage en configuration Hanbury-Brown and Twiss (HB&T) standard constitué d'un cube séparateur et de deux photodiodes. Un polariseur tournant est placé devant une des photodiodes à avalanche (PDA). La carte d'acquisition permet alors de déterminer le temps d'arrivée absolu des photons uniques (TCSPC). Une ligne à retard est nécessaire pour s'affranchir du temps mort de la carte de comptage.

Le système de détection pour le cryostat est légèrement différent car le signal arrive fibré. Il contient une voie alternative avec un miroir à bascule permettant une caractérisation du signal par un spectromètre.

La limite de résolution correspondant à la réponse impulsionnelle du montage (ou IRF pour *Impulse Response Function*) est déterminée par la largeur de l'impulsion laser, la résolution des photodiodes de l'ordre de 50 ps et la résolution temporelle de la carte de comptage de 32 ps.

Pour caractériser la réponse impulsionnelle du système, on utilise la réflexion laser sur une lame de verre. On obtient une impulsion avec un temps caractéristique de 50 ps pour la montée et de 130 ps pour la descente (figure 3.5 a). Ces valeurs sont des temps caractéristiques à ne pas confondre avec les largeurs d'impulsion comme mentionnées plus haut.

Le signal détecté est le produit de convolution entre cette réponse impulsionnelle et le signal de fluorescence. Nous avons donc examiné comment cette réponse impulsionnelle influe sur le temps de vie déterminé par ajustement exponentiel du signal. Les résultats de cette analyse pour la réponse impulsionnelle de notre système sont montrés en figure 3.5 b. Ils reprennent l'analyse présentée par Federspiel et al. dans [130]. La courbe rouge montre le signal déterminé par ajustement exponentiel après convolution d'une exponentielle correspondant à la courbe bleue avec l'IRF (figure 3.5 a). L'écart entre les deux courbes bleue et rouge fournit donc l'écart dû à la durée non nulle de la réponse impulsionnelle. On peut déterminer graphiquement que cet écart est supérieur à 30 % du temps de vie si celui-ci est inférieur au temps caractéristique de l'IRF. L'écart entre les courbes devient négligeable au-dessus de 0,5 ns, le temps de vie mesuré n'étant alors plus affecté par la réponse impulsionnelle du système.

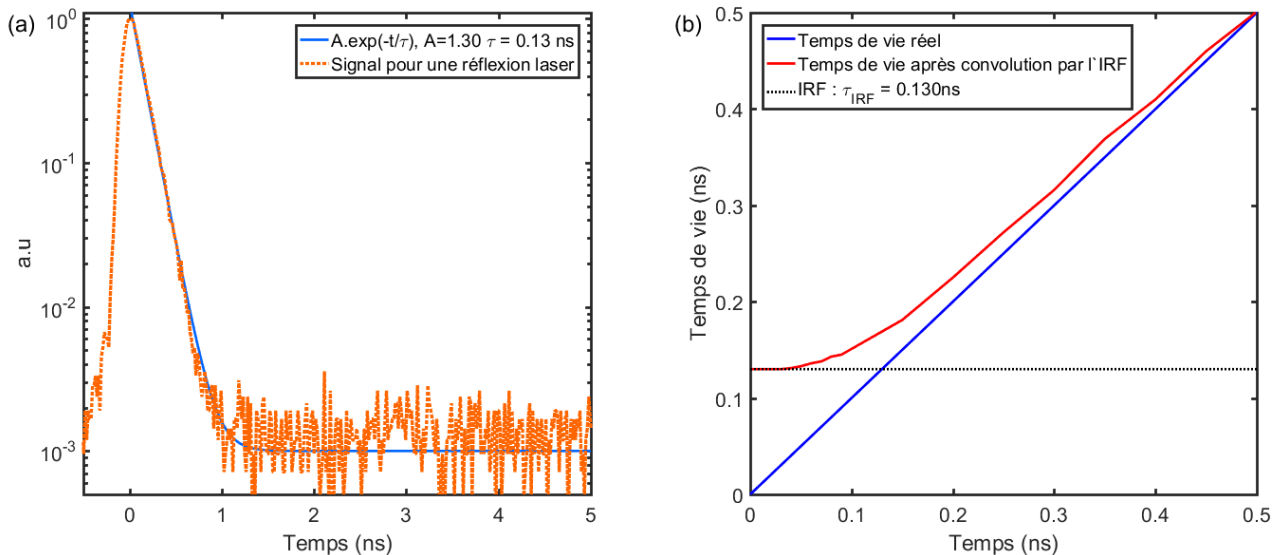


Figure 3.5 : Influence de la réponse impulsionnelle du système. (a) Déclin mesuré pour une réflexion laser sur lame de verre et son ajustement exponentiel. Le temps caractéristique du déclin déterminé par l'ajustement est de 130 ps. (b) Comparaison du temps de vie avant (bleu) et après (rouge) convolution par la réponse impulsionnelle du système vue en (a). Pour un temps de vie nul, on obtient un temps de déclin égal à celui de l'IRF. La courbe rouge tend donc la constante $t = \tau_{IRF} = 130$ ps à l'origine. Pour un temps de vie long, l'influence de la réponse impulsionnelle devient minimale et la courbe rouge tend vers la courbe bleue.

Nous avons présenté dans cette partie les différents outils qui permettent la mesure des propriétés optiques des nanocristaux individuels. Nous allons maintenant détailler les différentes méthodes de dépôt utilisées pour le positionnement des émetteurs.

3.2 Positionnement des émetteurs

En nanophysique, une des difficultés récurrentes est de connaître ou de contrôler la position des objets les uns par rapports aux autres. En effet, les distances jouent souvent un rôle critique à ces échelles, et les maîtriser est essentiel à la compréhension et à la modélisation des phénomènes physiques à l'œuvre. Le positionnement contrôlé est également indispensable en vue d'applications industrielles, où la fabrication doit être reproductible et fiable pour un coût raisonnable. Le problème posé par le positionnement des émetteurs par rapport aux structures est l'un des points importants abordés par le projet ANR dans lequel s'inscrit ma thèse.

Dans le cas du couplage entre un émetteur optique et une structure, deux approches sont possibles. La première est de fabriquer la structure autour ou en même temps que l'émetteur, comme par exemple par croissance de boîtes quantiques épitaxiées [95] ou le dépôt d'antennes métalliques [106, 131] au dessus d'un émetteur. La seconde est de déposer précisément l'émetteur à l'endroit voulu, ou de le déplacer sur la zone d'intérêt après dépôt [132]. Les deux approches ont été utilisées pendant ma thèse, avec des buts et résultats différents pour chaque méthode.

3.2.1 Positionnement aléatoire

Pendant ma thèse, le positionnement des émetteurs s'est fait dans un premier temps de manière aléatoire à la tournette (enduction centrifuge ou *spin-coating* en anglais). Une goutte de solution contenant les nanoparticules est déposée sur l'échantillon qui est ensuite mis en rotation rapide pour répartir la solution sur tout l'échantillon. La concentration finale en nanoparticules sur l'échantillon dépend de la concentration de la solution déposée, du solvant (viscosité, volatilité), de la vitesse de rotation de l'échantillon ainsi que de sa surface (les nanocristaux que nous utilisons adhèrent moins bien sur l'or par exemple). A chaque nouvel échantillon, ces paramètres peuvent changer et il faut vérifier la concentration déposée au microscope pour obtenir un échantillon avec une concentration adéquate pour observer des nanoparticules individuelles (voir figure 3.6 b). Les nanocristaux sont donc déposés aléatoirement sur les structures plasmoniques sans réel contrôle de la position, mais nous verrons que cela n'influe pas systématiquement sur les mesures que nous avons effectuées.

Nous étudions également des objets où la structure plasmonique est directement intégrée aux émetteurs, ce qui réduit les problèmes de positionnement lors du dépôt à la formation d'agrégats. La formation d'agrégats est évitée avant dépôt par agitation ultra-sonique de la solution et pendant le dépôt grâce à l'enduction centrifuge.

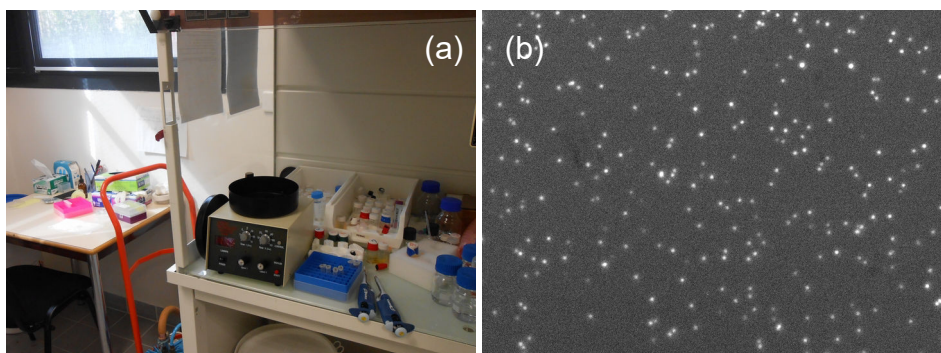


Figure 3.6 : (a) Salle de « chimie » où sont réalisées les dilutions et dépôts à la tournette. (b) Image prise à la caméra de nanocristaux individuels dispersés sur une lame de verre et excités par une lampe UV.

3.2.2 Positionnement contrôlé

D'autres techniques de dépôt permettent un contrôle relativement précis de la position des nanoparticules, mais il est malheureusement difficile de déposer des nanoparticules uniques de cette manière. Deux méthodes de dépôt contrôlé ont été testées pour ce projet :

La première consiste à recouvrir l'échantillon d'une couche de Poly(méthyl méthacrylate) (abr. PMMA) gravée par lithographie électronique, en faisant des trous dans le PMMA là où les nanoparticules doivent être déposées. On dépose ensuite des nanoparticules sur tout l'échantillon. En enlevant le PMMA grâce au solvant approprié (étape de développement ou *lift-off* en anglais), les nanoparticules qui n'ont pas été déposées dans les trous partent avec le PMMA.

En procédant ainsi sur une surface d'or plan, nous n'avons pas obtenu de nanocristaux individuels lors de nos essais au GEMaC. En jouant sur la taille et la forme des trous lithographiés, la concentration de la solution déposée et la vitesse de la tournette lors du dépôt, il est possible cependant d'obtenir des nanocristaux individuels comme l'a montré plus tard l'équipe du LICB avec laquelle nous avons collaborés tout au long de ce projet [133].

Aucun changement n'a été observé dans la fluorescence de nos nanocristaux, mais il est possible que des nanocristaux différents, par exemple des nanocristaux à coquilles moins épaisse ou utilisant d'autre ligands, soient endommagés lors de l'étape de développement du PMMA. Il faudrait donc étudier plus en détail cette méthode de dépôt contrôlé si on souhaite l'étendre à d'autres nano-émetteurs.

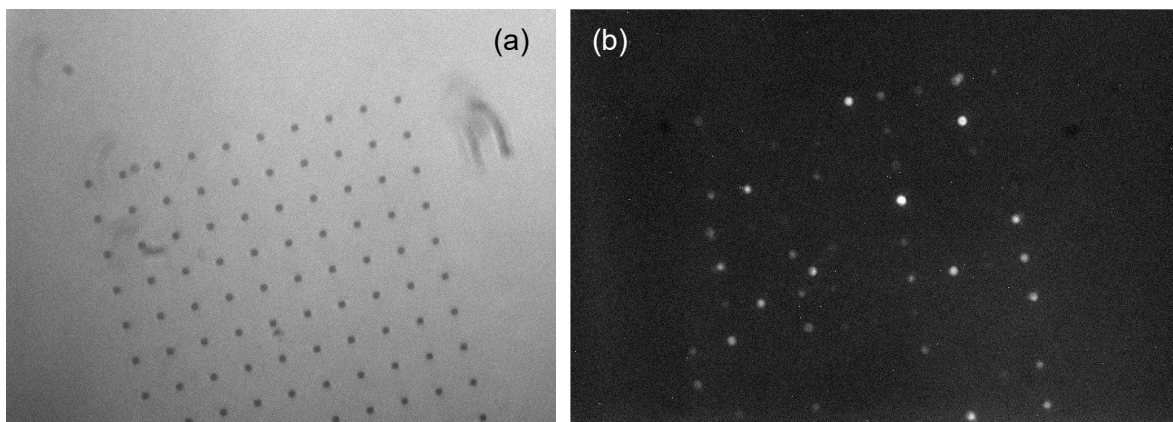


Figure 3.7 : Méthode de dépôt contrôlée par une couche de PMMA. (a) Image au microscope d'un réseau de trous dans le PMMA. (b) Image de fluorescence en champ large après dépôt de nanocristaux puis lift-off du PMMA. On y voit les nanocristaux disposés régulièrement grâce au PMMA.

La deuxième méthode de dépôt testée est la méthode développée durant la thèse de Tatiana Pinedo Rivera [134, 135] et commercialisée par l'entreprise SmartForce Technologies. L'échantillon est là encore recouvert d'une résine gravée par lithographie aux emplacements où les nanoparticules doivent être déposées. Une cellule micro-fluidique se déplace sur l'échantillon tout en déposant les nanoparticules en solution aqueuse dans les trous de la résine. Le dépôt se fait par effet de capillarité et peut être contrôlé grâce à la température ainsi qu'être observé optiquement. Cette méthode est contraignante au niveau du solvant mais semble prometteuse pour de futurs travaux.

Il a été confirmé par des tests préliminaires qu'il était possible de déposer les nanocristaux (figure 3.8 a&b pour des trous triangulaires), mais ceux-ci ont tendance à former des paquets (figure 3.8 c). La méthode

doit donc être améliorée pour ce type d'application avant de pouvoir faire des expériences sur des objets uniques. À cause de problème techniques pour la fabrication des échantillons, les essais suivants n'ont débuté que récemment et sont toujours en cours.

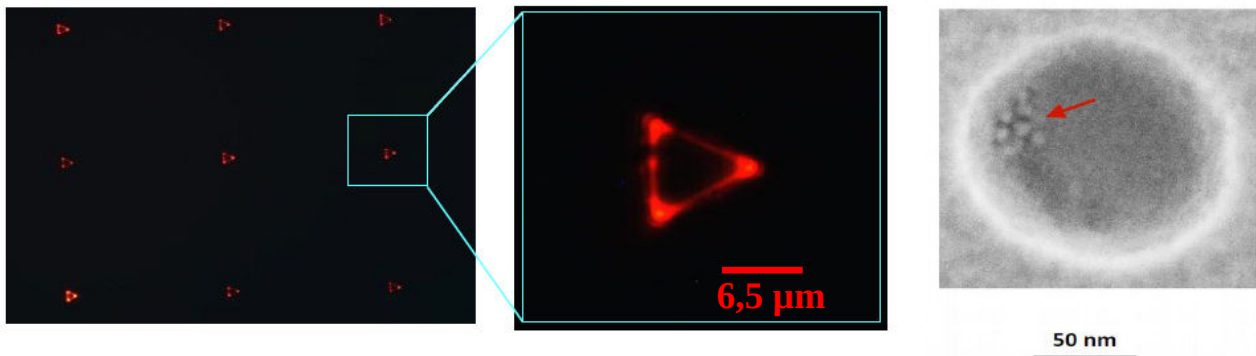


Figure 3.8 : Nanocristaux de CdSe/CdS déposés par la méthode de l'entreprise SmartForce. (a & b) Images de fluorescence pour un dépôt dans des trous triangulaires. (c) Image AFM de nanocristaux déposés dans des trous circulaires.

3.3 Données TCSPC

Nous montrons ici quel type de données sont acquises et comment elles sont traitées pour extraire les propriétés de fluorescence des nanocristaux. A titre d'exemple, nous examinons les fichiers obtenus à partir de nanocristaux de CdSe/CdS ayant un diamètre de cœur de 2,9 nm et une épaisseur de coquille de 6 nm pour un rayon total de 15 nm. Ils sont déposés sur lame de verre. Les résultats obtenus serviront aussi de référence pour la suite du manuscrit.

De façon générale, les données TCSPC permettent d'avoir le temps d'arrivée absolu des photons par rapport au début de l'expérience et ce avec une résolution variant entre 16 ps et 128 ps et définie par l'utilisateur. Pour atteindre une telle précision, la carte de comptage (PicoHarp 300) est synchronisée avec la diode laser excitatrice. Pour chaque photon détecté, la carte de comptage enregistre 3 valeurs :

- le temps t_1 de l'impulsion laser qui précède son émission (avec une horloge d'une précision de 100 ns),
- le délai t_2 entre cette impulsion excitatrice et la détection. L'histogramme de ces délais permet de tracer le déclin de la fluorescence et de caractériser les durées de vie des niveaux d'émission. La résolution sur ce délai est ajustée entre 16 ps et 128 ps suivant la valeur des taux de déclin observé,
- le numéro de la photodiode.

Étant donné qu'il n'y a aucune dérive observable dans le dispositif de comptage, il est possible d'additionner les temps t_1 et t_2 et d'obtenir le temps absolu d'arrivée du photon avec la précision de mesure du temps t_2 . Avec ce format de données et le montage H-B&T, il est possible d'extraire plusieurs propriétés avec une seule acquisition de données. C'est ce que nous allons voir dans cette partie.

3.3.1 Données de base

Trace d'intensité du signal

La trace d'intensité est une représentation de l'intensité du signal c'est-à-dire du nombre de coups par seconde sur la durée de l'expérience (figure 3.9). Elle s'obtient en faisant l'histogramme des temps d'arrivée des photons. Dans ce cas, il n'est pas indispensable d'utiliser le temps d'arrivée absolu des photons, qui inclut le délai entre l'impulsion excitatrice et la détection, pour obtenir la trace d'intensité. On peut se contenter du temps t_1 . En effet, la résolution sur t_1 (100ns) est très inférieure à l'amplitude de classe (*bin* en anglais) retenue lors du calcul de l'histogramme (typiquement 10 ms)

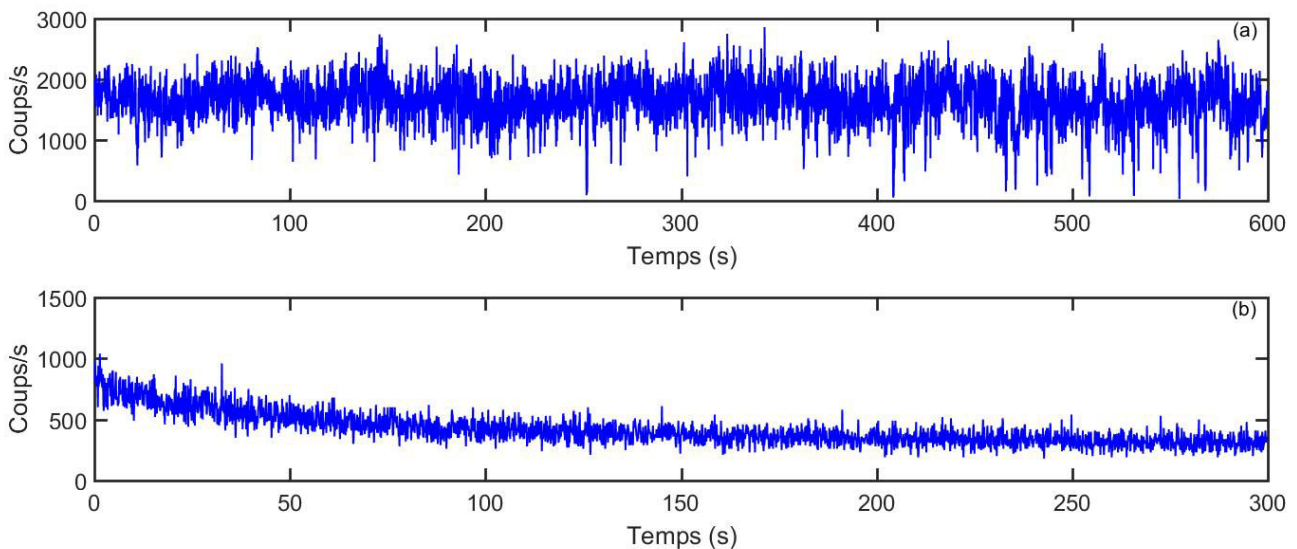


Figure 3.9 : Exemples de traces d'intensité de deux nanocristaux sur verre. (a) Signal pour une cadence d'excitation de 10 Mhz et une durée d'expérience de 10 minutes. Le nanocristal scintille légèrement. (b) Signal pour une cadence d'excitation de 1 Mhz et une durée de 5 minutes. Le signal, moins intense, décroît au cours du temps à cause de la dérive des positionneurs.

On peut tirer de cette trace d'intensité plusieurs informations comme l'intensité du signal de fluorescence pour le nanocristal observé. Les fluctuations d'intensité du signal sont également observables, qu'elles soient dues au scintillement (figure 3.9 a), au vieillissement du nanocristal ou aux dérives thermique et électrique des positionneurs piézoélectriques (figure 3.9 b).

Temps de vie de fluorescence

En faisant l'histogramme des temps entre la détection d'un photon et l'impulsion excitatrice qui la précède, on caractérise le déclin de la fluorescence. Cette courbe peut être ajustée par un déclin mono-exponentiel ou multi-exponentiel suivant le nombre d'états d'émission. Les taux de déclin des exponentielles donnent accès aux temps de vie des états d'excitation des nanocristaux (figure 3.10 a).

La contribution du bruit au temps de vie de fluorescence est retirée par une simple soustraction entre les deux histogrammes (figure 3.10 b). Il faut toutefois faire attention à ce que les durées d'acquisition et cadence d'excitation soient les mêmes pour les deux séries de données (bruit et signal), afin de conserver les proportions et de ne pas obtenir de valeurs négatives ou aberrantes dans l'histogramme.

Expérimentalement, diverses sources de bruit comme les coups noirs des photodiodes contribuent au signal détecté. Pour les éliminer, il suffit de mesurer le signal détecté sur une zone de l'échantillon sans nanocrystal, de calculer l'histogramme correspondant et de le soustraire à l'histogramme obtenu à partir du signal de fluorescence du nanocrystal. (figure 3.10 b). Pour les deux séries de données (bruit et signal), on prend le soin de travailler avec des durées d'acquisition et cadence d'excitation identiques afin de conserver les proportions et de ne pas obtenir de valeurs négatives ou aberrantes dans l'histogramme.

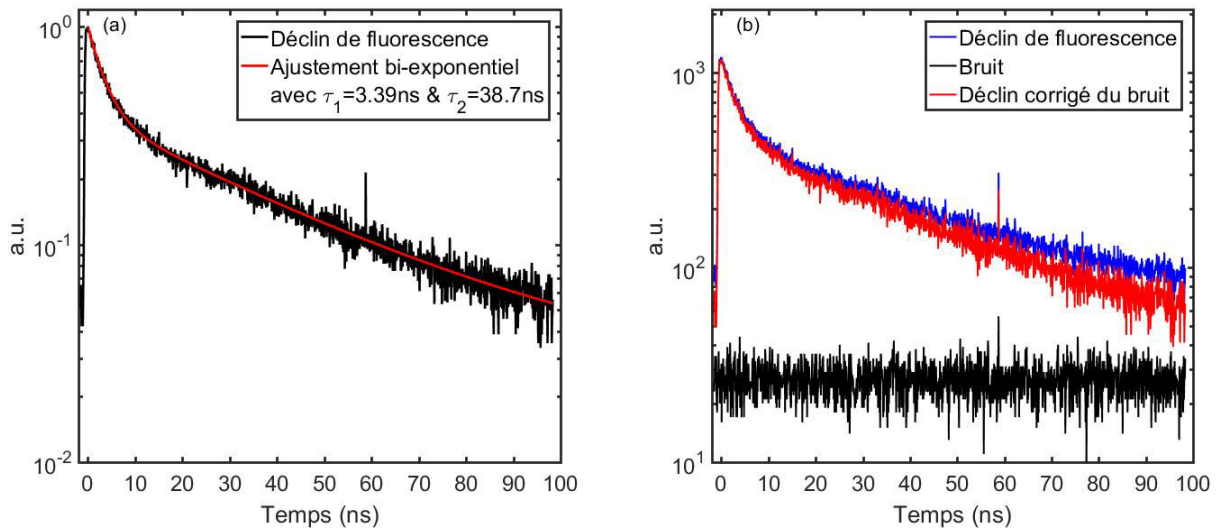


Figure 3.10 : (a) Histogramme du déclin de fluorescence d'un nanocrystal de CdSe/CdS déposé sur verre (en noir) et ajustement bi-exponentiel du déclin de fluorescence (en rouge). On obtient deux valeurs de temps de vie $\tau_1 = 3,39$ ns et $\tau_2 = 38,7$ ns, chaque temps de vie ayant un poids différent dans la courbe d'ajustement ($A_1 = 0,61$ et $A_2 = 0,37$). (b) Soustraction de l'histogramme du bruit (noir) à l'histogramme du signal (bleu). On obtient alors l'histogramme de déclin pour le nanocrystal sans la contribution du bruit (rouge).

3.3.2 Polarisation du signal

Taux de polarisation du signal

Pour chaque montage de microscopie confocale utilisé, un polariseur tournant est placé devant l'une des deux photodiodes. En faisant tourner ce polariseur durant l'acquisition de données, on peut obtenir un signal oscillant dans le temps et dont l'amplitude est liée au taux de polarisation rectiligne du signal. On utilise le signal de la photodiode sans polariseur comme référence afin de s'affranchir des fluctuations d'intensité (en particulier le scintillement du nanocrystal). On définit alors le taux de polarisation R à partir des intensités mesurées par les deux photodiodes :

$$I = \frac{I_{\text{polariseur}}}{I_{\text{référence}}} \quad \text{et} \quad R = \frac{\max(I) - \min(I)}{\max(I) + \min(I)}$$

$I_{\text{polariseur}}$ et $I_{\text{référence}}$ sont respectivement les intensités pour les photodiodes avec polariseur et de référence.

En pratique, les valeurs maximum et minimum de I sont obtenues à partir des multiples oscillations de I avec la rotation du polariseur pour s'affranchir au mieux des fluctuations d'intensité liées au temps de bin fini.

La figure 3.11 donne une représentation graphique de la procédure de détermination des extrema. On note les valeurs maximum et minimum pour chaque oscillation (cercles rouges et vert) puis on calcule la moyenne pour chaque séries de valeurs (lignes pointillées : rouge pour la moyenne des maxima et verte pour la moyenne des minima). On détermine ainsi avec plus de précision le taux de polarisation à partir de ces valeurs maximale et minimale moyennes.

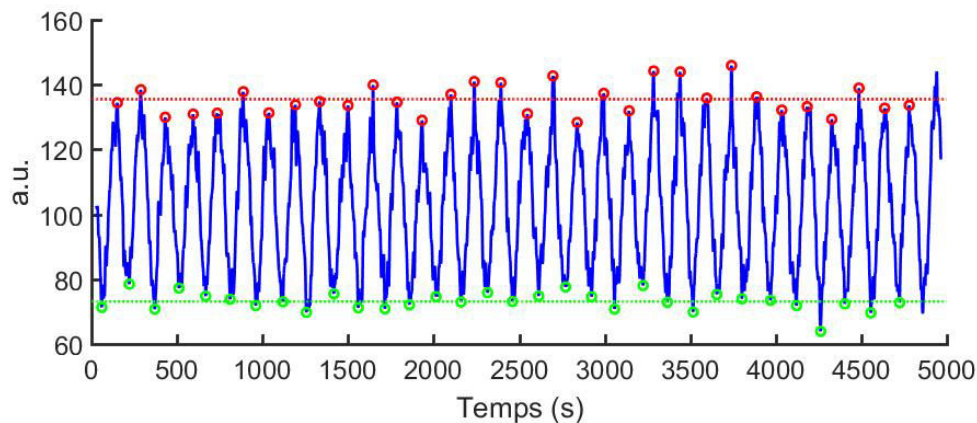


Figure 3.11 : Trace d'intensité oscillant avec la rotation du polariseur (bleu). On détermine ensuite les valeurs maximale et minimale pour chaque oscillation i.e. chaque demi-rotation du polariseur (cercles rouges pour les maxima et verts pour les minima). On calcule ensuite les valeurs maximales et minimales moyennes à partir de ces séries de valeurs. On peut voir si ces valeurs moyennes sont cohérentes en les reportant sur la figure (lignes pointillées).

Angle de polarisation

Le calcul de l'angle de polarisation est plus délicat. En effet, sa mesure nécessite *a priori* de connaître la position initiale du polariseur pour définir un axe de référence. Si on veut déterminer l'angle de polarisation par rapport à l'échantillon, il faut également déterminer comment cet axe de référence est transformé par le système complet (réflexions multiples, filtres, fibre optique). On peut alors déterminer un angle à partir de la valeur d'intensité à laquelle l'oscillation commence.

Dans notre cas, nous n'avons pas déterminé l'axe de référence et observons uniquement les variations de l'angle de polarisation d'une mesure à l'autre. Ce choix a été fait au début de la thèse, avant l'arrivée du système de microscopie à température cryogénique, afin de garder la même méthodologie sur les deux montages. En effet, le système de microscopie à température cryogénique a plus d'optiques, est fibré, et le positionnement de l'échantillon est moins aisé (notamment en rotation), ce qui empêche la détermination précise de l'angle de référence sur ce système. Nous nous contenterons donc de comparer les variations de l'orientation de la polarisation d'un nanocristal à l'autre.

La partie initiale de la trace d'intensité correspond au signal passant à travers le polariseur lorsque celui-ci ne tourne pas encore. En déterminant à quel angle du polariseur ce niveau de signal correspond, on peut donc déduire un angle de polarisation du signal. Cet angle peut être comparé d'une mesure à l'autre tant que la position angulaire initiale du polariseur ne change pas entre les deux mesures.

Une représentation de ce procédé est donnée figure 3.12. On calcule d'abord le maximum et le minimum de polarisation comme pour le calcul du taux de polarisation (figure 3.11). Entre le maximum et le minimum de polarisation, on a une rotation de 90° du polariseur. L'angle de polarisation est donc calculé sur 90° en notant le niveau de signal initial par rapport au minimum et maximum. On change ensuite le signe

suivant que le premier extremum du signal est un minimum ou un maximum pour obtenir une valeur entre -90° et 90° ce qui correspond à une oscillation du signal sur la figure 3.12.

On peut observer sur la figure 3.12 que la précision sur l'angle est toutefois assez faible, la droite en cyan étant particulièrement proche des premiers maxima. En effet, cette précision dépend de plusieurs paramètres liés à l'expérience comme le temps passé dans cet état initial sans rotation du polariseur, l'écart de signal entre le minimum et le maximum, le taux de polarisation ou encore l'alignement du polariseur. C'est un défaut dans l'alignement du polariseur qui cause les variations entre minima consécutifs sur la figure 3.12 et oblige à ne déterminer qu'un maximum et minimum par rotation complète du polariseur (deux oscillations sur les figures), au lieu d'utiliser chaque demi-rotation (chaque oscillation sur les figures) comme sur la figure 3.11.

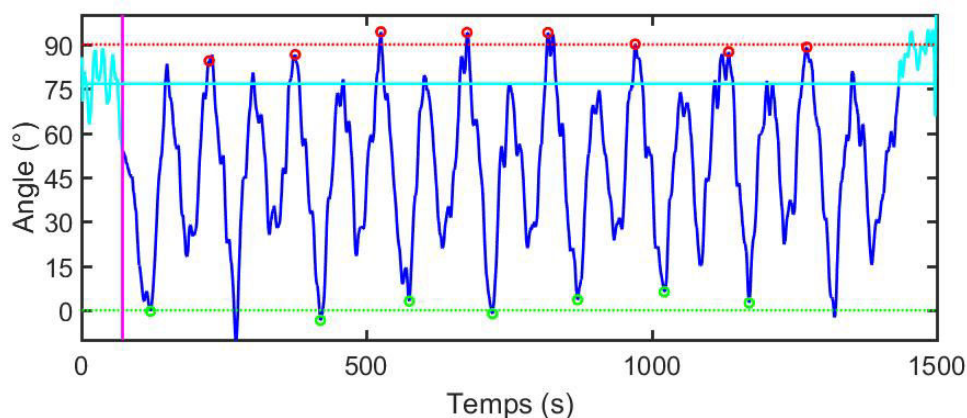


Figure 3.12 : Détermination de l'angle de polarisation. On prend le maximum à 90° (rouge) et le minimum à 0° (vert), et on cherche la valeur d'angle à laquelle correspond la partie initiale de la trace d'intensité (cyan). Elle correspond ici à un angle de -77° , le signe "-" venant du fait que le premier extremum est un minimum.

3.3.3 Statistique d'émission

Histogramme des coïncidences

Pour une série de données, on obtient le temps d'arrivée absolu de chaque photon pour chaque photodiode depuis le début de l'expérience. Il est alors possible de calculer le délai entre la détection d'un photon par une photodiode et la détection d'un deuxième photon par l'autre photodiode puis d'obtenir l'histogramme de ces délais. L'idée équivaut à considérer chaque photon arrivant sur une photodiode comme origine des temps et à mesurer le temps d'arrivée des photons sur l'autre photodiode. Si ce délai est plus court que la période de répétition de l'excitation laser, c'est que l'émetteur a émis plusieurs photons pour une même impulsion.

Cet histogramme est constitué de multiples pics associés à chaque impulsion laser (voir figure 3.13 a). Le pic à zéro délai représente le nombre de fois où deux photons sont émis pour la même impulsion laser alors que ceux aux délais non nuls correspondent à des paires de photons générés par deux impulsions laser différentes. En calculant l'histogramme des délais entre photons, il est donc possible de déterminer la proportion de photons uniques émis par un objet individuel [136].

En pratique, la carte de comptage possède ce qu'on appelle un temps mort : elle ne peut pas traiter les données assez rapidement dans le cas de délais trop courts. Ce problème est résolu par l'introduction de la

ligne à retard. Le pic à zéro délai est alors décalé dans l'histogramme à cause du délai introduit par cette ligne à retard, comme mentionné en 3.1.

Les photodiodes à avalanche émettent systématiquement des photons infrarouges juste après la détection d'un photon. Ces photons infrarouges peuvent être détectés par l'autre photodiode après un intervalle de temps précis, ce qui apparaît sur l'histogramme des coïncidences comme deux pics autour du délai zéro comme on peut le voir sur la figure 3.13 b. Ce phénomène est appelé diaphonie (*cross-talk* en anglais). Sur notre montage, le temps d'arrivée des photons dus à la diaphonie est d'environ 3 ns, ce qui correspond à une distance d'environ un mètre. Leur détection se fait donc après multiple réflexions mais apparaît tout de même sur l'histogramme des coïncidences, montrant que celui-ci est très sensible. Ces photons doivent donc être filtrés optiquement pour calculer correctement l'histogramme des coïncidences.

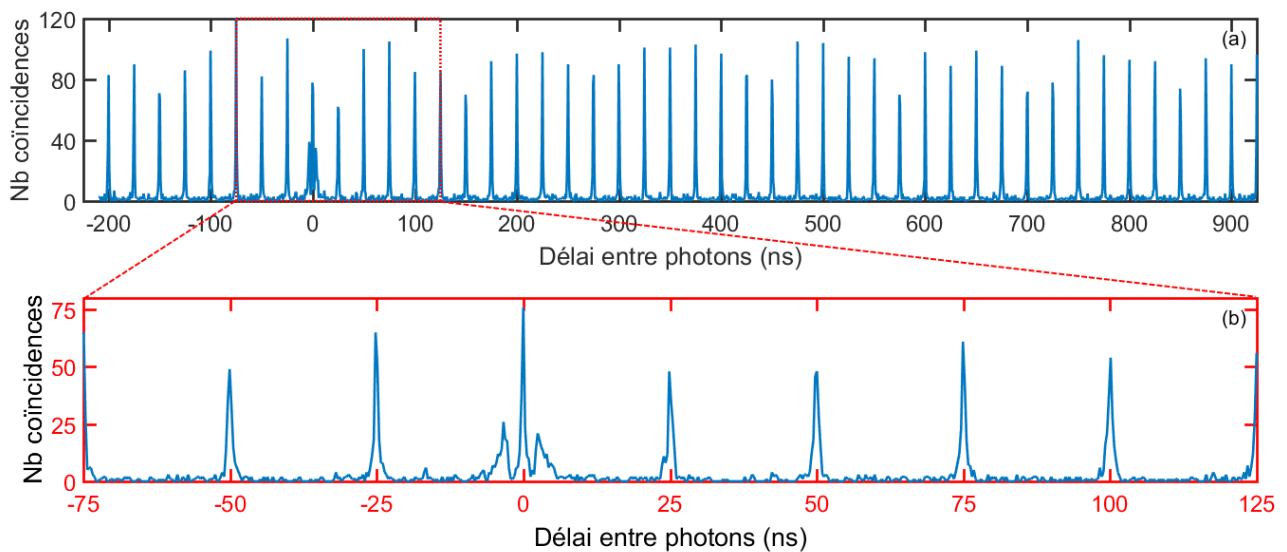


Figure 3.13 : (a) Histogramme des coïncidences en régime impulsionnel pour la réflexion laser. La modulation de la valeur maximum des pics est due à l'échantillonnage, l'aire des pics restant constante. (b) Agrandissement de la zone autour du pic à zéro délai. Les deux pics latéraux très proches du pic à zéro délai sont dus au phénomène de diaphonie (*cross-talk*).

Fonction d'autocorrélation en intensité

La fonction d'autocorrélation en intensité (ACFI pour *Autocorrelation Function of the Intensity*) permet de mieux caractériser la statistique d'émission en comparant celle-ci à une statistique poissonnienne. Elle peut être calculée à partir de l'histogramme des délais simplement en normalisant celle-ci.

La valeur de l'ACFI permet de déduire la statistique d'émission de l'émetteur. Si la valeur est inférieure à 1, l'émission est sous-poissonnienne et traduit d'un dégroupement de photons (figure 3.14 a). Les photons sont émis un par un, ce qui est caractéristique d'une source de photons uniques. Si la valeur est supérieure à 1, l'émission est dite super-poissonnienne et résulte d'un groupement de photons (figure 3.14 b). La source de lumière émet alors les photons par paquets comme la majorité des sources de lumière dont les sources thermiques (ampoule électrique, soleil, etc). Si cette valeur est égale à 1, l'émission possède une statistique poissonnienne (figure 3.14 c). L'émetteur produit toujours un flux aléatoire sans corrélation entre les instants d'émission des photons au cours du temps, comme c'est le cas pour toutes les sources cohérentes comme le rayonnement laser.

Dans le cas impulsif, c'est l'aire des pics qui doit être normalisée (figure 3.14 b). Le facteur de normalisation dépend du taux de répétition T , du temps d'acquisition total T_{acq} , et du nombre de photons moyen détectés par seconde sur chacune des photodiodes i.e. l'intensité du signal sur celles-ci, notés I_1 et I_2 . Le facteur de normalisation s'écrit alors $N=I_1 \cdot I_2 \cdot T \cdot T_{acq}$ [137].

La fonction d'autocorrélation en intensité tend vers 1 aux délais longs dans le cas de données expérimentales. Ce phénomène est causé par la durée finie de l'expérience. En effet, lorsque le délai entre les photons devient non négligeable devant la durée de l'expérience, le nombre de coïncidences possibles diminue car certains photons ne contribuent plus.

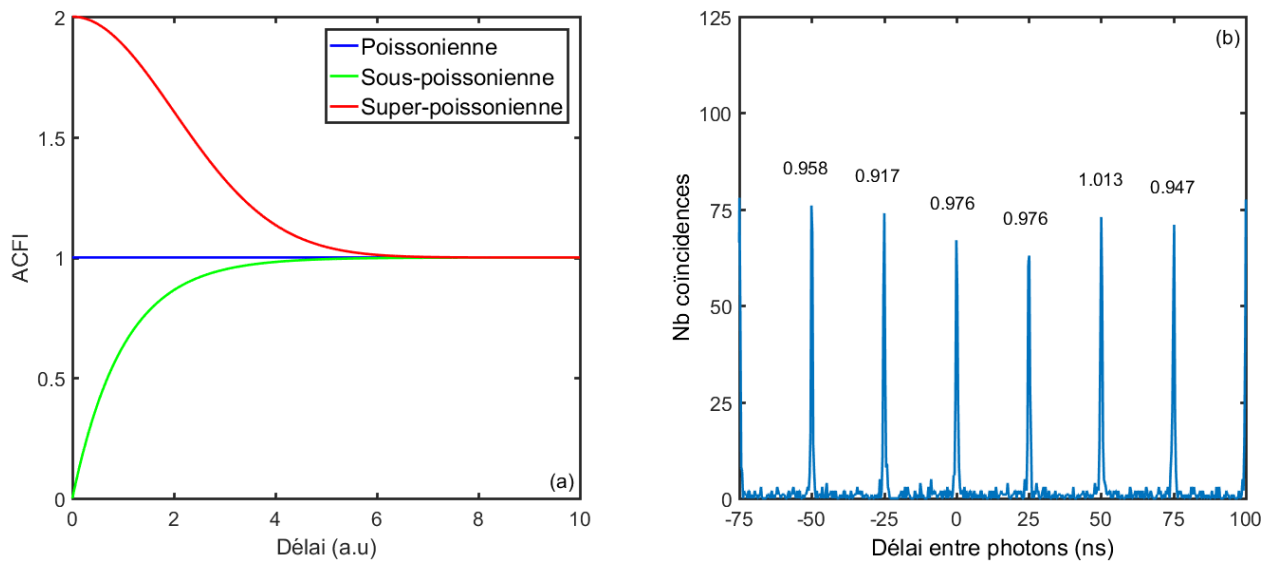


Figure 3.14 : (a) Fonction d'autocorrélation en intensité en fonction du délai entre photons pour une émission super-poissonnienne (rouge), poissonnienne (bleue) ou sous-poissonnienne (vert). (b) Histogramme des coïncidences et valeurs normalisées de l'aire des pics pour la fonction d'autocorrélation en intensité.

Lorsque la fonction d'autocorrélation est calculée pour un nanocrystal, elle permet de voir le scintillement. En effet, le scintillement peut être assimilé à la création de paquets de photons pendant les périodes brillantes. Calculées sur différentes échelles de temps, elle permet alors de se rendre compte de la dynamique qui régit le scintillement. La fonction d'autocorrélation en intensité a notamment été utilisée par Messin et al. [138] pour caractériser la statistique d'émission des nanocristaux de CdSe/CdS et mettre en évidence le phénomène de scintillement rapide présent dans ces nanocristaux. Elle a ensuite été utilisée par D. Canneson au sein de notre équipe pour prouver la suppression du scintillement aux temps longs dans les nanocristaux de CdSe/CdS à basse température [139].

Lorsqu'on fait tourner le polariseur, la fonction d'autocorrélation de l'intensité ne peut être calculée à partir des signaux détectés par les deux photodiodes. En effet, la modulation du signal fausse alors les valeurs de l'histogramme des coïncidences. Pour des délais supérieurs au temps mort de la photodiode, on pourrait *a priori* mesurer l'histogramme des délais en utilisant une seule photodiode. Cependant, un autre artefact, l'*after-pulsing* empêche cette mesure pour des délais inférieurs à 10 μ s. En effet après la détection d'un photon et la génération d'un premier signal électronique, une photodiode à avalanche peut générer une seconde impulsion qui sera considérée comme un événement de photodétection par la carte de comptage. Il est toutefois possible à ces échelles de temps de négliger la rotation du polariseur, et donc d'utiliser les deux photodiodes ce qui permet de passer outre l'*after-pulsing*.

Le raccord entre ces deux méthodes de calcul dépend des intensités relatives des signaux des photodiodes. Il n'est cependant pas nécessaire de faire ce raccord car on peut choisir l'une ou l'autre de ces méthodes suivant l'objet de l'étude. Pour l'étude de l'émission bi-excitonique ou du scintillement aux temps courts, on peut négliger la rotation du polariseur et on utilise les signaux des deux photodiodes, alors que pour le scintillement aux temps longs (supérieurs à l'*after-pulsing*) on peut se contenter du signal d'une seule photodiode.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons abordé les différents éléments nécessaires aux mesures présentées par la suite.

Nous utilisons plusieurs systèmes de microscopie confocale pour étudier les nanocristaux à l'échelle individuelle. Le premier fonctionne à température ambiante et présente une grande souplesse d'utilisation. Le second est associé à un cryostat. Il est plus délicat à utiliser mais présente une stabilité de positionnement qui permet de caractériser l'émission de nanocristaux de 4K à 300K pendant plusieurs heures.

Le positionnement des nanocristaux sur l'échantillon est une étape clé de leur étude à l'échelle individuelle. Plusieurs approches ont été abordées durant le projet QDOTICS, comme l'utilisation de trous gravés dans un polymère et dans lesquels les nanocristaux sont déposés. Pendant mes travaux, j'ai aussi utilisé le dépôt à la tournette, qui permet de déposer les nanocristaux de manière aléatoire sur l'échantillon tout en contrôlant facilement leur concentration.

Le système de comptage de photons utilisé couplé à un montage H-B&T permet enfin d'extraire de nombreuses propriétés optiques, comme la polarisation de l'émission ou le temps de vie de fluorescence, à partir d'une seule série de mesures.

4. Émetteur unique sur réseau d'or à température ambiante

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les nanocristaux de CdSe/CdS étaient des objets prometteurs comme briques de base pour des systèmes photoniques grâce à leur facilité d'utilisation et leurs propriétés optiques (efficacité quantique élevée, scintillement supprimé, émission de photons uniques, émission dans la gamme des longueur d'onde visibles).

Nous avons ensuite examiné dans le chapitre 2 comment les propriétés d'émission de ces nano-émetteurs pouvaient être encore optimisées grâce à la modification de leur environnement électromagnétique. La structuration de cet environnement permet de modifier les canaux de désexcitation disponibles. Si la densité de modes de désexcitation augmente, les recombinaisons des états excités sont alors plus rapides. La proportion de canaux radiatifs et leur répartition en \vec{k} peut également changer, ce qui modifie l'efficacité quantique et le diagramme de rayonnement du système.

De nombreuses structures plasmoniques différentes ont donc été étudiées ces dernières années pour contrôler l'émission spontanée de nano-objets individuels, comme des nano-trous [96, 140], des nano-antennes plasmoniques [106, 134], des films métalliques semi-continus [83, 84] ou encore des cavités plasmoniques [134, 141]. Ces structures présentent toutes un confinement important du champ caractéristique des plasmons localisés et qui permet une forte diminution du temps de vie de l'émission, mais nécessite un positionnement précis de l'émetteur au maximum du champ électrique. Pour des champs extrêmement confinés comme dans de nombreuses structures plasmoniques, cela implique de maîtriser la position de l'émetteur à l'échelle du nm.

Pour le projet QDOTICS, nous avons cherché à réduire cette contrainte de positionnement en exploitant le caractère délocalisé des plasmons de surface sur un film d'or plan. En structurant le film, nous avons cherché à coupler l'émission spontanée à des canaux radiatifs. En effet, si la présence de la couche métallique introduit de nouveaux canaux de désexcitation par le biais des plasmons, ceux-ci sont hors du cône de lumière. Pour décrire notre approche, on peut parler de découplage de l'émission spontanée assistée par plasmons de surface

Nous avons choisi pour ce projet d'utiliser des réseaux métalliques comme découpleur. Ces structures sont élaborées par une méthode nécessitant peu d'étapes et bien maîtrisée par l'équipe du LICB. Les réseaux sont entièrement métalliques ce qui les rend plus robustes. Ils sont de plus facilement optimisables en faisant varier le pas du réseau et le facteur de remplissage (ou *filling factor* en anglais), ainsi que le matériau.

Les réseaux utilisés dans cette partie sont fabriqués par lithographie à faisceau d'électrons (*e-beam lithography*, figure 4.1). Un substrat d'ITO est d'abord gravé en forme de réseau en balayant un faisceau d'électrons pour dessiner la structure du réseau (a) puis en retirant l'ITO illuminé avec un solvant par une étape dite de développement (comme en photographie, *lift-off* en anglais) (b). Une première couche d'or est déposée par évaporation thermique (c). Une deuxième étape de développement avec un autre solvant retire l'ITO restant et l'or déposé dessus et il ne reste alors plus que la structure d'or (d). Une deuxième couche est alors déposée pour obtenir le réseau final (e). Une image au microscope électronique à balayage du réseau utilisé en partie 5 est montrée figure 4.1 (f).

La surface totale de l'échantillon est de 2 mm² et comporte 10 réseaux situés au centre de celui-ci. Chacun est constitué de 10 traits de 50 nm de haut déposés sur un film d'or de 50 nm, et de largeur w

variable. La plus grande partie du substrat ne comportant pas de réseaux, il est possible d'examiner la modification de l'émission des nanocristaux lorsqu'ils sont soit sur l'or plan, soit couplés à un réseau et ce sans changer d'échantillon. Les réseaux ont un pas de 650 nm, proche de la longueur d'onde effective du plasmon de surface 645 nm. Celle-ci est calculée pour optimiser le couplage des nanocristaux utilisés, dont la longueur d'onde d'émission dans l'air est de 670 nm et en considérant l'indice effectif calculé pour le plasmon qui est $n_{\text{eff}}=1,04$.

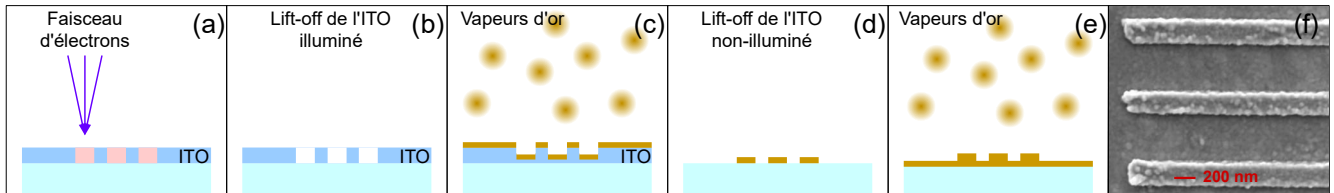


Figure 4.1 : Fabrication des réseaux d'or par lithographie à faisceau d'électrons. (a) Première illumination pour graver l'ITO. (b) Première étape de développement (*lift-off* en anglais). L'échantillon est trempé dans un solvant pour enlever l'ITO illuminé. (c) Dépôt de la première couche d'or. (d) Seconde étape de développement, enlevant le reste de l'ITO ainsi que l'or déposé dessus. (e) Dépôt de la seconde couche d'or pour obtenir le réseau final. (f) Image du réseau au microscope électronique à balayage (MEB).

4.1 Effet de la position

Dans le cadre du projet QDOTICs, l'influence de la position de l'émetteur sur son émission spontanée a été étudiée par Arunandan Kumar au LICB, à la fois par des simulations numériques et des mesures expérimentales. Les résultats obtenus dans cette partie ont donné lieu à une publication [133]. Dans cette partie, le positionnement des nanocristaux est assuré expérimentalement par la méthode décrite en partie 3.2.2 utilisant des trous dans une matrice de PMMA. Les résultats présentés ici utilisent des nanocristaux fabriqués à l'ESPCI, qui émettent à une longueur d'onde de 670nm et possèdent une coquille épaisse de 10 nm. Des nanocristaux commerciaux de CdSe/ZnS ont également été utilisés à titre de comparaison dans le cadre de la publication [133] mais ils ne seront pas présentés ici.

4.1.1 Émission spontanée assistée par plasmons de surface

L'effet du réseau sur la collection de l'émission peut être compris en utilisant l'imagerie de Fourier. Cette technique consiste à observer dans le plan de Fourier de l'objectif le diagramme de rayonnement de l'émetteur. Elle permet de comprendre suivant quels vecteurs d'onde est émise la lumière et si l'objectif est assez ouvert pour collecter l'émission. En effet, suivant le diagramme de rayonnement qui dépend des matériaux utilisés pour l'interface, l'objectif ne collecte pas toute l'émission s'il n'est pas assez ouvert (figure 4.2). Pour l'imagerie de Fourier, un objectif à huile placé sous le film d'or (ou le réseau) est utilisé pour collecter la lumière pour un maximum d'orientations des vecteurs d'onde et ainsi recueillir le maximum d'informations. Ces vecteurs d'onde peuvent alors être observés dans le plan de Fourier de l'objectif, dont on fait l'image par un jeu de lentilles.

Dans le cas de nanocristaux déposés sur une surface d'or plane, l'image dans le plan de Fourier est constituée d'un cercle de rayon $k_{\text{SPP}} > k_0$ (figure 4.3 a). Ce cercle de rayon k_{SPP} indique que l'émission est favorisée pour les vecteurs d'ondes égaux à ceux du plasmon et donc que l'émission se fait principalement par couplage avec celui-ci. Comme attendu, la valeur $k_{\text{SPP}}/k_0 = 1,05$ obtenue est supérieure à 1 et on ne peut donc pas atteindre de tels vecteurs d'onde avec un objectif à air (la limite pour un objectif d'ouverture

numérique 0,82, comme celui de l'Attodry, est représentée en bleu sur la figure 4.3 a).

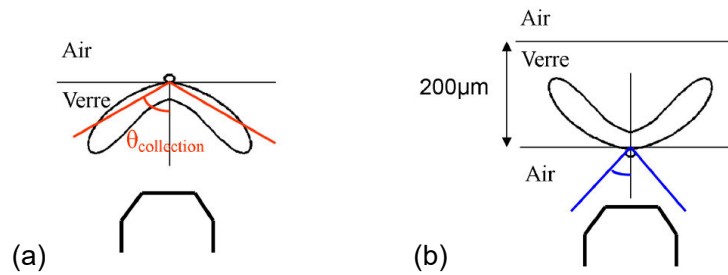


Figure 4.2 : (a) Diagramme de rayonnement d'un dipôle et collection par un objectif à air. (b) Même chose pour un objectif à huile. Adaptée de [128].

L'utilisation d'un réseau permet de palier ce problème comme nous l'avons vu dans la section 2.3. Dans l'espace de Fourier, l'introduction d'un réseau se traduit par l'apparition de deux cercles translattés de $\pm G = 2\pi/\Lambda$ (où Λ est le pas du réseau) par rapport au cercle initial du plasmon. La figure 4.3 (c) représente l'image dans le plan de Fourier de l'émission d'un nanocristal placé exactement au centre du réseau entre deux traits. Dans nos expériences et simulations, la direction non invariante par translation du réseau est notée x . Si le pas du réseau est bien ajusté, on peut donc avoir une forte augmentation du signal au centre du plan de Fourier i.e. dans la direction d'émission normale au plan (figure 4.3 b). Ceci permet de collecter la lumière issue du couplage avec les plasmons même avec un objectif à air, même d'ouverture numérique limitée (O.N. = 0,82 en bleu sur la figure 4.3). Les mesures réalisées au LICB sont cohérentes avec les résultats obtenus par simulation montrés en figure 4.3 (d), où on peut voir clairement les deux demi-cercles correspondants aux ordres de diffraction ± 1 du réseau. Le nanocristal est modélisé par 2 dipôles incohérents et orthogonaux, perpendiculaires à l'axe c du nanocristal. Des données complémentaires non présentées ici montrent que l'élargissement spectral, la largeur des raies du réseaux ou la position de l'émetteur sur celui-ci influent peu sur l'image dans le plan de Fourier, ce qui signifie que la collection reste pratiquement identique [86].

La présence du réseau permet donc de rediriger l'émission spontanée dans le cône de lumière par le biais du couplage du plasmon de surface au réseau, augmentant ainsi l'efficacité de collection. A. Kumar a estimé théoriquement cette augmentation en comparant les efficacités de collection pour un nanocristal sur verre, film d'or plan mince (50 nm) ou couplé au réseau d'or. Les calculs sont réalisés à la fois pour un objectif à huile (O.N. = 1,3), donc en transmission via le substrat, et pour un objectif à air dans la configuration de réflexion dans l'air (O.N. = 0,6). La longueur d'onde utilisée pour les calculs est de 670 nm et le nanocristal est placé 10 nm au-dessus du substrat dans le cas de la lame de verre et du film d'or. Dans le cas du réseau, il est placé à 1 nm au-dessus des traits du réseau et entre deux traits. Il n'est en effet pas possible pour des raisons numériques de faire le calcul pour un nanocristal situé plus près du film et entre deux traits. Cette différence n'est *a priori* pas critique puisque l'épaisseur de peau dans l'air est d'environ $375 \text{ nm} \gg 51 \text{ nm}$, ce qui signifie que le nanocristal est toujours entièrement « recouvert » par le plasmon.

L'efficacité de collection de l'émission spontanée d'un nanocristal (modélisé là encore par un dipôle 2D) déposé sur verre est largement supérieure en transmission ($\sim 70\%$) dans le verre qu'en réflexion dans l'air ($< 6\%$) [133]. Ceci s'explique par l'asymétrie du diagramme de rayonnement d'un dipôle 2D à une interface, comme représenté en figure 4.2.

Pour un film d'or mince continu, la collection augmente légèrement en réflexion à cause de l'effet de miroir, et diminue en contrepartie en transmission. Le faisceau d'excitation réfléchi contribue également à l'excitation et augmente le signal total. Les résultats présentés ici sont normalisés pour compenser cet effet et

n'observer que les changements dans la collection.

L'efficacité de collection par réflexion augmente beaucoup sur réseau grâce au découplage du plasmon dans le cône de lumière : elle devient environ 3 fois supérieure à celle sur or plan, atteignant une valeur de 23 % comparable à celle obtenue en transmission. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1

	Lame de verre	Film d'or mince	Réseau
Taux de collection en réflexion (O.N. = 0,6)	4,5 %	7,6 %	23 %
Taux de transmission en réflexion (O.N. = 1,3)	68 %	54 %	26 %

Tableau 4.1 : Taux de collection sur lame de verre, film d'or et réseau calculé en réflexion pour un objectif à air d'ouverture numérique O.N. = 0,6 et en transmission pour un objectif à huile d'ouverture numérique O.N. = 1,3.

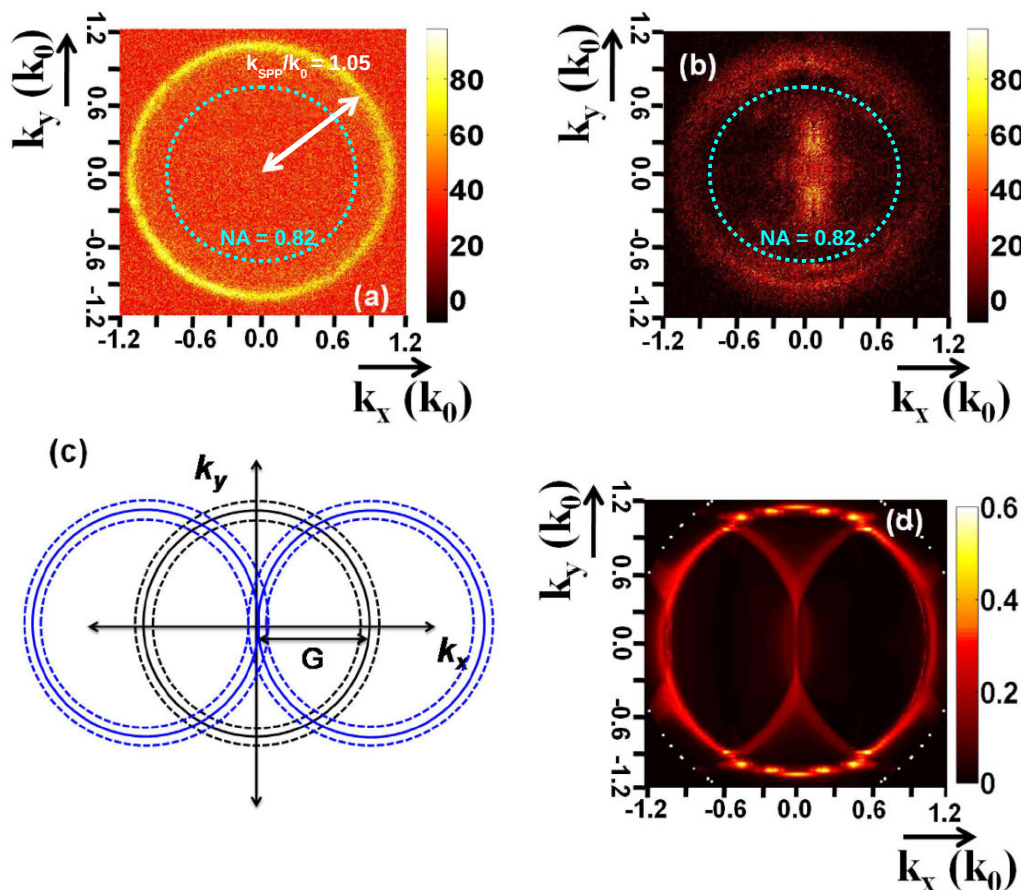


Figure 4.3 : (a) Image dans le plan de Fourier de l'objectif de l'émission d'un nanocrystal sur film d'or plan. Un cercle correspondant au plasmon de surface de l'or de vecteur d'onde k_{SPP} est visible. Le cercle en pointillés bleus représente l'ouverture numérique de notre objectif de microscope ouvert à O.N. = 0,82. (b) Idem pour un nanocrystal au centre d'un réseau d'or. (c) Schéma de l'émission d'un nanocrystal sur un réseau imagée dans le plan de Fourier. Le plasmon sur film plan est représenté en noir alors que les ordres de diffractions ± 1 dus au réseau sont représentés en bleu. Les lignes pointillées correspondent à l'élargissement dû à la largeur spectrale de l'émetteur. (d) Image dans le plan de Fourier simulée par la méthode de transformation de Fourier modale pour un nanocrystal au centre d'un réseau d'or. Adaptée de [86].

Nous avons vu dans cette partie que le plasmon de surface était renvoyé dans le cône de lumière par le réseau. Pour obtenir un découplage optimum de l'émission spontanée via les plasmons de surface, on cherche donc à optimiser le réseau pour avoir un bon couplage de l'émission aux plasmons de surface. L'originalité de notre approche est que nous recherchons aussi une dépendance minimale des performances du réseau avec la position de l'émetteur.

4.1.2 Densité d'états et optimisation du réseau

On peut aussi caractériser l'efficacité du découplage de l'émission par le réseau en termes de densité d'états locale et en calculant le taux de déclin radiatif total d'un émetteur dipolaire placé sur le réseau. A. Kumar a d'abord étudié théoriquement puis expérimentalement l'effet de la largeur w des traits du réseau (i.e. le facteur de remplissage) sur le couplage avec l'émetteur. Les résultats présentés ici traitent d'un réseau en or mais des réseaux en argent ont aussi été étudiés [133].

Densité d'états locale 2D

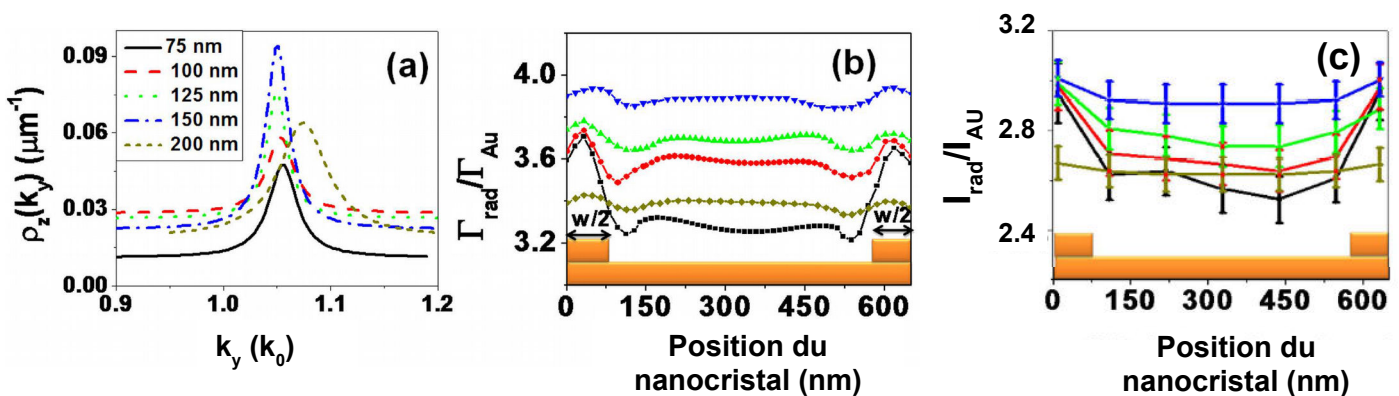


Figure 4.4 : (a) Densité d'états locale 2D d'un dipôle simple orienté selon z placé au centre du réseau (conditions optimales pour le couplage) pour différents facteurs de remplissage montrant la résonance plasmon. Le graphe est centré sur la résonance du plasmon de surface à une interface verre/or i.e. pour $k_{\text{SPP}}/k_0 = 1,04$. Il permet de voir l'influence de la taille des traits. (b) Taux de recombinaison radiatif calculé pour différents facteurs de remplissage en fonction de la position de l'émetteur entre les traits. Les valeurs sont moyennées en prenant en compte l'orientation aléatoire du nanocristal et donc du dipôle 2D dégénéré par lequel il est modélisé. Elles sont normalisées par le taux de recombinaison radiatif sur film d'or plan. (c) Valeurs mesurées de l'augmentation de l'intensité de fluorescence en fonction de la position sur le réseau par rapport au film d'or plan. Les valeurs sont des moyennes sur environ 70 nanocristaux individuels, les barres d'erreurs représentant l'écart type dans les mesures. Les mêmes couleurs associées à chaque largeur de trait sont utilisées dans toutes les figures.

La densité d'états locale 2D est représentée en figure 4.4 (a) en fonction de la largeur des traits du réseau. Elle est calculée dans les conditions optimales de couplage pour faire ressortir l'effet de la taille des traits, c'est-à-dire pour un dipôle orienté verticalement et placé au centre du réseau d'or. On y voit une résonance pour $k_y = k_{\text{SPP}}$, ce qui montre le couplage du dipôle au plasmon de surface.

En faisant le calcul pour différents facteurs de remplissage du réseau, on voit premièrement que l'une des résonances est décalée par rapport aux autres, indiquant un déplacement de la résonance plasmon. Cette résonance décalée apparaît pour des traits très larges (200 nm). Cet effet a déjà été constaté par d'autres équipes [142, 143] et peut être expliqué par un changement dans les propriétés des modes de Bloch du réseau pour des facteurs de remplissage trop élevés [143]. Il faut alors adapter la période du réseau pour

contrebalancer cet effet.

On obtient également une valeur de largeur de trait donnant un couplage optimal : le couplage entre l'émission du dipôle et le plasmon dans le réseau est maximal pour une largeur de trait de 150 nm. On a donc une valeur optimale à la fois pour le pas et le facteur de remplissage du réseau, permettant un bon découplage de l'émission spontanée via le plasmon de surface.

On cherche toutefois à obtenir une dépendance minimale du couplage en fonction de la position de l'émetteur.

Influence de la position de l'émetteur

A. Kumar a ensuite cherché à modéliser l'influence de la position de l'émetteur par rapport aux traits du réseau sur la fluorescence. Il a utilisé le formalisme de Green [142, 144] pour calculer les taux de déclin radiatif et non radiatif d'un nanocristal à différentes positions sur le réseau. Les résultats (figure 4.4 b) obtenus sont des valeurs moyennées pour tenir compte de l'orientation aléatoire du nanocristal. Les résultats sont normalisés par les taux obtenus sur un film d'or plan ce qui permet d'observer uniquement l'effet de la structure.

On confirme premièrement que l'accélération varie en fonction de la taille des traits du réseau comme observé en figure 4.4 (a). On observe une accélération allant jusqu'à un facteur 4 des recombinaisons radiatives pour un réseau optimisé avec des traits de 150 nm de large.

On observe également que la position de l'émetteur entre les traits influe sur l'accélération pour les valeurs de largeur de trait autres que la valeur optimale. Cette propriété peut s'interpréter en termes de nanocavités métalliques : les deux traits constituent deux miroirs et un mode de cavité apparaît entre les traits. Dans le cas où cette cavité possède une longueur $L_{cav} = p\lambda_{SPP}/2$ avec p entier, ce mode de cavité présente un ventre et l'accélération de l'émission spontanée est alors plus forte au centre de la cavité i.e. entre deux traits. Au contraire, si on a $L_{cav} = 645 - 150 = 495 \text{ nm} \approx 0,75\lambda_{SPP}$, la réponse de la cavité est homogène, ce qui diminue les variations de l'accélération de l'émission spontanée avec la position.

Les données expérimentales obtenues en prenant l'intensité de fluorescence donnent une dépendance de la position avec la largeur des traits, ce qui permet de confirmer les simulations (figure 4.4 c). Pour des largeurs de traits non optimales, l'augmentation de l'intensité varie avec la position. Pour la largeur optimale $w = 150 \text{ nm}$, l'augmentation de l'intensité de fluorescence est maximale et ne varie pas avec la position. Pour une largeur de trait plus grande, le facteur de remplissage du réseau est trop élevé et modifie les modes de Bloch responsables du couplage de l'émission aux plasmons. On observe alors une chute d'intensité, qui peut être compensée en changeant le pas du réseau pour être en accord avec le changement d'indice effectif du plasmon [133].

On note enfin la présence de variations quand l'émetteur est très proche ou sur les traits. Ceci est causé par un effet d'antenne (confinement important du champ) au niveau du trait, plus important lorsque le trait est plus fin comme on peut le voir figure 4.4 (b et c).

Dans cette partie, nous avons d'abord montré que le réseau permettait de bien découpler l'émission du nanocristal vers le champ lointain grâce aux plasmons de surface. Le réseau bien accordé permet de mieux collecter l'émission en ramenant celle-ci dans le cône de lumière. Nous avons ensuite vu que le facteur de remplissage du réseau affectait également l'émission spontanée. Cet effet a été comparé à un effet de cavité créé par les traits du réseau. C'est cet effet de cavité qui donne les variations d'intensité de fluorescence avec la position.

L'influence de la taille du trait joue sur la largeur de la cavité, alors que le pas du réseau joue sur le découplage du plasmon vers le champ lointain. En optimisant les deux, on peut obtenir une émission

spontanée bien découplée par le plasmon peu importe la position de l'émetteur dans le réseau.

4.2 Polarisation de l'émission

Nous utilisons ici des réseaux avec une largeur de trait de 75 nm et une période de 640 nm. Ces réseaux sont accordés à la longueur d'onde d'émission des nanocristaux utilisés (émission à $\lambda_{em} = 660$ nm). En effet, pour une longueur d'onde d'émission du nanocristal de 660 nm, le plasmon de surface sera à une longueur d'onde de $\lambda_{SPP} = \lambda_{em}/n_{SPP}$ avec $n_{SPP} = k_{SPP}/k_0 = 1,04$ ce qui donne une longueur d'onde $\lambda_{SPP} = 635$ nm. Par microscopie électronique à balayage, on constate que nos réseaux ont une période allant de 630 nm à 650 nm. La longueur d'onde de résonance peut donc varier de 20 nm. La résonance plasmon est cependant large (20 nm) et la majorité des nanocristaux sont couplés aux plasmons.

Les simulations présentées dans cette partie ont également été réalisées au LICB suite à des échanges sur les résultats expérimentaux que j'ai obtenus durant ma thèse et qui sont présentés ici.

Les données de la partie précédente [133] ayant été obtenues en parallèle à nos expériences présentées dans cette partie et publiées dans [145], les largeurs de traits ne sont pas optimisées ici mais le seront dans le chapitre 5. Le comportement des nanocristaux déposés sur le réseau peut donc varier un peu avec la position et ajoute une source de dispersion des données mesurées supplémentaire.

Les modifications de temps de vie et d'intensité du signal ayant déjà été vérifiées par l'équipe du LICB, nous nous intéressons en particulier dans cette partie à la polarisation de l'émission et à la statistique des corrélations entre photons.

4.2.1 Étude théorique

Les études théoriques utilisent la méthode par transformation de Fourier modale pour calculer le taux de polarisation de l'émission [145, 146]. Le nanocristal est toujours modélisé par deux dipôles dégénérés et incohérents, orthogonaux à l'axe c du nanocristal. La polarisation de l'émission est déterminée en faisant tourner un polariseur dans le plan (x,y) . On prend l'axe y parallèle aux traits du réseau et on définit θ comme l'angle entre l'axe x et l'axe propre du polariseur (voir figure 4.5). On attend alors trois comportements différents suivant que l'axe c du nanocristal est selon x , y ou z .

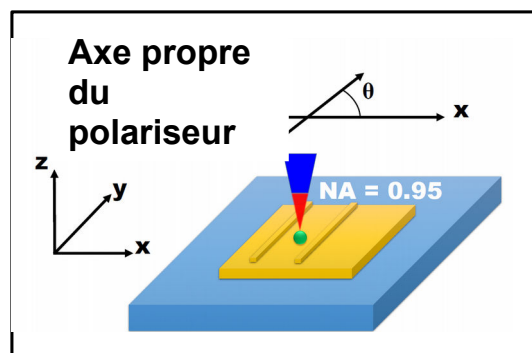


Figure 4.5 : Représentation schématique du réseau d'or invariant en y . L'axe propre du polariseur est incliné d'un angle θ par rapport à l'axe x .

Pour un nanocristal sur or plan, on obtient les résultats présentés figure 4.6 (a). Dans le cas d'un nanocristal avec son axe c selon l'axe z (à droite sur la figure), les deux dipôles incohérents sont dans le plan et l'émission n'est donc pas polarisée pour des raisons de symétrie.

Dans les deux autres cas, l'un des dipôles est selon l'axe z et n'influe donc pas sur la polarisation,

alors que l'autre dipôle est dans le plan. Le champ est donc polarisé selon l'axe du dipôle situé dans le plan. Ces diagrammes permettent de déduire le taux de polarisation de l'émission en examinant les intensités minimales et maximales sur le diagramme. Pour un nanocristal sur or peu importe l'orientation, le taux de polarisation ne dépasse alors jamais 30 % (valeurs maximales obtenues pour un nanocristal ayant un axe c dans le plan de l'or).

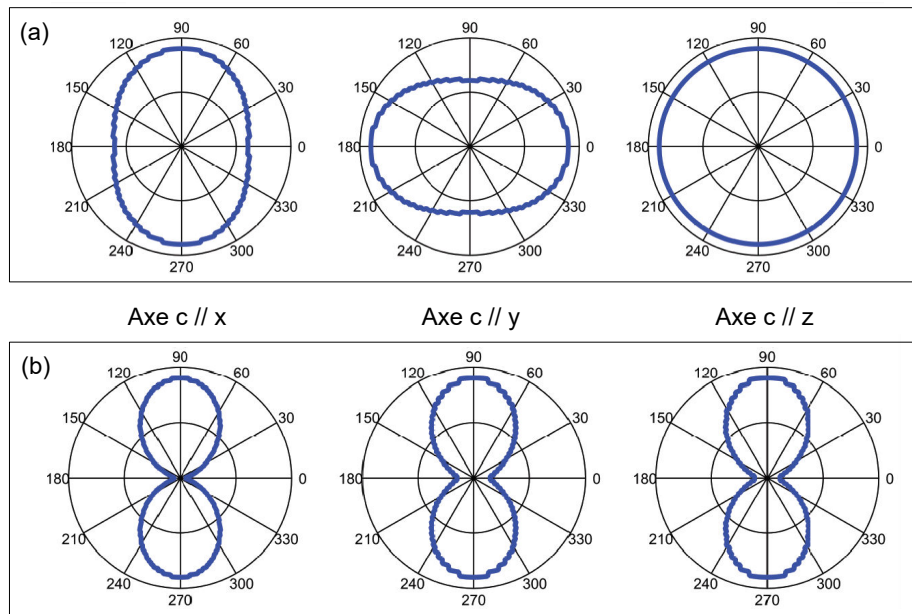


Figure 4.6 : Représentation polaire du champ électromagnétique émis par un nanocristal sur film d'or épais (100nm) (a) ou réseau d'or (b). Le nanocristal est modélisé par un dipôle placé à 15 nm au-dessus de la surface et dont l'axe c est selon x , y ou z (de gauche à droite). Les valeurs angulaires indiquent la position, notée θ , de l'axe propre de l'analyseur par rapport à l'axe x , comme représenté en 4.5.

Pour un nanocristal déposé sur un réseau d'or et entre deux traits, le comportement en polarisation est grandement modifié. En effet, le signal est alors toujours polarisé suivant l'axe invariant par translation du réseau (y sur les figures). Il est également très polarisé, avec un taux de polarisation de 71 % minimum dans le cas où l'axe c est suivant y (figure 4.6 b) et pouvant aller jusqu'à 88 % dans le cas où l'axe c est suivant x (figure 4.6 a). Le cas intermédiaire où l'axe c est suivant z donne un taux de polarisation de 78 %.

La direction de polarisation privilégiée et les légères variations de taux de polarisation selon l'orientation proviennent de la polarisation transverse magnétique (TM) des plasmons de surface. Le champ électrique se propage suivant y et est périodique en x . Les traits du réseau, orientés suivant y , supportent des modes de Bloch plasmoniques dont les composantes sont alors majoritairement suivant y et z .

Dans ces conditions, un dipôle orienté suivant x se couple plus faiblement aux modes de Bloch plasmoniques du réseau alors qu'un dipôle suivant y est au contraire fortement couplé à ces modes. Un dipôle suivant z possède un couplage intermédiaire à cause de son émission isotrope dans le plan (pour des raisons de symétrie). C'est ce qui explique pourquoi un nanocristal dont l'axe c est suivant x (et dont les deux dipôles qui le constituent sont suivant y et z) est plus fortement polarisé qu'un nanocristal dont l'axe c est suivant y (et dont aucun des dipôles n'est suivant y). Cette analyse explique aussi pourquoi la polarisation est toujours orientée suivant y quelle que soit l'orientation du nanocristal.

Dans ce cas, l'un des dipôles est suivant la direction de polarisation privilégiée y et l'autre suivant z ne contribue pas au signal collecté dans la direction normale. Le signal collecté est alors presque entièrement polarisé suivant y .

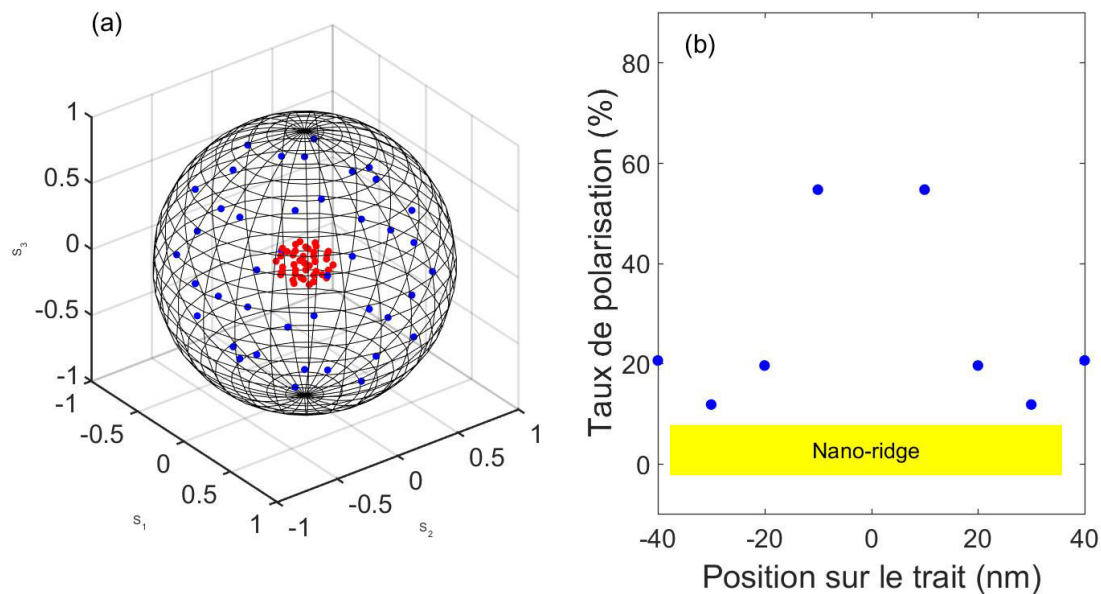


Figure 4.7 : (a) Représentation schématique du taux de polarisation sur film d'or plan (carrés rouges) et sur réseau d'or (ronds bleus) sur une sphère de Poincaré. La sphère de rayon unité correspondant à un taux de polarisation de 1 (i.e. 100 %), les points au centre ont donc un taux de polarisation de 0. (b) Taux de polarisation calculé pour un nanocristal au voisinage d'un trait de largeur 75 nm, comme ceux des réseaux utilisés pour les études expérimentales. On y voit un taux de polarisation réduit particulièrement au bord du trait.

On peut représenter ces résultats sur une sphère de Poincaré (figure 4.7 (a)). La distance par rapport au centre de la sphère représente le ratio de polarisation et varie entre 0 et 1. La position angulaire sur la sphère représente l'orientation de l'axe c . Nous avons calculé le taux de polarisation pour plusieurs orientations de l'axe c du nanocristal et pour les deux échantillons (film d'or et réseau d'or) puis reporté les résultats sur la sphère.

Les points rouges, avec leur faible taux de polarisation compris entre 0 et 20 %, représentent les nanocristaux sur film d'or plan. La forme en disque dans le plan (x, y) du nuage de point montre que le taux de polarisation est nul quand l'axe c est parallèle à z , conformément aux estimations précédentes (figure 4.6 a).

Les points bleus correspondent aux nanocristaux déposés sur réseaux d'or entre deux traits. Leur taux de polarisation est élevé et ils sont répartis de manière homogène sur la sphère, confirmant que le taux de polarisation dépend peu de l'orientation de l'axe c .

Pour expliquer certains résultats observés par la suite, nous avons aussi étudié quelle était la polarisation lorsque le nanocristal était à côté ou sur un trait du réseau (figure 4.7 b). Dans ces conditions, nous avons constaté que le taux de polarisation chutait, pouvant descendre jusqu'à une valeur de 20 % (contre 70 à 90 % entre les traits). L'orientation de la polarisation de l'émission reste toutefois parallèle aux traits.

4.2.1 Étude expérimentale

Nous avons ensuite fait des mesures pour confirmer ces études théoriques. Ces mesures sont réalisées à l'aide du polariseur tournant et les données sont extraites suivant la méthode détaillée en 3.3. Les résultats pour les nanocristaux sur film d'or plan ou sur réseau sont présentés graphiquement sur la figure 4.8 et moyennés dans le tableau 4.2.

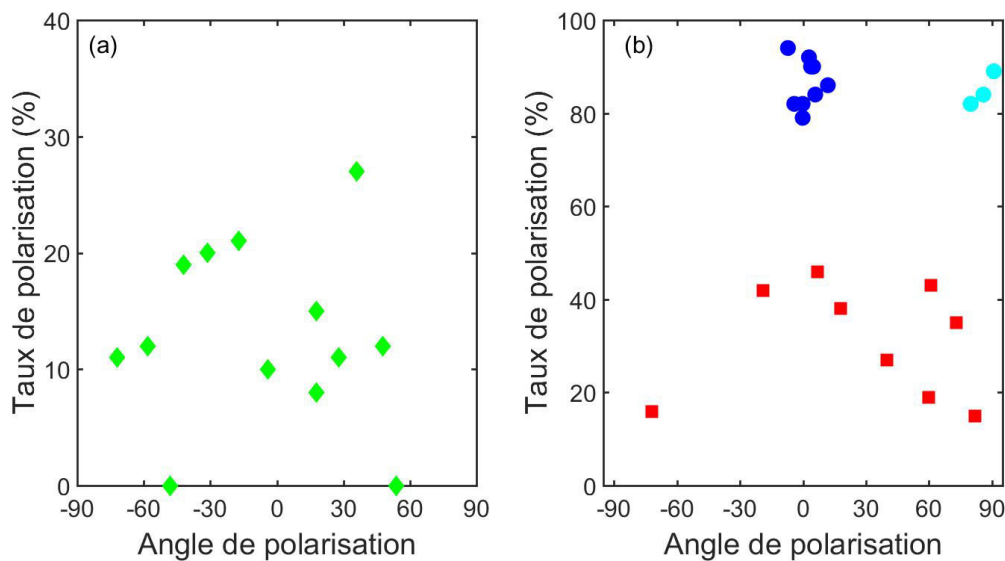


Figure 4.8 : Taux de polarisation en fonction de l'angle de polarisation pour des nanocristaux sur film d'or plan (a) et sur réseau d'or (b). Sur réseaux d'or, certains nanocristaux ont un taux de polarisation élevé comme attendu (ronds bleus et cyan) alors que d'autres sont moins polarisés (carrés rouges). Les ronds cyan sont les données après avoir tourné l'échantillon de 90° par rapport aux mesures précédentes.

Tableau 4.2

	NCs sur film d'or	NCs sur réseau	NCs sur réseau
R_{polar}	$12,3 \pm 7,8 \%$	$31,2 \pm 12,2 \%$	$87 \pm 4,9 \%$
θ_{polar}	$-27,6 \pm 39,5^\circ$	$9,8 \pm 50^\circ$	$-17,9 \pm 5,9^\circ$

Tableau 4.2 : Valeurs moyennes et écart type pour le taux de polarisation et l'angle de polarisation, correspondant aux nanocristaux de la figure 4.8 avec les mêmes codes couleurs. Les points en cyan sur la figure 4.8 sont compensés de 90° pour correspondre à une même orientation relative du réseau au polariseur.

Les résultats pour des nanocristaux sur film d'or plan sont comme attendus (figure 4.8 a). Le taux de polarisation est faible et compris entre 0 et 20 %. L'un des nanocristaux possède un taux un peu supérieur de 27 %, ce qui peut être dû à une coquille plus épaisse et donc une distance au film plus élevée, ou à une longueur d'onde plus courte par exemple. Une simulation à partir d'un modèle simple de réflexion du champ électromagnétique sur la surface a permis de confirmer cet effet de la taille de la coquille : lorsque la distance au film diminue, le taux de polarisation diminue également et cet effet est assez sensible (une variation de quelques nanomètres peut engendrer un changement de plusieurs %). L'angle de polarisation ne montre pas de direction privilégiée, comme attendu pour des nanocristaux aléatoirement orientés sur film d'or plan qui ne présente pas de direction préférentielle (figure 4.6 a et tableau 4.2). Cette observation permet de confirmer que ni la polarisation incidente ni le montage n'influent sur la polarisation du signal.

Pour les nanocristaux déposés sur un réseau d'or, on constate par contre une émission plus polarisée avec deux populations de nanocristaux différentes (figure 4.8 b).

Certains nanocristaux (ronds bleus/cyans) ont un taux de polarisation élevé dépassant 80 %, comme attendu pour des nanocristaux déposés sur réseau d'or (figure 4.6 b). La polarisation de l'émission de ces nanocristaux possède également une direction privilégiée (utilisée comme référence des angles on pourrait remonter à "y"). On voit une certaine dispersion ($\pm 15^\circ$) liée en grande partie à la méthode de détermination numérique de l'angle de polarisation.

Nous avons également vérifié que l'angle privilégié était bien dû au réseau et non à un quelconque artefact. En tournant l'échantillon de 90° , on obtient des angles de polarisation basculés de 90° par rapport aux mesures précédentes, indiquant que l'angle de polarisation est bien lié au réseau. Ces points sont décalés de 90° sur la figure 4.8 (b) (ronds cyans).

D'autres nanocristaux (carrés rouges) ont un taux de polarisation moindre, inférieur à 50 % et sans direction privilégiée. Les études théoriques montrent que le taux de polarisation peut diminuer près des traits du réseau (figure 4.7 b) mais la polarisation est dans ce cas toujours parallèle au réseau. Cette explication ne peut donc pas s'appliquer à tous ces nanocristaux au taux de polarisation plus faible.

L'autre explication possible est simplement que ceux-ci sont mal couplés au réseau. La largeur spectrale de l'émission de nos nanocristaux est de 33 nm, ce qui en considérant l'élargissement spectral homogène (~ 20 nm, [86]) donne un élargissement spectral inhomogène d'environ 20 nm de l'émission des nanocristaux. Les incertitudes de fabrication des réseaux peuvent également provoquer une variation de la période du réseau comme mentionné en début de partie, et peuvent atteindre 20 nm. Même si la résonance plasmon est relativement large (20 nm), il est donc possible que certains nanocristaux soient mal couplés aux réseaux. Une couche épaisse de ligands ou une coquille plus épaisse peuvent également diminuer le couplage entre le nanocristal et le réseau.

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés de polarisation de l'émission des nanocristaux, ainsi que la façon dont ces propriétés sont modifiées par le réseau. Nous avons en particulier constaté que le réseau permettait de fixer la direction de polarisation de l'émission et que dans le cas de nanocristaux bien couplés au réseau, le taux de polarisation était très élevé ($> 80\%$).

Nous allons étudier dans la partie suivante l'évolution du temps de vie de ces nanocristaux lorsqu'ils sont déposés sur réseaux d'or, ainsi que les modifications dans leur statistique d'émission.

4.3 Dynamique d'émission

La polarisation de l'émission des nanocristaux n'est pas la seule propriété modifiée par la présence du réseau d'or. Dans l'étude menée au LICB, il a notamment été montré que le temps de vie de fluorescence était également modifié en raison des changements dans la LDOS sur réseaux. Nous avons confirmé cet effet par nos mesures.

4.3.1 Temps de vie de fluorescence

Les nanocristaux de CdSe/CdS sont connus pour présenter deux états émissifs (neutre et ionisé) de rendements quantiques différents (cf partie 1.4). Ces deux états ont chacun un temps de vie différent et il faut donc utiliser un ajustement bi-exponentiel pour obtenir les temps de vie radiatifs de ces deux états.

La figure 4.9 présente les courbes de déclin de fluorescence pour un nanocristal déposé sur film d'or plan (figure 4.9 a) ou sur réseau d'or (figure 4.9 b). Dans les deux cas, le déclin de fluorescence est effectivement bi-exponentiel et il est possible d'extraire par ajustement de la courbe les valeurs de temps de vie de fluorescence pour les deux états. On obtient alors deux temps de vie, le plus long correspondant à la

recombinaison du mono-exciton X et le plus court à celle du trion X*.

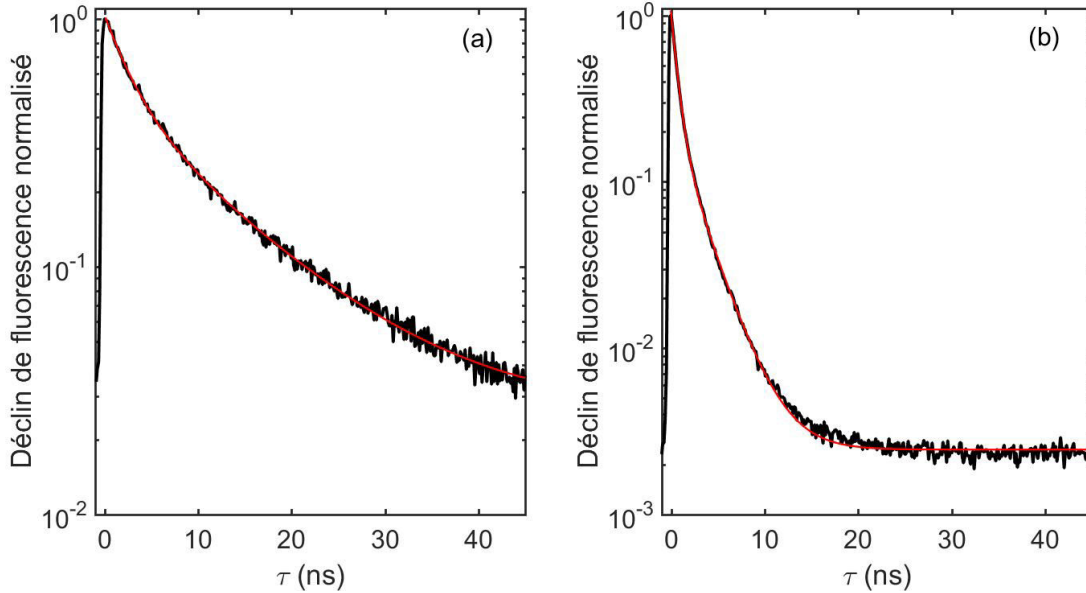


Figure 4.9 : Déclin de fluorescence pour un nanocrystal sur film d'or (a) et sur réseau (b). Les courbes rouges correspondent aux ajustements bi-exponentiels réalisés pour déterminer les deux temps de vie de fluorescence. Pour le nanocrystal sur film d'or (a), les deux temps de vie sont de 2,6 ns et 11 ns. Pour le nanocrystal sur réseau d'or, les deux temps de vie sont de 0,7 ns et 2,7 ns.

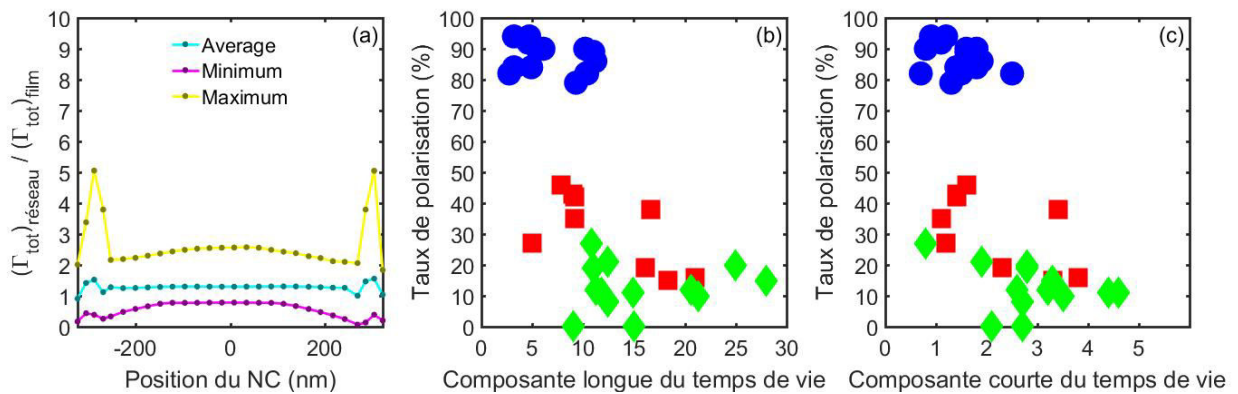


Figure 4.10 : (a) Augmentation du taux de déclin total calculée en fonction de la position du nanocrystal dans la cavité (entre deux traits du réseau). Suivant l'orientation du nanocrystal, l'exaltation du taux de déclin est différente et on représente donc les valeurs maximum, minimum et moyennes de cette exaltation (le taux de déclin sur or est pris pour les mêmes orientations lors du calcul). (b) Taux de polarisation en fonction du temps de vie long (état neutre). (c) Taux de polarisation en fonction du temps de vie court (état ionisé). (b&c) En vert pour les nanocristaux sur or plan, en bleu pour les nanocristaux « bien » couplés au réseau, en rouge pour les nanocristaux « mal » couplés au réseau.

Nous avons vu dans la partie précédente que l'orientation du nanocrystal par rapport au réseau pouvait modifier son couplage au plasmon. La figure 4.10 (a) montre les changements du taux de déclin total

d'un nanocristal placé entre deux traits du réseau et à 15 nm au-dessus de la surface en fonction de sa position et de l'orientation de son axe c. L'orientation donnant une exaltation maximum et minimum ainsi qu'une moyenne sur un ensemble de nanocristaux orientés aléatoirement sont représentées. Les valeurs sont normalisées par le taux de déclin total d'un nanocristal sur film d'or plan avec la même orientation de l'axe c.

On constate que le taux de déclin total est en moyenne plus fort que sur film d'or et dépend de l'orientation du nanocristal. Il apparaît également que l'exaltation peut varier significativement suivant l'orientation lorsque le nanocristal est proche des traits.

Les simulations prévoient une exaltation du taux d'émission spontanée par le réseau entre 0,8 et 2,6 (figure 4.10 a). Reprenant les mêmes codes couleurs et symboles que la figure 4.8 et la tableau 4.2, la figure 4.10 (b) (resp. c) présente le taux de polarisation en fonction de la durée de vie du mono-exciton (resp. du trion) à la fois pour des nanocristaux déposés sur film d'or (vert) et sur réseau d'or (rouge pour les nanocristaux « mal » couplés, bleu pour les nanocristaux « bien » couplés).

Nous avons aussi calculé la moyenne des temps de vie pour chaque population de nanocristaux, afin de comparer les mesures de l'exaltation de la fluorescence due au réseau avec les simulations de la figure 4.10 (a). Ces résultats doivent toutefois être considérés avec précaution puisqu'il n'est pas possible de mesurer le taux de déclin pour un même nanocristal déposé successivement sur le film plan et sur le réseau. Les valeurs moyennes des deux temps de vie (mono-exciton et trion) ainsi que de leurs poids respectifs dans la courbe de déclin sont rassemblées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3

	NCs sur film d'or	NCs sur réseau	NCs sur réseau
τ_{court}	$2,94 \pm 0,91$ ns	$2,17 \pm 1,1$ ns	$1,44 \pm 0,49$ ns
A_{court}	58 ± 25 %	51 ± 18 %	72 ± 14 %
τ_{long}	$15,7 \pm 6,1$ ns	$12,5 \pm 5,6$ ns	$6,95 \pm 3,25$ ns
A_{long}	42 ± 24 %	49 ± 18 %	28 ± 14 %
$\Gamma_{\text{réseau}}/\Gamma_{\text{or}} (\text{court})$		$1,35 \pm 0,80$	$2,04 \pm 0,94$
$\Gamma_{\text{réseau}}/\Gamma_{\text{or}} (\text{long})$		$1,26 \pm 0,74$	$2,26 \pm 1,37$

Tableau 4.3 : Valeurs moyennes des différentes données sur tous les nanocristaux mesurés. Dans l'ordre, temps de vie court τ_{court} , poids du temps de vie court A_{court} , temps de vie long τ_{long} et poids du temps de vie long A_{long} . Les deux dernières colonnes correspondent aux nanocristaux « mal » ou « bien » couplés au réseau, en suivant le code couleur utilisé en figure 4.8.

On rappelle que le temps de vie extrait des mesures de fluorescence correspond au taux de désexcitation total Γ_{tot} et non au taux de recombinaison radiatif Γ_{rad} , qui n'intervient que dans le calcul de l'efficacité quantique (équation 1.14). On peut ainsi obtenir facilement le rapport $\Gamma_{\text{réseau}}/\Gamma_{\text{or}}$ à partir des temps de vie mesurés sur verre et sur or :

$$\frac{\Gamma_{\text{tot}}}{\Gamma_{\text{verre}}} = \frac{\tau_{\text{verre}}}{\tau_{\text{Au}}} \quad (4.1)$$

où τ_{verre} et τ_{Au} sont les temps de vie sur verre et sur or respectivement, et $\Gamma_i = 1/\tau_i$.

Nous constatons d'abord que pour les nanocristaux bien polarisés (en bleu), les taux de décroissance sont les plus rapides, que ce soit pour la composante courte ou pour la composante longue. Pour ces deux

composantes, on obtient un taux d'exaltation de 2,26 (composante longue) et 2,04 (composante courte) par rapport au film d'or (en vert). Ces valeurs très proches montrent la pertinence de l'ajustement bi-exponentiel puisque les accélérations pour le trion et l'exciton sont *a priori* proches (le décalage spectral de quelques nanomètres est bien plus faible que la largeur du plasmon qui est de 20 nm). Elles prouvent aussi le bon couplage des nanocristaux au réseau. De plus, si leur fluorescence était très exaltée à cause de leur position près d'un trait du réseau, leur émission présenterait un taux de polarisation faible comme vu en 4.2.1. On en déduit que ces nanocristaux sont à la fois entre les traits du réseau et bien accordés.

Les nanocristaux moins polarisés (rouge), ont un taux d'exaltation moyen de $\sim 1,3$ pour les deux temps de vie, donc plus faible que pour les nanocristaux très polarisés. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse que ces nanocristaux sont moins bien couplés au réseau.

L'orientation aléatoire des nanocristaux peut expliquer en partie la forte dispersion des durées de vie pour les nanocristaux déposés sur réseaux, car elle change l'efficacité du couplage avec le réseau. Elle n'explique cependant pas celle obtenue sur film d'or plan. Cette dispersion est plus probablement due à des variations entre chaque nanocristal de l'épaisseur de la coquille ou du cœur, cette dernière induisant une variation de la longueur d'onde d'émission.

4.3.2 Statistique d'émission

Scintillement

Plusieurs expériences ont déjà prouvé que le couplage de nanocristaux colloïdaux avec des structures métalliques permettait de réduire voire de supprimer le scintillement [83, 84, 147, 148]. L'accélération des recombinaisons radiatives permet en effet d'inhiber les recombinaisons Auger pour le trion. L'efficacité quantique du trion X^* devient alors très proche de celle du mono-exciton X et le scintillement est donc supprimé. Il est à noter que l'efficacité quantique absolue est inférieure à 1 pour des nanocristaux déposés sur or à cause des pertes dues à la présence du métal.

Les modifications du scintillements peuvent être mises en évidence au moyen de la fonction d'autocorrélation en intensité $g^2(\tau)$ comme vu en partie 3.3.3. Dans notre cas, la présence du polariseur sur l'une des voies de détection ne permet pas de calculer la fonction d'autocorrélation à partir du signal des deux photodiodes. Nous utilisons donc la variante décrite en 3.3.3 permettant le calcul de la fonction d'autocorrélation avec le signal d'une seule photodiode.

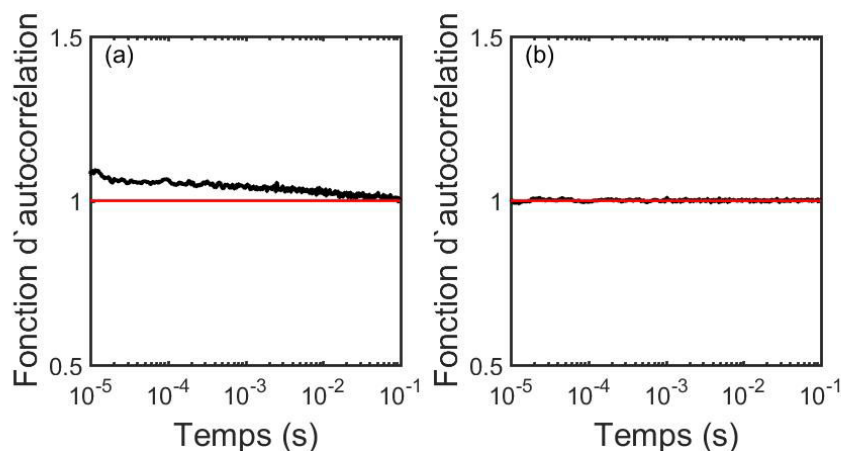


Figure 4.11 : Fonction d'auto-corrélation en intensité calculée avec le signal d'une seule photodiode pour un nanocristal déposé sur film d'or (a) et sur réseau (b).

La figure 4.11 présente les fonctions d'autocorrélation en intensité pour des nanocristaux sur film d'or plan (a) et sur réseau d'or (b). Elles sont calculées à partir du signal collecté par une seule photodiode en

raison de la présence du polariseur devant l'autre photodiode.

Sur film d'or, on voit apparaître dans la fonction d'autocorrélation un léger groupement de photons pour des délais inférieurs à 10 ms ce qui indique que le scintillement résiduel typique des nanocristaux à coquille épaisse subsiste. Ce scintillement est tout de même faible et la fonction d'autocorrélation en intensité ne dépasse pas 1,1.

Sur réseau d'or par contre, la fonction d'autocorrélation est toujours égale à 1 (figure 4.11 b), indiquant une émission poissonnienne. Le nanocristal ne scintille donc plus sur réseau d'or. En effet, les recombinaisons radiatives sont encore plus rapides sur réseau et les recombinaisons Auger deviennent donc encore plus négligeables. Cette augmentation de l'efficacité quantique du trion est également visible dans les données du tableau 4.2 avec l'augmentation significative du poids de la composante courte pour les nanocristaux bien couplés au réseau (bleu).

Émission bi-excitonique

La réduction du temps de vie par le réseau permet de surpasser l'effet Auger, déjà moins efficace, et de complètement supprimer le scintillement. Mais l'effet Auger intervient également dans les recombinaisons multi-excitoniques. On peut donc attendre un effet du réseau sur l'efficacité de ces recombinaisons.

Pour les nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse, l'efficacité quantique du bi-exciton est déjà significative (~20 à 40 %, cf partie 1.4.2) et augmente avec le couplage à la couche d'or, structurée ou non, à cause de l'accélération des recombinaisons multi-excitoniques. Le couplage à la couche d'or fait passer cette efficacité quantique à plus de 50 % de celle du mono-exciton, mais celle-ci varie beaucoup en fonction du nanocristal et peut parfois atteindre une valeur proche de celle du mono-exciton (figure 4.12). Sur réseau, on s'attend à un effet plus fort suivant la position et l'orientation du nanocristal.

Deux exemples d'histogramme des coïncidences sont donnés figure 4.12 et illustrent cet effet. En faisant le rapport de l'aire du pic aux délais nuls sur l'aire moyenne des pics latéraux, on peut déterminer l'efficacité quantique du bi-exciton par rapport à celle du mono-exciton [136]. On obtient pour le premier nanocristal (4.12 a) un rapport $Q_1(XX)/Q_1(X) = 95 \%$, l'efficacité quantique du bi-exciton est alors très proche de celle du mono-exciton. Pour le second nanocristal (4.12 b), le rapport $Q_2(XX)/Q_2(X) = 53 \%$ et la recombinaison bi-excitonique est donc moins efficace. Il est cependant difficile de savoir si c'est la position sur le réseau, l'orientation du nanocristal, ou le nanocristal en lui-même (épaisseur de coquille, désaccord avec le réseau) qui donne ces différences. Une autre étude a montré qu'il était même possible d'observer du groupement de photons [149] pour des nanocristaux de plus petite dimension déposés sur un film d'argent. Dans ce cas, $Q_2(XX) > Q_2(X)$. Les auteurs expliquent ce phénomène par une augmentation plus rapide, avec le nombre de charges, du taux de relaxation radiatif que du taux de relaxation par quenching.

L'influence du réseau par rapport au film d'or seul est donc difficile à estimer à cause de cette dispersion dans les efficacités quantiques bi-excitoniques. Nos études ne peuvent que supposer que la présence de l'or favorise les recombinaisons bi-excitoniques de la même manière qu'elles favorisent les recombinaisons du trion. Une étude plus détaillée et focalisée sur l'optimisation de l'émission bi-excitonique pourrait permettre d'utiliser ces nanocristaux comme source de paires de photons.

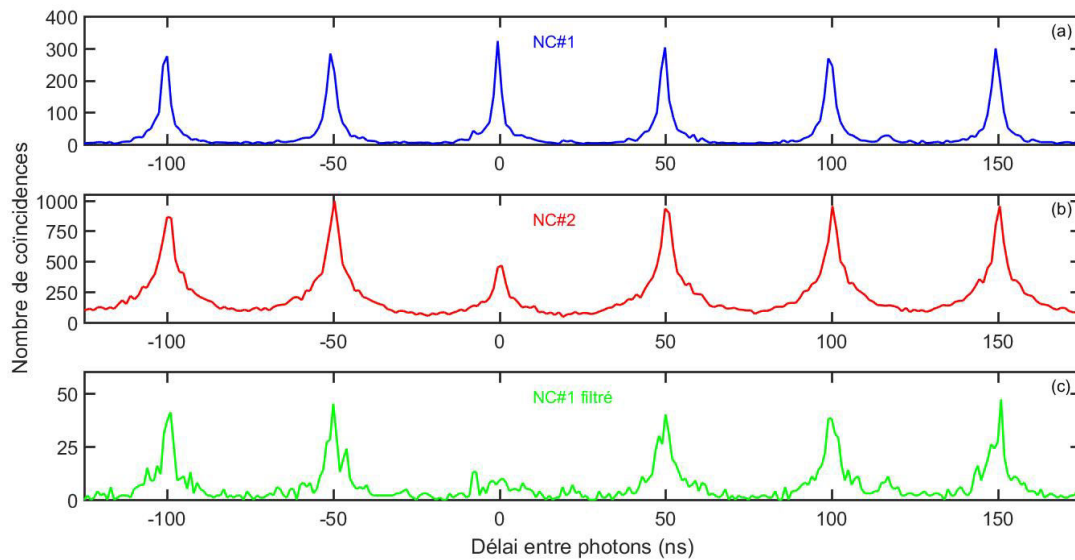


Figure 4.12 : (a&b) Histogrammes des coïncidences entre photons en fonction du délai qui les sépare pour deux nanocristaux différents. (a) Nanocristal #1, avec une efficacité quantique bi-excitonique très proche de celle du mono-exciton. (b) Nanocristal #2, avec une efficacité quantique bi-excitonique plus faible. (c) Histogramme des coïncidences pour le nanocristal #1 après filtrage des photons par leur temps d'arrivée après l'impulsion laser. Seuls les photons arrivés après un délai de 1,5 ns sont pris en compte.

Nanocristaux individuels

Nous avons par ailleurs vérifié par la méthode décrite par Mangum et al. dans [150] que les nanocristaux observés ici étaient des nanocristaux individuels. Cette méthode permet de différencier l'émission multi-excitonique de nano-objets uniques de l'émission d'agrégats par filtrage temporel sur le temps d'arrivée des photons. En effet, un nano-objet unique émettant plusieurs photons par recombinaisons successives à partir d'un état multi-excitonique possède le même genre d'histogramme des coïncidences qu'un cluster de plusieurs nano-objets, avec un pic de coïncidences à délai nul.

Dans le cas d'un nano-objet individuel, le pic à délai nul vient des coïncidences entre l'émission bi-excitonique au temps de vie très court et l'émission mono-excitonique qui lui succède. En supprimant la contribution des photons détectés tôt par fenêtrage temporel, il est possible de réduire voire supprimer la contribution des photons provenant de recombinaisons bi-excitoniques. L'aire du pic à délai nul, qui provient de ces recombinaisons, est alors fortement réduite. Pour les agrégats, le pic à délai nul vient majoritairement de deux recombinaisons mono-excitoniques dans les différents nano-objets de l'agrégat. Les deux photons peuvent alors être émis tard mais avec un délai entre les deux arbitrairement court. Le pic à zéro délai n'est donc pas supprimé par le fenêtrage.

Cette méthode est appliquée au nanocristal de la figure 4.12 (a) pour un seuil de temps de vie de 1,5 ns. On obtient alors l'histogramme des coïncidences pour les photons détectés après ce délai de 1,5 ns (figure 4.12 c). Le pic à zéro délais diminue plus rapidement que les pics latéraux et on atteint un rapport des efficacités quantiques $Q_1'(XX)/Q_1'(X) = 54\%$ très différent des 95 % obtenus sans tri. C'est le signe que le signal vient d'un nanocristal individuel et que le pic à délai nul provient de recombinaisons bi-excitoniques, qui sont supprimées par le tri.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail l'effet d'un réseau métallique linéaire sur l'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS.

Une étude théorique et expérimentale réalisée au LICB par A. Kumar a permis d'optimiser le réseau métallique [133]. Ce travail a permis en particulier de comprendre que le réseau possédait un double effet de découplage et d'accélération de l'émission spontanée. Le réseau peut être optimisé pour à la fois permettre un bon découplage de l'émission spontanée vers l'objectif, mais également pour réduire l'influence de la position du nanocristal sur l'accélération de son émission. Un réseau optimisé permet donc de bien découpler l'émission vers l'objectif tout évitant les problèmes liés au positionnement des émetteurs, récurrents pour les systèmes aux dimensions nanométriques.

Nous avons ensuite examiné en détail la modification de l'émission spontanée des nanocristaux induite par le réseau [145]. Nous avons en particulier constaté que le couplage au réseau polarisait l'émission spontanée dans la direction parallèle aux traits du réseau. Nous avons également observé une augmentation du taux de déclin de fluorescence en accord avec la théorie. Cette augmentation permet aux recombinaisons radiatives de surpasser les recombinaisons par effet Auger, supprimant complètement le scintillement résiduel de ces nanocristaux.

5. Influence de la température sur le couplage aux réseaux d'or

Dans la partie précédente, nous avons étudié en détail la modification de l'émission spontanée des nanocristaux de CdSe/CdS par des réseaux métalliques à température ambiante. Le principal inconvénient des métaux réside dans leurs pertes. Celles-ci sont dues à l'effet Joule. Comme ces pertes sont réduites à basse température, nous avons décidé d'examiner le couplage des nanocristaux avec des structures plasmoniques à température cryogénique (4K). Nous avons utilisé pour ces expériences le microscope confocal contrôlé en température détaillé en partie 3.

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats préliminaires à l'étude de structures plasmoniques à température cryogénique. Il est à noter que très peu d'études se sont intéressées à l'effet des basses températures sur le comportement optique des métaux pour la nano-photonique.

Pour mener ces études, nous avons tout d'abord comparé les propriétés de fluorescence des nanocristaux lorsqu'ils sont déposés sur une lame de verre ou sur un film d'or plan, et ce à température ambiante ou à température cryogénique. L'avantage de ces configurations simples est que l'on peut comparer les résultats expérimentaux à ceux d'un modèle simple. Nous présenterons ensuite des résultats préliminaires obtenus pour des nanocristaux couplés à des réseaux en or analogues à ceux étudiés dans la partie 3. Les nanocristaux utilisés dans cette partie sont légèrement plus petits que dans la partie précédente (cœur de 2,9 nm de diamètre et coquille de 6 nm d'épaisseur), avec une longueur d'onde d'émission à chaud de 620 nm et un temps de vie plus court.

Des réseaux circulaires sont également étudiés, dans le but d'essayer de diminuer la dépendance du couplage avec l'orientation du nanocristal. Ce genre de structure a déjà été utilisé comme antenne ou cavité [151, 152]. Leur modélisation pour leur utilisation en tant que réseaux dans nos configuration est plus complexe que pour les réseaux linéaires et les simulations numériques n'ont pas encore été réalisées.

À basse température, la cohérence des nanocristaux est également accrue [153]. À terme, l'objectif de ces études à basse température est d'examiner les possibilités d'association nanocristaux/structures plasmoniques pour des expériences d'optique quantique (génération de photons cohérents, émission de photons intriqués, etc).

5.1 Effet du froid sur les différents éléments

Avant de caractériser le couplage entre les nanocristaux et le film d'or, nous allons dans cette section présenter indépendamment l'effet de la descente en température sur les différents éléments constituant nos expériences : les nanocristaux de CdSe/CdS, le plasmon de surface et les réseaux.

Effet du vide

Un premier effet de la réduction de la température est spécifique aux nanocristaux présentant une coquille de CdS. La réduction de la température de l'échantillon nécessite de se placer sous vide ($\sim 10^{-3}$ mbar). Les études menées dans l'équipe ont montré que les nanocristaux étaient alors systématiquement ionisés. L'arrachage des ligands en surface des nanocristaux sous vide favorise leur ionisation. De plus, l'eau et l'oxygène qui interviennent dans le mécanisme de neutralisation de ce type d'émetteurs sont absents [82, 154].

La courbe de déclin de la photoluminescence est alors bi-exponentielle, les deux temps de vie correspondant au trion et au bi-exciton chargé.

Des travaux de l'équipe ont aussi montré que l'efficacité des transitions Auger diminuait fortement à basse température [82, 139]. Pour le trion, les recombinaisons sont totalement supprimées en dessous de 30 K [82]. Le trion possède alors une efficacité quantique proche de 1 comme celle de l'exciton neutre, rendant les mesures à froid possibles. En ce qui concerne le biexciton chargé, l'efficacité passe typiquement de 15 % à 300 K à 60 % à 4 K [139].

5.1.1 Effet du froid sur l'émission des nanocristaux

Réduction du nombre de modes phonons

Sur un plan général, un effet très important de la réduction de la température est la diminution du taux d'occupation des niveaux d'énergie des phonons. Dans le cas de détecteurs, cette diminution permet d'augmenter la sensibilité du détecteur. En effet, diminuer la température d'un détecteur permet d'affiner sa réponse spectrale et de réduire son courant d'obscurité, augmentant le rapport signal sur bruit. Il y a ainsi un grand nombre de détecteurs opérant à basse température comme des bolomètres ou certaines caméras très sensibles (comme celle de notre spectromètre), des caméras à rayons X ou encore certains détecteurs de gaz hyper-sensibles. Les basses températures sont donc utilisées dans des systèmes de détection nécessitant une grande précision.

En ce qui concerne l'émission, les basses températures permettent de réduire l'élargissement spectral dû au bain de phonons environnant, et d'augmenter la cohérence temporelle des émetteurs. Dans le cas des boîtes quantiques fabriquées par épitaxie par jet moléculaire, il est possible d'obtenir des photons cohérents comme dans le cas des atomes froids [155].

Pour les nanocristaux de CdSe/CdS que nous utilisons, l'augmentation de la cohérence est plus complexe à analyser à cause de la diffusion spectrale observée pour ce type d'émetteurs [153]. En effet, l'interaction de ces nano-émetteurs de très petites dimensions avec leur environnement induit des sauts dans leur longueur d'onde d'émission. La largeur de raie de l'émission dépend alors de l'échelle de temps considérée. Pour caractériser l'émission des nanocristaux, l'équipe a développé une méthode pour résoudre la dynamique de la diffusion spectrale [156]. Typiquement, la largeur de raie peut atteindre 0,3 nm (comparée à 20 nm à 300 K), ce qui est encore loin de la limite imposée par la durée de vie radiative de ces émetteurs.

La réduction du nombre de phonons entraîne également un ralentissement des thermalisations électroniques et des recombinaisons assistées par phonons. Les porteurs de charge occupant des niveaux d'énergie élevée, qui doivent se coupler aux phonons pour retourner dans l'état de plus basse énergie, mettent plus de temps à rejoindre cet état à cause de la diminution du nombre de phonons et donc du nombre de canaux de désexcitations disponibles.

Dans le cas des nanocristaux de CdSe, on observe aussi une augmentation de la durée de vie lorsque la température diminue. En effet, la structure fine de l'exciton de bord de bande possède un état fondamental non émissif, et l'émission spontanée se fait par couplage aux phonons (voir chapitre 1). Si le nombre de phonons diminue, l'exciton a moins de possibilités pour se recombiner (en émettant un photon) et le temps de vie s'allonge jusqu'à des temps de l'ordre de la microseconde [47, 48, 157].

Sur nos nanocristaux de CdSe/CdS, le temps de vie diminue pourtant avec la température (figure 5.1 a). Cette différence est liée aux particularités de la structure de bande de quasi-type II des nanocristaux de CdSe/CdS et surtout à l'ionisation du nanocristal. Javaux et al. expliquent en détails cette particularité dans [82]. Une manière simple d'expliquer le phénomène est le raisonnement suivant : dans les nanocristaux de CdSe/CdS, l'état ionisé est un état trion négatif [82, 158], il y a donc deux électrons et un trou. Cet état trion

se recombine plus rapidement que l'exciton car il n'y a pas de levée de dégénérescence pour le trion (cf fin de la partie 1.2.4) et la transition fondamentale est autorisée. De plus la recombinaison du trion à basse température est plus rapide qu'à température ambiante. En effet, à température ambiante, les électrons peuvent franchir la faible barrière de potentiel entre le cœur et la coquille par agitation thermique. Ils sont alors délocalisés dans la coquille ce qui ralentit les recombinaisons. À température cryogénique par contre, l'agitation thermique n'est plus suffisante pour que les électrons soient délocalisés dans la coquille. Les électrons restent confinés dans le cœur et les recombinaisons sont donc plus rapides. Cet effet possède la même cause que la suppression de l'effet Auger à basse température décrit en 1.4.2.

Structure de bande

La réduction de la température entraîne également des changements dans la structure de bande des semi-conducteurs. L'énergie de bande interdite est plus importante à basse température. En effet, la maille cristalline se contracte lorsque la température diminue, ce qui augmente l'énergie de bande interdite. L'élargissement de la bande interdite à basse température induit alors une diminution de la longueur d'onde d'émission (figure 5.1 b). La variation de l'énergie de bande interdite avec la température suit une loi empirique connue sous le nom de loi de Varshni [159] :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5.1)$$

où $E_g(T)$ est l'énergie de bande interdite à la température T , α le coefficient thermique du matériau et β une constante proche de la température de Debye du matériau.

Pour les nanocristaux de CdSe/CdS que nous utilisons, la longueur d'onde d'émission diminue d'environ 30 nm entre 300K et 4K. Un exemple dans le cadre d'une mesure d'ensemble est donné figure 5.1 (b). Pour nos nanocristaux spécifiquement, on passe d'une émission spontanée centrée à 619 nm à une émission spontanée autour de 590 nm.

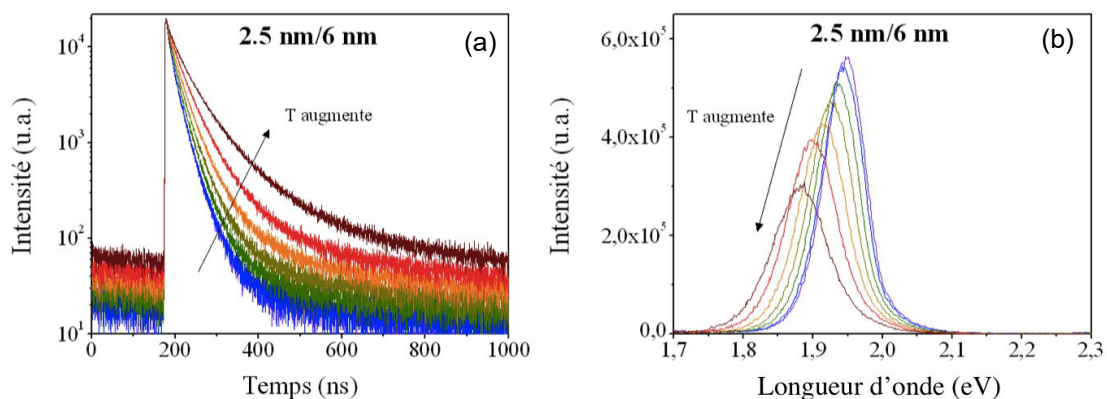


Figure 5.1 : Mesures d'ensembles sur des nanocristaux de 2,5 nm de cœur et 6 nm de coquille. (a) Déclins de fluorescence en fonction de la température (b) Spectres d'émission en fonction de la température. Adapté de [128].

5.1.2 Effet du froid sur l'or et le plasmon

Les basses températures sont souvent utilisées pour réduire les pertes ohmiques dans les métaux. En effet, la permittivité diélectrique des métaux évolue avec la température. Sa partie imaginaire en particulier, responsable des pertes ohmiques, diminue.

Effet sur les propriétés électroniques

En ce qui concerne l'or, la constante diélectrique à froid possède une partie imaginaire plus faible d'un facteur 3 environ, alors que la partie réelle est quasiment inchangée (le calcul sera détaillé dans la partie 5.2.1). Deux effets sont à attendre :

- Les pertes ohmiques sont réduites à froid. Il y a alors moins de canaux de désexcitation non-radiatifs pour un émetteur. Le phénomène de *quenching* de la fluorescence sera ainsi moins important à basse température.
- *A priori*, la profondeur de peau et la distance de propagation du plasmon, qui dépendent de la constante diélectrique ϵ_m du métal, sont aussi modifiées à basse température. Cependant, comme $\epsilon'_m \gg \epsilon''_m$ aux longueurs d'ondes d'émission du nanocrystal et en utilisant l'équation (2.23), on constate que la profondeur de pénétration change très peu (quelques %) avec la température aux longueurs d'ondes qui nous intéressent (entre 620 nm et 590 nm).

Effet sur la structure métallique

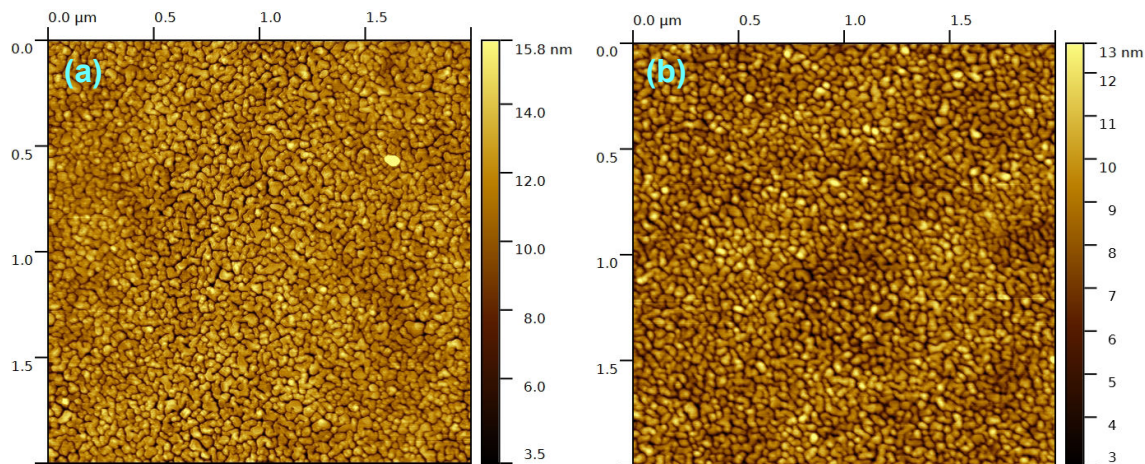


Figure 5.2 : (a) Image au microscope à force atomique d'un film semi-continu d'or avant passage dans le cryostat. (b) Image du même film semi-continu après passage à 4K dans le cryostat. L'image est faite sur une zone différente car il n'y a pas de point de repère. Elle a été réalisée le même jour avec la même pointe de microscope.

Les matériaux, métalliques ou non, peuvent être déformés par les variations de la température. Les nanostructures sont notamment plus sensibles à ces déformations que leur ratio surface sur volume est faible. En particulier, les variations brutales peuvent faire apparaître des défauts dans la structure. Nous avons donc vérifié que ce n'était pas le cas pour nos structures d'or.

Nous avons pour cela utilisé des films d'or semi-continus fabriqués par évaporation thermique. Même si les films semi-continus d'or sont *a priori* moins contraints mécaniquement que les structures continues comme nos réseaux, ces structures sont très dépendantes du substrat sur lequel elles sont déposées. Si celui-ci se déforme avec les changements de température, il va donc déformer les structures semi-continues déposées dessus. Nous avons donc supposé que de telles structures pouvaient indiquer si la

descente en température induisait des défauts dans nos structures d'or. Nous avons comparé la structure avant et après passage à une température de 4K au microscope à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) (figure 5.2). Nous constatons alors que la couche reste très similaire (les deux images de la figure 5.2 n'étant pas sur la même zone de la couche, mais avec la même pointe AFM) après passage à température cryogénique. Nous pouvons donc supposer que la descente en température ne crée pas de défauts dans une structure d'or plus robuste comme nos réseaux. Des images réalisées par microscopie électronique à balayage ne montrent également pas de déformation significative ou de dislocation dans nos réseaux (figure 5.3).

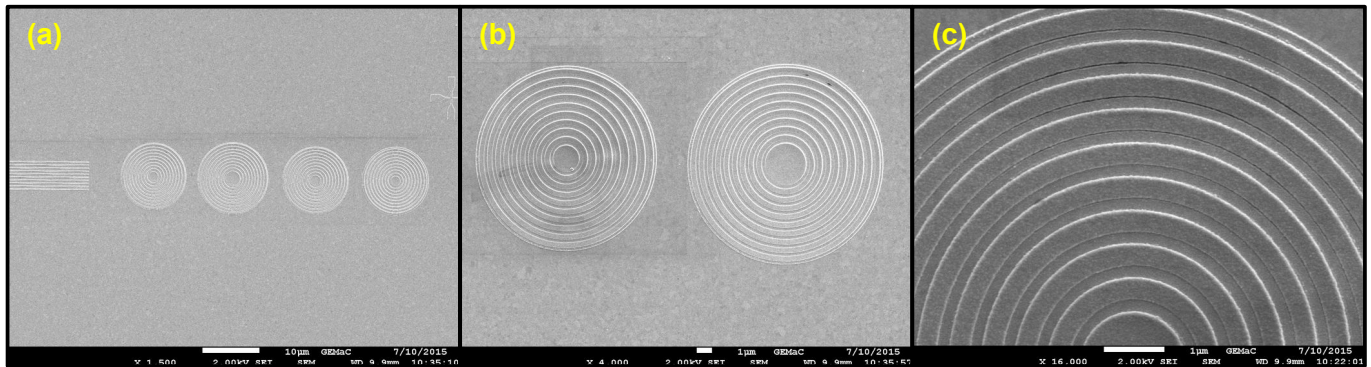


Figure 5.3 : Images des réseaux prises au microscope électronique à balayage après passage à 4K, pour différents grossissements (a) $\times 1600$, (b) $\times 4000$ et (c) $\times 16000$. On ne voit apparaître sur les réseaux aucun défaut lié à la descente en température.

La déformation du matériau peut également induire un léger changement de la période du réseau à basse température, mais cet écart est largement inférieur aux erreurs de fabrication de l'ordre de 10~20 nm observées sur nos réseaux.

5.2 Effet du froid sur le couplage aux plasmons

À nos distances de travail de l'ordre de 10 nm, le couplage au plasmon de surface est en compétition avec les pertes par effet Joule comme vu en partie 2.3.2. La description de chacun de ces deux processus dépend principalement de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du matériau, qui évolue avec la température. On suppose que cette dépendance est différente pour chacun des processus en jeu et c'est ce que nous cherchons à vérifier dans cette section.

5.2.1 Résultats théoriques

Pour des nanocristaux déposés sur une lame de verre (interface air/diélectrique), la seule différence entre les taux de recombinaisons spontanées à chaud (300K) et à froid (4K) provient des changements des propriétés des nanocristaux vus en 5.1, en particulier leur ionisation sous vide. En effet, l'indice du matériau diélectrique varie peu ($< 0,1\%$ pour la silice) avec le changement de longueur d'onde du nanocristal, et encore moins avec le changement de température. Les nanocristaux sont toujours dans l'état ionisé mais l'effet Auger est supprimé, donc l'efficacité quantique est proche de 100%.

Nous prenons donc le taux de recombinaison sur verre comme référence pour observer les modifications apportées au taux de recombinaison sur or par la température.

Les calculs théoriques ont été réalisés au LICB. En suivant le modèle de Lukosz [121] décrit en partie 2.3.2, on calcule le taux de désexcitation total sur or à température ambiante pour une longueur d'onde de 620nm et à température cryogénique pour une longueur d'onde de 590nm. Le nanocristal est modélisé par un dipôle 2D d'orientation aléatoire et on calcule la moyenne sur toutes les orientations. Pour cela on utilise une expression de la valeur moyenne du coefficient α défini par l'équation 2.30 : $\alpha_{\text{moy}} = (2\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp})/3$. Les résultats sont normalisés par les valeurs obtenues pour un nanocristal déposé sur du verre.

Dans ces calculs, la constante diélectrique de l'or aux différentes températures considérées est calculée à l'aide du modèle de Drude [160, 161] :

$$\epsilon_{\text{Au}} = 1 - \frac{\omega_p^2(T)}{\omega(\omega + i\omega_c)} \quad (5.2)$$

où ω est la fréquence de l'onde et $\omega_p(T)$ est la fréquence plasmon à la température T tels que [160, 161] :

$$\omega_p(T) = \frac{\omega_p(T_0)}{\sqrt{1 + 3\gamma(T - T_0)}} \quad (5.3)$$

où γ est le coefficient de dilatation thermique.

Le terme ω_c est appelée fréquence de collision et correspond à l'amortissement du mouvement des électrons dans le métal. Il se décompose en deux parties liées aux collisions avec les électrons et les phonons $\omega_c = \omega_{ce} + \omega_{cp}$ [160, 161].

$$\omega_{ce} \propto ((k_b T)^2 + (\frac{\hbar \omega}{2\pi})^2) \quad \text{et} \quad \omega_{cp} = \omega_0 \left(\frac{2}{5} + \frac{4T^{5\theta_D/T}}{\theta_D^5} \int_0^{\theta_D/T} \frac{u^4}{e^u - 1} du \right) \quad (5.4)$$

où k_b est la constante de Boltzmann et θ_D la température de Debye. Les valeurs $\omega_p(T_0)$ et ω_0 sont déterminées afin de retrouver les valeurs de $\epsilon_{\text{Au}}(\omega)$ tabulées de Johnson & Christy [162].

On extrait de ce modèle les valeurs de ϵ_{Au} à 300K et à 4K pour les deux longueurs d'onde d'intérêt ($\lambda = 590$ nm et $\lambda = 620$ nm) :

Tableau 5.1

	$\lambda = 620$ nm	$\lambda = 590$ nm
T = 300 K	$\epsilon_{\text{Au}} = -13,34 + i0,98$	$\epsilon_{\text{Au}} = -8,66 + i1,61$
T = 4 K	$\epsilon_{\text{Au}} = -11,17 + i0,428$	$\epsilon_{\text{Au}} = -9,03 + i0,48$

Tableau 5.1 : Taux de recombinaisons sur or normalisés par ceux sur verre calculés pour des dipôles 2D à $d = 5$ nm et $d = 10$ nm.

Ces valeurs permettent de calculer le taux de désexcitation total Γ_{tot} en fonction de la distance d entre le dipôle et l'interface grâce au modèle classique de Lukosz décrit en partie 2.3.2. On modélise là encore le nanocristal par un dipôle 2D dégénéré, placé à une distance d de l'interface et on moyenne sur les différentes orientations de l'axe c.

Deux exemples pour une distance à l'interface de 5 nm et 10 nm ont été d'abord calculés afin d'avoir un ordre de grandeur sur les changements attendus. Les résultats de ces simulations sont résumés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2

	d = 5 nm	d = 10 nm
T = 300 K, $\lambda = 620$ nm	$\Gamma_{\text{tot_or}}/\Gamma_{\text{verre}} = 15,65$	$\Gamma_{\text{tot_or}}/\Gamma_{\text{verre}} = 2,76$
T = 4 K, $\lambda = 590$ nm	$\Gamma_{\text{tot_or}}/\Gamma_{\text{verre}} = 5,16$	$\Gamma_{\text{tot_or}}/\Gamma_{\text{verre}} = 1,33$

Tableau 5.2 : Taux de recombinaisons sur or normalisés par ceux sur verre calculés pour des dipôles 2D à d = 5 nm et d = 10 nm.

Pour une distance d plus grande, on s'attend à un effet moindre de l'or et donc à des changements dus au froid moins importants. C'est exactement ce qu'on observe, avec une diminution du taux de recombinaison à basse température d'un facteur 3 à d = 5 nm contre un facteur 2 à d = 10 nm.

5.2.2 Résultats expérimentaux

On compare maintenant les valeurs mesurées expérimentalement aux simulations réalisées dans la partie précédente.

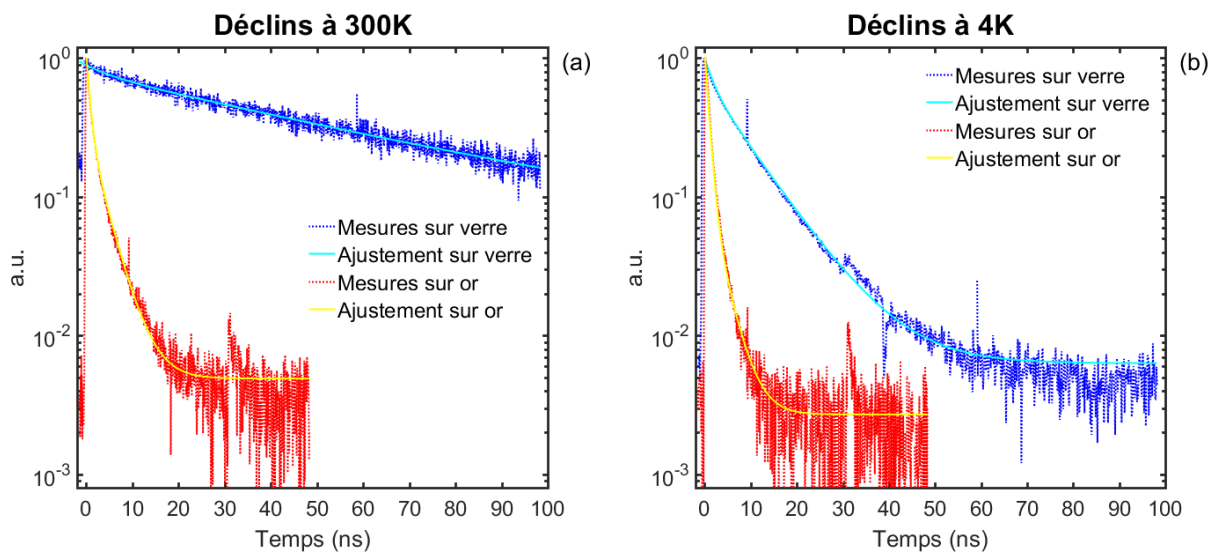


Figure 5.4 : Déclin de fluorescence et ajustement de ces déclins pour des nanocristaux déposés sur verre (bleu/cyan) et sur or (rouge/jaune) (a) à température ambiante et (b) à température cryogénique (4K). Un artefact de mesure apparaît à environ 30 ns. Nous avons constaté qu'il était lié à une impulsion parasite de la nouvelle diode laser utilisée pour ces expériences et donc impossible à supprimer sans changer celle-ci.

Les nanocristaux sont déposés soit sur une lame de verre standard soit sur une couche mince d'or de 25 nm d'épaisseur. Ils sont excités par une diode laser impulsionnelle à une longueur d'onde de 485 nm. La puissance est réglée au plus bas afin d'éviter le photo-blanchiment des nanocristaux qui apparaît sur or à température ambiante et de réduire la fluorescence de l'or. La fluorescence de l'or ayant un spectre large, il

est difficile de la séparer du signal de fluorescence par filtrage en longueur d'onde. La puissance d'excitation est également adaptée pour tenir compte de l'effet de miroir de l'or qui augmente la puissance incidente sur le nanocristal d'environ 40 % par rapport au verre pour l'épaisseur de notre film d'or.

On détermine les temps de vie par ajustement des courbes de déclin comme présenté en partie 3.3.1. La figure 5.4 donne un exemple de courbes de déclin pour les différentes conditions expérimentales. On voit que la fluorescence est plus accélérée par l'or à température ambiante (figure 5.4 a) qu'à 4K (figure 5.4 b).

Les temps de relaxation inférieurs à la ns correspondent aux processus de recombinaisons multiexcitoniques ainsi qu'à la fluorescence de l'or. Ils sont tous très proches et inférieurs à la résolution temporelle du dispositif expérimental (130 ps), ce qui rend leur exploitation difficile.

Le temps de vie long correspond soit au trion soit au mono-exciton. La différence de longueur d'onde d'émission entre les deux étant faible, de l'ordre de quelques nanomètres, par rapport à la largeur de la résonance plasmon, l'accélération est supposée la même pour les deux états chargé et neutre. Le tableau 5.3 résume les différentes recombinaisons possibles. Les recombinaisons soulignées correspondent aux recombinaisons aux temps longs utilisées pour le calcul du rapport des taux de recombinaisons sur verre et sur or.

Tableau 5.3

	Température ambiante	Température cryogénique
Verre	<u>Mono-exciton neutre</u> Trion (efficacité réduite par effet Auger)	<u>Trion (effet Auger désactivé)</u> Bi-exciton chargé (effet Auger désactivé)
Or	<u>Mono-exciton neutre</u> <u>Trion (efficacité importante, effet Auger réduit)</u> Bi-excitons (efficacité importante, effet Auger réduit)	<u>Trion (effet Auger désactivé)</u> Bi-exciton chargé (effet Auger désactivé)

Tableau 5.3 : Résumé des différentes recombinaisons radiatives disponibles dans les différentes configurations. Sur verre à température ambiante, la contribution du bi-exciton est négligeable. À température cryogénique, le nanocristal est toujours ionisé, il n'y a pas d'état neutre et donc de mono-exciton.

À température cryogénique, l'effet Auger est inhibé [82, 139] et l'efficacité quantique du trion est proche de l'unité sur verre. Le temps de vie long correspond donc toujours au trion car le nanocristal est toujours ionisé sous vide. En comparant les temps de vie longs sur verre et sur or, il est ainsi possible de déterminer facilement l'accélération due à l'or.

Cette opération est plus complexe dans le cas des recombinaisons à température ambiante. En effet, à température ambiante, l'accélération des recombinaisons des états à plus de deux charges due à la présence de l'or supprime les recombinaisons Auger. Le trion possède alors une efficacité quantique égale à celle de l'exciton. Sa composante dans le taux de déclin prend un poids de l'ordre de celle de l'exciton.

Par ailleurs, l'opération de séparation des différentes composantes est difficile à cause du faible nombre de photons collectés. Les efficacités quantiques des différents états sont en effet réduites à cause des pertes de l'or. Les nanocristaux déposés sur or à chaud sont également sujets au photo-blanchiment, probablement dû au couplage avec les modes de pertes de l'or ou à l'augmentation locale de la température due à ceux-ci. Il est donc difficile de faire des acquisitions longues avec un signal stable et suffisamment élevé pour ajuster finement la courbe de déclin, ce qui aurait permis de mieux séparer les différentes composantes.

Au final, le temps de vie long mesuré sur or à température ambiante correspond au mélange entre les temps de vie du trion et de l'exciton. Ce mélange est une raison potentielle à la valeur trop élevée de $\Gamma_{\text{tot}}/\Gamma_{\text{verre}}$ à température ambiante par rapport aux simulations (figure 5.5).

On moyenne sur l'ensemble des nanocristaux les valeurs de temps de vie et d'accélération mesurées et on obtient les valeurs suivantes :

Tableau 5.4

	τ_{verre}	τ_{Au}	$\tau_{\text{verre}}/\tau_{\text{Au}} = \Gamma_{\text{tot}}/\Gamma_{\text{verre}}$
T = 300 K, $\lambda = 620$ nm	$49,3 \pm 4,3$ ns	$3,11 \pm 0,49$ ns	$15,9 \pm 2,84$
T = 4 K, $\lambda = 590$ nm, (trion)	$12,3 \pm 1,8$ ns	$2,53 \pm 0,44$ ns	$4,86 \pm 1,11$

Tableau 5.4 : Temps de vies longs mesurés par ajustement exponentiels sur les mesures de déclin de fluorescence, pour les différentes configurations. Les temps de vie sont moyennés sur l'ensemble des nanocristaux examinés. Les rapports des taux de recombinaison sont ensuite calculés à partir de ces temps de vie mesurés.

Ces valeurs doivent être comparées aux résultats des simulations présentées précédemment mais pour une valeur de la distance à l'interface de 7,5 nm équivalente au rayon des nanocristaux utilisés. Il faut également prendre en compte l'influence de l'épaisseur d'or dans notre calcul, car pour des épaisseurs faibles les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel utilisés par la théorie de Lukosz varient. La figure 5.5 (a) présente les valeurs données par les simulations pour différentes valeurs de la distance d entre le nanocristal et l'interface (courbes), ainsi que les valeurs expérimentales (points) moyennées sur une dizaine de nanocristaux. Les accélérations sont calculées à la fois pour un dipôle dans le plan et hors du plan, puis moyennées moyennées pour simuler un dipôle 2D. Les orientations du dipôle 2D donnant des valeurs maximales (axe c parallèle à la surface) et minimales (axe c orthogonal à la surface) sont représentées en pointillés. L'épaisseur d'or considérée est de 25 nm comme pour les mesures expérimentales.

Nous constatons premièrement que les résultats expérimentaux vont dans le même sens que les simulations. L'accélération est bien réduite à basse température comme attendu et est trop forte pour être uniquement due à la variation de permittivité avec la longueur d'onde d'émission. En effet, cette variation en particulier pour la partie imaginaire est trop faible pour expliquer cette accélération (voir tableau 5.1). Les résultats expérimentaux ne sont pour autant pas tout à fait en accord avec les simulations. À température ambiante, ils sont assez proches pour concorder avec la simulation aux erreurs près, mais ce n'est pas le cas aux basses températures. L'accélération est moindre que prévue aux températures cryogéniques.

Une première possibilité pour expliquer cet écart est que l'épaisseur d'or n'est pas exactement de 25 nm. En effet, il est difficile de contrôler au nanomètre près la croissance de couches minces d'or par évaporation thermique. Nos couches ont une épaisseur supposée de 25 nm mais en réalité elle peut varier entre 23 nm et 30 nm dans les cas extrêmes. Nous avons donc simulé l'effet de l'épaisseur d'or sur l'accélération en prenant en compte la variation des coefficients de Fresnel de la couche dans le modèle de Lukosz. Les résultats sont présentés sur la figure 5.5 (b).

Les courbes pleines correspondent aux valeurs, moyennées sur toutes les orientations, pour un dipôle 2D placé à 7,5 nm de l'interface. Les courbes pointillées représentent les mêmes courbes pour un dipôle à 6,5 nm et 8,5 nm de l'interface respectivement, les valeurs d'accélérations plus importantes correspondant à une distance plus faible. Elles permettent d'évaluer l'ordre de grandeur des variations à attendre pour une variation de l'épaisseur de coquille du nanocristal de 1 nm.

Nous remarquons que l'accélération est plus sensible à l'épaisseur de la coquille à température ambiante, ce qui est en accord avec les simulations précédentes. En effet, à 300K les pertes sont très

importantes et le taux de déclin dépend de façon cruciale de la distance entre l'émetteur et la couche. Nous constatons également que les variations de l'épaisseur d'or dues à l'élaboration ne semblent pas justifier l'écart aux simulations. Nous n'avons cependant pas pris en compte tous les effets dus à la faible épaisseur de la couche. En effet, les coefficients de réflexion et de transmission de Fresnel ne sont pas les seules valeurs à être modifiées à ces échelles. La fonction diélectrique du métal pourrait varier avec le confinement [163]. En particulier, à 4K, le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de l'épaisseur de la couche. La diffusion des électrons par les phonons et les pertes ohmiques qui en découle pourraient être modifiées pour des épaisseurs de couche de l'ordre de 25 nm. Une nouvelle fonction diélectrique devrait alors être prise en compte.

On retiendra que l'accélération sur or diminue comme prévu avec la température. Les valeurs observées expérimentalement ne sont cependant pas totalement en accord avec les prévisions théoriques et de nouvelles simulations prenant en compte l'effet du confinement sur la fonction diélectrique sont en cours.

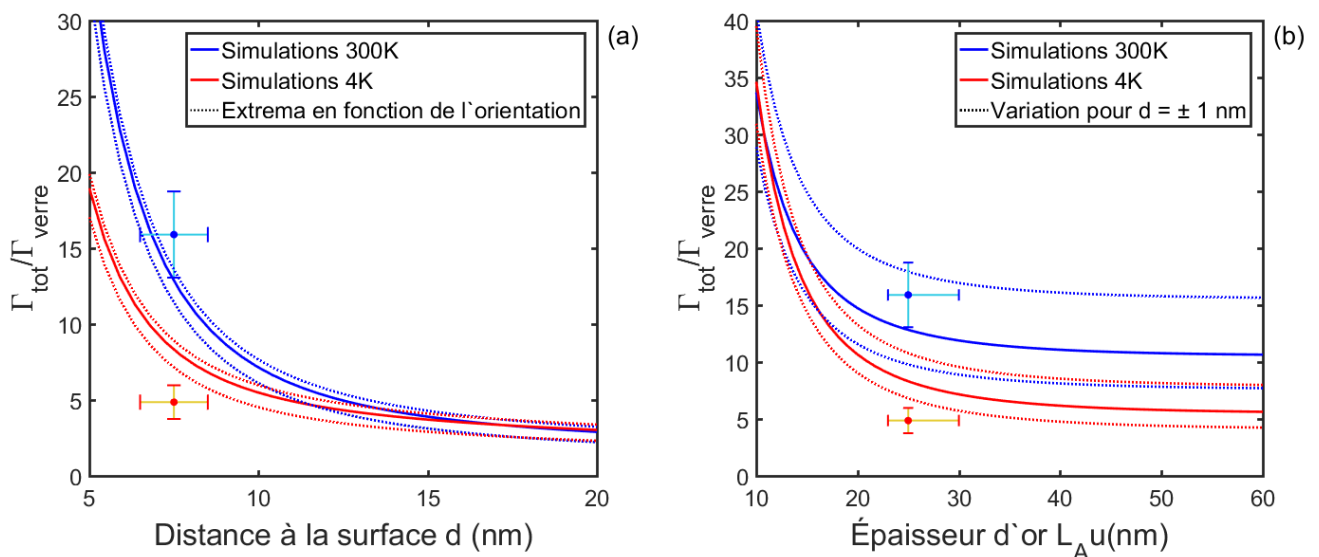


Figure 5.5 : (a) Taux de recombinaison sur or normalisé par celui sur verre en fonction de la distance du dipôle 2D modélisant le nanocristal par rapport à l'interface. Valeurs moyennées sur les orientations (courbe pleine) et valeurs maximales et minimales pour des orientations spécifiques (pointillés). L'épaisseur d'or est fixée à 25 nm. (b) Taux de recombinaisons sur or normalisé par celui sur verre en fonction de l'épaisseur d'or pour une distance dipôle-surface de 7,5nm (courbes pleines) et 6,5 nm ou 8,5 nm (pointillés). (a&b) Les valeurs expérimentales du tableau 5.4 sont représentées par des points. Les barres d'erreurs verticales représentent l'écart type sur les valeurs de temps de vie mesurées. Les barres horizontales représentent (a) la dispersion sur l'épaisseur de coquille des nanocristaux et (b) l'erreur possible sur l'épaisseur d'or.

5.3 Effet du froid sur les nanocristaux déposés sur réseaux

Nous allons présenter dans cette section les résultats préliminaires obtenus pour des nanocristaux déposés sur des réseaux d'or à température cryogénique. Les réseaux utilisés ont un pas adapté à la longueur d'onde d'émission de nos nanocristaux à 4K qui est de 590 nm. Une zone de $500 \times 500 \mu\text{m}$ est gravée (selon la procédure décrite en partie 4.1) de plusieurs séries de réseaux comprenant un réseau linéaire et 4 réseaux circulaires (figure 5.3 a). Les traits sont larges d'environ 150 nm, chaque réseau étant composé de 10 ou 11 traits.

Les nanocristaux sont là encore déposés à la tournette directement sur les réseaux. L'échantillon est ensuite observé grâce au microscope confocal contrôlé en température décrit en partie 3.1. Après avoir focalisé le faisceau excitateur sur l'échantillon, une première image est réalisée. Lors du balayage de l'échantillon, le faisceau ne reste pas longtemps sur la même zone et on peut donc utiliser une excitation laser continue et à forte puissance sans craindre le photo-blanchiment des nanocristaux. Cette première image en excitation continue permet d'avoir un bon rapport signal sur bruit, ce qui permet de repérer à la fois les réseaux et la position des nanocristaux par rapport à ceux-ci (figure 5.6). On peut alors effectuer un balayage plus fin sur une zone spécifique puis se positionner sur le nanocristal à étudier.

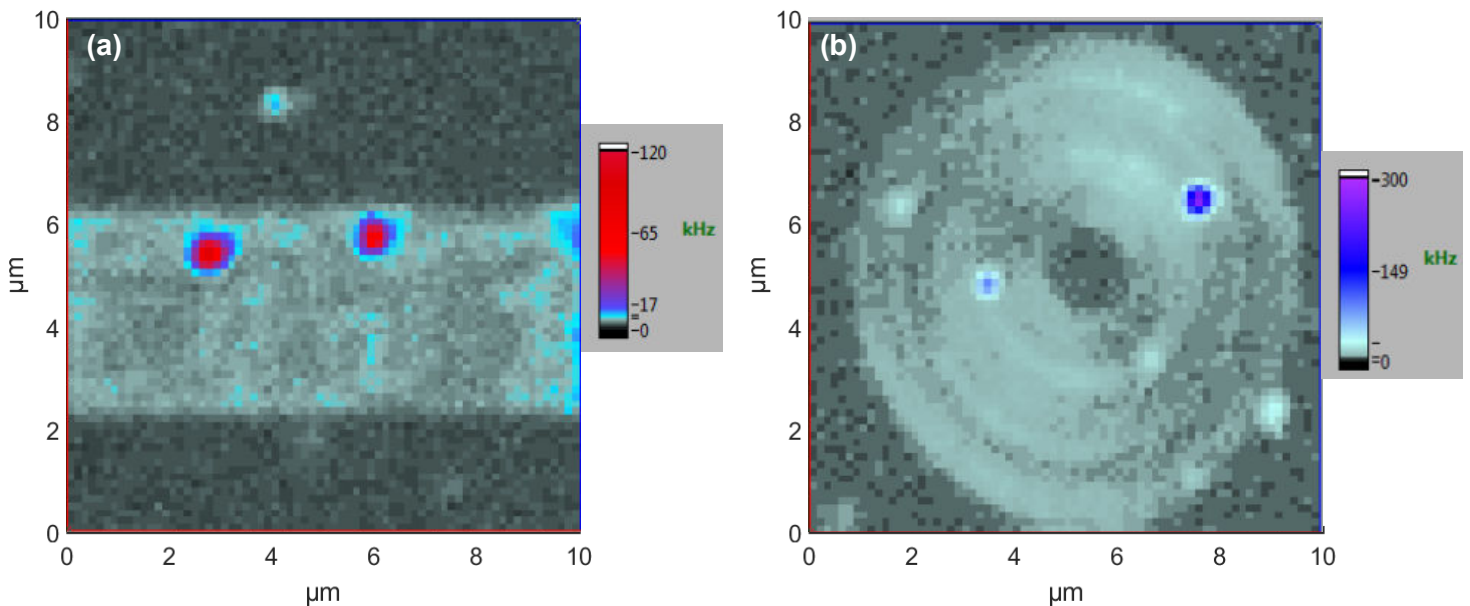


Figure 5.6 : Image des nanocristaux sur les réseaux réalisée au microscope confocal à température cryogénique. L'image est obtenue par mesure de l'intensité du signal lors du balayage de l'échantillon sur une distance de $10 \times 10 \mu\text{m}$. L'échelle des couleurs est adaptée pour mieux voir les nanocristaux. (a) Réseau linéaire. (b) Réseau circulaire.

5.3.1 Temps de vie et intensité collectée

Nous nous intéressons d'abord aux modifications du temps de vie de fluorescence des nanocristaux associées aux réseaux. Le signal de fluorescence est collecté pour plusieurs dizaines de nanocristaux différents sur les différents réseaux. On mesure également le signal de nanocristaux sur le film d'or suffisamment loin des réseaux pour avoir une valeur de référence. Les mesures présentées ici sont effectuées sans utiliser de polariseur pour ne pas fausser les valeurs d'intensité collectée.

Chaque série de données est ensuite traitée pour obtenir l'intensité du signal collecté et le temps de déclin de fluorescence pour chaque nanocristal étudié. Le bruit est soustrait pour chaque nanocristal et le temps de vie est extrait par ajustement exponentiel. Pour des temps de vie aussi courts, il est également nécessaire de prendre en compte la réponse impulsionnelle du système. Le temps de vie réel est donc déduit des valeurs obtenues par ajustement et en tenant compte de la valeur de l'IRF (figure 3.5 b). On moyenne ensuite les valeurs de temps de vie et d'intensité collectée sur l'ensemble de ces nanocristaux pour les différents types de réseaux. Les valeurs moyennes obtenues sont résumées dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5

	Film d'or plan (23 ncx)	Réseau linéaire (9ncx)	Réseau circulaire (28ncx)
Temps de vie long	1,00 ± 0,37 ns	0,46 ± 0,18 ns	0,69 ± 0,49 ns
Intensité moyenne	461 cps/s	657 cps/s	823 cps/s

Tableau 5.5 : Valeurs moyennes des temps de vie long et d'intensité de signal de fluorescence pour des nanocristaux déposés sur film d'or plan, sur réseaux linéaires ou sur réseaux circulaires.

Temps de vie de fluorescence

On remarque d'abord que le temps de vie sur film d'or plan est sensiblement plus court que vu précédemment. Ce changement peut être lié aux conditions d'excitation différentes entre les deux expériences. En effet, les mesures présentées ici sont antérieures aux mesures présentées en partie 5.2 et ont été effectuées à une longueur d'onde d'excitation de 405 nm, plus courte que celle utilisée en partie 5.2 (485 nm). Cette longueur d'onde plus énergétique est responsable d'une fluorescence accrue de l'or. Le bruit de fond est donc plus important et il faut donc utiliser une puissance d'excitation supérieure pour avoir un bon rapport signal sur bruit.

Les temps de vie mesurés ici sont bi-exponentiels, mais la composante courte donne toujours la même valeur, qu'on retrouve dans le déclin du bruit. Elle a donc été associée à la fluorescence de l'or et n'est donc pas prise en compte. La puissance d'excitation élevée donne alors un déclin plus rapide que dans les mesures de la partie 5.2.

Les temps de vie mesurés sur réseaux sont réduits, indiquant une nette accélération de l'émission due aux réseaux. L'accélération est comparable aux accélérations à température ambiante vue dans le chapitre 4, ce qui suppose un faible effet de la température sur le plasmon de surface. L'effet du réseau est de découpler le plasmon de surface vers le champ lointain et la température ne joue pas sur cet effet.

Cette accélération est plus importante sur réseau linéaire que sur réseau circulaire. Une explication possible serait que les modes plasmoniques responsables de l'accélération sur réseau (c.f. partie 4.1) sont différents pour ces deux types de réseaux et induisent donc une accélération différente de l'émission des nanocristaux. Des études théoriques pour confirmer ces différences sont en cours.

L'accélération paraît toutefois légèrement plus importante à température cryogénique, en particulier si on prend en compte le fait qu'on ne peut pas séparer les nanocristaux « bien » ou « mal » couplés comme dans la partie 4. Cette différence reste inexpliquée mais plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- Les réseaux peuvent par exemple être mieux accordés pour ces expériences, postérieures à celles présentées dans le chapitre 4, grâce à l'expérience acquise au cours de ce projet de recherche. La proportion de nanocristaux « bien » couplés serait alors plus importante.
- Nous avons constaté que la fluorescence de l'or est plus importante à 4K qu'à température ambiante. Les pertes non radiatives sont réduites à basse température et la proportion de puissance dissipée radiativement est donc plus importante (figure 5.7 a). Le bruit de fond est alors plus important, en particulier sur réseau comme on peut le voir sur la figure 5.6. Il peut alors fausser les ajustements dans le cas où les temps de vies de fluorescence du nanocristal et de l'or sont proches et donc difficiles à séparer.
- La densité de modes plasmoniques supportés par le réseau pourrait être plus importante à froid. Une modélisation plus poussée permettrait de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Intensité de fluorescence collectée

L'intensité de signal collectée augmente sur réseau comme attendu, le réseau agit comme découpleur pour le plasmon de surface et redirige celui-ci vers l'objectif. Elle est en moyenne plus importante sur le réseau circulaire que sur le réseau linéaire, ce qui indique un meilleur couplage aux plasmons de surface pour ce type de réseau.

Une explication possible est que l'accord nécessaire pour le couplage aux plasmons de surface, en longueur d'onde comme en vecteur d'onde, est moins contraignant sur ce type de réseau. Des nanocristaux décalés en longueur d'onde (incertitudes de fabrication sur les réseaux ou dispersion sur la taille des nanocristaux) pourraient donc également être bien couplés aux plasmons de surface. Une modélisation pourrait permettre de confirmer cette hypothèse et de mettre en évidence les différences entre réseaux linéaires et circulaires.

Il est intéressant de remarquer que l'intensité du bruit de fond, lié à la fluorescence de l'or, est également augmentée par le réseau (figure 5.6).

La figure 5.7 b représente l'intensité collectée en fonction du temps de vie long pour les nanocristaux déposés sur film d'or plan (rouge), réseaux linéaires (bleu) ou circulaires (vert). On voit clairement que les nanocristaux sur film d'or ont un temps de déclin plus long. Les nanocristaux sur réseaux linéaires ou circulaires sont globalement accélérés, comme à température ambiante. La dispersion sur les données ne permet toutefois pas de conclure définitivement sur l'amélioration de l'efficacité de collection, supposée meilleure sur réseau, bien que les valeurs moyennes semblent indiquer un effet. Aucune différence entre les deux types de réseaux n'apparaît clairement, ce qui peut être dû à la dispersion des données ou simplement au fait qu'ils ont des effets similaires.

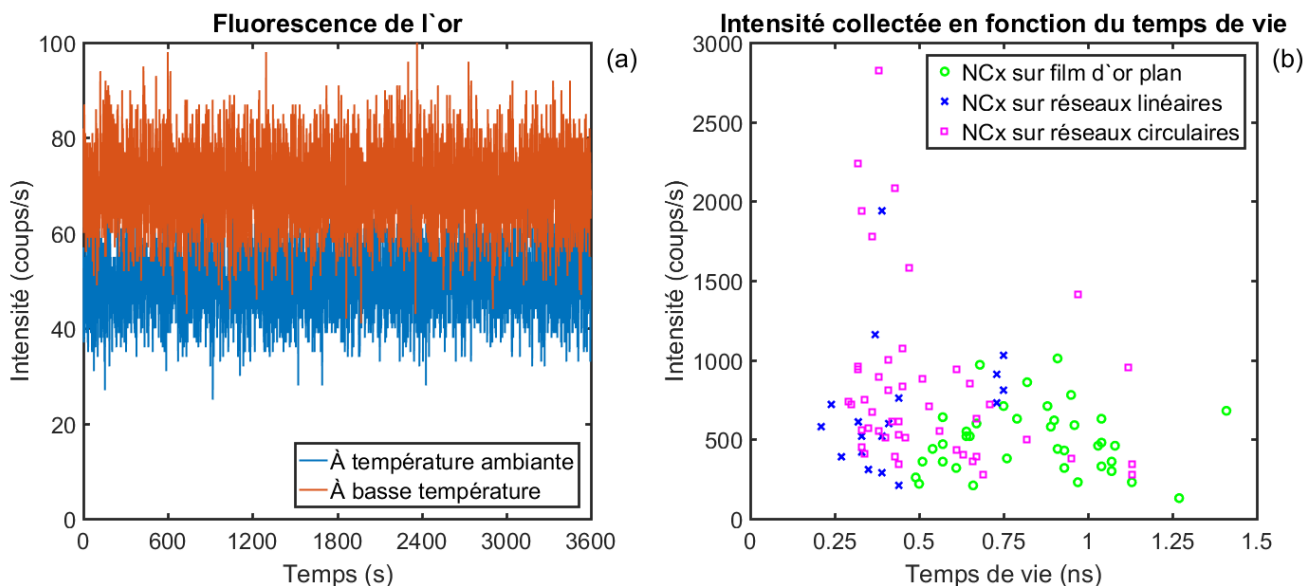


Figure 5.7 : (a) Trace d'intensité du signal de fluorescence de l'or à température ambiante et à basse température. (b) Intensité du signal de fluorescence en fonction du temps de vie de fluorescence. Les nanocristaux sont déposés sur film d'or (ronds verts), réseaux linéaires (croix bleues) ou réseaux circulaires (carrés violets).

La dispersion des intensités mesurées est moins importante sur film d'or que sur réseau pour plusieurs raisons. De manière générale mais en particulier sur or, le niveau de signal est proche du bruit. Les nanocristaux avec des intensités trop faibles ne sont donc pas pris en compte. L'écart type est alors réduit, en particulier pour les nanocristaux sur film d'or plan, pour lesquels l'intensité collectée est la plus faible.

5.3.2 Groupement de photons

La bonne stabilité du cryostat permet de rester sur le même nanocristal pendant plusieurs heures d'affilée. Il est ainsi possible même avec nos signaux d'intensité faible de faire des mesures de corrélations de photons. Plusieurs mesures d'une durée supérieure à 10 heures ont été réalisées pour étudier la statistique d'émission.

Nous avons constaté que pour certains nanocristaux, un phénomène de groupement de photons apparaissait. La figure 5.8 représente l'histogramme des coïncidences pour un tel nanocristal. Les valeurs de la fonction d'autocorrélation en intensité associées à chacun des pics y est représentée. Le phénomène de diaphonie, qui apparaît dans l'histogramme des coïncidences, est évidemment supprimé dans le calcul de la fonction d'autocorrélation. Ce phénomène n'apparaît pas pour tous les nanocristaux et aucun lien avec d'autres caractéristiques de ces nanocristaux n'a été observé.

Le groupement de photons pour des nanocristaux de CdSe/CdS couplés à des structures plasmoniques a déjà été observé par Klimov et al. dans [149]. Cet effet est attribué au couplage aux modes de pertes du métal (*quenching*), qui serait moins efficace pour les états multi-excitoniques. L'efficacité quantique du bi-exciton devient alors supérieure à celle du mono-exciton. Dans notre cas, ce sont les efficacités quantiques du trion et du bi-exciton chargé qui interviennent mais le résultat final reste l'apparition d'un groupement de photons.

Le *quenching* de la fluorescence étant très dépendant de la distance métal-fluorophore, on peut supposer que cet effet varie beaucoup avec l'épaisseur de la coquille d'un nanocristal. La coquille plus épaisse des nanocristaux observés dans le chapitre 4 expliquerait alors pourquoi ceux-ci ne présentent pas de groupement de photons, bien qu'un effet sur la statistique d'émission soit observé (figure 4.12). Une autre explication possible à l'efficacité moindre des recombinaisons bi-excitoniques dans le chapitre 4 est l'activation de l'effet Auger avec la température [82]. Les recombinaisons Auger sont en effet d'autant plus efficaces que le nombre de charges est important ce qui pourrait expliquer une baisse de l'efficacité quantique du bi-exciton à température ambiante.

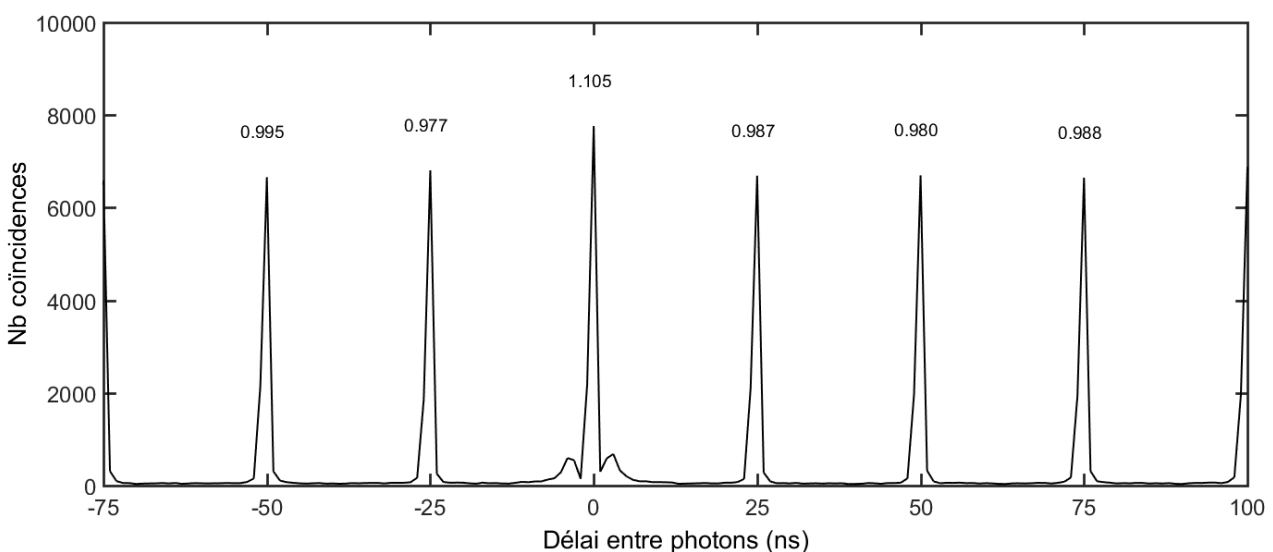


Figure 5.8 : Histogramme des coïncidences et valeurs de la fonction d'autocorrélation pour les différents pics. On observe un léger groupement de photons à délai nul. La contribution due au phénomène de diaphonie, observable sur la figure, est supprimée lors du calcul de la fonction d'autocorrélation.

5.3.3 Études en polarisation

Nous avons également tenté de mesurer la polarisation de l'émission à froid. Nous nous sommes rapidement rendus compte que le système de microscopie confocale à basse température ne nous permettait pas de mesurer correctement les taux de polarisation. En effet, la voie de collection du signal passe par une fibre optique. Certaines fibres optiques à maintien de polarisation sont capables de conserver la polarisation du signal mais uniquement selon leurs axes propres. Même muni d'une telle fibre, notre système ne peut donc pas effectuer des mesures de taux ou d'angle de polarisation aussi précises que celles réalisées dans le chapitre 4. Nous obtenons des valeurs d'angles biaisées et des valeurs de taux de polarisation déformées différemment suivant l'angle entre la polarisation et l'axe propre de la fibre.

Nous avons cependant pu constater, en alignant les réseaux linéaires avec l'axe propre de notre fibre à maintien de polarisation, que leur taux de polarisation était supérieur à celui obtenu sur l'or plan (figure 5.9 a). Sachant que ce sont les modes de Bloch plasmoniques qui induisent la polarisation de l'émission et que ceux-ci sont peu changés avec la température, nous pouvons supposer que l'effet du réseau sur la polarisation est le même qu'à température ambiante.

Pour les réseaux circulaires, nous avons constaté que la polarisation était dépendante de la position sur le réseau, sans pour autant pouvoir conclure sur l'effet du réseau.

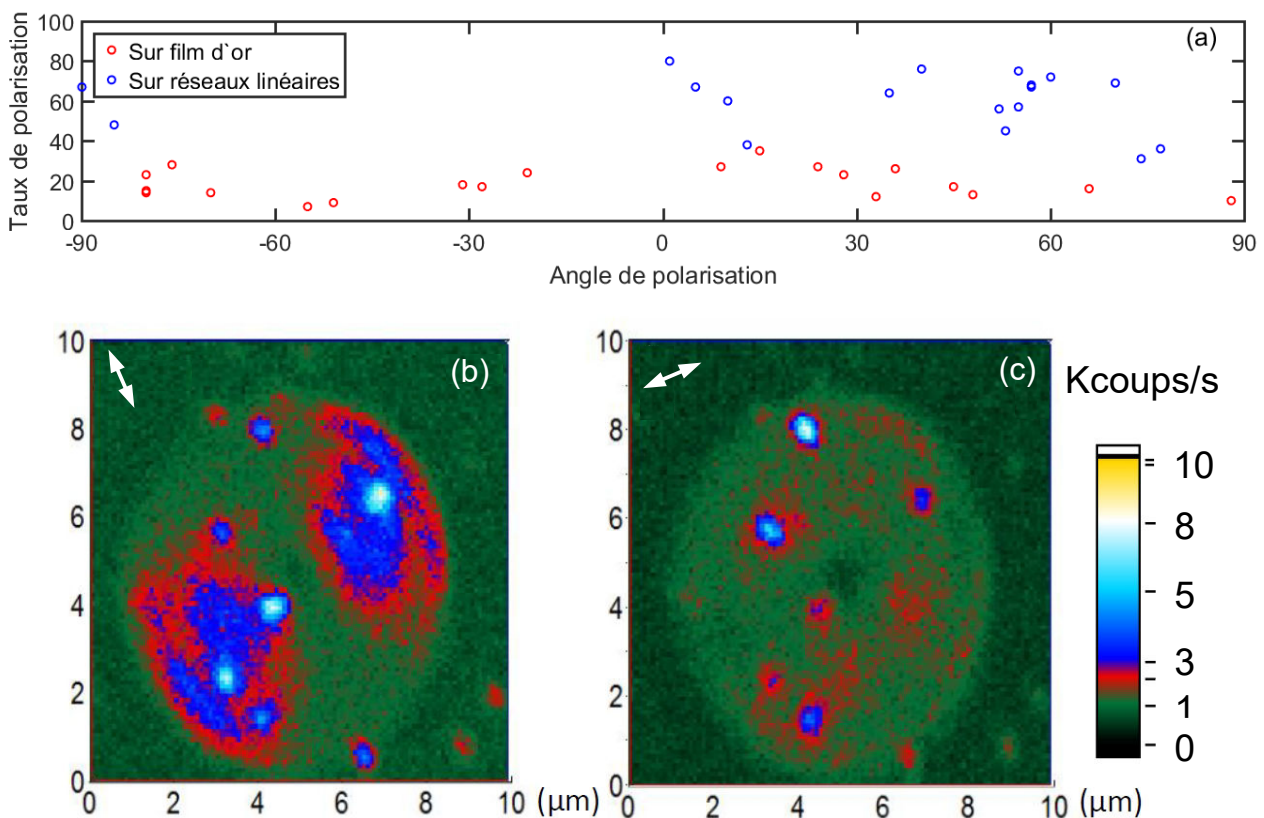


Figure 5.9 : (a) Taux de polarisation en fonction de l'angle pour les nanocristaux sur film d'or (rouge) et sur réseau (bleu). Les valeurs sont faussées par le système mais une étude qualitative reste possible. (b&c) Images en intensité de fluorescence des nanocristaux sur réseau circulaire, prises pour deux polarisation orthogonales indiquées par des flèches blanches.

Bien que le taux de polarisation n'ait pas pu être correctement mesuré à cause de la fibre, nous avons réussi à mettre en évidence l'angle de polarisation de manière qualitative. En faisant une image des nanocristaux sur le réseau circulaire pour deux angles du polariseur séparés de 90° , nous constatons que les nanocristaux deviennent plus ou moins intenses suivant le quadrant du réseau dans lequel ils sont situés (figure 5.9 b et c). Des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer ces effets.

Conclusion

Nous avons dans ce chapitre effectué une étude préliminaire sur les modifications de l'émission spontanée de nanocristaux semi-conducteurs par des réseaux plasmoniques à température cryogénique. Les basses températures sont utilisées pour réduire les pertes dans les métaux et nous avons donc d'abord observé les modifications de l'émission pour une simple couche d'or. Nous avons constaté que la modification du taux de recombinaison, qui est liée aux pertes dans le métal, était moins importante à basse température.

Nous avons ensuite étudié l'émission des nanocristaux déposés sur des réseaux linéaires et circulaires. Nos résultats indiquent que le couplage aux plasmons de surface est très peu dépendant de la température. En effet, l'accélération due exclusivement aux réseaux linéaires, c'est-à-dire normalisée par les valeurs sur or, est proche de celle obtenue dans l'étude à température ambiante (chapitre 4). Nous ne pouvons pas faire d'étude quantitative de l'effet du réseau sur la polarisation de l'émission à cause de la sortie fibrée du cryostat. Une étude qualitative montre cependant que l'effet sur la polarisation est proche de celui à température ambiante, ce qui confirme que la température affecte peu le plasmon de surface.

Enfin, les réseaux circulaires étudiés ici semblent en valeur moyenne permettre une meilleure collection mais une accélération plus faible. Des mesures supplémentaires dans de meilleures conditions de reproductibilité sont toutefois nécessaires à cause de la dispersion sur les valeurs mesurées. Ils ont également un effet sur la polarisation de l'émission, qui reste à caractériser par des études sur un système confocal plus simple et à température ambiante.

6 Post-traitement

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à des systèmes hybrides associant un nanocrystal colloïdal à un résonateur constitué par une coquille d'or enrobant le nanocrystal [148]. Ces nanostructures ont été élaborées dans l'équipe de Benoît Dubertret à l'ESPCI et examinés sur un plan théorique par l'équipe de Jean-Jacques Greffet au LCFIO. Leurs propriétés de fluorescence ont été étudiées dans le cadre des préparations des thèses de Benjamin Habert et Botao Ji. Ces nanocristaux ne présentent pas de scintillement. Ils alternent entre deux états : un état neutre et un état chargé. L'absence de scintillement illustre le fait que le trion et l'exciton ont la même efficacité quantique. Dans ce chapitre, nous présentons une méthode de post-sélection qui permet d'extraire l'efficacité quantique des recombinaisons bi-excitoniques neutres et chargées. Cette méthode constitue un prolongement des méthodes de post-sélection largement employées dans l'équipe et a donné lieu à une publication [164].

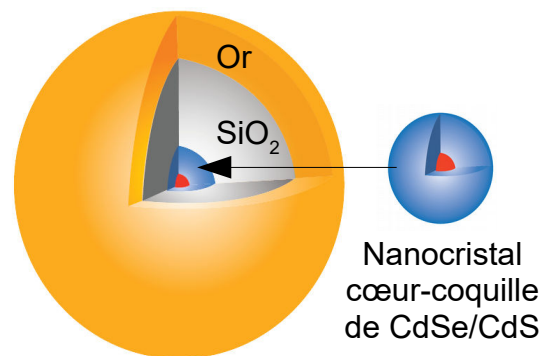


Figure 6.1 : Représentation schématique des structures hybrides utilisées dans cette partie. Un nanocrystal de CdSe/CdS est d'abord enrobé d'une couche de silice servant à la fois d'espaceur et de couche d'accroche pour l'or. Une coquille d'or enrobe le tout et agit comme une cavité plasmonique. Adapté de [148].

6.1 Présentation des émetteurs

Les structures hybrides nanocristaux/coquille d'or que nous utilisons ici ont donc été synthétisées à l'ESPCI par la méthode décrite dans [148]. Les nanocristaux sont d'abord enrobés d'une couche de silice (SiO₂) épaisse (~70 nm) qui isole le nanocrystal de l'extérieur. Elle sert à la fois d'espaceur et de couche d'accroche pour la croissance de la couche d'or. Une fine couche d'or (20 nm) vient ensuite enrober le nanocrystal (figure 6.1). Ces nanocristaux enrobés d'or, qu'on appellera GNC (pour *Golden Nanocrystal*), sont notamment particulièrement robustes à l'excitation laser : il n'y a pratiquement pas de photoblanchiment même sur des durées d'éclairement de plusieurs heures, et l'émission reste stable à forte puissance [148].

Le couplage des nanocristaux avec une cavité plasmonique sous la forme d'une coquille d'or entraîne également une réduction du temps de vie de fluorescence par effet Purcell. Cette accélération de la désexcitation radiative a le même effet sur le scintillement des GNCs que sur les nanocristaux déposés sur or vus précédemment : la recombinaison radiative ou via des modes de pertes de l'or prend le pas sur la recombinaison Auger du trion et le scintillement disparaît. Il en découle une émission Poissonienne parfaitement stable (figure 6.2) avec deux états d'efficacités quantiques similaires, d'environ 30 % en raison

des pertes dans le métal.

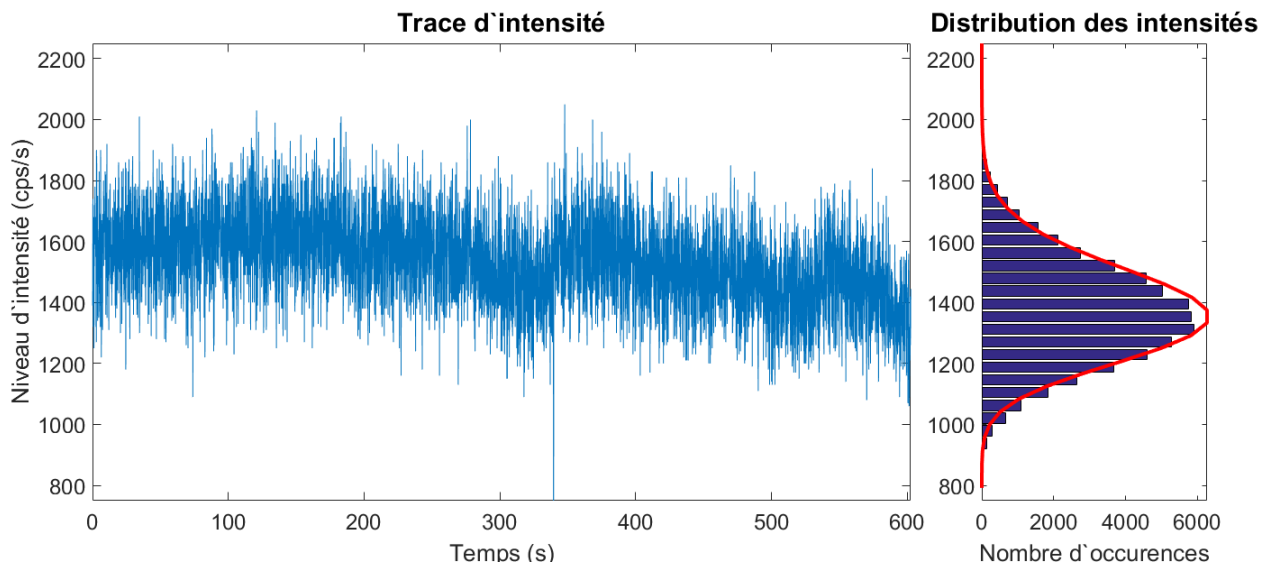


Figure 6.2 : Exemple d'histogramme des intensités de fluorescence pour un GNC unique. À droite, on peut voir la distribution du nombre de coups par secondes. La courbe rouge représente une distribution Poissonienne ajustée à l'histogramme. On peut noter une légère dérive qui rend l'histogramme légèrement asymétrique.

Les fluctuations d'intensité de ces structures sont donc totalement supprimées, mais les nanocristaux possèdent toujours deux états émissifs (un état ionisé et un état neutre). Les états mono-exciton et trion ont des temps de vie différents ce qui donne lieu à un déclin de fluorescence à deux composantes comme sur verre (cf. chapitre 3). Ce phénomène a déjà été observé dans d'autres structures à coque très épaisses et est communément appelé « clignotement de la durée de vie de fluorescence » [165]. La désexcitation du trion se fait plus rapidement que celle de l'exciton simplement à cause du nombre de charges présentes (voir partie 1.4).

Le déclin de fluorescence à deux temps de vie différents des GNCs peut être simplement extrait par ajustement sur les données expérimentales d'une courbe de déclin bi-exponentielle. Ces ajustements donnent pour les GNCs deux temps de vie dont le plus court (en moyenne 1 ns), est attribué au trion et le plus long (en moyenne 4 ns) est attribué à l'exciton. La probabilité que le nanocristal s'ionise augmente avec la puissance excitatrice en raison de la thermalisation Auger. Une étude en puissance des GNCs permet de confirmer cet effet (figure 6.3).

Lorsque l'on augmente la puissance d'excitation, la composante courte attribuée au trion apparaît puis son poids dans la courbe de déclin augmente. La figure 6.3 (b) montre l'évolution du temps de vie moyen en fonction de la puissance, avec en in-set la part des temps de vie court et long dans l'ajustement de la courbe de déclin bi-exponentielle. Lorsqu'on augmente la puissance, on augmente également les chances de créer plusieurs paires ce qui change légèrement les temps de vie obtenus par ajustement bi-exponentiels. C'est pour cette raison qu'on utilise des temps de vie moyens dans la figure 6.3 (b). Ces temps de vie moyens sont calculés en faisant la moyenne des temps de vie obtenus par ajustement bi-exponentiel pondérée par leurs poids dans l'ajustement. On voit en figure 6.3 (a) que la proportion de temps de vie court augmente avec la puissance d'excitation, impliquant que les états chargés et multi-excitoniques deviennent dominant à forte puissance.

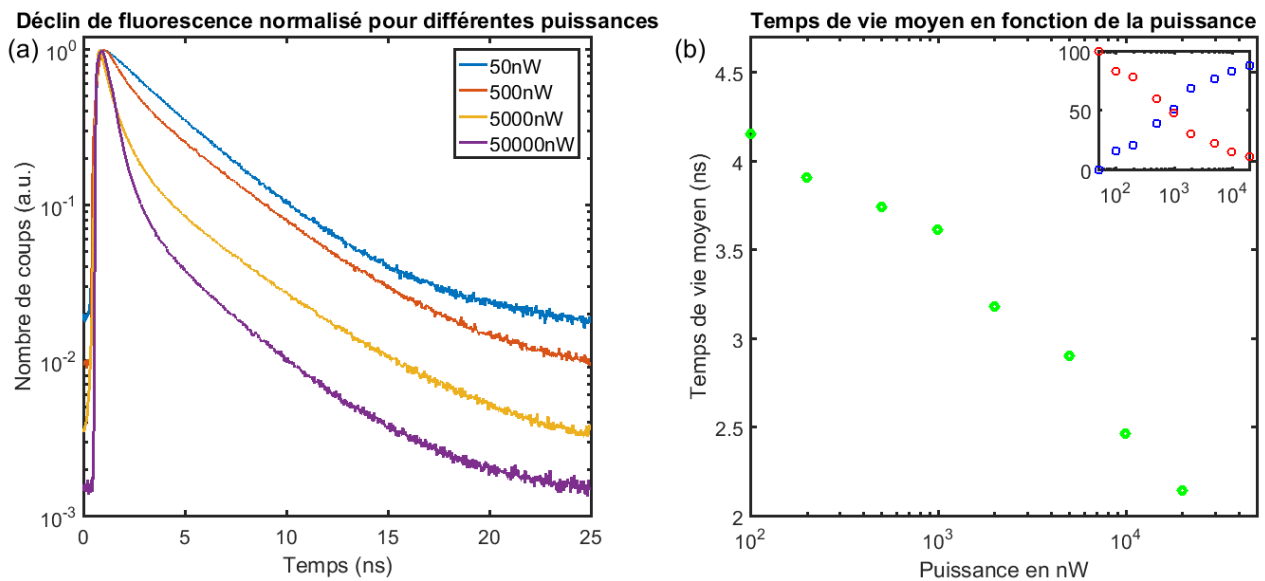


Figure 6.3 : Figure montrant l'augmentation de la probabilité d'ionisation avec la puissance pour les GNCs. (a) Courbe de déclin de fluorescence pour différentes puissances incidentes (mesurées avant l'objectif). L'excitation laser se fait à une fréquence de 40MHz et à une longueur d'onde de 485 nm. (b) Évolution du temps de vie moyen avec la puissance. On utilise un temps de vie moyen pour prendre en compte les recombinaisons multi-excitoniques qui apparaissent à haute puissance et diminuent encore plus les temps obtenus par ajustement bi-exponentiels. (b-inset) Évolution des poids de chaque composante de temps de vie (en %) obtenues par ajustement bi-exponentiel. Le poids du temps de vie long (en rouge) diminue avec la puissance, tandis que celui du temps de vie court (en bleu) augmente.

6.2 Distinction de deux états avec des temps de vie différents

La suppression de l'effet Auger n'a pas pour seul effet d'augmenter l'efficacité quantique du trion et donc de supprimer le scintillement. En effet, les recombinaisons multi-excitoniques sont également affectées. À puissance élevée, plusieurs paires électron-trou peuvent être créées. Les processus de recombinaison radiative multi-excitoniques n'étant plus inhibés par l'effet Auger, on peut observer l'émission de plusieurs photons pour une même impulsion excitatrice.

Nous allons ici introduire une nouvelle méthode de traitement des données TCSPC. Par une méthode de fenêtrage temporel, nous trions les photons suivant leur durée de vie. Ceci permet de séparer les deux états (neutre et ionisé), à partir des temps de vie, et ainsi d'extraire des propriétés spécifiques à chaque état.

Dans le cas présenté ici, nous nous intéressons à l'histogramme des coïncidences qui permet de caractériser l'émission multi-excitonique. Cette méthode est inspirée de la méthode mentionnée en partie 4.3.2 et introduite par Mangum et al. dans [150], qui a été développée pour permettre de différencier l'émission multi-excitonique de nano-objets uniques de l'émission d'agrégats.

Notre approche diffère de celle présentée dans [150] par le fait que nous n'effectuons le tri que sur le temps d'arrivée du second photon de chaque paire au lieu de réaliser le tri sur tous les photons. Cette approche permet de différencier les recombinaisons bi-excitoniques d'états aux temps de vie différents comme nous allons le voir dans cette section.

6.2.1 Principe de la méthode de sélection

On considère un système oscillant entre deux états. Par soucis de cohérence avec la suite et pour simplifier les notations, on assimile ces deux états à un état chargé et un état neutre dans un nanocristal colloïdal. La méthode peut cependant être élargie à d'autres systèmes hybrides associant nano-émetteurs semi-conducteurs colloïdaux couplés à des structures plasmoniques.. Dans ces conditions, on suppose que les recombinaisons radiatives se limitent à la recombinaison mono-excitonique de l'état neutre (exciton, noté X) et de l'état chargé (trion, noté X*) ainsi que des recombinaisons du bi-exciton dans les deux états (neutre noté XX et chargé noté XX*). On peut se limiter à ces recombinaisons et négliger les états multi-excitoniques d'ordres supérieurs en se plaçant à faible puissance excitatrice.

Pour une boîte quantique excitée faiblement et restant dans un état neutre le calcul de l'histogramme des coïncidences permet d'obtenir le rapport de l'efficacité quantique de l'émission bi-excitonique sur celle de l'émission mono-excitonique [136]. En effet, l'aire du pic central (délai nul) de l'histogramme des coïncidences est proportionnelle à $Q(1)Q(2)P(2)/2$ où $Q(n)$ est l'efficacité quantique de l'état à n excitons et $P(n)$ est la probabilité de générer cet état. L'aire d'un pic latéral est quant à elle proportionnelle à $[Q(1)P(1)/2]^2$. Le facteur $1/2$ vient du fait que le montage H-B&T ne collecte que la moitié des paires de photons, lorsque les deux photons parviennent sur des photodiodes différentes. Hors résonance et pour une excitation faible, $P(n)$ est décrit par une statistique Poissonienne :

$$P(n) = \frac{P(n-1) * P(1)}{n} \quad (6.1)$$

On a alors pour $n = 2$, $P(2) = P(1)^2/2$ [78]. Dans ces conditions, le rapport de l'aire du pic central sur celle d'un pic latéral est égal au rapport entre les efficacités quantiques du bi-exciton et du mono-exciton $Q(2)/Q(1)$.

Ce rapport ne prend pas en compte la possibilité que le nanocristal change d'état au cours de l'expérience. Pour pouvoir séparer les contributions des deux états d'ionisation à l'histogramme des coïncidences et en déduire l'efficacité quantique des états bi-excitoniques neutres et chargés, nous introduisons une nouvelle méthode de post-traitement. Le principe est de trier les paires de photons par le temps d'arrivée du second photon, qui provient systématiquement de la recombinaison mono-excitonique.

Pour une paire de photons, le premier photon correspond à une émission bi-excitonique et le second photon correspond à l'émission excitonique X de l'état neutre ou X* de l'état ionisé. Les temps de vie τ du mono-exciton neutre et τ^* du trion sont différents ce qui permet de séparer les paires de photons suivant l'état du nanocristal au moment de l'émission du second photon. On pourrait tenter de séparer les premiers photons (recombinaisons bi-excitoniques) par leur temps de vie, mais ceux-ci sont trop proches de la résolution temporelle de notre montage.

Il est à noter que pour pouvoir appliquer cette méthode, l'émetteur ne doit pas changer d'état entre l'émission des deux photons pris en comptes. Cette durée correspond à la durée sur laquelle est calculée l'histogramme des coïncidences soit environ $1\mu s$.

6.2.2 Méthode : deux approches différentes

Pour séparer l'état neutre de l'état ionisé, deux approches sont possibles. La première trie les photons de sorte à maximiser la contribution de l'état neutre. Comme le temps de vie de l'état neutre est plus long, on s'attache alors à conserver les photons détectés après un certain délai D. La seconde approche permet de minimiser la contribution de l'état neutre pour ainsi favoriser l'état ionisé. On sélectionne alors les photons

arrivés avant un délai D^* . Dans les deux cas, la sélection se fait pour chaque paire de photons qui contribue à la fonction d'autocorrélation, et plus précisément sur le second photon de la paire qui provient de la recombinaison mono-excitonique.

Conservation du rapport des efficacités quantiques

On considère d'abord un émetteur dans un état fixe, par exemple l'état neutre. Le pic central de la fonction d'autocorrélation correspond aux photons émis par une cascade multi-excitonique. À faible puissance excitatrice, on a $P(n>2) \approx 0$ et le pic central correspond alors aux recombinaisons bi-excitoniques uniquement. On sélectionne ensuite les paires de photons pour lesquelles le second photon arrive sur le détecteur avec un délai au moins égal à D par rapport au premier photon (figure 6.4 b). Ce délai D est considéré à partir du temps d'arrivée du premier photon car c'est à partir de ce moment que le nanocrystal est dans l'état monoexcitonique. Le nombre de recombinaisons bi-excitoniques c'est-à-dire l'aire du pic central est alors proportionnel à $Q(1)Q(2)P(2)/4.\exp(-D/\tau)$ où τ est le temps de vie radiatif du mono-exciton dans notre exemple.

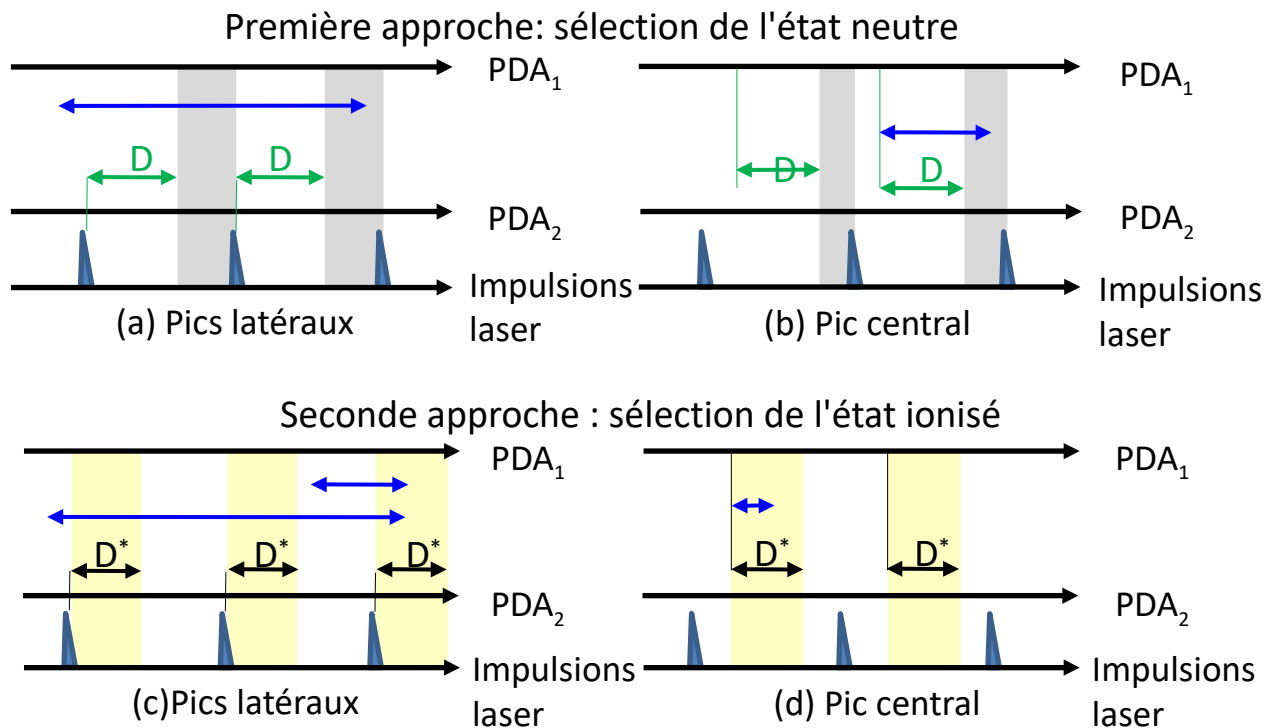


Figure 6.4 : Adaptée de [93]. (a,b) Première approche maximisant la contribution de l'état neutre. La zone grise correspond à la fenêtre temporelle qui nous intéresse, délimitée par le délai D . On ne conserve que les paires dont le second photon est dans la zone grise délimitée par D . (c,d) Idem pour la seconde approche qui maximise la contribution de l'état ionisé. La zone jaune correspond à la fenêtre temporelle qui nous intéresse, délimitée par le délai D^* . On ne prend que les paires dont le second photon est dans la zone jaune délimitée par D^* . Pour les pics latéraux (a,c), le délai D (resp. D^*) est pris à partir de l'impulsion laser, alors que pour le pic central (b,d), il est calculé depuis le photon précédent pour bien prendre en compte uniquement le temps de vie mono-excitonique. La flèche bleue indique les paires de photons qui sont conservées après le tri. Ici, on ne voit que le tri sur la photodiode (PDA) numérotée 2. Pour utiliser tous les événements disponibles dans l'enregistrement, nous avons opéré un tri similaire à partir de l'autre photodiode et considéré l'ensemble de toutes les coïncidences.

Les pics latéraux correspondent à des paires de photons où les deux photons ne sont pas émis suite à la même impulsion laser, mais à deux impulsions laser différentes (figure 6.4 a). En sélectionnant les paires de photons pour lesquelles le second photon arrive avec un délai supérieur à D , on obtient un nombre de coups proportionnel à $[P(1)Q(1)/2] \times [P(1)Q(1)/2] \cdot \exp(-D/\tau)$ pour chaque pic latéral. Un seul facteur $\exp(-D/\tau)$ apparaît car la sélection ne se fait que sur un seul photon de la paire. Dans ce cas, le délai D est pris à partir de l'impulsion laser.

En faisant le rapport entre l'aire du pic central et l'aire d'un pic latéral et en utilisant l'équation (6.1), les termes dus au fenêtrage temporel $\exp(-D/\tau)$ disparaissent. On obtient alors à nouveau le rapport des efficacités quantiques du bi-exciton et mono-exciton $Q(2)/Q(1)$. Nous allons par la suite utiliser cette propriété particulière pour séparer les contributions des états neutre et ionisé par filtrage temporel.

Première approche : diminution de la contribution de l'état ionisé

Si maintenant le nanocristal oscille entre deux états, on peut augmenter la contribution de l'état caractérisé par le temps de vie monoexcitonique le plus long en faisant croître D . En effet, lorsque D augmente, on supprime de plus en plus de paires de photons dont le second photon est arrivé tôt. Ces seconds photons correspondent à la recombinaison du mono-exciton chargé ou neutre. Comme le temps de vie monoexcitonique de l'état chargé est plus court que celui de l'état neutre, on élimine plus de paires de photons émises avec le nanocristal dans l'état ionisé que dans l'état neutre. Plus on augmente D , plus le ratio des aires des pics central sur latéral $Q(2)/Q(1)$ tend vers $Q(XX)/Q(X)$, rapport de l'efficacité quantique du bi-exciton neutre sur celle du mono-exciton neutre.

A titre d'exemple, on considère que le nanocristal passe autant de temps dans les deux états et on montre en figure 6.5 (a) l'évolution de la part de chaque état dans l'histogramme total lorsque D augmente, pour deux combinaisons de τ et τ^* différentes. On constate que la contribution de l'état ionisé devient rapidement négligeable, et d'autant plus rapidement que l'écart entre les temps de vie des deux états est grand.

Seconde approche : diminution de la contribution de l'état neutre

La seconde approche cherche à maximiser la contribution de l'état ionisé. On considère alors les paires de photons dont le second photon est détecté rapidement. On sélectionne uniquement les seconds photons arrivant avant un délai D^* (figure 6.4 c et d). Le terme $\exp(-D/\tau)$ doit alors être remplacé par $[1 - \exp(-D^*/\tau^*)]$ mais le rapport des aires des pics reste inchangé. Cette approche est toutefois moins efficace pour séparer les deux contributions. On voit en effet en figure 6.5 (b) que les contributions des deux états sont beaucoup moins séparés même aux délais D^* très courts. En effet, quelque soit l'état, les photons sont détectés majoritairement aux délais courts. Le temps de vie caractérise une décroissance plus ou moins rapide de l'histogramme des temps d'arrivée des photons, mais dans la plupart des cas les photons sont émis rapidement après l'excitation laser.

En triant les paires de photons uniquement par le temps d'arrivée du second photon, nous parvenons donc à séparer les contributions des différents états. Le fait de trier ainsi les photons nécessite toutefois une quantité de données importantes, afin qu'il reste suffisamment de photons après le tri pour calculer l'histogramme des coïncidences.

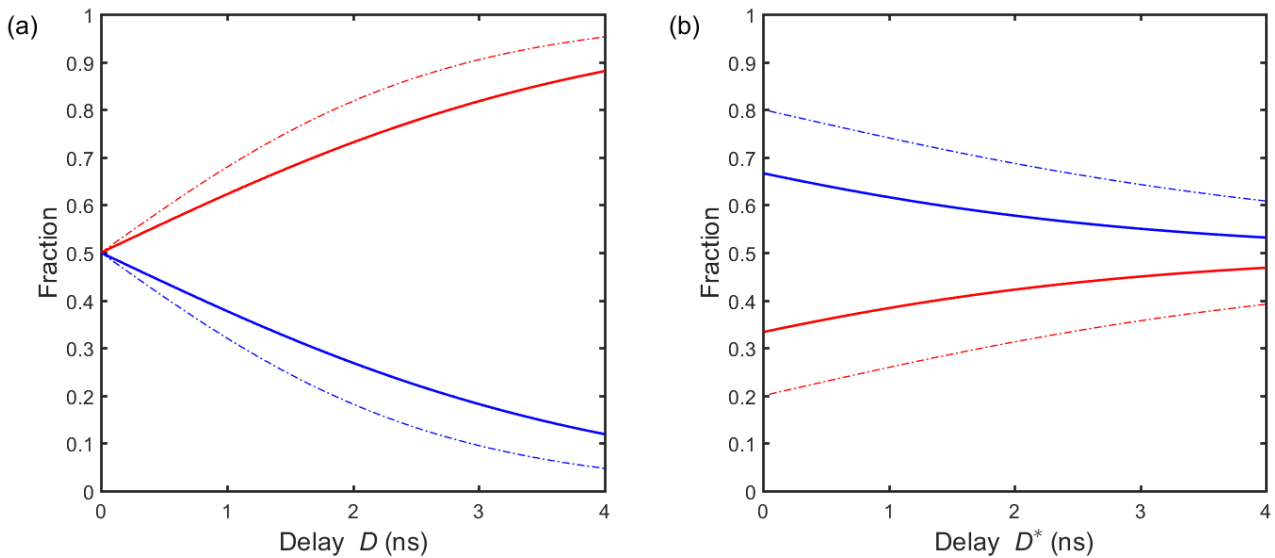


Figure 6.5 : Fraction des photons dans l'état neutre (rouge) et l'état ionisé (bleu) qui sont conservés après tri. Pour ces courbes, on considère $\tau = 2$ ns (ligne pleine) ou $\tau = 4$ ns (pointillés) et $\tau^* = 1$ ns, le nanocristal passant une durée égale dans les deux états. Dans la figure (a), on trie les photons arrivés après un délai D et on fait varier D. On a une contribution de 50 % (0,5) pour chaque état si $D = 0$ ns et la contribution de l'état neutre (rouge) augmente quand D augmente. Elle augmente plus rapidement pour un écart entre les temps de vie plus grand (courbes en pointillés). Pour la figure (b), on trie les photons arrivés avant un délai D^* . On a une contribution égale de 0,5 pour chaque état lorsque D^* augmente. Lorsque D^* diminue la contribution de l'état ionisé augmente.

6.3 Résultats

6.3.1 Résultats préliminaires

Durée de vie par ajustement bi-exponentiel

On se concentre ici sur les résultats obtenus pour deux nanocristaux qu'on notera GNC1 et GNC2. Ils sont choisis pour leur déclin de fluorescence bi-exponentiel (figure 6.7 a et b), leur trace d'intensité stable et une quantité de photons accumulée importante pour une puissance d'excitation faible d'une centaine de nanowatts, ce qui permet de négliger les recombinaisons multi-excitoniques d'ordre élevé. Ces deux nanocristaux ont des déclins de fluorescence dont on extrait les temps de vie par ajustement avec une courbe bi-exponentielle décroissante. Les deux temps correspondent aux recombinaisons du trion (pour le plus court) et du mono-exciton (pour le plus long). On obtient $\tau_1^* = 1,1$ ns et $\tau_1 = 2$ ns pour le GNC1 et $\tau_2^* = 0,9$ ns et $\tau_2 = 2,5$ ns pour le GNC2. Avec l'ajustement bi-exponentiel, on peut obtenir également les amplitudes de chaque composantes dans la décroissance. On obtient $A_1^* = 0,41$, $A_1 = 0,59$, $A_2^* = 0,28$ et $A_2 = 0,72$. On pourra ainsi comparer l'efficacité de la méthode pour des temps de vies et amplitudes proches (GNC1) ou plus éloignés (GNC2).

Durée de vie en représentation polaire

On peut affiner nos observations sur la dynamique du déclin de fluorescence des nanocristaux en utilisant une méthode de tracé dite polaire de la décroissance de la fluorescence adaptée de [166]. Cette

méthode est généralement utilisée pour l'imagerie biologique [167, 168, 169]. Elle permet de regrouper tous les déclin de fluorescence collectés par chaque pixel d'une caméra sur une même figure. Chaque pixel donne un point sur la figure et on peut déterminer aisément si les temps de vie trouvés sont tous les mêmes ou si il y a plusieurs temps de vie différents et ce sans ajustement exponentiel des courbes de déclin.

Dans notre cas, nous découpons nos données en tranches de 1 seconde au lieu d'utiliser les signaux de différents pixels. Cette méthode nécessite aussi une quantité de données importante pour être utilisable, car il faut suffisamment de photons par tranche temporelle pour calculer un histogramme de déclin de fluorescence.

Chaque intervalle donne un histogramme de déclin de fluorescence $H_n(t)$ dont on calcule la transformée de Fourier en sinus et cosinus [167] :

$$u_n = \frac{\int_0^T H_n(t) \cos(\omega t) dt}{\int_0^T H_n(t) dt} \quad \text{et} \quad v_n = \frac{\int_0^T H_n(t) \sin(\omega t) dt}{\int_0^T H_n(t) dt} \quad (6.2)$$

où T est la période d'excitation et donc la longueur des histogrammes, et ω est la fréquence angulaire de répétition laser correspondante.

On obtient alors les valeurs (u_n, v_n) de la transformée de Fourier qui sont les coordonnées normalisées dans notre représentation polaire. Le principe de cette méthode est détaillé pour le cas bi-exponentiel par P. J. Verveer & P. I. H. Bastiaens dans [169].

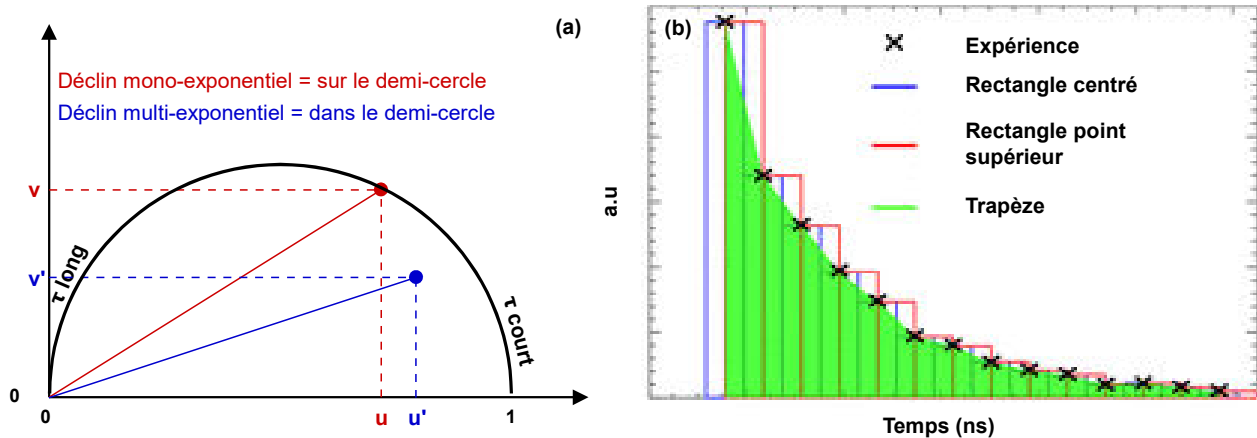


Figure 6.6 : (a) Représentation polaire du temps de vie. Les temps de vie longs sont proches du point $[0 ; 0]$ alors que les temps de vies courts sont proches de $[1 ; 0]$. Si le point est sur le demi-cercle (rouge), le déclin est mono-exponentiel. S'il est à l'intérieur du demi-cercle, il est multi-exponentiel. (b) Représentation graphique des différentes méthodes numériques pour calculer les intégrales des équations 6.2. Adaptée de [167]

Le calcul de l'intégrale se fait numériquement et la précision du résultat dépend de la méthode utilisée pour ajuster l'historgramme [167]. La figure 6.6 (b) montre différents types d'ajustement possibles. Nous utiliserons pour nos données la méthode des trapèzes, qui est la plus précise des méthodes d'ajustement simples.

En représentation polaire, un déclin purement mono-exponentiel va donner un point sur le demi-

cercle de rayon unité et de centre $[0.5 ; 0]$. Un déclin avec un temps de vie nul sera positionné tout à droite sur le cercle, en position $[0 ; 1]$. Le point $[0 ; 0]$ correspond à un temps de vie infini. Le parcours sur le cercle en fonction du temps de vie n'est donc pas linéaire.

Dans le cas d'un déclin bi-exponentiel, comme pour nos données, les coordonnées (u, v) donneront un point à l'intérieur du cercle et situé sur une droite reliant les points correspondants aux deux temps de vie [96]. La position sur cette droite est déterminée par la proportion relative d'un temps de vie par rapport à l'autre.

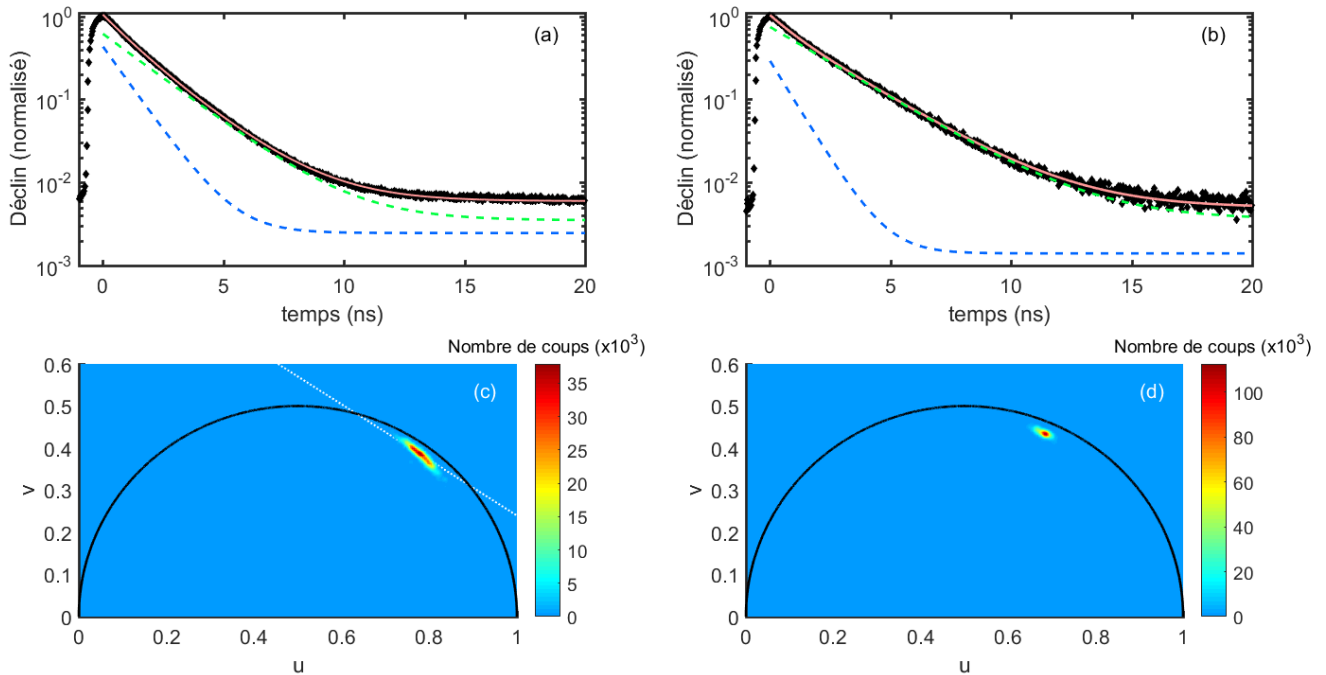


Figure 6.7 : Ajustements bi-exponentiels. (a, b) Courbes de déclin de fluorescence (en noir) pour les GNCs 1 (a) et 2 (b). En rouge, ajustements bi-exponentiels sur les courbes de déclin. Ces courbes sont la somme de deux courbes mono-exponentielles (en pointillés) correspondant à la recombinaison du trion (en bleu) et mono-exciton (en vert). Pour le GNC1, on obtient les valeurs de temps de vie $\tau_1^* = 1,1$ ns avec une amplitude de $A_1^* = 0,41$, et $\tau_1 = 2$ ns avec une amplitude de $A_1 = 0,59$. Pour le GNC2, on obtient $\tau_2^* = 0,9$ ns avec une amplitude de $A_2^* = 0,28$, et $\tau_2 = 2,5$ ns avec une amplitude de $A_2 = 0,72$.

(c, d) Représentation polaire des durées de vies de fluorescence pour les GNCs 1 et 2. Le demi-cercle représente des temps de vie mono-exponentiels de 0 ns (coordonnées $[1 ; 0]$) à l'infini (en $[0 ; 0]$). Un point à l'intérieur du cercle représente un temps de vie multi-exponentiel. L'échelle des couleurs représente le nombre d'intervalles ayant un déclin de fluorescence donné. Chaque point correspond à un intervalle de mesure de 1 ns. La courbe en pointillés blanc (c) est un ajustement linéaire sur le nuage de point permettant d'extraire les deux temps de vie grâce à [96] : $\tau_1^* = 0,98$ ns et $\tau_1 = 2,13$ ns.

Dans les figures 6.7 (c) et (d), on représente le demi-cercle des temps de vie mono-exponentiels ainsi que les points (u_n, v_n) calculés pour chaque intervalle. L'échelle des couleurs permet de montrer à quel endroit la densité est la plus importante pour chaque GNC. Pour le GNC2 (6.7 d), le point est bien défini et à l'intérieur du cercle, ce qui indique la présence de deux temps de vie aux proportions équivalentes au cours du temps : le GNC est ionisé à peu près aussi longtemps pour chaque intervalle. Il est cependant plus difficile d'obtenir les temps de vie par cette méthode dans un cas comme celui du GNC1, où le nuage est peu étendu spatialement. En effet, pour obtenir les deux temps de vie on utilise un ajustement linéaire du nuage de point,

les deux temps de vie correspondant alors à l'intersection de cet droite ajustée au nuage avec le demi-cercle [168]. Pour un nuage de point peu étendu, l'ajustement linéaire est imprécis et l'erreur sur les temps de vie peut être importante.

Pour le GNC1 (6.7 c), le nuage de points (u_n, v_n) prend une forme allongée, montrant que le temps passé par le GNC1 dans l'état ionisé varie suivant les intervalles. Il est également plus proche du cercle, ce qui confirme que les deux temps de vie sont plus proches l'un de l'autre. Dans ces conditions, on peut par un ajustement linéaire sur le nuage de points déterminer plus facilement les deux temps de vie correspondant [168]. On trouve par cette méthode : $\tau_1^* = 0,98$ ns et $\tau_1 = 2,13$ ns, temps proches de ceux déterminés par ajustement sur la courbe de déclin. Le nuage de point sur la représentation polaire peut être légèrement courbé (en forme de croissant) ou plus large si plus de deux composantes caractérisent le déclin.

En somme, cette méthode est complémentaire de celle consistant à réaliser un ajustement bi-exponentiel. Elle est moins précise pour le calcul des temps de déclin par rapport à l'ajustement bi-exponentiel, en particulier dans le cas où le nanocrystal passe autant de temps dans les deux états. A travers la forme du nuage de points, elle donne en revanche une information supplémentaire sur la façon dont les changements d'états se produisent au cours du temps. Un nuage de points peu dispersé est le signe d'une dynamique régulière dans les changements d'états, alors qu'un nuage allongé suggère des ionisations de durée aléatoire. Une forme non linéaire montre enfin la présence de plusieurs états intermédiaires.

Émetteur unique et émission bi-excitonique

On présente maintenant l'histogramme des coïncidences global (figure 6.8 a et b). On obtient un dégroupement de photons plutôt faible, de l'ordre de 20 % pour le GNC1 et 30 % pour le GNC2.

Ce dégroupement étant faible, nous avons appliqué la méthode développée par Mangum et al. [150] afin de vérifier qu'il s'agissait bien d'émetteurs individuels, ces GNCs pouvant facilement former des agrégats. La disparition du pic à délai nul pour des paires de photons dont les deux photons arrivent après 1 ns confirme qu'on est bien en présence de deux émetteurs individuels unique (figure 6.8 c et d).

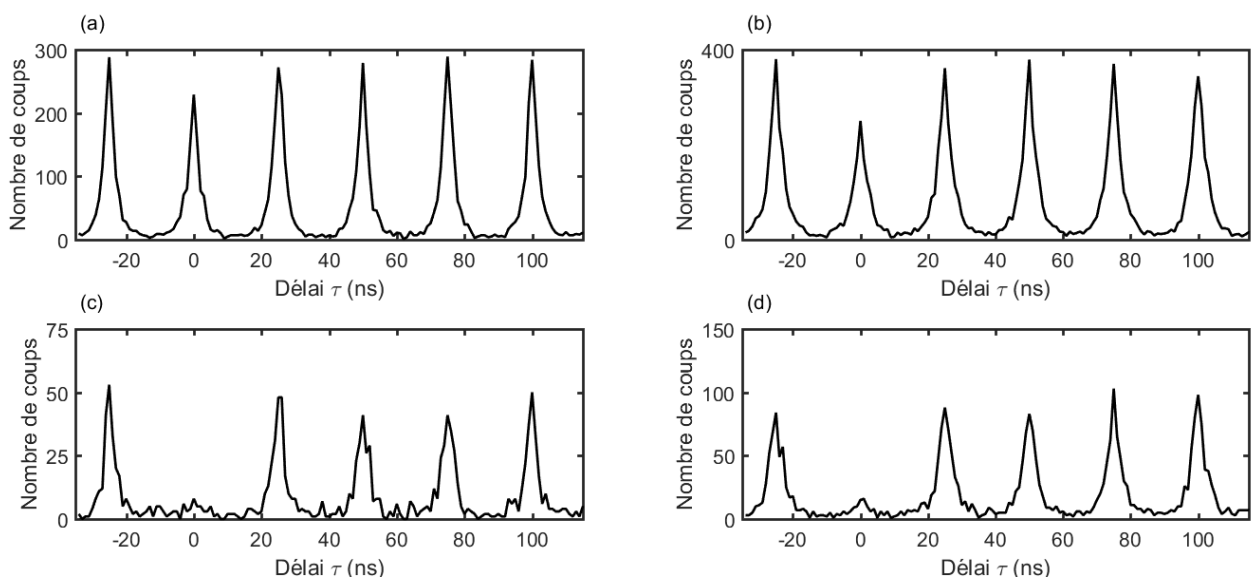


Figure 6.8 : (a,b) Histogrammes des coïncidences pour les GNC1 (a) et GNC2 (b). Il semble y avoir une émission à deux photons (délai nul) non négligeable dans les deux cas. (c) (resp. d) Histogramme des coïncidences pour le GNC1 (resp. 2) en ne prenant que les paires de photons arrivées après un délai de 1 ns. La suppression du pic à délai nul permet de montrer qu'il s'agit d'émetteurs individuels.

6.3.2 Résultats du tri

Nous discutons ici les résultats obtenus par nos méthodes de sélection temporelle. La figure 6.8 montre l'aire du pic central normalisée par l'aire moyenne des pics latéraux (notée A_0 et A_0^* suivant la méthode utilisée) en fonction de D et D^* pour les deux GNCs et les deux approches mentionnées précédemment.

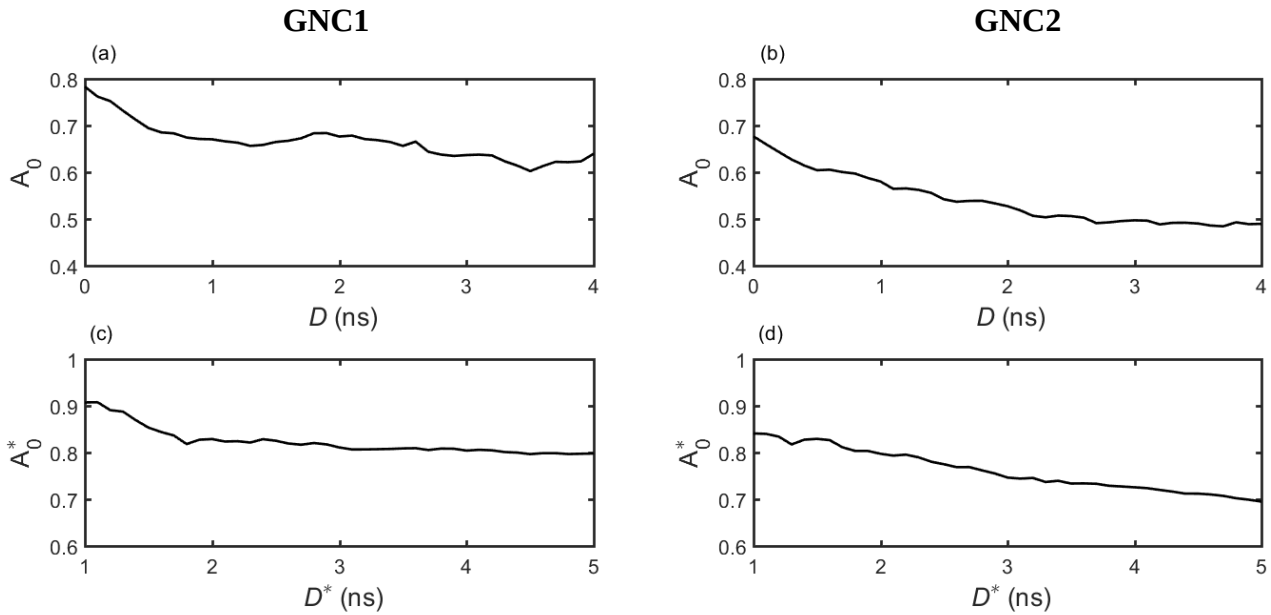


Figure 6.9 : Aire du pic central normalisée par la moyenne de l'aire des pics latéraux dans l'histogramme des coïncidences A_0 (resp. A_0^*) pour différentes valeurs du délai D (resp. D^*) lors du fenêtrage temporel, pour le GNC1 (a,c) et GNC2 (b,d). Pour la première approche (a,b), l'augmentation de D permet de minimiser l'influence de l'état ionisé sur le résultat total, et on obtient dans les deux cas une valeur asymptotique correspondant à une situation où l'état ionisé est pratiquement éliminé du résultat. On mesure alors le rapport entre l'efficacité quantique du bi-exciton neutre et celle du mono-exciton neutre (0.65 pour le GNC1 et 0.5 pour le GNC2). Pour la seconde approche, la diminution de D^* permet de diminuer la contribution de l'état neutre mais on ne peut pas la supprimer. Le fait que la valeur de A_0^* augmente lorsque D^* diminue permet de déduire que l'efficacité quantique du bi-exciton chargé est plus élevée que celle du bi-exciton neutre.

Pour la première approche (figure 6.9 a pour le GNC1 et b pour le GNC2), l'augmentation de D permet de diminuer l'influence de l'état ionisé. Lorsque $D = 0$ ns, on obtient la valeur de A_0 lorsque tous les photons sont pris en compte. On obtient alors $A_0 = 0.8$ pour le GNC1 et $A_0 = 0.7$ pour le GNC2. Lorsqu'on augmente D , on supprime peu à peu la contribution de l'état ionisé. La courbe de A_0 en fonction de D décroît vers une valeur asymptotique, ce qui veut dire qu'on finit par supprimer complètement la contribution de l'état ionisé. La valeur asymptotique en question correspond alors à l'efficacité quantique du bi-exciton dans l'état neutre, normalisé par l'efficacité quantique du mono-exciton neutre. On obtient alors pour le GNC1 : $Q(\text{XX})/Q(\text{X}) \approx 0.65$ et pour le GNC2 : $Q(\text{XX})/Q(\text{X}) \approx 0.5$.

Pour la seconde approche (Figure 6.9 c pour le GNC1 et d pour le GNC2), la réduction de D^* permet de diminuer l'influence de l'état neutre. Il n'est cependant pas possible de supprimer la contribution de l'état neutre de cette façon, seulement de la réduire. Pour des valeurs de D^* grandes, $A_0^* = 0.8$ pour le GNC1 et $A_0^* = 0.7$ pour le GNC2 et il n'y a pas d'influence du tri comme pour $D = 0$ ns dans l'approche précédente.

Lorsque D^* diminue, l'état ionisé prend de plus en plus d'importance. À $D^* = 1$ ns, $A_0^* = 0.9$ pour le GNC1 et $A_0^* = 0.85$ pour le GNC2. Ces valeurs proches de 1 et supérieures aux valeurs de départ (0.8 et 0.7) permettent de déduire que l'efficacité quantique du bi-exciton chargé est très proche de l'efficacité quantique du trion. On rappelle ici que l'efficacité quantique pour les recombinaisons mono-excitoniques des deux états est considérée identique (partie 6.1) et on déduit donc que la recombinaison bi-excitonique de l'état chargé (0.9 et 0.85) est plus efficace que celle de l'état neutre. L'écart est de l'ordre de 30 %.

Ces deux approches complémentaires permettent donc de montrer que les efficacités quantiques bi-excitoniques des deux états sont différentes alors que les efficacités quantiques mono-excitoniques sont identiques. On constate aussi que l'effet Auger n'est pas supprimé pour le biexciton neutre.

Conclusion

Nous avons étudié ici des nanocristaux de CdSe/CdS enrobés par un nano-résonateur d'or. Grâce à la bonne isolation du cœur fluorescent, ils sont très robustes, acceptant des puissance d'excitation très élevées, et ne photo-blanchissent pratiquement pas.

Le scintillement du signal de fluorescence est également supprimé par la couche d'or, qui accélère les recombinaisons radiatives et inhibe l'effet Auger. Si les nanocristaux s'ionisent toujours, le scintillement est supprimé car le trion et l'exciton possèdent la même efficacité quantique. Cependant, les taux de recombinaisons de ces deux états sont différents. On parle de scintillement du temps de vie de fluorescence [165].

En exploitant cette propriété et une nouvelle méthode de traitement de données par fenêtrage temporel [164], nous avons pu mesurer l'efficacité quantique bi-excitonique de l'état neutre et de l'état ionisé. Nous avons d'abord détaillé la méthode de traitement de données utilisée avant de l'appliquer à deux GNCs. Nous avons ainsi constaté que les recombinaisons bi-excitoniques sont plus efficaces dans l'état chargé.

Nous avons également présenté une méthode de représentation polaire du temps de vie inspirée des travaux et mise au point avec l'aide de Aymeric Leray [166]. Cette méthode fournit des informations sur la dynamique d'émission d'un nanocristal et complète les informations fournies par les ajustements des courbes de déclins.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié en détail les modifications des propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe/CdS à coquille épaisse par des structures métalliques, en particulier par des réseaux d'or.

Nous avons dans un premier temps présenté les caractéristiques optiques des nanocristaux semi-conducteurs. Après un bref historique des méthodes de synthèse, nous avons détaillé les propriétés électroniques des nanocristaux de CdSe. Nous avons ensuite décrit les mécanismes de recombinaison par effet Auger, responsables du scintillement et de l'émission de photons uniques de ces fluorophores. Nous avons enfin détaillé les propriétés spécifiques des nanocristaux à coque épaisse de CdS que nous avons utilisés. Elle permet de réduire de façon cruciale le scintillement mais aussi de coupler sans espaceur ces nanocristaux à des structures métalliques.

Nous avons ensuite abordé le couplage entre un émetteur et les plasmons de surface afin de bien comprendre l'effet des structures métalliques étudiées. Le nanocristal pouvant être assimilé à un système à deux niveaux dégénérés, le problème est ramené à l'interaction entre un dipôle 2D et le champ électromagnétique environnant. Nous avons tout d'abord décrit l'interaction entre un dipôle et une structure diélectrique et formulé le facteur de Purcell exprimant l'intensité de cette interaction. Pour les structures métalliques, cette approche permet de montrer qualitativement que le confinement très fort du champ électromagnétique offre la possibilité d'exalter fortement l'émission spontanée malgré les pertes du matériau métallique. Ce confinement peut être décrit par les plasmons, considérés comme des ondes électromagnétiques transverses magnétiques, non radiatives et confinées à l'interface entre un métal et un diélectrique. Certaines configurations permettent un confinement encore plus fort du champ électromagnétique et on parle alors de plasmons localisés.

Différentes approches permettant le couplage d'un plasmon à un dipôle sont aussi présentées. La configuration à excitation locale et la configuration à réseaux sont toutes deux utilisées en même temps dans cette thèse : le nanocristal excite en champ proche le plasmon de surface qui est alors redirigé vers l'objectif par le réseau, ce dernier permettant de collecter efficacement la fluorescence. Une dernière partie mentionne les différentes voies de désexcitation disponibles pour un dipôle proche d'une interface métallique plane, ainsi que la répartition de puissance dissipée dans ces différents modes en fonction de la distance.

Le dispositif générique utilisé dans nos expériences est constitué d'un microscope confocal relié à un système de comptage de photons uniques corrélés en temps. L'étude des nanocristaux se fait à l'échelle individuelle pour s'affranchir de l'effet de moyenne, d'où la nécessité d'un système confocal à haute résolution. Deux microscopes confocaux sont utilisés, l'un standard fonctionnant à température ambiante tandis que l'autre fonctionne sous vide et permet des études en température entre 300K et 4K. Deux photodiodes à avalanche agencées selon un montage Hanbury-Brown and Twiss standard assurent la détection des photons. Un polariseur tournant est placé devant l'un des détecteurs et permet des mesures en polarisation. La carte d'acquisition nous donne le temps d'arrivée absolu des photons depuis le début de l'expérience, ce qui permet d'extraire non seulement le temps de vie et l'intensité de fluorescence mais également de calculer l'histogramme des coïncidences et la fonction d'autocorrélation en intensité du signal. Il est ainsi possible de caractériser complètement la fluorescence d'un nanocristal avec une seule série de

données. Cette approche offre aussi la possibilité de croiser ces différentes caractéristiques par post-sélection des photons.

Plusieurs études se sont intéressées au positionnement précis d'un émetteur sur une structure [95, 99]. Le projet QDOTICS innove en s'intéressant plutôt à un moyen de s'affranchir de la contrainte en position tout en augmentant la collection du signal grâce à un réseau métallique.

Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer l'effet d'un réseau d'or sur la fluorescence des nanocristaux de CdSe/CdS. Les simulations ont été effectuées au LICB par Arunandan Kumar dans le cadre du projet ANR QDOTICS dans lequel s'inscrit cette thèse. Une première étude est ainsi réalisée dans le but d'optimiser le réseau d'or à température ambiante. Les simulations et résultats expérimentaux obtenus durant cette phase du projet ont permis de déduire que le découplage du plasmon vers l'objectif est contrôlé par le pas du réseau et le facteur de remplissage. Le pas du réseau doit être adapté à la longueur d'onde du plasmon excité par les nanocristaux, alors que le facteur de remplissage permet de diminuer voire supprimer la dépendance du couplage avec la position du nanocristal.

Nous étudions ensuite le signal de fluorescence et la statistique d'émission des photons émis par des nanocristaux déposés sur réseaux d'or à température ambiante. Le signal de fluorescence possède un taux de polarisation supérieur sur un réseau que sur film d'or plan. Ce taux peut atteindre jusqu'à 90 % [145]. La direction de polarisation est également fixée par le réseau et parallèle aux traits de celui-ci, ce qui confirme le couplage aux modes plasmons. Nous constatons ensuite une légère accélération du déclin de fluorescence d'un facteur 2 environ ainsi qu'un meilleur taux de collection, comme attendu théoriquement. Nous montrons finalement que le scintillement résiduel présent sur l'or plan disparaît sur réseau, et que l'efficacité des recombinaisons bi-excitoniques augmente et peut même égaler celle du mono-exciton.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux modifications apportées par la température. En effet, les pertes ohmiques du métal diminuent avec la température et on attend donc une diminution des pertes à température cryogénique. Il existe très peu de travaux dans la littérature sur le couplage de fluorophore aux plasmons en fonction de la température et donc plusieurs études préliminaires ont été effectuées sur le sujet.

Une première étude met en évidence l'effet pour un film d'or plan. Des simulations et des mesures des taux d'accélération dus à l'or à température ambiante et à 4K permettent de conclure que l'accélération diminue avec la température. Des premières mesures de l'effet d'un réseau sont aussi présentées. Les données récoltées lors de ces expériences suggèrent que les changements de température ont principalement un effet sur les pertes de l'or et donc l'accélération, alors que le découplage du plasmon de surface par le réseau reste presque inchangé. Des réseaux circulaires ont également été étudiés. De forts effets sont attendus au centre de ces réseaux ainsi qu'une meilleure collection en général. Les données mesurées présentent cependant une trop grande dispersion pour conclure définitivement pour ces structures.

Nous avons ainsi démontré que les réseaux plasmoniques d'or constituaient des composants de choix pour la modification de l'émission spontanée. Ils permettent une forte accélération du temps de vie grâce à l'or, un meilleur découplage de la fluorescence vers l'objectif et une émission polarisée contrôlée. Ils permettent également de s'affranchir en partie des variations avec le positionnement de l'émetteur, ce qui est un atout majeur pour des applications potentielles.

Nous avons étudié en parallèle des nanocristaux enrobés d'un nano-résonateur d'or. Ces nanocristaux développés à l'ESPCI dans le groupe de Benoît Dubertret, sont très robustes. Ils ne scintillent pas, ne photo-blanchissent pas et résistent bien à de fortes puissances d'excitation. Ces nanocristaux ayant déjà été étudiés de manière exhaustive dans des thèses précédentes, nous ne nous sommes pas étendus sur leur caractérisation optique. La particularité de ces nanocristaux que nous avons exploitée est leur propriété de clignotement du temps de vie. En effet, bien que le signal de fluorescence ne scintille plus car le trion a la même efficacité

quantique que le mono-exciton, l'état de charge du nanocristal alterne entre un état neutre et un état ionisé ce qui entraîne une fluctuation du taux de déclin de la fluorescence.

Au moyen d'une nouvelle méthode de post-traitement utilisant une technique de fenêtrage temporel pendant le calcul de l'histogramme des coïncidences, nous avons pu ainsi séparer les efficacités quantiques bi-excitoniques des deux états. Nous avons ainsi constaté que le bi-exciton chargé avait une efficacité radiative plus grande que le bi-exciton neutre.

Perspectives

Mesures complémentaires

Les différents résultats obtenus durant cette thèse soulèvent de nouvelles questions et appellent à des mesures complémentaires. De nouvelles mesures à température cryogénique notamment pourraient présenter un grand intérêt. En effet, plusieurs limitations sont apparues pendant nos expériences :

- Les différences d'ionisation entre les mesures à température ambiante et sous vide à 4K sont source d'imprécision. Une possibilité serait de recouvrir les nanocristaux d'une résine polymère afin de les préserver de ces changements et d'avoir les mêmes conditions sous vide ou sous atmosphère.
- Les mesures en polarisation sont faussées par le passage du signal dans la fibre optique du système confocal couplé au cryostat. Ces mesures étant rapides à effectuer, il serait possible de les faire avec un autre système cryostat moins complexe et non fibré.
- La prise en compte des modifications de la fonction diélectrique de l'or à cause du confinement permettrait un meilleur accord entre simulations et expériences. De nouveaux résultats prenant en compte cet effet sont attendus prochainement.

D'autres points ont également suscité des questions. Les réseaux circulaires par exemple semblent intéressants pour leur effet sur la polarisation, qui dépend de la position sur le réseau. Des réseaux avec un pas adapté pour des mesures à température ambiante permettraient de vérifier facilement leur effet sur la polarisation de l'émission.

Des études spectrales pourraient également confirmer les interprétations en termes d'ionisation. Elles nécessiteraient cependant des nanocristaux supportant mieux les puissances élevées ou plus lumineux, nos expériences n'ayant pas données des résultats permettant une interprétation claire.

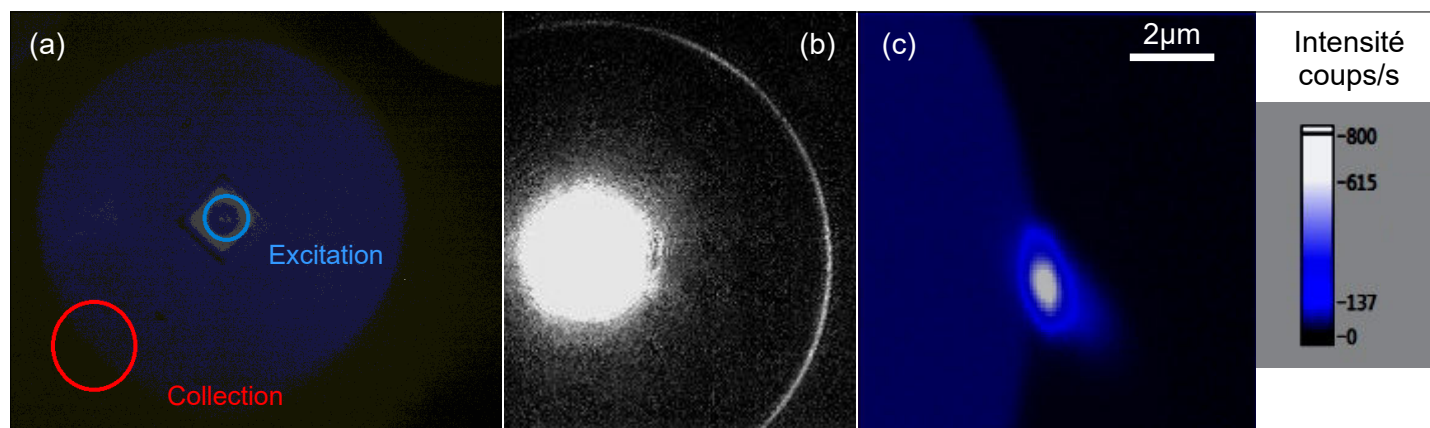
La société Attocube qui a développé le cryostat à récemment développer un système permettant de se passer de la fibre pour la voie de collection, ce qui permettrait de faciliter certaines mesures notamment celles en polarisation.

Guides d'ondes et patches TiO₂

Comme décrit dans le chapitre 3, le cryostat permet également de découpler l'excitation de la collection. Il est ainsi possible d'exciter une zone de l'échantillon tout en observant un autre point éloigné de plusieurs microns. Cette configuration peut être par exemple utilisée pour étudier des guides d'ondes. Une démonstration de principe a permis de prouver la faisabilité d'une telle étude sur notre système (voir figure page suivante).

On place la source à une extrémité du guide et on collecte la lumière à l'autre extrémité. Les réseaux

d'or pourraient également servir pour découpler le signal venant du guide vers l'objectif. On parlera alors de structure hybride, alliant plasmons de surface et guides d'onde photoniques. Ces structures profitent des champs très localisés dus aux plasmons pour bien coupler l'émetteur à une onde de surface, qui est ensuite collectée par un guide d'onde photonique aux pertes beaucoup plus faibles. L'opération inverse est alors effectuée en fin de guide. Une première étude sur le sujet a été dirigée par Jean-Claude Weeber du LICB [170] dans le cadre du projet QDOTICS.



(a) Image d'un patch en TiO_2 (bleu) montrant les zones d'excitation et de collection séparées sur l'image (cercles bleu et cercle rouge pour les voies d'excitation et de collection respectivement). (b) Image d'un patch similaire en fluorescence. Un paquet de nanocristaux est déposé au centre puis éclairé. Le patch guide une partie de la fluorescence vers les bords du patch qui diffusent ensuite la lumière ainsi guidée. (c) Image obtenue par balayage de l'échantillon dans la configuration du (a). Un point lumineux apparaît lorsque le point focal de la voie d'excitation passe sur le paquet de nanocristaux.

L'objectif à terme serait de pouvoir utiliser les nanocristaux comme source de photons uniques et les guides d'ondes comme circuits photoniques pour la réalisation de circuits logiques entièrement optiques.

Étude d'autres nanocristaux

La synthèse de nanocristaux semi-conducteurs est en constante évolution. De nouveaux nanocristaux de géométrie différente pourraient permettre de mieux contrôler et comprendre le couplage entre les nanosources et les nanostructures métalliques.

Les nanoplaquettes semblent particulièrement intéressantes sur ce point [28]. Avec une orientation préférentielle et un bon contrôle des différentes dimensions, il est en effet possible de contrôler l'orientation des dipôles mais aussi la direction d'émission. On peut donc se libérer de ce degré de liberté dans nos études.

Les nanocristaux cœur-couronne [171], une certaine forme de nanoplaquettes, pourraient également être utilisés et présentent un intérêt similaire car les chances de les déposer sur la tranche sont très faibles. Elles peuvent aussi constituer des sources de photons uniques.

Bibliographie

- [1] K. IGA, *Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser: Its Conception and Evolution*, Japan. J. Appl. Phys. **47**, 1-10 (2008)
- [2] Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi and V. Bulović, *Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies*, Nat. Photon. **7**, 13-23 (2013)
- [3] M. K. Choi, J. Yang, K. Kang, D. C. Kim, C. Choi, C. Park, S. J. Kim, S. I. Chae, T. H. Kim, J. H. Kim, T. Hyeon & D. H. Kim, *Wearable red–green–blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing*, Nat. Comm. **6**, 7149 (2015)
- [4] X. Yang, D. Zhao, K. S. Leck, S. T. Tan, Y. X. Tang, J. Zhao, H. V. Demir, and X. W. Sun, *Full Visible Range Covering InP/ZnS Nanocrystals with High Photometric Performance and Their Application to White Quantum Dot Light-Emitting Diodes*, Adv. Mat. **24**, 4180–4185 (2012)
- [5] M. Jr. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels*, Science **281**, 5385 (1998)
- [6] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *In Vivo Imaging of Quantum Dots Encapsulated in Phospholipid Micelles*, Science **298**, 1759-1762 (2002)
- [7] P. V. Kamat, *Quantum Dot Solar Cells: The Next Big Thing in Photovoltaics*, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 908–918 (2013)
- [8] F. Meinardi, A. Colombo, K. A. Velizhanin, R. Simonutti, M. Lorenzon, L. Beverina, R. Viswanatha, V. I. Klimov and S. Brovelli, *Large-area luminescent solar concentrators based on ‘Stokes-shift-engineered’ nanocrystals in a mass-polymerized PMMA matrix*, Nat. Photon. **8**, 392–399 (2014)
- [9] F. Meinardi, H. McDaniel, F. Carulli, A. Colombo, K. A. Velizhanin, N. S. Makarov, R. Simonutti, V. I. Klimov & S. Brovelli, *Highly efficient large-area colourless luminescent solar concentrators using heavy-metal-free colloidal quantum dots*, Nat. Nanotech. **10**, 878–885 (2015)
- [10] N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogacha, and A. Eychmüller, *Electrochemical synthesis of CdTe nanocrystal/polypyrrole composites for optoelectronic applications*, J. Mater. Chem. **10**, 2163-2166 (2000)
- [11] S. W. Lee, C. Mao, C. E. Flynn, A. M. Belcher, *Ordering of Quantum Dots Using Genetically Engineered Viruses*, Science **296**, 892-895 (2002)
- [12] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices*, Science **270**, 1335-1338 (1995)
- [13] C. R. Kagan, and C. B. Murray, *Charge transport in strongly coupled quantum dot solids*, Nat. Nanotech. **247**, 1-14 (2015)
- [14] N. Pradhan, D. Goorskey, J. Thessing, & X. Peng, *An alternative of CdSe nanocrystal emitters: pure and tunable impurity emissions in ZnSe nanocrystals*, J. Am. Chem. Soc. **127**(50), 17586-17587 (2005)
- [15] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Cation Exchange Reactions in Ionic Nanocrystals*, Science **306**, 1009 (2004)
- [16] L. Manna, E. C. Scher, and A. P. Alivisatos, *Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals*, J. Am. Chem. Soc. **122**, 12700-12706 (2000)
- [17] K. J. Vahala, *Optical Microcavities*, Nature **424**, 839-846 (2003)
- [18] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg, *Enhanced Spontaneous*

Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity, Phys. Rev. Lett. **81**, 1110 (1998)

- [19] C. Schneider, P. Gold, S. Reitzenstein, S. Höfling, M. Kamp, *Quantum dot micropillar cavities with quality factors exceeding 250,000*, Appl. Phys. B **19**, 1-6 (2016)
- [20] B. Gayral, J. M. Gérard, A. Lemaître, C. Dupuis, L. Manin and J. L. Pelouard, *High-Q wet-etched GaAs microdisks containing InAs quantum boxes*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1908 (1999)
- [21] K. Srinivasan & O. Painter, *Linear and nonlinear optical spectroscopy of a strongly coupled microdisk-quantum dot system*, Nature **450**, 862-865 (2007)
- [22] Y. Akahane, T. Asano, B. S. Song & S. Noda, *High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal*, Nature **425**, 944-947 (2003)
- [23] D. Englund, D. Fattal, E. Waks, G. Solomon, B. Zhang, T. Nakaoka, Y. Arakawa, Y. Yamamoto, and J. Vučković, *Controlling the Spontaneous Emission Rate of Single Quantum Dots in a Two-Dimensional Photonic Crystal*, Phys. Rev. Lett. **95**, 13904 (2005)
- [24] A. Petosa and A. Ittipiboon, *Dielectric Resonator Antennas: A Historical Review and the Current State of the Art*, IEEE Antennas and Propagation Magazine, **Vol. 52** (No.5) (2010)
- [25] A. Mekis, J. C. Chen, I. Kurland, S. Fan, P. R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos, *High Transmission through Sharp Bends in Photonic Crystal Waveguides*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3787 (1996)
- [26] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, *Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons*, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **5**, S1-S35 (2003)
- [27] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich & A. P. Alivisatos, *Shape control of CdSe nanocrystals*, Nature **404**, 59-61 (2000)
- [28] S. Ithurria, G. Bousquet, and B. Dubertret, *Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets*, J. Am. Chem. Soc. **133**, 3070–3077 (2011)
- [29] P. Reiss, M. Protière, and L. Li, *Core/Shell Semiconductor Nanocrystals*, small, **5** (No.2), 154–168 (2009)
- [30] K. G. Lee, X. W. Chen, H. Eghlidi, P. Kukura, R. Lettow, A. Renn, V. Sandoghdar & S. Götzinger, *A planar dielectric antenna for directional single-photon emission and near-unity collection efficiency*, Nat. Photon. **5**, 166–169 (2011)
- [31] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko. *Quantum size effect in three dimensional microscopic semiconductor crystals*. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **34** (No.6), 363-366 (1981)
- [32] A. I. Ekimov, Al .L. Efros and A. A. Onushchenko. *Quantum size effect in semi-conductor microcrystals*. Solid State Comm. **56**, 921-924 (1985)
- [33] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semi-conductor nanocrystallites*. J. Am. Chem. Soc. **115**, 8706 (1993)
- [34] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, *Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals*, J. Phys. Chem. **100**, 468 (1995)
- [35] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Epitaxial Growth of Highly Luminescent CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility*, J. Am. Chem. Soc. **119**, 7019-7029 (1997)
- [36] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes*, Chem. Rev. **105**, 1025-1102 (2005)
- [37] L. E. Brus, *Electron-electron and electron-hole interactions in small semi-conductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*, J. Chem. Phys. **80**, 4403 (1984)

- [38] M. G. Bawendi. *Synthesis and spectroscopy of II-VI quantum dots : An overview*. In *Confined Electrons and Photons - New Physics and Applications*, p339-356, New York (1995). Plenum Press. Edited by Burstein and C. Weisbuch.
- [39] G. Bastard, *Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Editions de Physique (1988).
- [40] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V Yazeva, A. V Rodina and Al. L. Efros, *Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots: assignment of the first electronic transitions*, J. Opt. Soc. Am. B **10** (No.1), 100-107 (1993)
- [41] Al. L. Efros and A. V. Rodina, *Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals*, Phys. Rev. B **47**, 10005 (1993)
- [42] Al. L. Efros & A. L. Efros, *Interband absorption of light in a semiconductor sphere*, Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982)
- [43] Xavier Brokmann, *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. PhD thesis, Université Paris VI Pierre et Marie Curie (2004)
- [44] S. V. Gaponenko, *Optical properties of semiconductor nanocrystals (Vol. 23)*. Cambridge university press.
- [45] Al. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris and M. G. Bawendi. *Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : Dark and bright exciton states*, Phys. Rev. B **54**, 4843 (1996)
- [46] Laurent Coolen, *Cohérence temporelle des photons uniques émis par un nanocristal individuel de CdSe/ZnS*, PhD thesis, Université Paris-Diderot - Paris VII (2006)
- [47] O. Labeau, P. Tamarat, and B. Lounis, *Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. **90**, 257404 (2003)
- [48] M. Nirmal, D. J. Norris, M. Kuno, M. G. Bawendi, Al. L. Efros, and M. Rosen, *Observation of the "Dark Exciton" in CdSe Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3728 (1995)
- [49] D. J. Norris, A. Sacra, C. B. Murray and M. G. Bawendi. *Measurement of the size-dependent hole spectrum in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. Lett. **72**, 2612 (1994).
- [50] D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **53**, 16338 (1996)
- [51] H. Htoon, P. J. Cox, and V. I. Klimov. *Structure of excited-state transitions of individual semiconductor nanocrystals probed by photoluminescence excitation spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **93**, 187402 (2004).
- [52] Clémentine Javaux, *Etude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse*, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [53] G. E. Cragg and Al. L. Efros, *Suppression of Auger Processes in Confined Structures*, Nano Lett. **10**, 313–317 (2010)
- [54] S Xu, A. A. Mikhailovsky, J. A. Hollingsworth and V. I. Klimov. *Hole intraband relaxation in strongly confined quantum dots : Revisiting the "phonon bottle-neck" problem*. Phys. Rev. B **65**, 45319 (2002)
- [55] V. I. Klimov, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale and M. G. Bawendi. *Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, 13740 (1999)
- [56] P. Guyot-Sionnest, M. Shim, C. Matranga and M. Hines, *Intraband relaxation in CdSe quantum dots*. Phys. Rev. B **60**, R2181 (1999)
- [57] V. I. Klimov and D. W. McBranch, *Femtosecond IP-to-IS Electron Relaxation in Strongly Confined Semiconductor Nanocrystals*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4028 (1998)

- [58] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale and M. G. Bawendi, *Mechanisms for intraband energy relaxation in semiconductor quantum dots: The role of electron-hole interactions*, Phys. Rev. B **61**, R13349 (2000)
- [59] E. Hendry, M. Koeberg, F. Wang, H. Zhang, C. de Mello Donega, D. Vanmaekelbergh, and M. Bonn. *Direct observation of electron-to-hole energy transfer in CdSe quantum dots*, Phys. Rev. Lett. **96**, 57408 (2006)
- [60] L. W. Wang, M. Califano, A. Zunger, and A. Franceschetti. *Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe/ZnS quantum dots*, Phys. Rev. Lett. **91**, 56404 (2003)
- [61] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, D. W. McBranch, C. A. Leatherdale and M. G. Bawendi, *Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots*, Science **287**, 1011 (2000)
- [62] Damien Cannesson, *Modification de l'émission d'un nanocristal semi-conducteur individuel de CdSe-CdS à l'aide de nanostructures métalliques*, PhD thesis, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines (2013)
- [63] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris and L. E. Brus, *Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals*, Nature **308**, 802 (1996)
- [64] Al. L. Efros and M. Rosen, *Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1110 (1997)
- [65] W. E. Moerner, M. Orrit, *Illuminating single molecules in condensed matter*, Science **Vol. 283**, 1670-1676 (1999)
- [66] J. N. Clifford, T. D. M. Bell, P. Tinnefeld, M. Heilemann, S. M. Melnikov, J. Hotta, M. Sliwa, P. Dedecker, M. Sauer, J. Hofkens and E. K. L. Yeow, *Fluorescence of Single Molecules in Polymer Films: Sensitivity of Blinking to Local Environment*, J. Phys. Chem. B **111**, 6987-6991 (2007)
- [67] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny & T. D. Krauss, *Simultaneous fluorescence and Raman scattering from single carbon nanotubes*. Science **301**, 1354-1356 (2003)
- [68] U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss, and D. S. Chemla, *Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals*, J. Chem. Phys. **110**, 1195 (1999)
- [69] R. M. Kraus, P. G. Lagoudakis, J. Müller, A. L. Rogach, J. M. Lupton, J. Feldmann, D. V. Talapin and H. Weller, *Interplay between Auger and Ionization Processes in Nanocrystal Quantum Dots*, J. Phys. Chem. B **109**, 18214 (2005)
- [70] R. G. Neuhauser, K. T. Shimizu, W. K. Woo, S. A. Empedocles, and M. G. Bawendi. *Correlation between Fluorescence Intermittency and Spectral Diffusion in Single Semiconductor Quantum Dots*. Phys. Rev. Lett. **85**, 3301 (2000)
- [71] M. Pelton, D. G. Grier and P. Guyot-Sionnest. *Characterizing quantum-dot blinking using noise power spectra*, Appl. Phys. Lett. **85**, 819 (2004)
- [72] J. Tang and R. A. Marcus, *Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots*, J. Chem. Phys. **123**, 054704 (2005)
- [73] X. Brokmann, J. P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J. P. Bouchaud and M. Dahan, *Statistical Aging and Non Ergodicity in the Fluorescence of single Nanocrystals*, Phys. Rev. Lett. **90**, 120601 (2003)
- [74] S. Rosen, O. Schwartz, and D. Oron, *Transient Fluorescence of the Off State in Blinking CdSe/CdS/ZnS Semiconductor Nanocrystals Is Not Governed by Auger Recombination*, Phys. Rev. Lett. **104**, 157404 (2010)
- [75] J. Zhao, G. Nair, B. R. Fisher, and M. G. Bawendi, *Challenge to the Charging Model of Semiconductor-Nanocrystal Fluorescence Intermittency from Off-State Quantum Yields and Multiexciton Blinking*, Phys. Rev. Lett. **104**, 157403 (2010)
- [76] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov & H. Htoon, *Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots*, Nature **479**, 203 (2011)

- [77] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, J. P. Hermier, and B. Dubertret, *Toward non-blinking colloidal quantum dots*, Nat. Mater. **7**, 659 (2008)
- [78] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J. P. Hermier, *Bright and Grey States in CdSe-CdS Nanocrystals Exhibiting Strongly Reduced Blinking*, Phys. Rev. Lett. **102**, 136801 (2009)
- [79] F. García-Santamaría, S. Brovelli, R. Viswanatha, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, S. A. Crooker, and V. I. Klimov, *Breakdown of Volume Scaling in Auger Recombination in CdSe/CdS Heteronanocrystals: The Role of the Core-Shell Interface*, Nano Lett. **11**, 687-693 (2011)
- [80] H. Kroemer. *Theory of Heterojunctions: A Critical Review*. In *Molecular Beam Epitaxy and Heterostructures*, p331-379, (1985). Springer Netherlands. Edited by Leroy L. Chang and Klaus Ploog.
- [81] W. A. Harrison, *Elementary theory of heterojunctions*. In *Electronic Structure of Semiconductor Heterojunctions* 208-213 (1988). Springer Netherlands. Edited by Giorgio Margaritondo.
- [82] 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. Quelin and J. P. Hermier. *Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals*. Nat. Nanotech. **8**, 206-212 (2013)
- [83] D. Canneson, I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, and J. P. Hermier, *Strong Purcell effect observed in single thick-shell CdSe/CdS nanocrystals coupled to localized surface plasmons*. Phys. Rev. B **84**, 245423 (2011)
- [84] D. Canneson, I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Dubertret & J-P Hermier, *Enhancing the fluorescence of individual thick shell CdSe/CdS nanocrystals by coupling to gold structures*, New Journal of Physics, **14**, 063035 (2012)
- [85] F. García-Santamaría, Y. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth and V. I. Klimov, *Suppressed auger recombination in "giant" nanocrystals boosts optical gain performance*, Nano Lett. **9**, 3482-3488 (2009)
- [86] O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H. S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, and M. G. Bawendi, *Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking*. Nat. Mat. **12**, 445-451 (2013)
- [87] E. M. Purcell, *Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*, Phys. Rev. **69**, 681 (1946)
- [88] K. H. Drexhage, M. Fleck, F. P. Shafer, and W. Sperling, *Beeinflussung der fluoreszenz eines europiumchelates durch einen spiegel*. In *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie* **70** (No. 9-10), p1179 (1966)
- [89] P. Goy, J. M. Haimond, M. Gross, and S. Haroche, *Observation of cavity-enhanced single-atom spontaneous emission*. Phys. Rev. Lett. **50**, 1903 (1983)
- [90] D. Kleppner, *Inhibited spontaneous emission*, Phys. Rev. Lett. **47**, 233 (1981)
- [91] S. John, *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*. Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987)
- [92] E. Yablonovitch, *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*. Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987)
- [93] J. K. Trautman & J. J. Macklin, *Time-resolved spectroscopy of single molecules using near-field and far-field optics*. Chem. Phys. **205**, 221-229 (1996).
- [94] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve and S. Fan, *Photonic-bandgap microcavities in optical waveguides*. Nature **390**, 143-145 (1997)
- [95] A. Dousse, L. Lanco, J. Suffczyński, E. Semenova, A. Miard, A. Lemaître, I. Sagnes, C. Roblin, J. Bloch, and P. Senellart, *Controlled light-matter coupling for a single quantum dot embedded in a pillar microcavity using far-field*

optical lithography, Phys. Rev. Lett. **101**, 267404 (2008)

[96] E. Ozbay, *Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions*. Science **311**, 189-193 (2006)

[97] M. D. Reed, B. R. Johnson, A. A. Houck, L. DiCarlo, J. M. Chow, D. I. Schuster, L. Frunzio and R. J. Schoelkopf, *Fast reset and suppressing spontaneous emission of a superconducting qubit*. Applied Physics Lett. **96**, 203110 (2010)

[98] M. Munsch, N. S. Malik, E. Dupuy, A. Delga, J. Bleuse, J. M. Gérard, J. Claudon, N. Gregersen, and J. Mørk, *Dielectric GaAs antenna ensuring an efficient broadband coupling between an InAs quantum dot and a Gaussian optical beam*. Phys. Rev. Lett. **110**, 177402 (2013)

[99] D. Englund, B. Shields, K. Rivoire, F. Hatami, J. Vučković, H. Park, and M D. Lukin, *Deterministic coupling of a single nitrogen vacancy center to a photonic crystal cavity*. Nano Lett. **10**, 3922-3926 (2010)

[100] Q. Quan and M. Loncar, *Deterministic design of wavelength scale, ultra-high Q photonic crystal nanobeam cavities*, Opt. Express **19**, 18529-18542 (2011)

[101] S. Haroche, & D. Kleppner, *Cavity quantum electrodynamics*. Physics Today **42**, 24 (1989)

[102] J. P. Reithmaier, G. Seogonk, A. Löffler, C. Hofmann, S. Kuhn, S. Reitzenstein, L. V. Keldysh, V. D. Kulakovskii, T. L. Reinecke & A. Forchel, *Strong coupling in a single quantum dot–semiconductor microcavity system*. Nature **432**, 197-200 (2004)

[103] H. Altug, D. Englund, & J. Vučković, *Ultrafast photonic crystal nanocavity laser*. Nat. Phys. **2**, 484-488 (2006)

[104] F. Pisanello, A. Quattieri, T. Stomeo, L. Martiradonna, R. Cingolani, A. Bramati, and M. De Vittorio, *High-Purcell-factor dipolelike modes at visible wavelengths in H1 photonic crystal cavity*, Optics Letters **35**, 1509-1511 (2010)

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

[106] R. Esteban, T. V. Teperik, and J. J. Greffet, *Optical Patch Antennas for Single Photon Emission Using Surface Plasmon Resonances*, Phys. Rev. Lett. **104**, 26802 (2010)

[107] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, N. J. Halas, *Photodetection with active optical antennas*. Science **332**, 702-704 (2011)

[108] L. Novotny, & B. Hecht, *Principles of nano-optics*. Cambridge university press. (2012)

[109] E. Hutter, & J. H. Fendler, *Exploitation of localized surface plasmon resonance*, Adv. Mater. **16**, 1685-1706 (2004)

[110] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga, & L. M. Liz-Marzán, *LSPR-based nanobiosensors*. Nano Today **4**, 244-251 (2009)

[111] B. J. Roxworthy, K. D. Ko, A. Kumar, K. H. Fung, E. K. C. Chow, G. L. Liu, N. X. Fang, and K. C. Toussaint, Jr, *Application of plasmonic bowtie nanoantenna arrays for optical trapping, stacking, and sorting*. Nano Lett. **12**, 796-801 (2012)

[112] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, Wiley (1999)

[113] D. Courjon, & C. Bainier, *Le champ proche optique: Théorie et applications*. Springer Science & Business Media. (2001)

[114] C. Awada, T. Popescu, L. Douillard, F. Charra, A. Perron, H. Yockell-Lelièvre, A. L. Baudrion, P. M. Adam, and R. Bachelot, *Selective excitation of plasmon resonances of single Au triangles by polarization-dependent light excitation*. J. Phys. Chem. C **116**, 14591-14598 (2012)

[115] N. A. Hatab, C. H. Hsueh, A. L. Gaddis, S. T. Retterer, J. H. Li, G. Eres, Z. Zhang & B. Gu, *Free-standing optical gold bowtie nanoantenna with variable gap size for enhanced Raman spectroscopy*, Nano Lett. **10**, 4952-4955 (2010)

- [116] A. Otto, *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*, Zeitschrift für Physik **216**, 398-410 (1968)
- [117] E. Kretschmann and H. Raether, *Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light*, Z. Naturforsch, **23a**, 2135-2136 (1968)
- [118] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, and D. W. Pohl, *Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons*. Phys. Rev. Lett. **77**, 1889 (1996)
- [119] R. R. Chance, A. Prock & R. Silbey, *Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface*, J. Chem. Phys. **60**, 2744-2748 (1974)
- [120] W. Lukosz, & R. E. Kunz, *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power*, J. Opt. Soc. Am. **67**, 1607-1615 (1977)
- [121] W. Lukosz, & R. E. Kunz, *Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. II. Radiation patterns of perpendicular oriented dipoles*, J. Opt. Soc. Am. **67**, 1615-1619 (1977)
- [122] E. Fort, & S. Grésillon, *Surface enhanced fluorescence*. Journal of Physics D: Applied Physics, **41**, 13001 (2007)
- [123] Y. Lee, K. Hoshino, A. Alù, & X. Zhang, *Tunable directive radiation of surface-plasmon diffraction gratings*. Optics Express, **21**, 2748-2756 (2013)
- [124] P. G. Wu, & L. Brand, *Resonance energy transfer: methods and applications*, Analytical Biochemistry **218**, 1-13 (1994)
- [125] F. Federspiel, G. Froehlicher, M. Nasilowski, S. Pedetti, A. Mahmood, B. Doudin, S. Park, J. Lee, D. Halley, B. Dubertret, P. Gilliot, and S. Berciaud, *Distance dependence of the energy transfer rate from a single semiconductor nanostructure to graphene*, Nano Lett. **15**, 1252-1258 (2015)
- [126] K. H. Drexhage, H. Kuhn, & F. P. Schäfer, *Variation of the fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **72**, 329-329 (1968)
- [127] K. H. Tews, *Zur Variation von Lumineszenz-Lebensdauern*. Annalen Der Physik **484**, 97-120 (1973)
- [128] C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Schwob, J. M. Frigerio, J. P. Hermier, and A. Maître, *Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface*, Optics Express **18**, 7440-7455 (2010)
- [129] Céline Vion. *Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques, contrôle de l'émission spontanée*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI (2009)
- [130] François Federspiel, *Étude optique du transfert d'énergie entre une nanostructure semiconductrice unique et un feuillet de graphène*, PhD thesis, Université de Strasbourg (2015).
- [131] J. Riedrich-Möller, C. Arend, C. Pauly, F. Mücklich, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck & C. Becher, *Deterministic coupling of a single silicon-vacancy color center to a photonic crystal cavity in diamond*, Nano Lett. **14**, 5281-5287 (2014)
- [132] M. Guthold, M. R. Falvo, W. G. Matthews, S. Paulson, S. Washburn, D. Erie, R. Superfine, F. P. Brooks, Jr. and R. M. Taylor, *Controlled manipulation of molecular samples with the nanomanipulator*. IEEE/ASME transactions on mechatronics **5**, 189-198. (2000)
- [133] A. Kumar, J. C. Weeber, A. Bouhelier, F. Eloi, S. Buil, X. Quélin, M. Nasilowski, B. Dubertret, J. P. Hermier & G. Colas des Francs, *Spatially uniform enhancement of single quantum dot emission using plasmonic grating decoupler*, Sci. Rep. **5**, 16976 (2015)
- [134] O. Lecarme, T. Pinedo-Rivera, K. Berton, J. Berthier, and D. Peyrade, *Plasmonic coupling in nondipolar gold colloidal dimers*, Appl. Phys. Lett. **98**, 83122 (2011)

- [135] Tatiana Pinedo-Rivera. *Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné : Applications en plasmonique*, PhD thesis, Université Joseph-Fourier – Grenoble I (2009)
- [136] G. Nait, J. Zhao and M. G. Bawendi, *Biexciton quantum yield of single semiconductor nanocrystals from photon statistics*, Nano Lett. **11**, 1136 (2011).
- [137] Alexios Beveratos. *Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés individuels dans le diamant ; application à la cryptographie quantique*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI (2002)
- [138] G. Messin, J. P. Hermier, E. Giacobino, P. Desbiolles, & M. Dahan, *Bunching and antibunching in the fluorescence of semiconductor nanocrystals*, Optics Letters **26**, 1891-1893 (2001)
- [139] D. Canneson, L. Biadala, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Dubertret, and J. P. Hermier, *Blinking suppression and biexcitonic emission in thick-shell CdSe/CdS nanocrystals at cryogenic temperature*, Phys. Rev. B **89**, 35303 (2014)
- [140] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, & P. A. Wolff, *Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays*, Nature **391**, 667-669 (1998).
- [141] Y. Fedutik, V. V. Temnov, O. Schöps, U. Woggon, & M. V. Artemyev, *Exciton-plasmon-photon conversion in plasmonic nanostructures*, Phys. Rev. Lett. **99**, 136802 (2007)
- [142] G. Lévêque, & O. J. Martin, *Optimization of finite diffraction gratings for the excitation of surface plasmons*, J. Appl. Phys. **100**, 124301 (2006)
- [143] I. P. Radko, S. I. Bozhevolnyi, G. Brucoli, L. Martín-Moreno, F. J. García-Vidal, & A. Boltasseva, *Efficiency of local surface plasmon polariton excitation on ridges*, Phys. Rev. B **78**, 115115 (2008).
- [144] G. Colas Des Francs, J. Grandidier, S. Massenet, A. Bouhelier, J. C. Weeber, & A. Dereux, *Integrated plasmonic waveguides: a mode solver based on density of states formulation*, Phys. Rev. B **80**, 115419 (2009)
- [145] F. Eloi, H. Frederich, F. Mazéas, A. Kumar, S. Buil, X. Quélin, A. Bouhelier, J. C. Weeber, M. Nasilowski, B. Dubertret, G. Colas des Francs, and J. P. Hermier, *Enhanced and polarized emission from single colloidal CdSeCdS nanocrystals*, Phys. Rev. B **94**, 85301 (2016)
- [146] H. Rigneault, F. Lemarchand, & A. Sentenac, *Dipole radiation into grating structures*. J. Opt. Soc. Am. A **17**, 1048-1058 (2000)
- [147] X. Ma, H. Tan, T. Kipp, T., & A. Mews, *Fluorescence enhancement, blinking suppression, and gray states of individual semiconductor nanocrystals close to gold nanoparticles*, Nano Lett. **10**, 4166-4174 (2010)
- [148] B. Ji, E. Giovanelli, B. Habert, P. Spinicelli, M. Nasilowski, X. Xu, N. Lequeux, J. P. Hugonin, F. Marquier, J. J. Greffet and B. Dubertret, *Non-Blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator*, Nat. Nanotech. **10**, 170 (2015)
- [149] Y. S. Park, Y. Ghosh, Y. Chen, A. Piryatinski, P. Xu, N. H. Mack, H. L. Wang, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, and H. Htoon, *Super-Poissonian Statistics of Photon Emission from Single CdSe-CdS Core-Shell Nanocrystals Coupled to Metal Nanostructures*, Phys. Rev. Lett. **110**, 117401 (2013)
- [150] B. D. Mangum, Y. Ghosh, J. A. Hollingsworth, and H. Htoon, *Disentangling the effects of clustering and multiexciton emission in second-order photon correlation experiments*, Optics Express **21**, 7419 (2013).
- [151] J. M. Steele, Z. Liu, Y. Wang, & X. Zhang, *Resonant and non-resonant generation and focusing of surface plasmons with circular gratings*, Optics Express, **14**, 5664-5670 (2006)
- [152] N. Rahbany, W. Geng, S. Blaize, R. Salas-Montiel, R. Bachelot, & C. Cousteau, *Integrated plasmonic double bowtie/ring grating structure for enhanced electric field confinement*, Nanospectroscopy **1**, 61-66 (2014)
- [153] L. Coolen, X. Brokmann, P. Spinicelli, & J. P. Hermier, *Emission characterization of a single cdse-zns*

nanocrystal with high temporal and spectral resolution by photon-correlation fourier spectroscopy, Phys. Rev. Lett. **100**, 027403, (2008).

[154] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, & H. Weller, *Air-induced fluorescence bursts from single semiconductor nanocrystals*, Appl. Phys. Lett. **85**, 381-383 (2004)

[155] P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, A. Imamoğlu, *A quantum dot single-photon turnstile device*, Science **290**, 2282-2285 (2000)

[156] L. Biadala, H. Frederich, L. Coolen, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, M. Nasilowski, B. Dubertret & J. P. Hermier, *Photon-correlation Fourier spectroscopy of the trion fluorescence in thick-shell CdSe/CdS nanocrystals*. Phys. Rev. B **91**, 85416 (2015)

[157] E. Johnston-Halperin, D. D. Awschalom, S. A. Crooker, Al. L. Efros, M. Rosen, X. Peng, & A. P. Alivisatos, *Spin spectroscopy of dark excitons in CdSe quantum dots to 60 T*, Phys. Rev. B **63**, 205309 (2001)

[158] F. Liu, L. Biadala, A. V. Rodina, D. R. Yakovlev, D. Dunker, C. Javaux, J. P. Hermier, Al. L. Efros, B. Dubertret, and M. Bayer, *Spin dynamics of negatively charged excitons in CdSe/CdS colloidal nanocrystals*, Phys. Rev. B **88**, 35302 (2013)

[159] Y. P. Varshni. *Temperature dependence of the energy gap in semiconductors*, Physica **34**, 149-154 (1967)

[160] S. K. Özdemir & G. Turhan-Sayan, *Temperature effects on surface plasmon resonance: design considerations for an optical temperature sensor*, Journal of Lightwave Technology **21**, 805 (2003)

[161] A. Alabastri, S. Tuccio, A. Giugni, A. Toma, C. Liberale, G. Das, F. De Angelis, E. Di Fabrizio and R. P. Zaccaria, *Molding of plasmonic resonances in metallic nanostructures: Dependence of the non-linear electric permittivity on system size and temperature*, Materials **6**, 4879-4910 (2013)

[162] P. B. Johnson, & R. W. Christy, *Optical constants of the noble metals*, Phys. Rev. B **6**, 4370 (1972)

[163] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, & G. C. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*, J. Phys. Chem. B **107**, 668-677, (2003)

[164] F. Eloi, H. Frederich, A. Leray, S. Buil, X. Quélin, B. Ji, E. Giovanelli, N. Lequeux, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, *Unraveling the time cross correlations of an emitter switching between two states with the same fluorescence intensity*, Optics Express **23**, 29921 (2015)

[165] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J. A. Hollingsworth, H. Htoon & V. I. Klimov, *Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots*, Nat. Comm. **3**, 1-7 (2012)

[166] G. I. Redford, & R. M. Clegg, *Polar plot representation for frequency-domain analysis of fluorescence lifetimes*, Journal of Fluorescence **15**, 805-815 (2005)

[167] A. Leray, C. Spriet, D. Trinel, Y. Usson Y, and L. Heliot, *Generalization of the polar representation in time domain fluorescence lifetime imaging microscopy for biological applications: practical implementation*, J. Microsc. **248**, 66 (2012).


[168] A. H. A. Clayton, Q. S. Hanley and P. J. Verveer, *Graphical representation and multicomponent analysis of single-frequency fluorescence lifetime imaging microscopy data*, J. Microsc. **213**, 1 (2004)

[169] P. J. Verveer, & P. I. H. Bastiaens, *Evaluation of global analysis algorithms for single frequency fluorescence lifetime imaging microscopy data*, J. Microsc. **209**, 1-7 (2003)

[170] J. C. Weeber, K. Hammani, G. Colas-des-Francis, A. Bouhelier, J. Arocas, A. Kumar, F. Eloi, S. Buil, X. Quélin, J. P. Hermier, M. Nasilowski, and B. Dubertret, *Colloidal quantum dot integrated light sources for plasmon mediated photonic waveguide excitation*, ACS Photonics **3**, 844-852 (2016)

[171] M. D. Tessier, P. Spinicelli, D. Dupont, G. Patriarche, S. Ithurria, & B. Dubertret, *Efficient exciton concentrators built from colloidal core/crown CdSe/CdS semiconductor nanoplatelets*, Nano Lett. **14**, 207-213 (2013)

SCIENTIFIC REPORTS



OPEN

Spatially uniform enhancement of single quantum dot emission using plasmonic grating decoupler

Received: 30 May 2015
Accepted: 12 October 2015
Published: 18 November 2015

Arunandan Kumar¹, Jean-Claude Weeber¹, Alexandre Bouhelier¹, Fabien Eloi², Stéphanie Buil², Xavier Quélin², Michel Nasilowski³, Benoit Dubertret³, Jean-Pierre Hermier^{2,4} & Gérard Colas des Francs¹

We demonstrate a spatially uniform enhancement of *individual* quantum dot (QD) fluorescence emission using plasmonic grating decouplers on thin gold or silver films. Individual QDs are deposited within the grating in a controlled way to investigate the position dependency on both the radiation pattern and emission enhancement. We also describe the optimization of the grating decoupler. We achieve a fluorescence enhancement ~3 times higher than using flat plasmon film, for any QD position in the grating.

Future optical quantum devices require the development of photonic sources with control of light down to the single photon limit. Excellent examples of single photon emitters are the colloidal nanocrystal quantum dots (QDs) which are considered as the building blocks for future quantum devices such as quantum qubits and quantum cryptographic devices^{1,2}. The application area of quantum emitters is wide and these applications require control of their emission such as emission rate, polarization, spectral properties, collection efficiency etc. Integration of single molecule or nanocrystals into plasmonic structures has recently proved to be one of the most promising yet challenging ways to control the emission properties at the single photon level^{3,4}.

To date, various plasmonic structures have been investigated for the engineering of the spontaneous emission: nano-aperture^{5,6}, random film⁷, plasmonic antenna⁸⁻¹², circular grating^{13,14}, in-plane cavity¹⁵, etc. All these devices rely on both the strong electromagnetic mode confinement that induces a large modification of the fluorescence emission rate and surface plasmon (de)coupled emission (SPCE)¹⁶ to improve the collection efficiency. However, photon decoupling and emission rate enhancement depend strongly on the emitter position within the plasmonic landscape. In this work, we are interested at integrating quantum emitter into plasmonic grating designed to achieve high fluorescence emission for any position of the QD in the grating.

Results and Discussion

In this study, we use two different types of core-shell QDs. Purchased QDs (CdSeS/ZnS, from Sigma-Aldrich, diameter of 6 nm) presenting a thin shell will be referred as QD-1. Home-made CdSe/CdS QDs, synthesized following the ref. 4 present a thick shell of about 10 nm that leads to a suppression of the blinking (referred as QD-2 in the following)^{17,18,19}. Both QD-1 and QD-2 present an emission spectrum centered at $\lambda_{em} = 670$ nm and with approximately 30 nm broadening (FWHM).

¹Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) UMR 6303 CNRS-Université Bourgogne Franche-Comté 9 Av. A. Savary, BP 47 870 F-21078 Dijon Cedex France. ²Groupe d'étude de la Matière Condensée (GEMaC), UMR 8635 CNRS, UVSQ, Université Paris-Saclay, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France. ³Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux, UMR8213 CNRS Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, 10 Rue Vauquelin, 75231 Paris, France. ⁴Institut Universitaire de France, 103, Bd Saint-Michel, 75005 Paris, France. Correspondence and requests for materials should be addressed to G.C.d.F. (email: gerard.colas-des-francs@u-bourgogne.fr)

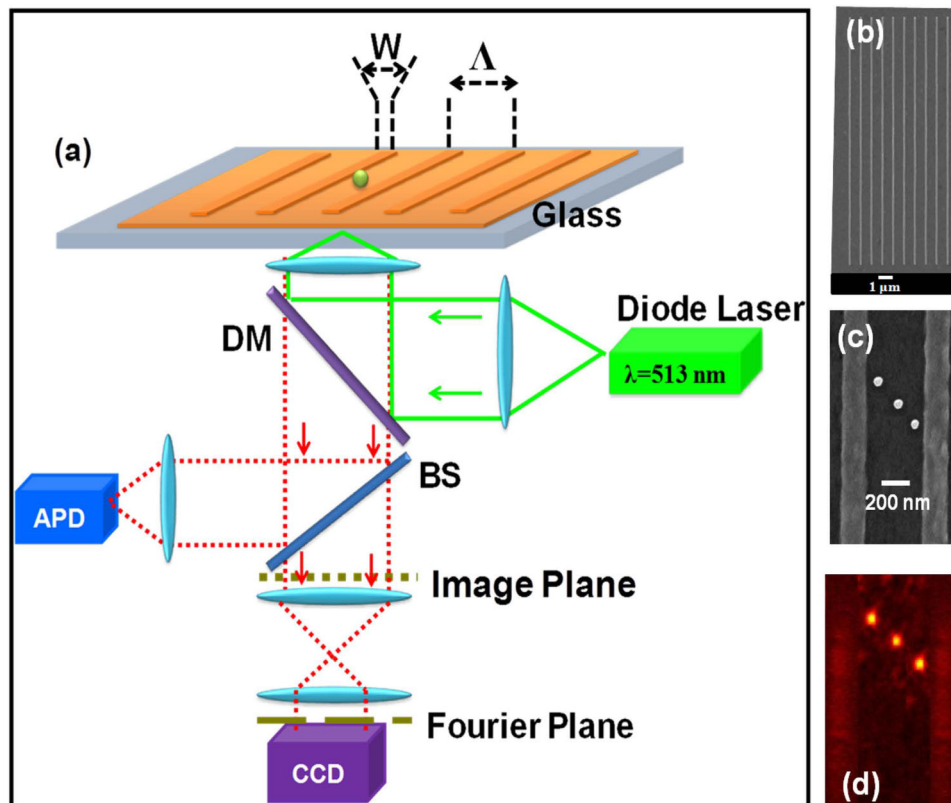


Figure 1. (a) Schematic description of the setup. (b) SEM of a gold plasmonic grating decoupler. (c) SEM image showing 3 individual QD-2 deposited between two ridges in a controlled way. (d) Fluorescence image of the individual QD-2 positioned into the grating decoupler in a controlled way.

To both enhance the fluorescence emission and maximize the collection efficiency, we consider plasmonic grating decoupler fabricated onto a continuous 50 nm metal film (gold or silver). The grating decoupler consists of ten nano-ridges with a period of $d = 650$ nm. This period is close to the effective wavelength of the surface plasmon polariton (SPP) propagating at the metal/air interface to ensure an efficient transfer momentum from the SPP towards an out-of-plane vertical direction (see Methods). Figure 1(b) presents a scanning electron micrograph (SEM) of a grating.

Since we are interested in the emission efficiency of QDs located within the grating, precise control of the QDs' position is required. To this aim, we lithographed square boxes ($100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$) in a resist before deposition of QD and then remove the resist (see methods). Figure 1(c) shows the QD positioned between gratings with a precision of about 50 nm. Individual QD emission is recorded using a leakage radiation detection scheme (see Fig. 1(a) and ref. 15). QDs were imaged by using a confocal scanning microscope with an oil immersion 100X objective and numerical aperture (NA) of 1.3. QDs were excited at 513 nm wavelength with a cw laser diode. Figure 1(d) shows individual QD fluorescence emission within the grating. In the following, the position and the number of QDs is estimated from SEM images after each optical measurement.

Fourier plane imaging and collection efficiency. We first check the grating decoupling effect by imaging the emission diagram of the QDs by Fourier-plane leakage radiation microscopy (LRM)^{15,20}. In order to obtain a sufficient signal to noise ratio (SNR) but keeping a controlled positioning of the QDs (determined by the size of the box), we considered ~ 5 QDs instead of single one deposited on the grating. Only thick-shell QD-2 were sufficiently bright to record a signal at this concentration level. We were not able to record any image in the Fourier plane using thin-shell purchased QD-1 due to a very low SNR (the home-made QD2 are brighter (about twice) than the purchased QD-1). Figure 2(a) presents the image recorded in the Fourier plane for QD-2 deposited on a bare gold film. The bright ring demonstrates isotropic surface plasmon coupled emission (SPCE) at the SPP momentum $k_{SPP}/k_0 = 1.05 \pm 0.02$, in agreement with the calculated effective index ($n_{SPP} = 1.04 \pm 0.03$). The calculated broadening $\Delta n_{SPP} = \pm 0.03$ originates from the width of the emission spectrum ($\Delta \lambda_{em} = \pm 15$ nm).

To see the effect of the grating decoupler on SPCE, Fourier space image were then measured on the SPP grating with approximately five QD-2 placed inside the grating as shown in Fig. 2(b). The intensity measured at the center of the Fourier plane reveals that the grating significantly modifies the angular

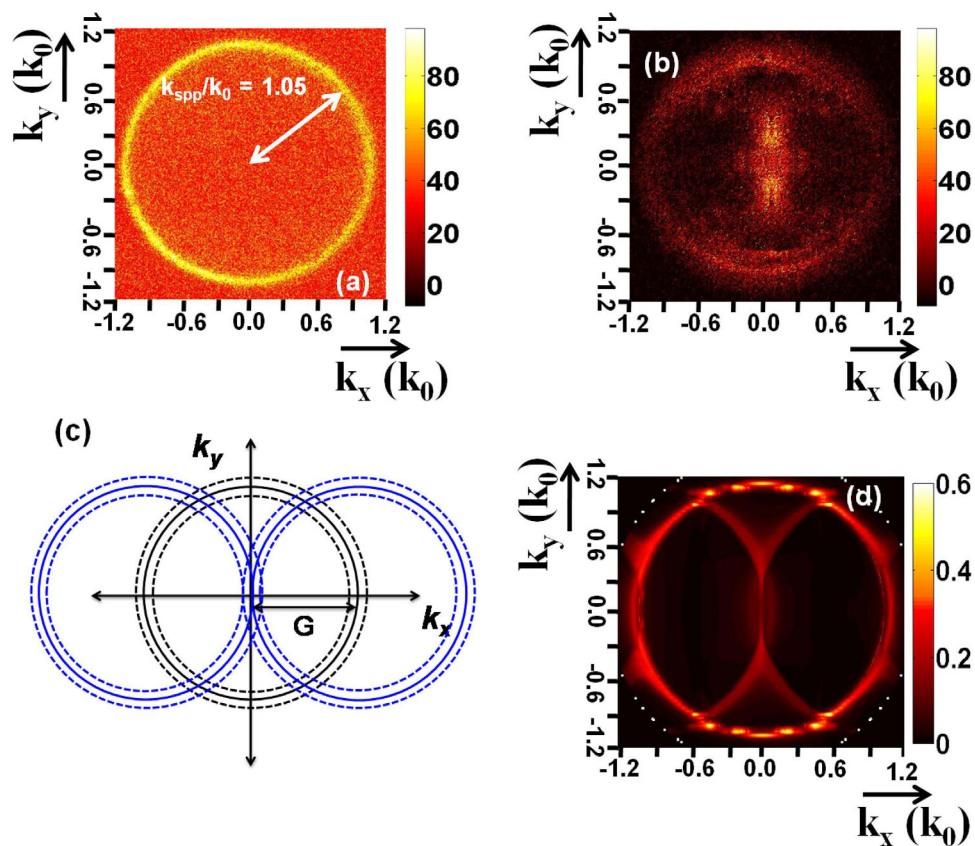


Figure 2. (a) Fourier space image of QD located on Au film showing a well defined momentum of k_{spp} . (b) Fourier space image of QD emission when placed over a grating decoupler. (c) Schematic description of the Fourier image for QD decoupled emission. The solid lines correspond to the circle of radius k_{spp} (SPP mode excited by QD peak emission wavelength) and the dotted lines represent the broadening due to QD emission spectrum broadening. The central set of circles originate from the SPP directly excited at the Au-air interface. The off centered circles (center at $\pm G (=k_{spp})$) are due to the ± 1 order diffraction by the grating. (d) Simulated Fourier image using FMM.

emission by transferring the momentum of the propagating SPP²¹. The Fourier image presents two half-circles with a dominant intensity centered at $\pm \vec{G}$, where $\vec{G} = 2\pi/d\vec{e}_x$ is the grating reciprocal wavevector (see also the scheme in Fig. 2(c)). The maximum of intensity is therefore observed along the normal direction demonstrating the efficiency of the grating decoupler.

Figure 2(d) represents the Fourier plane calculated employing Fourier modal method (FMM) following the work of Rigneault and coworkers²². The QD emission is modeled with 2 incoherent dipoles oriented perpendicular to the nanocrystal c-axis²³. In order to reproduce the experimental situation, we have considered randomly oriented QDs and an emission wavelength broadening of 30 nm. The calculated Fourier plane (Fig. 2(d)) is in very good agreement with the image recorded in the back-focal plane (Fig. 2(b)) and lets clearly appear the momentum transfer by the grating reciprocal wavevector as depicted in Fig. 2(c). Finally, for QDs deposited off-centered between two ridges, we observe similar Fourier plane but with some asymmetry as shown in Fig. 3(a). The light is slightly redirected in the direction of the closer ridge, in agreement with numerical simulations (Fig. 3(b)). For better understanding of the Fourier plane formation, we also present in Fig. 3(c) the images calculated at the QD emission peak (without any spectral broadening). For a centered QD, we observe a gap opening in the normal direction due to the interaction of the -1 and $+1$ orders diffracted SPCE and also small gap opening on the direct SPCE circle due to coupling between direct and diffracted SPCE²¹. The presence of light measured in the normal direction originates from the emission broadening. Last, we do not observe significant change in the Fourier plane images with the different width of the ridges (not shown).

Since the grating decoupler redirects SPCE within the light cone, it should significantly increase the collection efficiency of our setup. Table 1 presents the efficiencies calculated using FMM in reflection and transmission configurations. It is defined as the radiated power into the considered numerical aperture (NA), divided by the total radiated power for a randomly oriented nanocrystal. Due to numerical limitations, the dipolar emitter has to be located above the grating. Therefore, we compute the collection

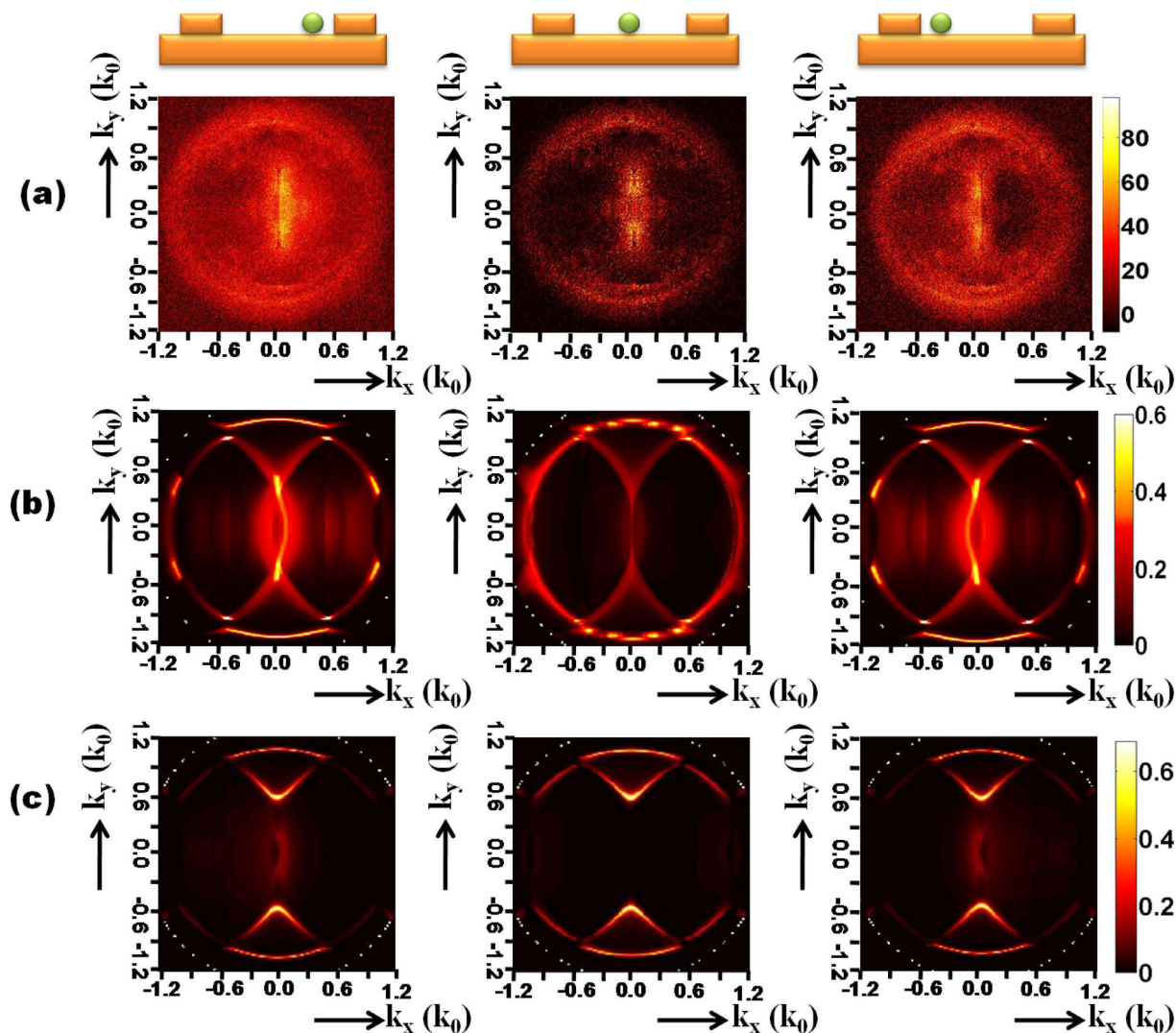


Figure 3. (a) LRM image recorded in the Fourier plane. (b) Calculated Fourier image taking into account the emission broadening [$\lambda_{em} = (670 \pm 15)$ nm]. (c) Calculated Fourier image at the peak emission wavelength ($\lambda_{em} = 670$ nm). The QD location is indicated on the top schemes.

	glass substrate	gold film	grating decoupler ^a
η_{refl} (NA = 0.6)	4.5%	7.6%	23%
η_{trans} (NA = 1.3)	68%	54%	26%

Table 1. Collection efficiencies calculated with a detection from the superstrate using a objective with NA = 0.6 and with a detection from the glass substrate with a objective opened at 1.3. The emitter is placed 10 nm above a glass substrate or a 50 nm gold film. The emission wavelength is $\lambda = 670$ nm. ^aQD 1 nm above the grating, centered between 2 ridges.

efficiency for a randomly oriented QD i) 10 nm above a glass substrate, ii) 10 nm above an uncorrugated gold film or iii) 1 nm above the grating (i-e 51 nm above the gold film). Since the SPP extends over around $\delta = 1/\kappa_{\perp} = \lambda_{em}/[2\pi(n_{SPP}^2 - 1)^{1/2}] \approx 375$ in air, we don't expect a significant variation of the collection efficiency for QD 10 nm above the film, within the grating. For a QD deposited on a glass substrate, almost all the emitted light is scattered into the substrate so that nearly 70% of the emitted signal is collected through the glass, and only 5% is emitted in the air superstrate. A simple flat gold film slightly increases the collection efficiency in the upper medium due to a mirror effect but also decreases

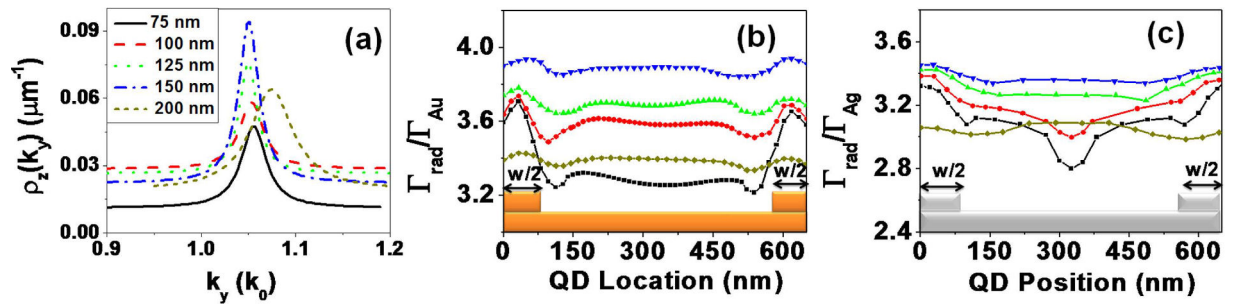


Figure 4. (a) 2D-LDOS calculated inside a gold grating for different widths of the ridges. LDOS is shown in the range of wave vectors from 0.9 to 1.2 where the dominant peak due to coupling to SPPs observed. (b,c) Calculated radiative decay rate enhancement as a function of position for randomly oriented QD inside the cavity for different gold (b) or silver (c) SPP grating width w . Radiative decay rates are normalized with respect to the radiative decay rate obtained on a bare metal film.

the collection efficiency by transmission. Note however that the full fluorescence signal may be increased compared to the bare substrate thanks to surface enhanced emission²⁴. Finally, the grating decoupler strongly increases the collection efficiency in the superstrate since the SPCE is decoupled into the light cone. The collection efficiencies in the superstrate and in the substrate are comparable. This demonstrates the efficiency of the grating decoupler. The collected signal into air can be further increased using optically thick film, mitigating thus the need of expensive immersion objectives.

Radiative decay rate and apparent quantum yield. The grating decoupler modifies the radiative rate by opening new decay channels within the light cone in air. To check this, we estimate the total and radiative decay rates using the Green's dyad formalism^{15,25–27}. The total decay rate is exactly calculated considering the emitted power for a 2D-degenerated dipole perpendicular to the crystal c -axis²³. The radiative decay rate is approximated assuming a lossless system. See methods for more details.

The grating is modeled by means of five ridges given that more periods do not change significantly the achieved results. In Fig. 4(a), we present the 2D-LDOS for a vertically oriented dipole calculated for the different ridge widths considered in this work. It presents a resonant behaviour, typical from coupling to a mode, here a SPP at effective index $n_{\text{SPP}} = 1.05$. We also observe that the effective index is shifted for large ridges ($w = 200$ nm) since the high duty cycle of the grating modifies the properties of the Bloch mode supported by the grating. Therefore, the grating decoupler period has to be modified accordingly for large duty cycle, as pointed out in ref. 28,29. Finally, the 2D-LDOS presents a maximum for a ridge width of 150 nm, indicating an optimum coupling between the QD emission and the grating.

Furthermore, we calculate the radiative rate as a function of the position within the grating in Fig. 4(b). For simplicity, it is averaged over the orientations of the QD. The radiative decay rate is normalized with respect to the decay rate over a flat gold film to outline the effect of the grating. The QD radiative rate increases inside the gratings with respect to the radiative rate above a flat gold film up to a factor of nearly four for the optimum ridges width. The small asymmetry of the decay rate with respect to the center originates from the finite and odd number of ridges. Note also that the silver grating decoupler leads to similar enhancement values with respect to the flat silver film. This however corresponds to higher effect compared to free-space emission since the SPP supported by a silver film presents lower losses than a gold film.

Importantly, we observe that the radiative decay rate presents significant spatial variations for either gold or silver gratings, except for the optimum width $w = 150$ nm. This property is even more visible for a silver grating as shown in Fig. 4(c). We attribute the strong depletion of the radiative rate in the silver grating for $w = 75$ nm but hardly visible for the gold grating to a different phase shift at reflexion on silver and gold ridges. For $w = 150$ nm, the radiative rate is practically independent of the position. Close inspection of the numerical simulations reveals that the averaging over the QD orientation slightly flattens the position dependency but does not explain the effect of the ridges width. We therefore attribute this effect to the change of the length of the cavity that is formed between two ridges. Indeed, the cavity length (from ridges side to side) varies from $L_{\text{cav}} = 645 - 200 = 445$ nm $\simeq 0.7\lambda_{\text{SPP}}$ for $w = 200$ nm to $L_{\text{cav}} = 645 - 75 = 570$ nm $\simeq 0.9\lambda_{\text{SPP}}$ for $w = 75$ nm. We expect a significant enhancement of the decay rate for cavity length $L_{\text{cav}} = n\lambda_{\text{SPP}}/2$ ^{15,30}. For the intermediate case $L_{\text{cav}} = 645 - 150 = 495$ nm $\simeq 0.75\lambda_{\text{SPP}}$ we observe only weak dependence of the decay rate on the position into the cavity. Finally, the optimum grating combines efficient decoupling efficiency (period of the grating decoupler close to λ_{SPP}) and cavity effect between two ridges (width of the ridges such that $L_{\text{cav}} \simeq 0.75\lambda_{\text{SPP}}$).

Fluorescence enhancement. To experimentally investigate this behaviour, we measured the fluorescence signal of single QD deposited inside grating decouplers. The signal enhancement inside the grating is

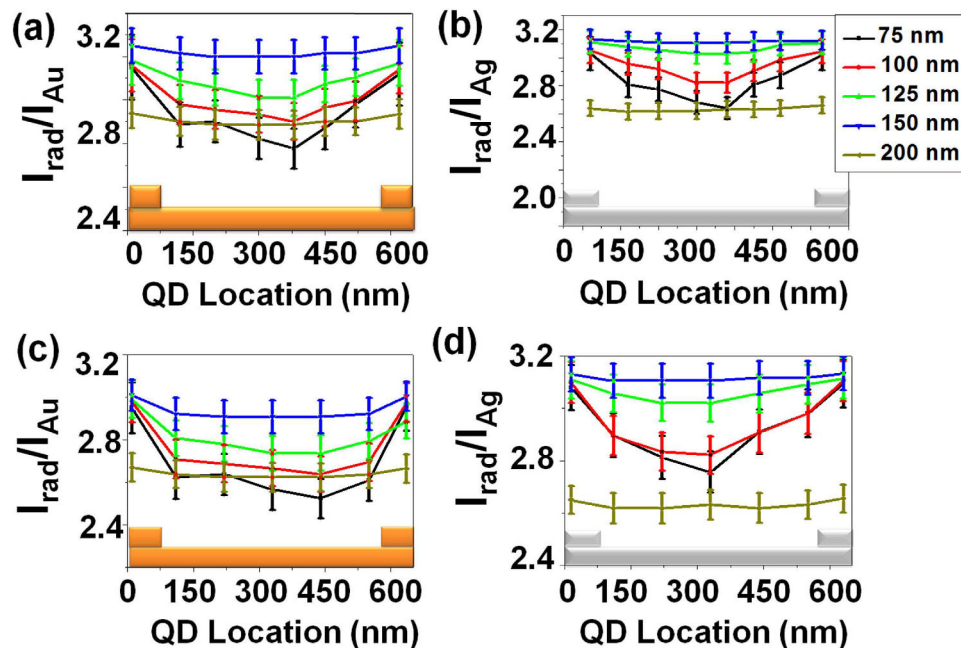


Figure 5. QD emission intensity enhancement on SPP device as compared to flat Au or Ag surface with different width of ridges and at different positions inside the sample for (a,c) gold and (b,d) silver. (a,b) are for QD-1 and (c,d) for QD-2. Error bars give the standard deviation estimated from successive (~ 70) individual measurements for each QD position. Legend colors are the same as for Fig. 4.

given with respect to a QD placed on flat gold (or silver) film on the same sample. We considered emission for either (purchased thin shell) QD-1 or (home synthesized thick shell) QD-2. We observe an increase of the fluorescence emission as shown in Fig. 5. The intensity enhancement is nearly similar for both types of samples (gold or silver) and QDs (commercial or home made) when compared to a flat metal film. Since the measured intensity enhancements are similar for QD-1 and QD-2, we conclude that the thick shell of QD-2 acts as the spacing layer and avoids a step of depositing a spacer layer as in case of QD-1. Moreover, the intensity enhancement is found to be dependent on the width of nano-ridges and presents a behaviour very similar to the calculated radiative rate (Fig. 4). We discuss this behaviour in details below.

The fluorescence enhancement can originate from the enhancement of the excitation field and the emission rate. To estimate the excitation enhancement, we compare the excitation intensity in the grating ($I_{grating}$) and on a flat metal film (I_{slab}). For gold, we calculate $I_{grating}/I_{slab} = 1.3$ at $\lambda = 513$ nm (see Methods). The electric field at the QD position is governed by the Au/air SPP that is excited at oblique incidence for the flat field and close to the normal incidence in presence of the grating coupler. To estimate the emission enhancement, we proceed as follows. We calculate the apparent quantum yield inside the grating and on the metal slab. The apparent quantum yield is defined as the ratio between the radiative and total rates in the structure. We found $\eta_{grating}^{radiative}/\eta_{slab}^{total} \approx 3$ so that the fluorescence enhancement due to the grating is estimated to $1.3 \times 3 = 3.9$ for $w = 150$ nm, in agreement with our data. We achieve a similar value for the silver grating. Our simulations indicate that the main difference between the bare metal film and the grating is the radiative contribution. Indeed, the non radiative rate (that includes absorption and non radiative energy transfer) dominates the QD relaxation near a flat film ($\eta_{slab}^{total} \approx 30\%$) whereas the grating decouples almost all the energy into the radiative rate ($\eta_{grating}^{radiative} \approx 90\%$). As a consequence, the fluorescence enhancement is mainly governed by the radiative rate and is weakly affected by the excitation field enhancement. That is why we observe a similar behaviour for the fluorescence enhancement measured in Fig. 5 and the radiative rate calculated in Fig. 4.

Next, we focus on the spatial variation of the intensity enhancement inside the grating (see Fig. 5). For grating made of ridges of width $w = 75$ nm, the measured signal depends on the position of QDs inside the grating. For the optimum width $w = 150$ nm, it is however constant on the full position range. These results show that the SPP device with grating of 150 nm width is optimum in terms of both intensity enhancement and spatial invariance. Similar results are observed for the Ag samples and/or QD-2. The similarity in the results of gold and silver samples can be attributed to the almost equivalent effective indices for SPPs propagating at Au-Air and Ag-Air interfaces.

In addition, it can be observed from Fig. 5 that the coupling rate decreases after increasing the nano-ridge width to 200 nm due to the mismatch between the grating period and the supported mode for this filling factor (see Fig. 4(a)). We therefore design a new grating to study this effect. Figure 6(a) presents the 2D-LDOS as a function of k_y , calculated for ridges of width $w = 200$ nm for different grating periods.

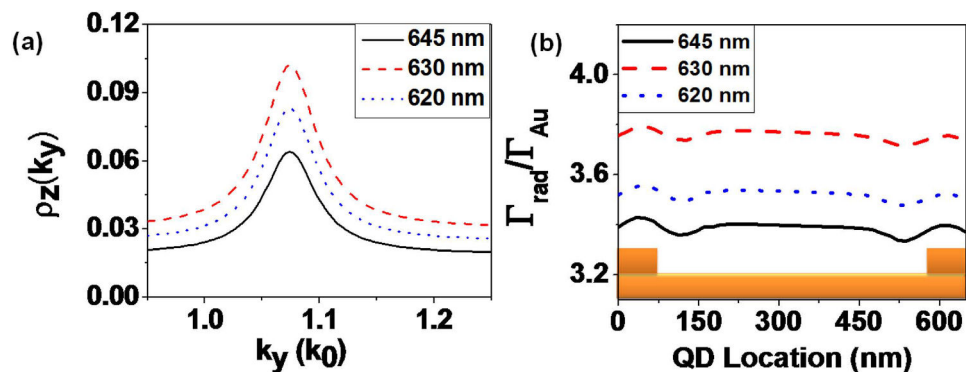


Figure 6. Calculated density of states for SPP grating having 200 nm width of gold ridges and different periods. (b) Calculated enhancement in radiative decay rate as a function of position of the QD inside the cavity for the corresponding grating decouplers.

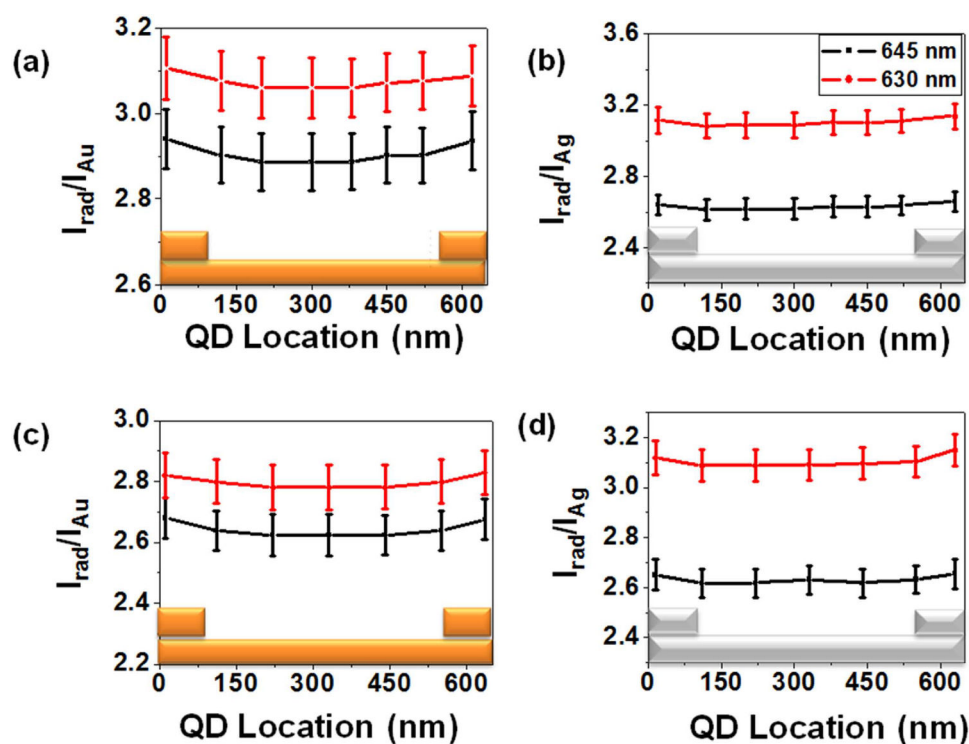


Figure 7. QD intensity enhancement for SPP device with ridge widths of 200 nm for reduced grating periods showing the enhanced emission rates for reduced grating periods. (a,c) are for the samples with gold and (b,d) for silver. (a,b) are for QD-1 and (c,d) for QD-2.

The optimum period for this filling factor is $d = 630$ nm, that corresponds to a mode of effective index $n_{eff} = 1.06$ in agreement with the LDOS calculated in Fig. 4(a) for $d = 650$ nm and $w = 200$ nm. This again demonstrates the influence of the ridges size on the grating design²⁸. The radiative rate is calculated for 200 nm nano-ridges for gold samples to clearly observe this effect, see Fig. 6(b). Radiative rate is highest for the 630 nm period.

To confirm this observation, the QD intensities were measured on Au and Ag SPP devices with ridges of 200 nm width and a grating period of 630 nm for both QD-1 and QD-2. Figure 7 depicts the measured QD intensity enhancement. For reference, this figure also shows the enhancement ratio for grating with 645 nm periods (see also Fig. 5) and clearly demonstrates the enhancement of emission for QDs located at all positions. This confirms that the fluorescence enhancement is mainly governed by the radiative rate (compare Figs 7 and 6(b)).

Conclusion

To summarize, we have demonstrated that grating permits strong control of the fluorescence signal at the single QD level. Grating efficiently decouples the SPPs at Au (Ag)-air interface excited by the QD in the normal direction. Moreover, the optimization of the grating width provides an optimum enhancement for all positions inside the grating. The two important parameters are the grating period and duty cycle. The period should be close to the SPP wavelength λ_{SPP} to ensure efficient decoupling of the QD emission (with an exact value that slightly depends on the grating duty cycle). The duty cycle of the grating is mainly determined by the length of the cavity formed between two ridges that should be close to $L_{cav} \simeq 3\lambda_{SPP}/4$. We achieve an enhancement of the QD emission of about 3 everywhere in the sample so that no controlled positioning of the QDs is needed for future experiments. Moreover, we have chosen straight grating in order to fully characterize the role of each parameter. These results should be extended to circular gratings with potentially stronger effect. The control of QD emission, namely both the collection efficiency and the intensity enhancement, without strong constraint on their positioning, is promising for quantum devices applications.

Methods

Samples fabrication. Samples were fabricated using electron-beam lithography. The grating was first designed on ITO glass substrates by e-beam lithography before thermal evaporation of 50 nm of metal. The samples were then covered by a 50 nm thick metal film conformed on the 50 nm metal gratings. We designed different sets of gratings. The grating decoupler consists of ten nano-ridges of varying width (75, 100, 125, 150 and 200 nm), 50 nm height and with a period $d=650$ nm. Indeed, the grating leads to momentum transfer between the surface and diffracted waves such that $\vec{k}_{SPP} = \vec{k}_{diff} + n\vec{G}$ *i.e.* $\frac{2\pi}{\lambda_{SPP}} = \frac{2\pi}{\lambda_{em}} \sin\theta + n\frac{2\pi}{d}$ where n and θ are the diffracted order and angle, respectively. The grating period $d \approx \lambda_{SPP}$ ensures efficient (de)coupling of the surface wave to the 1st diffracted wave at the normal direction. The Au/air and Ag/air SPP wavelengths are $\lambda_{SPP}=645$ nm (effective index $n_{SPP}^{Au} = 1.04$) and $\lambda_{SPP}=653$ nm ($n_{SPP}^{Ag} = 1.03$) respectively, for a glass/metal (50 nm)/air slab at the QDs emission wavelength $\lambda_{em}=670$ nm so that we fixed $d=650$ nm.

For QD-1, an additional 5 nm thick SiOx layer was deposited by thermal evaporation to avoid fluorescence quenching by non radiative energy transfer to the metal film. For QD-2 no additional spacing layer is required, owing to their thick shell.

In order to position the QD in the sample in a controlled way, we proceed as follows. A poly(methyl methacrylate) (PMMA) film was spin coated onto the sample into which square boxes (100 nm \times 100 nm) were lithographed. Then, a diluted QD solution was drop casted. Afterwards, the PMMA resist was removed from the samples by immersion into acetone for 5 minutes.

Computation of the decay rates. The decay rate of QD is calculated according to the classical description of a dipolar emitter. First, we calculate the 2D-local density of states ρ_u^{2D} within the grating decoupler. ρ_u^{2D} is related to the power dissipated by an oscillating unitary dipole \mathbf{u} at a given in-plane wave vector k_y , along the invariant y -axis. It expresses as a function of the 2D-Green's dyad associated to the plasmonic grating²⁵ $\rho^{2D}(\mathbf{r}_{\parallel}, k_y) = -\frac{2k_y}{\pi}\varepsilon(\mathbf{r}_{\parallel})\text{Im}\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}^{2D}(\mathbf{r}_{\parallel}, \mathbf{r}_{\parallel}, k_y) \cdot \mathbf{u}$. In this expression, $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, z)$ is the dipole position in the transverse plane, and the 2D-Green's dyad is numerically computed as detailed in ref. 25. The total decay rate of a dipolar emitter is then determined from a numerical integration²⁶ $\Gamma_{tot}(\mathbf{r}_{\parallel})/\Gamma_0 = -6/k_0 \int_0^{+\infty} \text{Im}[\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}^{2D}(\mathbf{r}_{\parallel}, \mathbf{r}_{\parallel}, k_y) \cdot \mathbf{u}] dk_y$. Finally, the decay rate associated to the 2D-degenerated dipole of the QD nanocrystal is the average of the decay rates of the two (incoherent) single dipoles. The dielectric constant of gold and silver are taken from tabulated data³¹.

The radiative decay rate is calculated as the power scattered in the radiative zone and is achieved using the Fourier modal method (FMM) but only for a dipole above the grating due to numerical difficulties for a source located between two ridges. Since the radiative rate strongly depends on the dipole height above the metal film, we also estimated this quantity from the Green's dyad technique (GDT). To this aim, we computed the total decay rate as described above but assuming a lossless system (namely, we fixed the imaginary part of the dielectric constant of the metal to zero). We have compared the exact radiative rate obtained using the FMM and approximated using GDT for a lossless system both above a flat metal film and above a plasmonic grating. We have estimated that the error made on the radiative rate approximated using the Green's dyad Technique on the lossless system is less than 15%.

Estimation of the fluorescence enhancement. The enhancement of the fluorescence signal originates from the increase of both i) the excitation rate and ii) quantum yield in presence of the grating. Using FMM, we estimate the electric field enhancement 10 nm above the gold film, assuming an excitation from the substrate with a NA = 1.3 ($\lambda_x = 513$ nm). For a flat gold film, we achieve $I_{slab} = 6.7I_0$ that is mainly due to the excitation of a SPP at the angle of incidence $\theta_{inc} = 43.4^\circ$ such that $n_{SPP} = n_{glass}\sin\theta_{inc}$ (I_0 is the incident intensity). The enhancement slightly increases to $I_{grating} = 8.7I_0$ inside the gold grating with a major contribution of the excitation close to the normal incidence, as expected for a grating coupler ($\theta_{inc} = 13.9^\circ$, in agreement with $\frac{2\pi}{\lambda_{SPP}} = \frac{2\pi}{\lambda_x} \sin\theta_{inc} + \frac{2\pi}{d}$). Eventually, when compared to the flat gold film, we achieve an enhancement of the excitation rate due to the grating of $I_{grating}/I_{slab} = 1.3$. The apparent

quantum yield, defined as the ratio $\eta = \Gamma_{rad}/\Gamma_{tot}$, is calculated using GDT as discussed above. Finally, the fluorescent signal is estimated from $I_{fluo} \propto \sigma_{abs} I_{SPP} \times \eta$, where σ_{abs} is the absorption cross-section of QDs.

References

- Lounis, B. & Orrit, M. Single-photons sources. *Report on Progress in Physics* **68**, 1129–1179 (2009).
- O'Brien, J., Furusawa, A. & Vuckovic, J. Photonic quantum technologies. *Nature Photonics* **3**, 687–695 (2009).
- Agio, M. Optical antennas as nanoscale resonators. *Nanoscale* **4**, 692–706 (2012).
- Ji, J. *et al.* Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator. *Nature Nanotechnology* **10**, 170–175 (2015).
- Rigneault, H. *et al.* Enhancement of single-molecule fluorescence detection in subwavelength apertures. *Physical Review Letters* **95**, 117401 (2005).
- Choy, J. T. *et al.* Enhanced single-photon emission from a diamond-silver aperture. *Nature Photonics* **5**, 738–743 (2011).
- Mallek-Zouari, I. *et al.* Plasmon assisted single photon emission of cdse/cds nanocrystals deposited on random gold film. *Applied Physics Letters* **97**, 053109 (2010).
- Schietinger, S., Barth, M., Aichele, T. & Benson, O. Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature. *Nano Letters* **9**, 1694–1698 (2009).
- Marty, R., Arbouet, A., Paillard, V., Girard, C. & Colas des Francs, G. Photon antibunching in the optical near-field. *Physical Review B* **82**, 081403(R) (2010).
- Curto, A. G. *et al.* Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science* **329**, 930–933 (2010).
- Busson, M. P., Rolly, B., Stout, B., Bonod, N. & Bidault, S. Accelerated single photon emission from dye molecule driven nanoantennas assembled on dna. *Nature Communications* **3**, 962 (2012).
- Belacel, C. *et al.* Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. *Nano Letters* **13**, 1516–1521 (2013).
- Aouani, H. *et al.* Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations. *Nano Letters* **11**, 637–644 (2011).
- Choy, J. T. *et al.* Spontaneous emission and collection efficiency enhancement of single emitters in diamond via plasmonic cavities and gratings. *Applied Physics Letters* **103**, 161101 (2013).
- Derom, S. *et al.* Single-molecule controlled emission in planar plasmonic cavities. *Physical Review B* **89**, 035401 (2014).
- Gryczynski, I. *et al.* Surface plasmon-coupled emission of quantum dots. *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 1088–1093 (2005).
- Mahler, B. *et al.* Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature materials* **7**, 659–664 (2008).
- Spinicelli, P. *et al.* Bright and grey states in cdse-cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking. *Physical Review Letters* **102**, 136801 (2009).
- Canneson, D. *et al.* Blinking suppression and biexcitonic emission in thick-shell cdse/cds nanocrystals at cryogenic temperature. *Physical Review B* **89**, 035303 (2014).
- Mollet, O., Cuche, A. A., Drezet & Huant, S. Leakage radiation microscopy of surface plasmons launched by a nanodiamond-based tip. *Diamond and Related Materials* **20**, 995–998 (2011).
- Giannattasio, A. & Barnes, W. Direct observation of surface plasmon-polariton dispersion. *Optics Express* **13**, 428–434 (2005).
- Rigneault, H., Lemarchand, F. & Sentenac, A. Dipole radiation into grating structures. *Journal of Optical Society of America A* **17**, 1048–1058 (2000).
- Brokmann, X., Coolen, L., Dahan, M. & Hermier, J. P. Measurement of the radiative and nonradiative decay rates of single cdse nanocrystals through a controlled modification of their spontaneous emission. *Physical Review Letters* **93**, 107403 (2004).
- Fort, E. & Grésillon, S. Surface enhanced fluorescence. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 013001. (013001).
- Colas des Francs, G. *et al.* Integrated plasmonic waveguides: a mode solver based on density of states formulation. *Physical Review B* **80**, 115419 (2009).
- Barthes, J., Colas des Francs, G., Bouhelier, A., Weeber, J.-C. & Dereux, A. Purcell factor for a point-like dipolar emitter coupling to a 2d-plasmonic waveguide. *Physical Review B (Brief Reports)* **84**, 073403 (2011).
- Barthes, J., Bouhelier, A., Dereux, A. & Colas des Francs, G. Coupling of a dipolar emitter into a one dimensional surface plasmon. *Scientific Reports* **3**, 2734 (2013).
- Lévêque, G. & Martin, O. Optimization of finite diffraction gratings for the excitation of surface plasmons. *Journal of Applied Physics* **100**, 124301 (2006).
- Radko, I. *et al.* Efficiency of local surface plasmon polariton excitation on ridges. *Physical Review B* **78**, 115115 (2008).
- Hoogenboom, J. *et al.* The single molecule probe: nanoscale vectorial mapping of photonic mode density in a metal nanocavity. *Nano Letters* **9**, 1189 (2009).
- Johnson, P. & Christy, R. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B* **6**, 4370–4379 (1972).

Acknowledgements

This work is supported by the Agence Nationale de la Recherche (grant QDOTICS ANR-12-BS-10 008) and Conseil Régional de Bourgogne (PARI-SMT3 program). Calculations were performed using DSI-CCUB resources and samples were realized using ARCEM nanofabrication facilities.

Author Contributions

G.C.F., J.-P.H., X.Q., S.B., A.B. and J.-C.W. conceived the experiments. M.N. and B.D. synthesized the quantum dots (QD-2), A.K. conducted the experiments with the help of A.B., F.E. and S.B., A.K., J.-C.W. and G.C.F. performed the numerical simulations; all the authors analysed the results and reviewed the manuscript.

Additional Information

Competing financial interests: The authors declare no competing financial interests.

How to cite this article: Kumar, A. *et al.* Spatially uniform enhancement of single quantum dot emission using plasmonic grating decoupler. *Sci. Rep.* **5**, 16796; doi: 10.1038/srep16796 (2015).



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Enhanced and polarized emission from single colloidal CdSe/CdS nanocrystals coupled to a one-dimensional gold grating

F. Eloi,¹ H. Frederich,¹ F. Mazéas,¹ A. Kumar,² S. Buil,¹ X. Quélin,¹ A. Bouhelier,² J. C. Weeber,² M. Nasilowski,³ B. Dubertret,³ G. Colas des Francs,² and J.-P. Hermier^{1,4,*}

¹*Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC), Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, CNRS UMR 8635, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France*

²*Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France*

³*Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, CNRS UMR 8213, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France*

⁴*Institut Universitaire de France, 103 Boulevard Saint-Michel, 75005 Paris, France*

(Received 19 March 2016; revised manuscript received 25 June 2016; published 3 August 2016)

We present in detail the fluorescence properties of single thick-shell CdSe/CdS colloidal nanocrystals coupled to a linear one-dimensional gold grating. In addition to the photoluminescence decay rate increase, we point out that the polarization ratio of the emission is dramatically enhanced. It overcomes 80% and can reach values close to unity. Experimental results are successfully compared to theoretical predictions. Blinking suppression is also reported.

DOI: [10.1103/PhysRevB.94.085301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.085301)

I. INTRODUCTION

Colloidal core-shell nanocrystals (NCs) are of great research interest due to their wide range of applications and ease of use. Operating at room temperature, these quantum dots can be used for optoelectronic devices [1], biological labeling [2], or as single photon sources [3]. Despite continuous improvements in their synthesis, such as the realization of very thick shells [4,5], these very promising emitters still suffer from residual flickering related to complex phenomena such as their charging and the efficient Auger recombination of the trion [6–8].

At the single molecule level, the NC emission can be controlled by its coupling to plasmonic structures [9–16]. Plasmonic resonances that exhibit broad bandwidths are particularly well suited to enhance the emission of these emitters characterized by a relatively large linewidth at room temperature (~ 20 nm [17]). Using this approach, very high Purcell factors can be achieved. Complete suppression of blinking can also be obtained through the acceleration of radiative recombination. Plasmonic structures offer also the possibility to pattern the far field emission and to improve the photon collection efficiency.

For most of these devices, the coupling between the NC and the electromagnetic field depends strongly on the emitter position because of the strong confinement of the plasmon mode. Recently, NCs were integrated into linear gold or silver gratings designed to obtain an enhancement of the fluorescence intensity that is less sensitive to the NC position, especially when NCs are located between the ridges of the grating [18]. Acting as a plasmonic decoupler, the grating opens new radiative decay channels within the line cone in air. This leads to the exaltation of the fluorescence process and the increase of the number of collected photons. The optimization of the grating design enables one to reach an increase by a factor of

3 of the rate of detected photons, regardless of the position of the NC between the ridges.

In this paper, we study the fluorescence properties of the NCs in such a system. The photoluminescence decay rate at the single emitter level is investigated theoretically and experimentally. More specifically, we show that the polarization ratio can exceed 80% while it is lower than 30% when NCs are deposited on a flat gold film. Finally, the autocorrelation function of the intensity for time scales ranging between 10 μ s and 100 ms shows that stable emission with Poissonian fluctuations can be achieved.

II. THEORETICAL ANALYSIS

A. Polarization ratio of the emitted signal

1. Individual NC above a flat gold film

The polarization ratio for a single NC placed over a gold film is calculated employing the Fourier modal method following the work of Rigneault and co-workers [19]. The NC emission is modeled with two incoherent dipoles emitting at 660 nm and oriented perpendicular to the NC c axis [20]. The intensity is computed by varying the analyzer direction with respect to the x axis (see Fig. 1). Figure 2 presents the polar plot of the intensity as a function of the analyzer direction for a NC located 15 nm above a flat gold film (thickness of 100 nm). We observe that the emitted signal depends on the NC orientation. In the case of the c axis along z , the emitted signal is not polarized, as expected from symmetry considerations. In the case of the c axis along x , the intensity is slightly polarized along the y axis. Remembering that a NC presenting a c axis aligned with x is modeled by two independent dipoles oscillating along the y and z directions, the intensity polarization is consistent with dipolar scattering perpendicular to the dipole axis but polarized along the dipole axis. This leads to unpolarized light for the z -dipole contribution and y -polarized light for the y -dipole contribution. Similar behavior is observed for a c axis aligned with y .

*jean-pierre.hermier@uvsq.fr

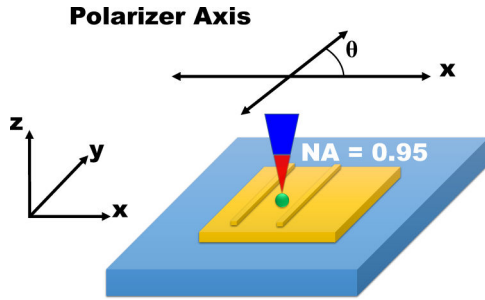


FIG. 1. Polarization measurement of the NC emission. In the plane defined by the gold surface, the x and y axes are respectively orthogonal and parallel to the ridges. θ is the angle between the transmission axis of the linear polarizer and the x axis.

2. Individual NC on grating decoupler

Polar plot of the emitted intensity for a NC placed between the ridges of a one-dimensional (1D) grating is calculated as a function of the analyzer angle and presented in Figs. 3(a)–3(c) for the c axis along the x , y , and z directions, respectively (y refers to the invariant direction of the grating). The period of the grating decoupler matches the surface plasmon polariton (SPP) wavelength. We observe a very different behavior as compared to a flat film since the polarization no longer depends on the NC orientation but is fixed by the grating. The emission is now strongly polarized with a polarization along the grating invariant axis (y). More precisely, the polarization ratio of NCs is evaluated as

$$R = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}, \quad (1)$$

where I_{\max} and I_{\min} are the intensities detected along the maximum pass axis and minimum pass axis. R ranges between 71% [Fig. 3(b), the c axis of the NC along the y axis, 2D dipoles along the x and z axes] and 88% [Fig. 3(a), the c axis oriented along the x axis, 2D dipoles along the y and z axes], with an intermediate value of 78% [Fig. 3(c), the c axis oriented along the z axis, 2D dipoles along the x and y axes].

The orientation of the polarization and these slight variations can be understood by considering the effect of the grating on a 1D dipole emission. The ridges of the grating are oriented along the y axis and support Bloch SPP modes presenting mainly y and z components [originating from the transverse-

magnetic (TM)-polarized SPP field propagating along the y axis, and periodic along the x axis]. As a consequence, the x -oriented dipole weakly couples to the grating Bloch modes. On the contrary, the coupling is highest when the 1D dipole is along the y axis. The case of a dipole perpendicular to the surface is intermediate since its emission is isotropic in the xy plane. This analysis also explains why the collected polarization is mainly along the axis of the ridges (y axis).

More generally, R has been evaluated as a function of the c -axis orientation and is presented on a Poincaré sphere in Fig. 4(a) for both NC above a flat film and a 1D grating. The distance to the sphere center is the polarization ratio (that can vary from 0 to 1) and the position on the sphere refers to the c -axis direction. Red points correspond to a NC above a flat gold film. The polarization ratio lies in the range of 0%–20%, and reaches its maximum value for the c axis in the xy plane, as predicted above. Blue points refer to NC into the grating decoupler and R ranges from 70% to 90%. The homogeneous repartition of the points on the sphere reveals that the polarization ratio does not depend on the c -axis orientation.

In the case of grating samples, when the NC is placed near the edge of the nanoridge, the polarization remains along the grating invariant axis but the ratio decreases significantly and reaches values of the order of 20% [the values are presented in Fig. 4(b)].

B. Photoluminescence (PL) decay rate

A 1D grating also significantly modifies the decay rate [18]. To check this, we estimate the total decay rate using Green’s dyad formalism (see Refs. [21–23] for details).

Figure 5(a) shows the modification of the 2D local density of states (LDOS) due to the addition of the grating on the flat gold film for a vertically oriented dipole. It presents a resonant behavior, typical from coupling to a mode, here a SPP at an effective index $n_{\text{SPP}} = 1.04$. The bandwidth of the resonance is around 20 nm. Figure 5(b) presents the variation of the total decay rate of a degenerate dipole placed at a height of 15 nm as a function of the position on the 1D grating. The total decay rate value is normalized with respect to the values obtained for NC with the same c -axis orientation placed over the gold film to discuss the experimental results. Figure 5(b) includes the maximum, minimum, and average values of the total decay

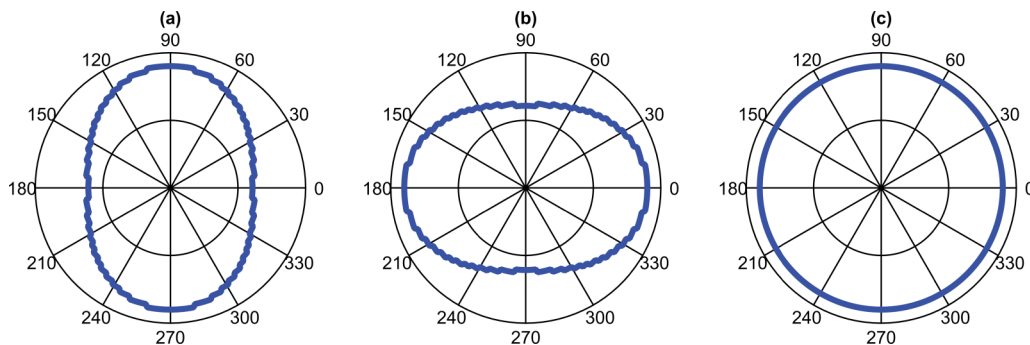


FIG. 2. Polar plot of reflected scattered field of NC emission ($\lambda = 660$ nm) placed at a distance of 15 nm on a thick (100 nm) gold film observed by an analyzer oriented at an angle of θ from the x axis. (a)–(c) are the fields for NC with the c axis along the x , y , and z axes, respectively.

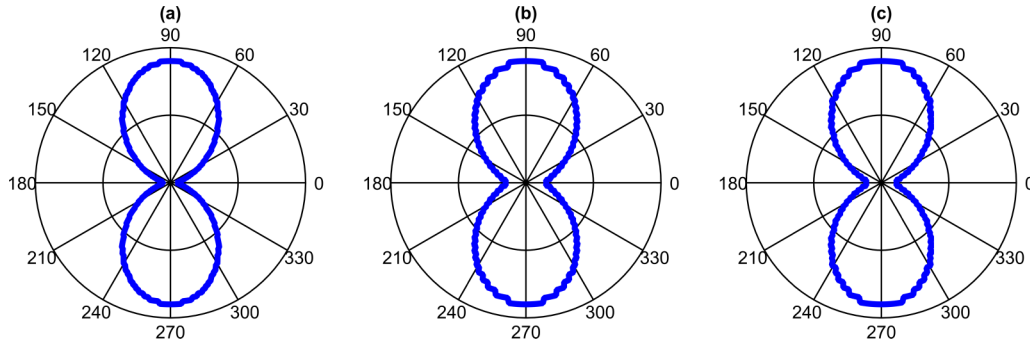


FIG. 3. Polar plot of reflected scattered field of NC emission placed on 1D grating sample (at a distance of 15 nm) observed by an analyzer oriented at an angle of θ from the x axis. (a)–(c) are the fields for NC with the c axis along the x , y , and z axes, respectively.

rate considering the orientation of the 2D dipole. The total decay rate is increased on average for a NC placed over a 1D grating and depends on the NC orientation.

III. EXPERIMENTS

A. Plasmonic grating design

The gold/air SPP effective index for a thick metal film at the emission wavelength of the quantum dot (QD) ($\lambda_{\text{em}} = 660$ nm) is $n_{\text{SPP}} = k_{\text{SPP}}/k_0 = 1.04$ corresponding to the SPP wavelength $\lambda_{\text{SPP}} = 635$ nm. Therefore, we fabricated grating decouplers with a period of about $d = 640$ nm. We have first lithographed gold gratings that consist of ten ridges (width $w = 75$ nm, height $h = 100$ nm), above an optically thick gold film (~ 100 nm) deposited on an indium tin oxide (ITO) coated glass substrate. Electronic microscope images show that the period typically ranges between 630 and 650 nm.

B. CdSe/CdS nanocrystals

The samples were prepared by spin coating a solution of CdSe/CdS NCs suspended in a mixture of hexane (90%) and octane (10%) on the metallic structures (see Fig. 6). They were synthesized following Ref. [24], having a core of 3-nm radius and a mean shell thickness of 12 nm. The photoluminescence spectrum of a NC ensemble is centered around 660 nm. The full width at half maximum is 33 nm. Considering a homogeneous

linewidth of 20 nm [17], this corresponds to an inhomogeneous broadening close to 25 nm. Under air and low excitation power, the intensity fluorescence oscillates between two values corresponding to the recombination of the neutral exciton (X) and trion states (X^*) [25]. As reported recently, CdSe/CdS NCs fluorescence is the incoherent sum of the emission of two linear degenerated orthogonal dipoles [26]. They are 2D dipolar emitters. When deposited on a glass cover slip and characterized by an air objective, the degree of polarization remains always lower than 30%, in agreement with Ref. [26].

C. Experimental setup

The analysis of the individual NC fluorescence was carried out using a standard confocal microscope setup (the numerical aperture of the objective is 0.95). NCs are optically excited by a pulsed laser diode (wavelength of 405 nm, pulse duration of 100 ps, PicoQuant LDH D-C-405). The fluorescence of the NCs is first detected with a CCD camera that enables one to determine if the NC is located on the flat gold film or on a grating. This microscope is also associated to a Hanbury-Brown and Twiss (HBT) setup. It consists of two avalanche photodiodes (APDs) with a time resolution of 50 ps (PDM series, PicoQuant) connected to a data acquisition card (PicoHarp 300, PicoQuant) that provides the absolute time

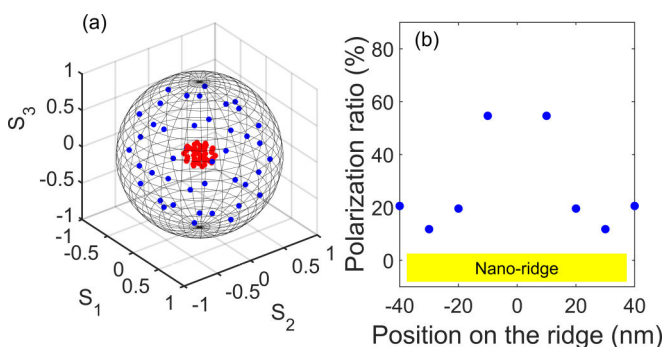


FIG. 4. (a) Polarization ratio simulated for NCs on flat gold films (red squares) and SPP devices (blue circles). The sphere is a reference for the unity polarization ratio. (b) Variation of polarization ratio above the nanoridge showing the smaller values when the NC is close to one edge.

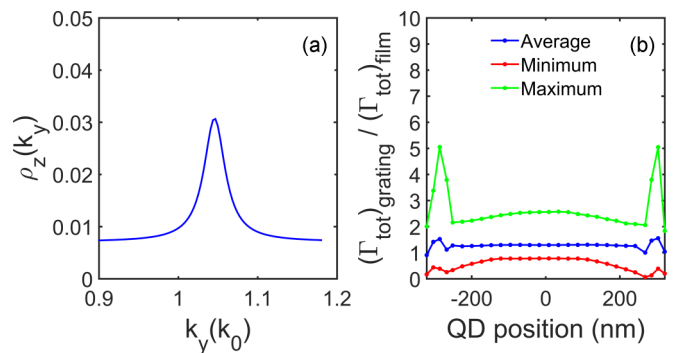


FIG. 5. (a) 2D LDOS calculated inside the 1D grating. LDOS is shown in the range of wave vectors from 0.9 to 1.18 where the dominant peak due to coupling to SPPs is observed. (b) Calculated enhancement in total decay rate as a function of NC position inside the cavity (0 corresponds to the middle between two ridges). Average, minimum, and maximum values are plotted as a function of the orientation of the NC.

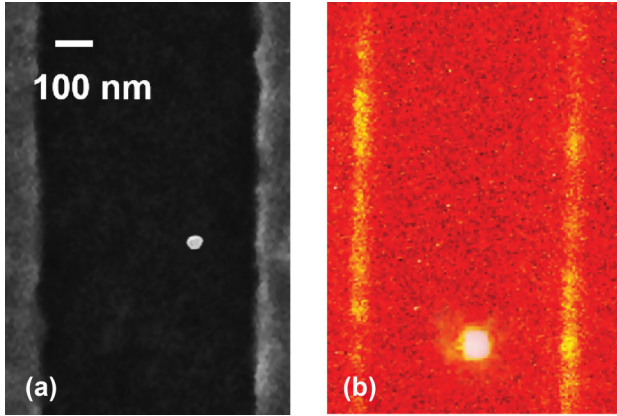


FIG. 6. (a) Scanning electron micrograph image of a NC between two ridges of the grating. (b) Fluorescence of another NC.

of detection of each photon with a time resolution around 128 ps. Each set of data then provides the variation of the intensity with time, the PL decay rate, and the histogram of the coincidences between photons. A rotating polarizer is also placed in front of one of the photodiodes (APD₂). By normalizing the measured intensity by the intensity detected on the other APD, the polarization ratio can be determined precisely even in the case of a small drift of the sample.

IV. FLUORESCENCE PROPERTIES OF A SINGLE NC ON A SPP GRATING

A. Single emitter experiments

NC may form aggregates. In order to prove that the fluorescence of a single nanoemitter is detected, the standard approach consists in measuring photon antibunching using the HBT setup. However, the enhancement of PL decay rate for a NC coupled to a plasmonic resonator results in a strong reduction of the efficiency of the Auger processes. The quantum efficiency of the biexcitonic state is very close to the monoexcitonic one and very low or no antibunching is observed [15]. In this case, Mangum *et al.* [27] showed that a postselection method can be applied with success to suppress the biexcitonic contribution to the autocorrelation function and measure an antibunching amount showing that a single emitter is observed. It consists in keeping only the photons that are detected after a long delay with respect to the NC excitation. Following this method, for several NCs, we calculated the histogram of the delays between the photons detected for delays greater than 1.5 ns after the laser pulse (at these very short delays, the shape of the histogram is not affected by the slow rotation—one revolution per second—of the polarizer located before one of the photodiodes of the HBT setup). The perfect antibunching (see Fig. 7) then observed demonstrates that a single NC emission is characterized.

B. Polarization ratio

Using the HBT setup, the polarization ratio R is now characterized for NCs deposited on the flat gold film and on the 1D gold grating. For the first one [Fig. 8(a)], R is close to or lower than 20%, as expected, except for one NC (27%). The

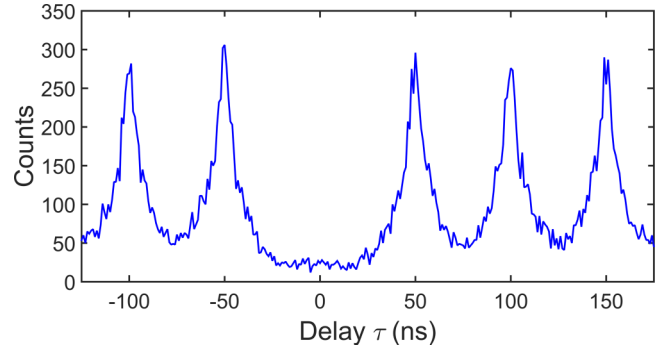


FIG. 7. Coincidence counts corresponding to photons that have been both recorded with a delay greater than 1.5 ns with respect to the pulse laser (method described in Ref. [27]). The NC is located on the gold grating.

theoretical model shows that this small excess of polarization ratio can come from a larger shell or a lower wavelength emission (data not shown). The position of the polarizer for which the highest value of the intensity is measured is random since it depends only on the orientation of the emitters which are deposited by spin coating. Figure 8(b) shows the results obtained for the 1D grating. R reaches values close or greater than 80% for a majority of the NCs (blue circles), in agreement with the theoretical predictions of Fig. 4. For these emitters, the polarization angle is uniform (its mean value is taken as the reference) and fixed by the grating (we checked that a rotation of 90° of the sample induces a rotation of this angle of the same value). A fraction of the emitters (red squares) exhibit a value of R lower than 50%. As theoretically predicted, such a value of R is expected when the NC is above or close to the edge of a ridge. However, in this case, the polarization angle is fixed by the grating direction. Most of the NCs of which fluorescence is weakly polarized present a polarization angle with an absolute value far from zero. These NCs are thus not well coupled to the 1D grating. Due to the inhomogeneous (~25 nm) and homogeneous (~20 nm) linewidths of the NC fluorescence but also the fabrication uncertainty on the period of the grating (leading to a grating resonance uncertainty ~20 nm), the emission of an individual NC can be partly

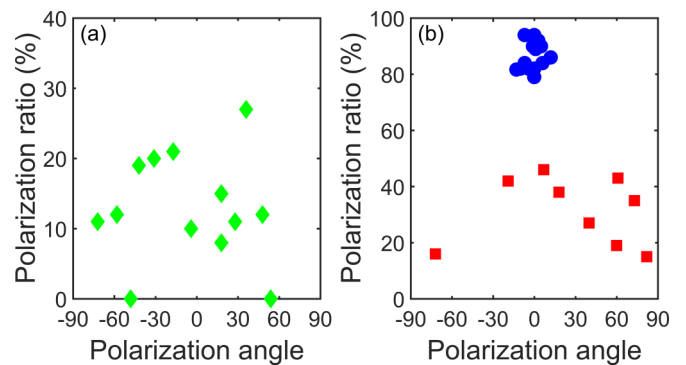


FIG. 8. Polarization ratio and polarization angle measured on individual NCs deposited on the gold film [(a), green diamonds] or on the grating (b). NCs corresponding to blue circles are more efficiently coupled to the grating than the other ones (red squares).

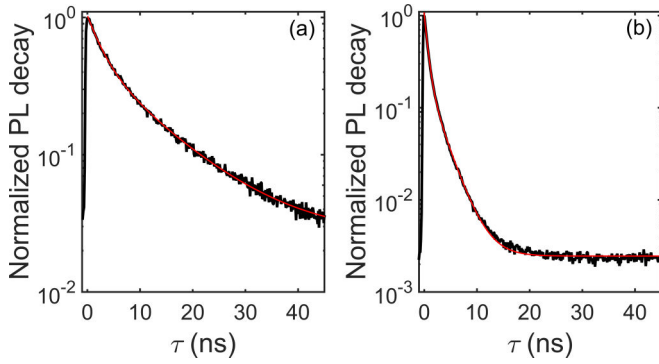


FIG. 9. (a) PL decay of a NC on the flat gold film. The fit (red line) corresponds to the sum of two exponential decays with lifetimes of 2.7 and 12 ns. (b) PL decay of a NC coupled to the grating. The fit (red line) corresponds to the sum of two exponential decays with lifetimes of 0.6 and 2.6 ns.

outside the bandwidth of the grating resonance. Moreover, a large shell or the presence of a thick layer of ligands can act as a spacer and reduce the NC/1D grating coupling. In the following, the NCs which are efficiently coupled to the 1D grating will be referred to as NC* (blue circles).

C. PL decay rate

The modification of the fluorescence of the NCs is now investigated through the PL decay. Figure 9 shows the typical PL decay of one NC deposited on the flat gold film [NC₁, Fig. 9(a)] and on the grating [NC₂, Fig. 9(b)]. In the two cases, the total PL decay is well fitted by a biexponential decay that provides the decay rate of the exciton X (long lifetime) and trion X^* (short lifetime) states [25]. Figure 10(a) represents the polarization ratio R versus the long lifetime component for the NCs considered in Fig. 8. For a NC located 15 nm above the film, the PL decay rate enhancement typically ranges between 0.8 and 2.5 when the grating is used [theoretical predictions of Fig. 5(b)]. This ratio cannot be measured for each NC (the lifetime is measured on the flat film or on the grating). However, the ratio between the mean lifetime of NCs* (blue circles) and the mean lifetime of the NCs deposited on the flat

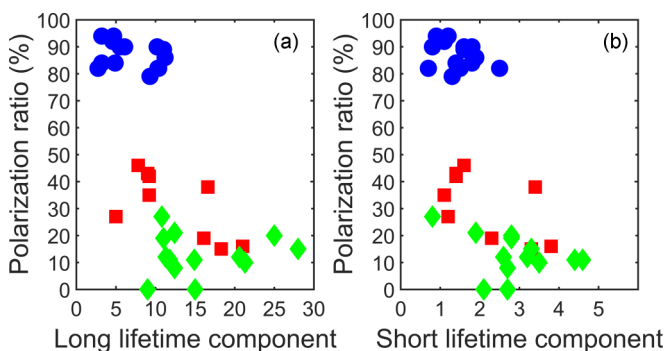


FIG. 10. Polarization ratio as a function of the long lifetime component (a) or short lifetime component (b) of the PL decay. Green diamonds correspond to NCs deposited on the flat gold film, blue circles to NCs efficiently coupled to the grating, and red squares to NCs deposited on the grating but less efficiently coupled.

film (green diamonds) is equal to 2.3, while for the other NCs deposited on the 1D grating (red squares), the corresponding ratio is only equal to 1.3. For the latter, the polarization ratio R , although higher than in the case of the flat gold film, is also lower when compared to NCs*. These consistent results show the low influence of the grating on these NCs' fluorescence (red squares). They appear as only coupled to the metallic film. For the three classes of nanoemitters, one can note a large dispersion of the lifetimes that can be attributed to the random orientation of the 2D dipole but also to the variations of the NC shell thickness, the NC emission, and the grating resonance wavelengths.

The results concerning the long lifetime components are coherent with the ones obtained for the short lifetime component of the X^* state [Fig. 10(b)]. The mean ratio between the long lifetime component (X) and the short one (X^*) is equal to 5.4 for the NCs deposited on the flat gold film and 5.3 for the NCs coupled to the 1D grating. These two values are of the order of magnitude of the one obtained when the NCs are spin coated on a glass cover slip (typically ~ 10). Since the resonances of the plasmonic grating are characterized by a broad bandwidth (~ 20 nm) when compared to the gap between the X^* and X emission wavelengths (~ 5 nm [28]), the Purcell factors for the X and X^* states are close. This observation also confirms the relevancy of measuring the X and X^* state lifetimes with a biexponential fit.

D. Fluorescence blinking

Several experiments [15,24,29,30] have shown that the blinking of colloidal NCs can be suppressed through their coupling with metallic structures. Due to the enhancement of radiative processes, Auger recombination of the X^* becomes negligible and the quantum efficiencies of X and X^* are very close since they are equally coupled to the plasmons.

The blinking modification can be investigated through the autocorrelation function (ACF) of the intensity $g^2(\tau)$. Due to the presence of the rotating polarizer in front of the APD₂, the ACF cannot be calculated from the two photodiodes. Only the data collected by the APD₁ can be used. However, at time scales lower than 10 μ s, afterpulsing distorts the signal delivered by the avalanche photodiodes and prevents the correct calculation of the ACF from only one photodiode.

Figure 11 presents the results obtained for two different NCs. The ACF of a NC deposited on the 1D grating [Fig. 11(a)] with a fast PL decay rate remains close to 1 regardless of whether the delays show that blinking is suppressed. For a NC deposited on the flat gold film and exhibiting a slower PL decay [Fig. 11(b)], a small photon bunching corresponding to a residual blinking is observed, but only for delays lower than 10 ns.

V. CONCLUSION

In conclusion, the photoluminescence of thick-shell NCs directly coupled to 1D gold gratings has been investigated in detail. Beyond the enhancement of the PL decay rate of single NCs and the suppression of residual flickering, we showed that the polarization of the emission can be controlled through this system. In the field of quantum plasmonics, our results

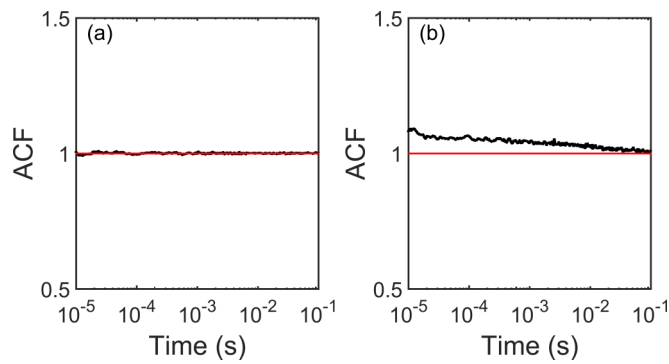


FIG. 11. (a) Normalized area of the peaks of the autocorrelation function ACF of a NC coupled to the gold grating. (b) The same for a NC deposited on a flat gold film.

highlight the interest of associating thick-shell NCs and grating decouplers and could be extended to structures with other symmetries, such as circular ones, to tune the polarization properties of the emission.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche (Grant No. QDOTICS ANR-12-BS10-0008). The authors also thank Institut Universitaire de France for funding. Calculations were performed using HPC resources from DSI-CCuB (Université de Bourgogne) and samples were realized using ARCEN nanofabrication facilities.

-
- [1] D. V. Talapin, J. S. Lee, M. V. Kovalenko, and E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **110**, 389 (2010).
- [2] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. Weiss, *Science* **307**, 538 (2005).
- [3] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan, and J.-P. Hermier, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 712 (2004).
- [4] Y. F. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, and J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5026 (2008).
- [5] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, J.-P. Hermier, and B. Dubertret, *Nat. Mater.* **7**, 659 (2008).
- [6] F. Cichos, C. Von Borczyskowski, and M. Orrit, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **12**, 272 (2007).
- [7] P. A. Frantsuzov, S. Volkán-Kacsó, and B. Jankó, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 207402 (2009).
- [8] J. Zhao, G. Nair, B. R. Fisher, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157403 (2010).
- [9] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H. J. Eisler, and B. Hecht, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017402 (2005).
- [10] J. H. Song, T. Atay, S. Shi, H. Urabe, and A. V. Nurmikko, *Nano Lett.* **5**, 1557 (2005).
- [11] Y. Ito, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **75**, 033309 (2007).
- [12] A. 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).
- [13] A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant, and N. F. Van Hulst, *Science* **329**, 930 (2010).
- [14] E. Hwang, I. I. Smolyaninov, and C. C. Davis, *Nano Lett.* **10**, 813 (2010).
- [15] D. Canneson, I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, *New J. Phys.* **14**, 063035 (2012).
- [16] C. Belacel, F. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J. J. Greffet, P. Senellart, and A. Maître, *Nano Lett.* **13**, 1516 (2013).
- [17] O. Chen, J. Zhao, V. P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D. K. Harris, H. Wei, H. S. Han, D. Fukumura, R. K. Jain, and M. G. Bawendi, *Nat. Mater.* **12**, 445 (2013).
- [18] A. Kumar, J.-C. Weeber, A. Bouhelier, F. Eloi, S. Buil, X. Quélin, M. Nasilowski, B. Dubertret, J.-P. Hermier, and G. Colas des Francs, *Sci. Rep.* **5**, 16796 (2015).
- [19] H. Rigneault, F. Lemarchand, and A. Sentenac, *J. Opt. Soc. Am. A* **17**, 1048 (2000).
- [20] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan, and J.-P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107403 (2004).
- [21] J. Barthes, G. Colas des Francs, A. Bouhelier, J.-C. Weeber, and A. Dereux, *Phys. Rev. B* **84**, 073403 (2011).
- [22] J. Barthes, A. Bouhelier, A. Dereux, and G. Colas des Francs, *Sci. Rep.* **3**, 2734 (2013).
- [23] S. Derom, A. Bouhelier, A. Kumar, A. Leray, J.-C. Weeber, S. Buil, X. Quélin, J.-P. Hermier, and G. Colas des Francs, *Phys. Rev. B* **89**, 035401 (2014).
- [24] B. Ji, E. Giovanelli, B. Habert, P. Spinicelli, M. Nasilowski, X. Xu, N. Lequeux, J.-P. Hugonin, F. Marquier, J.-J. Greffet, and B. Dubertret, *Nat. Nanotechnol.* **10**, 170 (2015).
- [25] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136801 (2009).
- [26] C. Lethiec, J. Laverdant, H. Vallon, C. Javaux, B. Dubertret, J.-M. Frigerio, C. Schwob, L. Coolen, and A. Maître, *Phys. Rev. X* **4**, 021037 (2014).
- [27] B. D. Mangum, Y. Ghosh, J. A. Hollingsworth, and H. Htoon, *Opt. Express* **21**, 7419 (2012).
- [28] A. P. Beyler, L. F. Marshall, J. Cui, X. Brokmann, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 177401 (2013).
- [29] X. W. Wu, M. Gong, C. H. Dong, J. M. Cui, Y. Yang, F. W. Sun, G. C. Guo, and Z. F. Han, *Opt. Express* **11**, 6340 (2010).
- [30] X. Ma, H. Tan, T. Kipp, and A. Mews, *Nano Lett.* **10**, 4166 (2010).

Unraveling the time cross correlations of an emitter switching between two states with the same fluorescence intensity

F. Eloi,¹ H. Frederich,¹ A. Leray,² S. Buil,¹ X. Quélin,¹ B. Ji,³ E. Giovannelli,³ N. Lequeux,³ B. Dubertret,³ and J.-P. Hermier^{1,4,*}

¹ *Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC), Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, CNRS UMR 8635, Université Paris-Saclay, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France*

² *Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne, 9 Avenue Savary, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France*

³ *Laboratoire de Physique et d'Étude des Matériaux, CNRS UMR8213, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris, France*

⁴ *Institut Universitaire de France, 103, Bd Saint-Michel, 75005 Paris, France*

*jean-pierre.hermier@uvsq.fr

Abstract: The autocorrelation function of the fluorescence intensity of a nanoemitter is measured with the standard Hanbury-Brown and Twiss setup. Time-tagging of the photodetection events during all the experiment has opened new possibilities in terms of post-selection techniques that enable to go beyond the blinking and antibunching characterization. Here, we first present a new method developed to investigate in detail the antibunching of a fluorophore switching between two emitting states. Even if they exhibit the same fluorescence intensity, their respective amount of antibunching can be measured using the gap between their respective decay rates. The method is then applied to a nanoemitter consisting in a colloidal quantum dot coupled to a plasmonic resonator. The relative quantum efficiency of the charged and neutral biexcitons are determined.

© 2015 Optical Society of America

OCIS codes: (270.5290) Photon statistics; (300.6500) Spectroscopy, time-resolved; (230.5590) Quantum-well, -wire and -dot devices; (250.5403) Plasmonics.

References and links

1. P. Grangier, G. Roger, and A. Aspect, "Experimental evidence for a photon anticorrelation effect on a beam splitter: a new light on single photon interferences," *Europhys. Lett.* **1**, 173–179 (1986).
2. T. Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon, "Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid," *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1516–1519 (1992).
3. R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, "Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond," *Opt. Lett.* **25**, 1294–1296 (2000).
4. P. Michler, A. Kiraz, C. Becher, W. V. Schoenfeld, P. M. Petroff, L. Zhang, E. Hu, and A. Imamoglu, "A quantum dot single-photon turnstile device," *Science* **290**, 2282–2285 (2000).
5. P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, "Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature," *Nature* **406**, 968–970 (2000).
6. G. Nair, J. Zhao, and M. G. Bawendi, "Biexciton quantum yield of single semiconductor nanocrystals from photon statistics," *Nano Lett.* **11**, 1136–1140 (2011).
7. D. Canneson, L. Biadala, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, "Blinking suppression and biexcitonic emission in thick-shell CdSe/CdS nanocrystals at cryogenic temperature," *Phys. Rev. B* **89**, 035303 (2014).

8. B.D. Mangum, Y. Ghosh, J. A. Hollingsworth, and H. Htoon, "Disentangling the effects of clustering and multi-exciton emission in second-order photon correlation experiments," *Opt. Express* **21**, 7419–7426 (2013).
9. W. B. Gao, P. Fallahi, E. Togan, J. Miguel-Sanchez, and A. Imamoglu, "Observation of entanglement between a quantum dot spin and a single photon," *Nature* **49**, 426–430 (2012).
10. K. De Greve, L. Yu, P. L. McMahon, J. S. Pelc, C. M. Natarajan, N. Y. Kim, E. Abe, S. Maier, C. Schneider, M. Kamp, S. Hofling, R. H. Hadfield, A. Forchel, M. M. Fejer, and Y. Yamamoto, "Quantum-dot spin-photon entanglement via frequency downconversion to telecom wavelength," *Nature* **491**, 421–425 (2012).
11. J. R. Schaibley, A. P. Burgers, G. A. McCracken, L.-M. Duan, P. R. Berman, D. G. Steel, A. S. Bracker, D. Gammon, and L. J. Sham, "Demonstration of quantum entanglement between a single electron spin confined to an InAs quantum dot and a photon," *Phys. Rev. Lett.* **110**, 167401 (2013).
12. P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, "Bright and grey states in CdSe-CdS nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking," *Phys. Rev. Lett.* **102**, 136801 (2009).
13. A. L. Efros and M. Rosen, "Random Telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot," *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1110 (1997).
14. K. Matsuda, Y. Ito, and Y. Kanemitsu, "Photoluminescence enhancement and quenching of single CdSe/ZnS nanocrystals on metal surfaces dominated by plasmon resonant energy transfer," *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211911 (2008).
15. Y. Wang, T. Yang, M. T. Tuominen, and M. Achermann, "Radiative rate enhancements in ensembles of hybrid metal-semiconductor nanostructures," *Phys. Rev. Lett.* **102**, 163001 (2009).
16. Y. Ito, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu, "Mechanism of photoluminescence enhancement in single semiconductor nanocrystals on metal surfaces," *Phys. Rev. B* **75**, 033309 (2007).
17. T. J. Lin, W. J. Chuang, S. Cheng, and Y. F. Chen, "Enhancement of emission from CdSe quantum dots induced by propagating surface plasmon polaritons," *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173506 (2009).
18. I. Mallek-Zouari, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret, and J.-P. Hermier, "Plasmon assisted single photon emission of CdSe/CdS nanocrystals deposited on random gold film," *Appl. Phys. Lett.* **97**, 053109 (2010).
19. B. Ji, E. Giovanelli, B. Habert, P. Spinicelli, M. Nasilowski, X. Xu, N. Lequeux, J.-P. Hugonin, F. Marquier, J.-J. Greffet, and B. Dubertret, "Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator," *Nat. Nanotechnol.* **10**, 170–175 (2015).
20. F. García-Santamaría, Y. Chen, J. Vela, R. D. Schaller, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, "Suppressed Auger recombination in "Giant" nanocrystals boosts optical gain performance," *Nano Lett.* **9**, 3482 (2009).
21. A. Leray, C. Spriet, D. Trinel, Y. Usson Y, and L. Heliot, "Generalization of the polar representation in time domain fluorescence lifetime imaging microscopy for biological applications: practical implementation," *J. Microsc.* **248**, 66–76 (2012).
22. B. E. Brinson, J. B. Lassiter, C. S. R. Bardhan, N. Mirin, and N. J. Halas, "Nanoshells made easy: improving Au layer growth on nanoparticle surfaces," *Langmuir* **24**, 14166–14171 (2008).

1. Introduction

Single photon sources such as atoms [1], molecules [2], NV centers in diamond [3], molecular beam epitaxial [4] and colloidal quantum dots [5] have been extensively studied using the autocorrelation function (ACF) of the intensity $g^{(2)}(\tau)$. Through the ACF measured with the Hanbury-Brown and Twiss (HBT) setup, non classical light properties can be characterized and the antibunching effect synonymous of a light beam with sub-poissonian statistics can be demonstrated. Beyond the proof of single photon emission, cross correlation experiments can also provide either the radiative quantum efficiency (QE) of the biexcitonic recombination in semiconductor quantum dots [6] or a full characterization of the flickering over time scales ranging from few nanoseconds to seconds [7].

Progresses in the conception and realization of electronic devices have enabled to reduce dramatically the size of the electronic setups that record the photodetection events. The time resolution has also been improved and reaches sub-ps values. More fundamentally, the most recent devices enable to time-tag the absolute arrival time of the detected photons with a time accuracy of the order of 100 ps during all the duration of the experiment. From a single set of data, several relevant quantities such as the variation of the fluorescence intensity, the photoluminescence (PL) decay and the ACF of the intensity can be extracted.

Post-selection methods can also be carried out. As an example, a time-gated technique was developed to unambiguously distinguish the contribution of clustering and multiexcitonic emission when a peak at zero delay is observed in antibunching experiments under pulsed excita-

tion [8]. With this full-optical method, it is possible to determine if only one emitter or a cluster is observed. Beyond the scope of the investigation of the time statistics of the photons emitted by a single emitter, post-processing of the stream of photons is widely used in experiments such as entanglement demonstration between a single electron spin and a photon [9–11].

The PL decay or the ACF for a chosen level of fluorescence intensity corresponding to a given state can also be measured [12]. Such an approach has been applied with success to colloidal quantum dots known to switch between a neutral and an ionized state with different emission intensities (the fluorescence intensity of the ionized state is lower because the trion can recombine through an Auger process [12, 13]). Recently, many authors reported the coupling of colloidal quantum dots to plasmonic structures which enhances the radiative recombinations [14–19]. Due to the drastic reduction of Auger recombinations, the radiative quantum efficiency of the ionized and neutral states become very close and cannot be distinguished through their intensity [19].

In this paper, we describe a new time-gated technique. Under low excitation power, when a single emitter switches between two emitting states with the same fluorescence intensity but different PL decays, our approach enables to characterize independently the coincidence histogram for each state and get their respective amount of antibunching. After describing the method, we apply it to a typical nanosource consisting in a single colloidal quantum dot coupled to a plasmon resonance. For these thick shell CdSe/CdS core-shell nanostructures inserted into a gold nanoshell resonator, the emission intensities of the ionized and neutral states are equal [19]. We show that the amount of antibunching for the charged and neutral states are different and infer the ratio between the QE of the neutral biexciton and the charged one.

2. Time-gated post-selection

We consider an emitter switching between two states such as a charged and a neutral states for a colloidal quantum dot. We suppose a pulsed laser operation and a low pumping. Fluorescence intensity then corresponds to the recombination of the trion (X^*) and monoexciton (X) that are considered as having the same QE. The charged and neutral states fluorescence intensities are then equal. The calculation of the ACF $g^{(2)}(\tau)$ only involves the photons emitted by the neutral and charged monoexcitons and biexcitons (higher order excitons can be neglected under low excitation). Fundamentally, the post-selection approach is based on the fact that, even if X and X^* exhibit the same QE, the lifetime τ of X is always greater than the lifetime τ^* of X^* because of the number of charge carriers in each excitonic state [12, 19, 20]. Taking into account this general property, the technique consists in selecting the pairs of photons for which the *second* photon is detected for a recombination occurring after a delay longer than D (procedure 1, see Fig. 1) or shorter than D^* (procedure 2, see Fig. 2). The contribution of the ionized state to the coincidences histogram decreases especially as D grows longer whereas it dominates for short values of D^* .

Let us first consider that the emitter remains in a given state (the neutral state for example). With the Hanbury-Brown and Twiss setup, it can be shown that the area of the peak at zero delay is proportional to $Q(1)Q(2)P(2)/2$ where $Q(n)$ is the quantum efficiency of the state with n electron-hole pairs and $P(n)$ the probability to generate this state [6] (in the HBT setup, coincidences are recorded only if the two photons are detected by different photodiodes which explains the factor $1/2$). For the lateral peaks, the area is proportional to $[Q(1)P(1)]^2/4$ (the factor $1/4$ also comes from the HBT setup). When operating under low excitation and out of any resonance, $P(n)$ follows a poissonian statistics and $P(2) = P(1)^2/2$ [12]. The ratio between the two areas then provides the ratio between the quantum efficiency $Q(2)$ of the biexciton and the quantum efficiency $Q(1)$ of the monoexciton.

To introduce the procedure 1 of the time-gated post-selection technique, we consider that

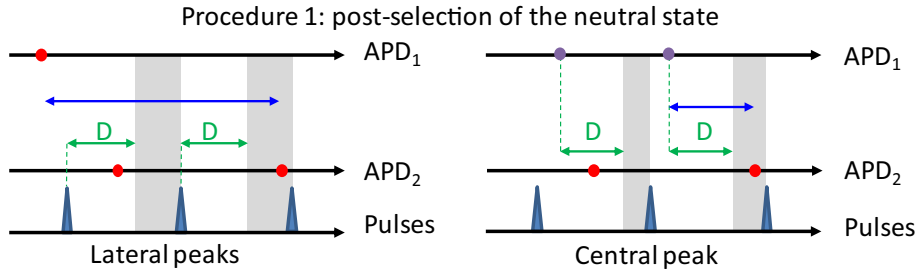


Fig. 1. Schematic representation of the first post-selection procedure that enhances the contribution of the neutral state. The cases of the lateral and central peaks are detailed. The histograms of coincidences are calculated by keeping only the photons arriving within the time-gated region (gray zone). The starting point of this region is defined by D . The double blue arrows indicate the delays selected for the calculation of the coincidences counts. Red/purple dots correspond to detection events on the detectors. Purple (respectively red) dots depict the radiative recombination of a neutral or a charged biexciton (respectively exciton or trion). When a biexcitonic cascade is detected (central peak), it has to be noted that the time-gated region is defined by taking the time detection of the biexciton as reference and not the laser pulse event (see dashed lines).

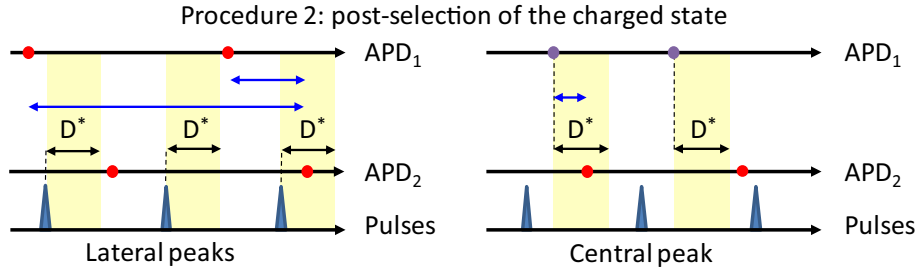


Fig. 2. Schematic representation of the second post-selection procedure that enhances the contribution of the ionized state. The cases of the lateral and central peaks are detailed. The histograms of coincidences are calculated by keeping only the photons arriving within the time-gated region (yellow zone). The duration of this region is defined by D^* . The double blue arrows indicate the delays selected for the calculation of the coincidences counts. Red/purple dots correspond to detection events on the detectors. Purple (respectively red) dots depict the radiative recombination of a neutral or a charged biexciton (respectively exciton or trion). When a biexcitonic cascade is detected (central peak), it has to be noted that the time-gated region is defined by taking the time detection of the biexciton as reference and not the laser pulse event (see dashed lines).

the emitter is in a fixed state. For a lateral peak of the ACF, the coincidence counts correspond to photons generated by exciton recombinations (see thumbnail image of [6]). We select the photon pairs for which the *second* photon is detected for a delay greater than D after the laser pulse excitation (see Fig. 1, left side). The number of counts is then proportional to $[P(1)Q(1)]^2/4 \times \exp(-D/\tau)$. Indeed, only the second photon of the pair is filtered and the number of photons corresponding to monoexciton recombinations occurring after a delay D is multiplied by a factor $\exp(-D/\tau)$ when compared to the total number of monoexciton recombinations. For the central peak, we have to take into account that the delay between the laser pulse and the second photon is not directly linked to the radiative lifetime τ . Indeed a biexcitonic emission precedes the monoexcitonic emission. The radiative lifetime τ then corresponds

to the monoexponential decay of the histogram of the delays between the photons generated by the biexciton and monoexciton recombinations. In this case, the post-selection has to be driven by only keeping the coincidence events for which the delay between the two photons is greater than D (see Fig. 1, right side). The area of the peak for delays around zero is then proportional to $Q(1)Q(2)P(2)/2 \times \exp(-D/\tau)$. The crucial point is that the ratio between the peak areas remains unchanged and once again provides the amount of antibunching and the quantum efficiency of the biexciton normalized to the quantum efficiency of the monoexciton.

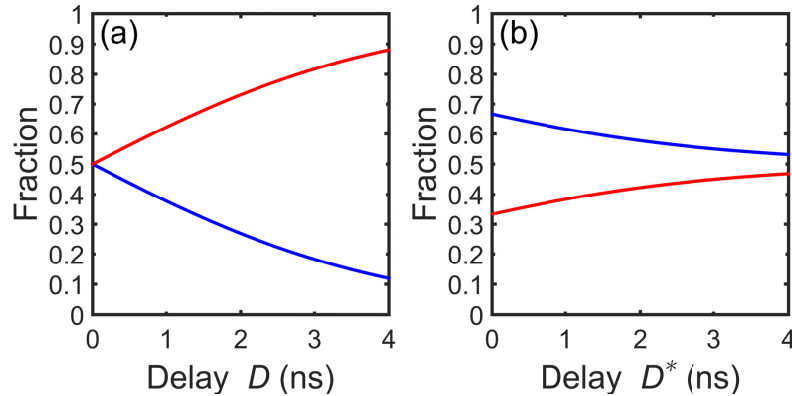


Fig. 3. (a) Fraction of photons corresponding to monoexcitonic (red) and trion (blue) recombination as a function of D . (b) The same as a function of D^* . For the two figures, the emitter spends the same time in the ionized and neutral states and $\tau^* = 1$ ns and $\tau = 2$ ns.

If the emitter switches between a neutral and an ionized state, the fraction of photons corresponding to a radiative trion or a monoexciton recombination can be easily evaluated as a function of the fraction of time spent in each state, the trion and monoexcitonic lifetimes and the delay D . Figure 3(a) shows the results obtained for an emitter spending the same time in each state with $\tau^* = 1$ ns and $\tau = 2$ ns (values close to the experimental ones discussed in section 3). As seen in Fig. 3(a), when the delay D is 4 times longer than the trion lifetime, the contribution of its radiative recombination can be neglected. In this case, the histogram of the coincidences calculated with the selected pairs of photons will correspond to photons detected only during the neutral state and will provide the ratio between the quantum efficiencies of the neutral biexciton and exciton (this result is valid if the probability of neutral/charged states switching during the time range at which the coincidence histogram is calculated -1 μ s in the following- remains negligible).

A time gated analogous approach can also be applied to get insight into the ionized state (procedure 2). One can indeed consider the coincidence events when the second photon is detected at a delay shorter than a given delay D^* (see Fig. 2). In the previous formulas, the term $\exp(-D/\tau)$ is replaced by $[1 - \exp(-D^*/\tau^*)]$. However, the situation is less favorable than in the case of monoexciton filtering (see Fig. 3(b)). Since most of the photons corresponding to the monoexciton and trion recombinations are detected at short delays, the contribution of the neutral state cannot be completely suppressed (see Fig. 3(b)).

From a technical point of view, in contrast with many other time-gated techniques, the condition used to select the photon pairs is applied only to the second photon and not to both. Moreover, the delays plotted in the autocorrelation functions are selected considering a gating region defined from the emission of the first photon for the same shot and from the laser pulse for the other ones.

3. Results and discussion

The two procedures are now applied to thick-shell CdSe/CdS quantum dots encapsulated in a silica shell coated with a gold shell. These hybrid nanostructures were synthesized recently [19] and are referred as golden quantum dots (GQDs) in the following. The coupling between the quantum dot and the plasmonic resonator results in strongly accelerated emission processes that lead to the suppression of Auger recombination of the trion. The QE of the trion and monoexciton are thus equal ($\sim 30\%$ due to metallic losses) and the residual flickering of the thick-shell CdSe/CdS GQD is completely suppressed. Particularly resistant to high power excitation, their emission is perfectly stable.

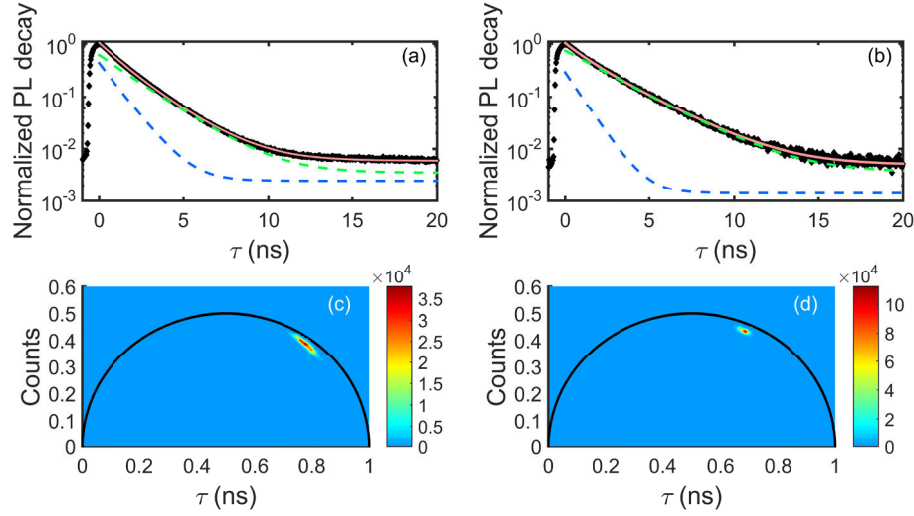


Fig. 4. (a) PL decay of GQD₁. The fit (red line) corresponds to the sum of 2 exponentials decay with a lifetime of 1.1 ns (blue dashed line) and 2 ns (green dashed line) and with a respective amplitude of 0.41 and 0.59. (b) PL decay of GQD₂. The fit (red line) corresponds to the sum of 2 exponentials decay with a lifetime of 0.9 ns (blue dashed line) and 2.5 ns (green dashed line) and with a respective amplitude of 0.28 and 0.72. (c) Polar representation of the fluorescence lifetime of GQD₁. (d) Polar representation of the fluorescence lifetime of GQD₂.

In the following, we consider two GQDs noted GQD₁ and GQD₂. Before applying the two post-selection procedures, we confirm that the emission comes from two different states of the emitter by investigating their PL decay. First, they are well fitted by the sum of two exponential decays from which we deduce the lifetime of each state (Figs. 4(a) and 4(b)). This basic approach can be refined following the procedure described in [21]. After splitting the overall record into intervals of a 1 s duration, we calculate the cosine and sine transforms of the PL decay for each interval that provides the (u, v) coordinates in a polar representation. When a single exponential PL decay is detected, the point is located on a semi-circle. Long lifetimes are on the left of the diagram while short ones are on the right. Multi-exponential decays correspond to points inside the semi-circle. In Figs. 4(c) and 4(d), the results obtained for the two GQDs are plotted by taking into account the number of photons for each point in the diagram through the color bar. For both GQDs, all the points are inside the semi-circle confirming the contribution of two states. For GQD₂, the points are gathered into a very small spot showing that the lifetimes of the neutral and ionized states as well as the fraction of time spent by the GQD in each state during 1 s are constant. For GQD₁, the linear shape defined by all the points

around a central spot can be explained by small variations of the time spent by the QD in each state during 1 s.

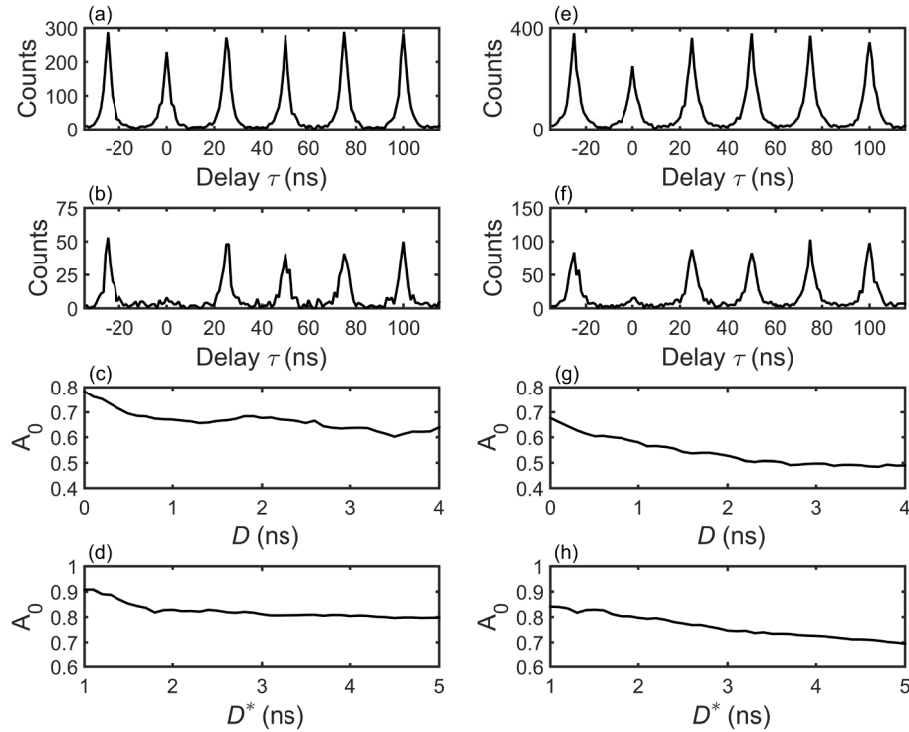


Fig. 5. (a) Overall coincidences counts (GQD₁). (b) Coincidence counts corresponding to photons that have been *both* recorded with a delay greater than 1 ns with respect to the pulse laser (GQD₁, method described in [8]). (c) Area of the central peak normalized to the area of the lateral peaks as a function of D (GQD₁). (d) Area of the central peak normalized to the area of the lateral peaks as a function of D^* (GQD₁). (e), (f), (g) and (h): the same for GQD₂.

The normalized histogram of the delays between photons for the overall record is now plotted for the two GQDs (Figs. 5(a) and 5(e)). A small antibunching is observed for each GQD (20 % for GQD₁ and 30 % for GQD₂). However GQDs are known to form aggregates. In order to prove that we are detecting the fluorescence of a single nanoemitter, we applied the post-selection method proposed by Mangum *et al.* [8] and calculated the histogram of the delays between the photons that are *both* detected for delays greater than 1 ns after the laser pulse. The nearly perfect antibunching (Figs. 5(b) and 5(f)) then observed demonstrates that GQD₁ and GQD₂ correspond to single core-shell nanostructures.

Figures 5(c), 5(d), 5(g) and 5(h) display the results obtained for the two GQDs by the time-gated procedures. The area of the peak at zero delay normalized to the area of the lateral peaks (noted A_0) versus the time D or D^* are represented. As expected, when increasing D (Figs. 5(c) and 5(g)), A_0 decreases from the value found when the histogram of the coincidences is calculated with the overall record (0.8 for GQD₁ and 0.7 for GQD₂). It also reaches an asymptotical value which means that the application of the procedure 1 permits the suppression

of the contribution of the ionized state (see Fig. 3(a)). Moreover, this asymptotic value of A_0 is equal to the QE of the neutral biexciton normalized to the monoexciton one (0.65 for GQD₁ and 0.5 for GQD₂).

The variations of A_0 with D^* (Figs. 5(d) and 5(h)) show the results obtained with the procedure 2 and can be understood as follows. At high values of D^* , A_0 is equal to 0.8 for GQD₁ and 0.7 for GQD₂ since the post-selection has no effect and the contributions of the neutral and ionized states are mixed. When D^* tends to 1 ns, the ionized state dominates. A_0 is close to 0.9 (0.9 for GQD₁ and 0.85 for GQD₂), showing that the QE of the charged biexciton is very close to the trion one in these two GQDs. For these two GQDs, the QE of the neutral biexciton (0.65 and 0.5) is then about 30 % lower than the charged biexciton one (0.9 and 0.85). The results obtained by the two time-gated procedures then reveal the strong difference in the QE of the charged and neutral biexcitons.

4. Conclusion

In conclusion, we presented in detail two original post-selection procedures that can provide the antibunching of the ionized and neutral states of a GQD although they exhibit the same fluorescence intensity. Concerning the photo-physics properties of the emitter, the main result is that the charged and neutral biexcitons do not exhibit the same QE. From a more general point of view, this approach could be applied to other hybrid nanoemitters associating a colloidal quantum dot and a plasmonic nanostructure that have been recently developed.

5. Methods

5.1. Colloidal quantum dots with a nanoshell resonator

The synthesis process of GQDs is described in detail in [19]. Colloidal CdSe/Cs QDs (15 nm radius) are encapsulated in a silica shell (~ 35 nm) through a water in oil micro emulsion process. The gold shell (~ 20 nm) is then grown by a two-stage method developed by Halas et al. [22]. The lifetime is typically 12 ns for the monoexcitonic state and 6 ns for the trion. However, for a few GQDs, shorter lifetimes can be observed. We selected such GQDs since a high repetition rate of the pulse laser diode (40 MHz) can be used resulting in a reduction of the data acquisition time.

5.2. Experimental setup

The GQDs were deposited on a glass cover slip and observed at the single molecule level using a standard confocal microscope (Olympus, IX 71) with a 1.4 numerical aperture objective. Optical excitation ($\lambda = 405$ nm, repetition rate = 40 MHz, pulsed duration ~ 100 ps) is provided by a pulsed laser diode (Picoquant, LDH P-C-405). The fluorescence is detected through a standard Hanbury-Brown and Twiss setup. The two photodiodes (Picoquant, PDM Series, 50 ps time resolution) are connected to a data acquisition module (Picoquant, PicoHarp 300) operating in the Time-Tagged Time-Resolved mode. Each photodetection event is recorded with an accuracy of 32 ps during the whole experiment.

Acknowledgments

This work has been supported by the Région Ile-de-France in the framework of the DIM “des atomes froids aux nanosciences,” the Institut Universitaire de France and by Agence Nationale de la Recherche (Grant No. QDOTICS ANR-12-BS10-0008) for fundings.

Titre : Étude de la luminescence de nanocristaux semi-conducteurs couplés avec des structures plasmoniques à température ambiante et cryogénique.

Mots clés : Photoluminescence, Nanocristaux, Boîtes Quantiques, Plasmonique, Nanostructures, Température Cryogénique

Résumé : Les nanocristaux semi-conducteurs colloïdaux possèdent des propriétés photo-physiques qui en font des objets de choix pour des applications variées, comme le marquage biologique, le photovoltaïque ou encore l'optique quantique. Dans cette thèse, nous étudions les modifications, introduites par des réseaux d'or, de la fluorescence de nanocristaux CdSe/CdS à coquille épaisse. Nous présentons tout d'abord les propriétés fondamentales de ces nanocristaux de CdSe/CdS puis la manière dont leurs propriétés d'émission peuvent être contrôlées par l'environnement électromagnétique, en détaillant en particulier le cas d'un couplage avec des plasmons de surface. Des simulations réalisées par nos collaborateurs du LICB dans le cadre d'un projet ANR sont ensuite comparées à nos mesures expérimentales. Nous observons que le couplage des nano-émetteurs individuels au réseau d'or permet à la fois d'accélérer l'émission spontanée et de mieux la collecter. Les structures métalliques sont optimisées pour que les améliorations détectées soient peu sensibles à la position de l'émetteur. Un effet supplémentaire est le contrôle de la polarisation de l'émission qui se révèle être fixée par le réseau. Nous rapportons également des changements dans la statistique temporelle d'émission des photons et notamment la suppression totale du scintillement. Les métaux étant connus pour leurs pertes ohmiques, des expériences ont été réalisées pour montrer que les pertes non radiatives qu'elles entraînent peuvent être réduites à basse température. Nous avons examiné le cas d'une surface d'or plane ainsi que des réseaux linéaires et circulaires. Enfin, une nouvelle méthode de post-traitement a été développée en parallèle. Elle permet par exemple d'étudier les variations de l'efficacité quantique bi-excitonique dans des nanocristaux enrobés d'or suivant l'état de charge de l'émetteur.

Title : Photoluminescence of semi-conducting nanocrystals coupled to plasmonic structures at room temperature and cryogenic temperature.

Keywords : Photoluminescence, Nanocrystals, Quantum Dots, Plasmonics, Nanostructures, Cryogenic Temperature

Abstract: Colloidal semiconductor nanocrystals are fluorescent nano-objects exhibiting discrete energy levels which justify their second appellation: quantum dots (QDs). Due to their high efficiency and ease of use, they find potential applications in a wide range of fields. Their usefulness for biological labeling, optoelectronic components in flat screens, light harvesting or quantum optics has been demonstrated by many studies. In this thesis, we use gold gratings in order to modify the emission properties of CdSe/CdS core-shell nanocrystals. After a brief presentation of their electronic and fluorescence properties, we explain how those properties can be modified by the control of the electromagnetic environment with particular care to the case of surface plasmons. We then show through experiment and simulations that those plasmons enable better collection efficiency, faster photo-luminescence decay rates, and polarized emission without being particularly restricting towards QD positioning. Changes in the emission statistics are also observed, notably total suppression of the blinking in the fluorescence intensity. Further experiments at low temperature have been realized in order to assess the importance of the gold ohmic losses. We investigated the case of a flat gold film as well as linear and circular gratings. A new post-selection method is also introduced and used to study the variations of the bi-excitonic quantum yield for nanocrystals embedded in a gold nano-resonator as a function of the ionization state of the emitter.

